

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

На правах рукописи

ШЕХОВЦОВ Никита Александрович

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

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук  
Бушуев Марк Борисович

Новосибирск – 2024

## Содержание

Список сокращений .....	6
Введение.....	7
Глава 1. Литературный обзор.....	15
1.1. Открытие процесса ESIPT и его исследование во второй половине 20-го века .....	15
1.2. Наиболее распространённые ESIPT-активные органические остовы.....	17
1.3. Влияние различных факторов на процесс ESIPT и на люминесценцию .....	18
1.4. Взаимодействие ESIPT-люминофоров с протоном и катионами металлов, сопровождающееся модификацией ESIPT-сайта молекулы .....	26
1.5. Взаимодействие ESIPT-люминофоров с катионами металлов, не затрагивающее ESIPT- сайт молекулы.....	35
1.6. Методология теоретических исследований ESIPT-люминофоров.....	39
1.6.1. «Статические» расчётно-теоретические методы .....	39
1.6.2. «Динамические» расчётно-теоретические методы.....	44
Глава 2. Методы и объекты исследования.....	47
2.1. Идея дизайна бифункциональных ESIPT-активных соединений.....	47
2.2. Соединения на основе 1-гидрокси-1 <i>H</i> -имидазола.....	48
2.3. Соединения на основе 4-(1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-6-(2-гидроксифенил)пиримидина .....	49
2.4. Соединения на основе 4-(1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-6-(2-гидроксифенил)пиримидина .....	50
2.5. Методы квантовохимических расчётов.....	51
2.6. Оборудование для расчётов и экспериментов .....	54
Глава 3. Результаты и обсуждение .....	55
3.1. Соединения на основе 1-гидрокси-1 <i>H</i> -имидазола.....	55
3.1.1. Выбор уровня теории для квантовохимических расчётов $HL^{p/q/b}$ и $[Zn(HL^{p/q/b})X_2]$ .....	55
3.1.2. Особенности координации иона $Zn^{2+}$ к $HL^p$ : относительная термодинамическая стабильность изомеров комплексов $[Zn(HL^p)X_2]$ .....	57
3.1.3. Фотофизические свойства $HL^p$ в твёрдом состоянии.....	59
3.1.3.1. Экспериментальные спектры поглощения, возбуждения и эмиссии.....	59

3.1.3.2. Оптимизированные геометрии и кривые потенциальной энергии основного и возбуждённых состояний .....	60
3.1.3.3. Флуоресценция «таутомерной» формы с нарушением правила Каши из состояния $S_2$ .....	62
3.1.3.4. Причины отличия спектра поглощения от спектра возбуждения .....	65
3.1.4. Фотофизические свойства $[Zn(HL^p)X_2]$ в твёрдом состоянии.....	69
3.1.4.1. Экспериментальные спектры поглощения, возбуждения и эмиссии.....	69
3.1.4.2. Механизмы возбуждения.....	72
3.1.4.3. Флуоресценция в соответствии с правилом Каши из состояния $S_1$ .....	74
3.1.5. Фотофизические свойства $HL^p$ в дихлорметане .....	76
3.1.5.1. Экспериментальные спектры поглощения, возбуждения и эмиссии.....	76
3.1.5.2. Флуоресценция «нормальной» формы по правилу Каши и анти-Кашевская флуоресценция «таутомерной» формы .....	77
3.1.6. Фотофизические свойства $HL^q$ и $[Zn(HL^q)Cl_2]$ в твёрдом состоянии .....	80
3.1.6.1. Экспериментальные спектры поглощения, возбуждения и эмиссии.....	80
3.1.6.2. Оптимизированные геометрии и кривые потенциальной энергии основного и возбуждённых состояний .....	83
3.1.6.3. Анти-Кашевская флуоресценция «таутомерной» формы лиганда.....	85
3.1.6.4. Флуоресценция «таутомерной» формы комплексов по правилу Каши.....	86
3.1.7. Фотофизические свойства $HL^q$ и $[Zn(HL^q)Cl_2]$ в дихлорметане.....	87
3.1.7.1. Экспериментальные спектры поглощения, возбуждения и эмиссии.....	87
3.1.7.2. Механизмы поглощения .....	88
3.1.7.3. Флуоресценция «нормальной» формы по правилу Каши и анти-Кашевская флуоресценция «таутомерной» формы .....	89
3.1.8. Поглощение $HL^b$ и $[Zn(HL^b)Cl_2]$ в ацетонитриле и в твёрдом состоянии.....	90
3.1.9. Фотолюминесценция $HL^b$ и $[Zn(HL^b)Cl_2]$ в твёрдом состоянии .....	92
3.1.9.1. Экспериментальные спектры лиганда .....	92
3.1.9.2. Анти-Кашевская флуоресценция лиганда .....	92
3.1.9.3. Экспериментальные спектры комплексов .....	95

3.1.9.4. Флуоресценция комплексов по правилу Каши .....	96
3.1.10. Фотолюминесценция $HL^b$ и $[Zn(HL^b)Cl_2]$ ацетонитриле .....	97
3.1.10.1. Экспериментальные спектры лиганда .....	97
3.1.10.2. Анти-Кашевская флуоресценция лиганда .....	97
3.1.10.3. Экспериментальные спектры комплексов .....	99
3.1.10.4. Флуоресценция комплексов по правилу Каши .....	100
3.1.11. Сравнение фотолюминесцентных свойств $HL^p / [Zn(HL^p)X_2]$ и $HL^q / [Zn(HL^q)X_2]$ в твёрдом состоянии: влияние расширения $\pi$ -системы протоноакцепторной части лиганда	100
3.1.12. Сравнение фотолюминесцентных свойств $HL^p / [Zn(HL^p)X_2]$ и $HL^b / [Zn(HL^b)X_2]$ в твёрдом состоянии: влияние расширения $\pi$ -системы протонодонорной части лиганда.....	104
3.1.13. Сравнение фотолюминесцентных свойств при переходе от свободных лигандов $HL^{p/q/b}$ к комплексам $[Zn(HL^{p/q/b})Cl_2]$ в твёрдом состоянии .....	106
3.1.14. Сравнение фотолюминесцентных свойств при переходе от твёрдого состояния к раствору .....	107
3.2. Соединения на основе 4-(1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-6-(2-гидроксифенил)-пиримидина.....	110
3.2.1. Относительная термодинамическая стабильность изомеров комплекса $[Zn(HL)Cl_2]$	110
3.2.2. Выбор уровня теории для квантовохимических расчётов $HL$ и $[Zn(HL)Cl_2]$ .....	111
3.2.3. Фотолюминесцентные свойства $HL$ и $[Zn(HL)Cl_2]$ в твёрдом состоянии.....	113
3.2.3.1. Экспериментальные спектры поглощения, возбуждения и эмиссии комплекса.	113
3.2.3.2. Экспериментальные спектры поглощения, возбуждения и эмиссии лиганда .....	115
3.2.3.3. Механизмы поглощения и возбуждения.....	116
3.2.3.4. Флуоресценция против правила Каши из состояния $S_2$ .....	119
3.2.3.5. Фосфоресценция против правила Каши из состояния $T_2$ .....	121
3.2.3.6. Термически активированная замедленная флуоресценция .....	125
3.2.3.7. Причина отличия фотолюминесцентных свойств лиганда и комплекса .....	127
3.3. Соединения на основе 4-(1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-2-(2-гидроксифенил)пиримидина .....	132
3.3.1. Отличие в реакционной способности $HL$ и $HL^H$ по отношению к ионам $Zn^{2+}$ .....	132
3.3.2. Фотофизические свойства $HL^H$ , а также ионных и комплексных соединений на его основе .....	135

3.3.2.1. Поглощение в ацетонитриле .....	135
3.3.2.2. Экспериментальные спектры люминесценции лиганда $HL^H$ в твёрдом состоянии .....	136
3.3.2.3. Анти-Кашевская флуоресценция лиганда $HL^H$ .....	138
3.3.2.4. Фосфоресценция лиганда $HL^H$ .....	139
3.3.2.5. Люминесценция соединений $[Zn_2L^H_2Cl_2]$ , $(H_2L^H)Br$ и $(H_2L^H)_4[ZnCl_4]_2 \cdot 3H_2O$ .....	140
3.3.3. Влияние изомерии лиганда на смену механизма эмиссии .....	143
Заключение .....	144
Основные результаты и выводы .....	147
Список литературы .....	148
Благодарности.....	160

### Список сокращений

ESIPT (Excited State Intramolecular Proton Transfer) – внутримолекулярный перенос протона в возбуждённом состоянии

GSIPT (Ground State Intramolecular Proton Transfer) – внутримолекулярный перенос протона в основном состоянии

НБИ – 2-(2'-гидроксифенил)бензимидазол

НВО – 2-(2'-гидроксифенил)бензоксазол

НВТ – 2-(2'-гидроксифенил)бензотиазол

РСА – рентгеноструктурный анализ

pH – водородный показатель

ТАЗФ – термически активированная замедленная флуоресценция

DFT (Density Functional Theory) – стационарная теория функционала плотности

TDDFT (Time-Dependent Density Functional Theory) – нестационарная теория функционала плотности

TDA (Tamm-Dankoff Approximation) – приближение Тамма-Данкова

CASSCF (Complete Active Space Self-Consistent Field) – метод самосогласованного поля в полном активном пространстве

PCM (Polarizable Continuum Model) – модель поляризуемого континуума

DCM – дихлорметан

QM/MM (Quantum Mechanics / Molecular Mechanics) – комбинированный метод квантовой и молекулярной механики

TICT (Twisted Intramolecular Charge Transfer) – внутримолекулярный перенос заряда при повороте одной части молекулы относительно другой

НОМО (Highest Occupied Molecular Orbital) – высшая занятая молекулярная орбиталь

LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) – низшая свободная молекулярная орбиталь

CHEF (Chelation-Enhanced Fluorescence Effect) – эффект увеличения квантового выхода эмиссии за счёт хелатирования с ионом металла

$\lambda_{\text{макс}}$  – длина волны максимума полосы эмиссии

$\lambda_{\text{возб.}}$  – длина волны возбуждения

$\lambda_{\text{погл.}}$  – длина волны поглощения

$\lambda_{\text{эм.}}$  – длина волны эмиссии, на которой зарегистрирован спектр возбуждения

## Введение

### *Актуальность темы исследования*

Соединения, содержащие сайт с короткой внутримолекулярной водородной связью O-H...Y 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 её 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.

### *Степень разработанности темы исследования*

Благодаря нетривиальности фотолюминесцентных свойств ESIPT-активных соединений, открывающих путь для их применения в разнообразных практических приложениях, после открытия процесса ESIPT Альбертом Веллером в 1955 г. поиск и характеристика новых ESIPT-люминофоров шли очень быстрыми темпами. На данный момент опубликовано более четырех тысяч статей, посвященных синтезу и характеристике ESIPT-флуорофоров. При этом подавляющее большинство ESIPT-активных соединений представляют собой производные 2-(2'-гидроксифенил)бензимидазола и 2-(2'-гидроксифенил)бензоксазола, в которых азольный фрагмент играет роль акцептора протона, а 2-гидроксифенильная группа – роль донора протона. Примеры соединений с иными остовами редки. В рамках данной работы изучение механизма процесса ESIPT и фотолюминесценции проведено на принципиально новых, ранее не исследованных органических остовах.

Самым распространённым практическим применением ESIPT-эмиттеров является сенсинг разных ионов металлов. Исследованию влияния аналитов на флуоресцентный отклик

ESIPT-люминофоров посвящено более трёхсот статей. Общим для почти всех этих работ является то, что при реакции аналита (катиона металла) с ESIPT-активным органическим соединением происходит его депротонирование, в результате чего полученный комплекс не способен проявлять процесс ESIPT. На данный момент известно лишь около двадцати работ, в которых взаимодействие ESIPT-люминофора с ионом металла не затрагивает ESIPT-сайт и не приводит к депротонированию. Основная часть данного диссертационного исследования сосредоточена как раз на изучении фотофизических свойств очень редких представителей координационных соединений, способных демонстрировать ESIPT.

Наконец, число квантовохимических исследований свойств ESIPT-люминофоров на порядок меньше числа экспериментальных исследований. Тем не менее, именно теоретические расчёты способствуют пониманию фундаментальных механизмов заселения и релаксации возбуждённых состояний, установлению факторов, влияющих на количество и положение полос люминесценции этого класса люминесцирующих соединений. Интерпретация результатов квантовохимических расчётов, проведённая в данной работе, в перспективе позволит разработать стратегию рационального дизайна ESIPT-люминофоров с требуемыми фотофизическими и фотохимическими свойствами.

*Целью диссертационной работы* является установление механизмов фотопереноса протона, поглощения и фотолюминесценции ESIPT-активных комплексов цинка(II) с лигандами на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола и (2-гидроксифенил)пиримидина, а также самих ESIPT-активных лигандов при помощи квантовохимических методов анализа.

Стратегия достижения поставленной цели включает решение следующих задач:

1. Задача поиска наиболее подходящих уровней теории, способных с высокой точностью воспроизводить экспериментальные фотофизические свойства исследуемых люминофоров с фотопереносом протона.
2. Задача расчёта электронных свойств изучаемых ESIPT-активных соединений: спектров поглощения, длин волн эмиссии, кривых зависимости потенциальной энергии основного и возбуждённых электронных состояний от расстояния O-H во внутримолекулярной водородной связи O-H...N.
3. Задача сравнительного анализа расчётно-теоретических и экспериментальных данных для установления механизмов поглощения и фотолюминесценции, согласующихся с экспериментальными данными.
4. Задача анализа факторов, которые могут оказывать влияние на механизм эмиссии, на количество и энергию полос эмиссии (смена агрегатного состояния, структурная

модификация протонодонорной и протоноакцепторной частей молекулы, координация лиганда к ионам  $Zn^{2+}$ , протонирование/депротонирование лиганда).

Достижение цели работы представляет вклад в развитие фундаментальной фотофизики и фотохимии и закладывает основу для разработки стратегии рационального дизайна люминофоров с настраиваемыми фотолюминесцентными свойствами, что актуально для создания принципиально новых люминесцирующих материалов для оптоэлектроники, сенсорики и медицины.

### ***Научная новизна работы***

Новизну представленной диссертационной работы можно рассматривать по нескольким аспектам. Во-первых, новизной обладают выбранные **объекты исследования**. Большая часть известных на данный момент ESИPT-люминофоров – это соединения на основе имидазола, оксазола либо тиазола, в которых азольный фрагмент играет роль акцептора протона, донируемого соседней 2-гидроксифенильной группой или её аналогами. В научной группе, в которой состоит автор работы, синтезирован ряд принципиально новых органических ESИPT-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 ESИPT-сайту O-H...N позволяет успешно реализовать идею получения ESИPT-активных координационных соединений из органических соединений, демонстрирующих ESИPT (см. раздел 2.1). Исследования ESИPT-активных комплексов переходных металлов имеют **исключительную степень новизны**: по сравнению с более чем четырьмя тысячами статей, посвящённым характеристике органических ESИPT-флуорофоров, **лишь около 20 работ на данный момент посвящены исследованию комплексов, способных проявлять ESИPT**. Несомненным преимуществом изучения именно координационных соединений является то, что эффективность их люминесценции зачастую в несколько раз превосходит таковую для органических соединений.

Во-вторых, новизну представляют выбранные **методы расчётно-теоретического исследования** (см. раздел 2.5). Согласно литературным данным, подавляющее большинство экспериментальных фотофизических исследований ESИPT-люминофоров осуществляется в растворе, а не в твёрдом состоянии. Квантовохимические расчёты электронных свойств этих соединений, как правило, проводятся либо в газовой фазе, либо с имплицитным учётом молекул растворителя методами РСМ и SMD. Реализация методов квантовой химии для характеристики фотолюминесцентных свойств ESИPT-активных соединений в твёрдом состоянии – это редкость

на данный момент. Известно не так много работ, в которых окружение молекул ESIPТ-люминофоров в твёрдом 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 проведённой работы**. Обнаружено, что некоторые из изученных ESIPТ-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 ESIPТ и на люминесценцию исследуемых соединений. Данные факторы включают в себя модификацию протонодонорной и протоноакцепторной частей молекулы, координацию лигандов к ионам  $Zn^{2+}$ , переход от твёрдого состояния к раствору.

### ***Теоретическая и практическая значимость работы***

Благодаря своим нетривиальным фотофизическим свойствам, ESIPТ-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 ESIPТ-активных координационных соединений, знания о фундаментальных процессах, связанных с заселением и релаксацией их возбуждённых 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 расчёты электронных свойств ESИPT-люминофоров проводились в рамках стационарной и нестационарной теории функционала плотности (DFT и TDDFT) в программах Gaussian и ADF. Для каждой серии соединений был определён наиболее подходящий уровень теории, которым проводились оптимизации геометрий основного и возбуждённых электронных состояний, расчёт 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 твёрдом состоянии. Для некоторых систем, представленных в данной работе, с целью независимого подтверждения результатов расчётов методами DFT и TDDFT были проведены дополнительные вычисления многоконфигурационными методами CASSCF и NEVPT2. Экспериментальная часть работы включала съёмку спектров поглощения, диффузного отражения и фотолюминесценции, а также определение времён жизни возбуждённых состояний и квантовых выходов эмиссии. Установление механизмов поглощения, возбуждения и люминесценции проводилось на основании сравнения и сопоставления расчётных и экспериментальных данных. Более подробно методология исследования представлена в разделах 2.5 и 2.6.

### *Положения, выносимые на защиту*

- Выбор наиболее подходящих уровней теории для квантовохимических расчетов электронных свойств ESИPT-активных соединений на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола и (2-гидроксифенил)пиримидина на основании сравнительного анализа расчетно-теоретических и экспериментальных данных;
- Механизмы поглощения, возбуждения и эмиссии ESИPT-активных органических соединений 1-гидрокси-5-метил-2,4-ди(пиридин-2-ил)-1*H*-имидазола (**HL<sup>p</sup>**), 1-гидрокси-5-метил-4-(пиридин-2-ил)-2-(хинолин-2-ил)-1*H*-имидазола (**HL<sup>q</sup>**), 1-гидрокси-5-метил-4-[(2,2'-бипиридин)-6-ил]-2-(пиридин-2-ил)-1*H*-имидазола (**HL<sup>b</sup>**), 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<sup>h</sup>**), ESИPT-активных комплексов цинка(II) [**Zn(HL<sup>p</sup>)X<sub>2</sub>**], [**Zn(HL<sup>q</sup>)X<sub>2</sub>**], [**Zn(HL<sup>b</sup>)X<sub>2</sub>**] (X = Cl, Br, I) и

[Zn(HL)Cl<sub>2</sub>], а также ESIPT-неактивного комплекса [Zn<sub>2</sub>L<sup>H</sup><sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] и ESIPT-неактивных ионных соединений (H<sub>2</sub>L<sup>H</sup>)Br и (H<sub>2</sub>L<sup>H</sup>)<sub>4</sub>[ZnCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O;

- Влияние различных химических факторов (структурная модификация протонодонорной или протоноакцепторной частей молекулы, координация лиганда к катионам Zn<sup>2+</sup>, протонирование/депротонирование) и физических факторов (температура, длина волны возбуждающего света, агрегатное состояние) на процесс ESIPT, на количество и энергию наблюдаемых полос фотолюминесценции.

### *Личный вклад автора*

Автор диссертационной работы планировал и проводил все квантовохимические расчёты, интерпретировал их результаты, анализировал литературные данные по теме диссертации. Автор самостоятельно обрабатывал экспериментальные данные, полученные от коллег-соавторов, и осуществлял их сравнительный анализ с расчётно-теоретическими данными. Автор проводил съёмку 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.

### *Апробация работы*

Результаты исследования по теме диссертации докладывались автором лично на многочисленных международных и всероссийских конференциях: XXI, XXIII и XXIV Международных научно-практических конференциях студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (2020, 2022 и 2023, г. Томск), XV Симпозиуме с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (2023, г. Новосибирск), X Всероссийской молодежной школе-конференции «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (2022, г. Иваново), 22-ой Международной конференции ИЮПАК по физической органической химии (2022, г. Хиросима, Япония), 31-ой Международной конференции по фотохимии (2023, г. Саппоро, Япония), 26-ой Международной конференции по химической термодинамике (2023, г. Осака, Япония).

### *Публикации*

По результатам диссертационной работы опубликовано 6 статей в международных рецензируемых журналах, индексируемых в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus [1-6]. Пять статей опубликованы в журналах, входящих в первый

квартиль (Q1) по данным сайта SCImago. В материалах международных и российских конференций опубликованы тезисы 12 докладов.

### ***Степень достоверности результатов исследования***

Достоверность результатов представленной работы обеспечена использованием высокоточных методов квантовой химии для теоретического описания механизмов заселения и релаксации возбуждённых состояний ESIPТ-активных соединений. Хорошая согласованность результатов квантовохимических расчётов с экспериментальными данными свидетельствует о корректности выбранной методологии и, следовательно, о достоверности результатов исследования. Публикации в высокорейтинговых рецензируемых международных журналах подтверждают признание результатов работы 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».

### ***Объём и структура работы***

Диссертация изложена на 160 страницах, содержит 115 рисунков и 7 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), методов и объектов исследования

(глава 2), результатов и их обсуждения (глава 3), заключения, основных результатов и выводов и списка цитируемой литературы (134 наименования).

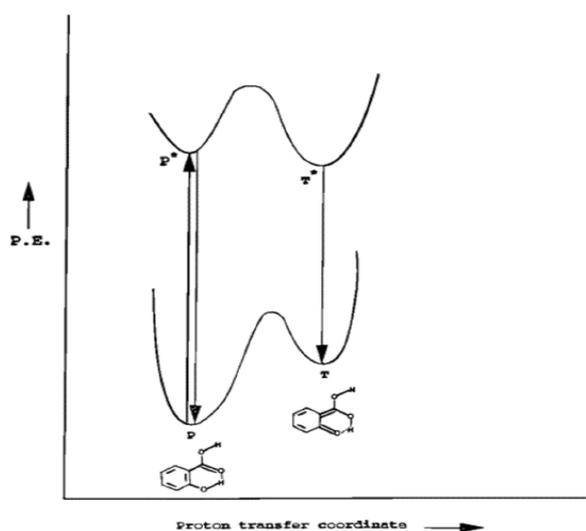
Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) и проводилась по планам научно-исследовательских работ ИНХ СО РАН, а также в рамках проекта РНФ № 21-13-00216 «Аномальная люминесценция комплексов цинка(II) и фотоперенос протона» (руководитель д.х.н. М.Б. Бушуев). Исследование поддержано грантом Фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС» и Именными стипендиями Правительства Новосибирской области для проведения перспективных научных исследований и разработок в 2022 и 2023 годах. Работа награждена фондом «Развитие Химической Физики» премией за лучшую научную работу, выполненную в области химической физики, в номинации "ученые и коллективы ученых до 25 лет включительно".

## Глава 1. Литературный обзор

### 1.1. Открытие процесса *ESIPT* и его исследование во второй половине 20-го века

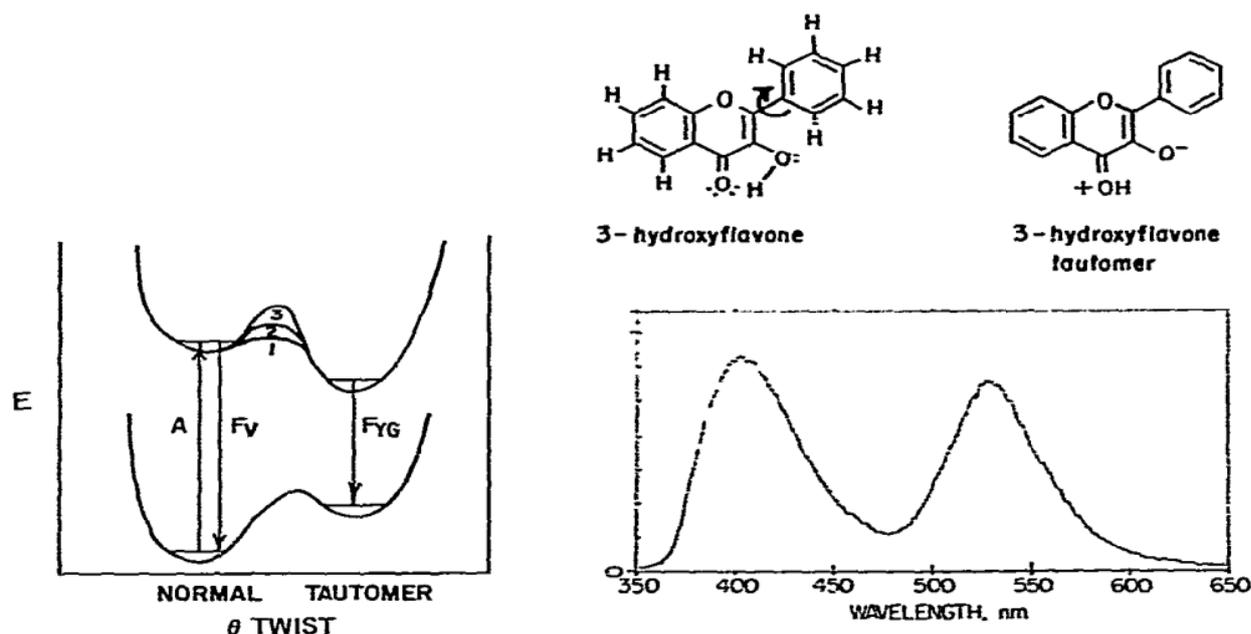
Первооткрывателем реакции фотопереноса протона является Альберт Веллер, который в 1952 г. исследовал люминесцентные свойства производных нафтола и обнаружил, что они проявляют двойную флуоресценцию [7]. Коротковолновую полосу эмиссии он отнёс к люминесценции нейтральной формы молекулы, а длинноволновую – к люминесценции анионной формы той же молекулы, которая образуется при её депротонировании в возбуждённом состоянии. Длинноволновая полоса характеризовалась очень большим стоксовым сдвигом эмиссии, не характерным для известных тогда флуорофоров. Эта находка послужила первым экспериментальным доказательством того, что кислотно-основные свойства молекул в возбуждённом состоянии отличаются от таковых в основном состоянии, и что при возбуждении молекулы может происходить межмолекулярный перенос протона.

В 1955 г. Веллер предположил, что двойная флуоресценция молекулы салициловой кислоты обусловлена наличием асимметрического двухъямного потенциала в основном и возбуждённом состоянии (*рисунок 1.1*): высокоэнергетическая полоса эмиссии с малым стоксовым сдвигом связана с формой **P**, а низкоэнергетическая – с формой **T**, которая образуется из формы **P** при внутримолекулярном переносе протона [8,9]. Необходимой предпосылкой этого процесса он назвал наличие короткой внутримолекулярной водородной связи O-H...O. Таким образом, Веллер является первооткрывателем не только реакции межмолекулярного фотопереноса протона, но и реакции внутримолекулярного фотопереноса протона (*ESIPT*).



**Рисунок 1.1.** Асимметрический двухъямный потенциал в молекуле салициловой кислоты, предложенный Веллером [8].

Благодаря таким нетривиальным фотофизическим свойствам, как двойная эмиссия и большой стоксов сдвиг эмиссии, которые могут находить практическое применение в ряде приложений, поиск и характеристика новых ESIPT-люминофоров во второй половине 20-го века происходили быстрыми темпами. Спустя некоторое время после первых работ Веллера начали публиковаться обзорные статьи, посвящённые исследованиям новых ESIPT-люминофоров и самого процесса ESIPT. В 1970 г. ван дер Донкт исследовал кислотно-основное равновесие в возбуждённом состоянии на основании теории Маркуса и теории резонанса [10]. Шульман и Винфорднер обсуждали возможное практическое применение ESIPT-флуорофоров в аналитической химии [11,12]. Подробный обзор Ирланда и Ваятта, посвящённый термодинамическим кислотностям ESIPT-активных систем, дал хорошее представление о степени развития этой области к середине 70-х годов [13]. В 1977 г. Клопфер впервые предложил феноменологическую классификацию ESIPT-люминофоров по их фотолуминесцентным свойствам и привёл спектральные данные для многих соединений этого класса [14].



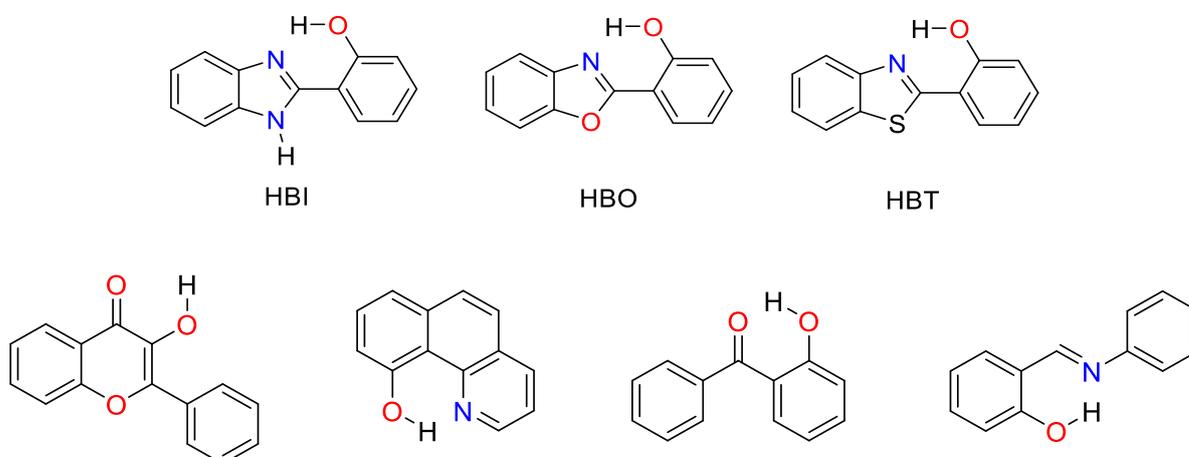
**Рисунок 1.2.** Структурные формулы нормальной и таутомерной форм молекулы 3-гидроксифлавона, спектр люминесценции и асимметрические потенциалы основного и возбуждённого состояний [15].

В 1979 году Сенгупта и Каша открыли одну из наиболее известных на данный момент реакций фотопереноса протона в молекуле 3-гидроксифлавона. В отличие от многих известных к тому времени молекул ESIPT-флуорофоров, две полосы эмиссии 3-гидроксифлавона весомо разделены по энергии (рисунок 1.2): нормальная форма флуоресцирует в фиолетовой области

при 350-450 нм, а таутомерная – в зелёной области при 500-600 нм [15]. Так как перенос протона относится к сверхбыстрым процессам с характерными временами порядка нано- и пикосекунд, до 80-х годов исследование кинетики процесса ESIPT не представлялось возможным из-за отсутствия подходящих экспериментальных установок. Появление подобных установок с нано- и пикосекундным временным разрешением в начале 80-х годов стало прорывным моментом в изучении механизма этого процесса [16,17]. В начале 90-х годов появилась возможность получать кинетические данные процесса ESIPT и в фемтосекундном временном разрешении [18].

### 1.2. Наиболее распространённые ESIPT-активные органические остовы

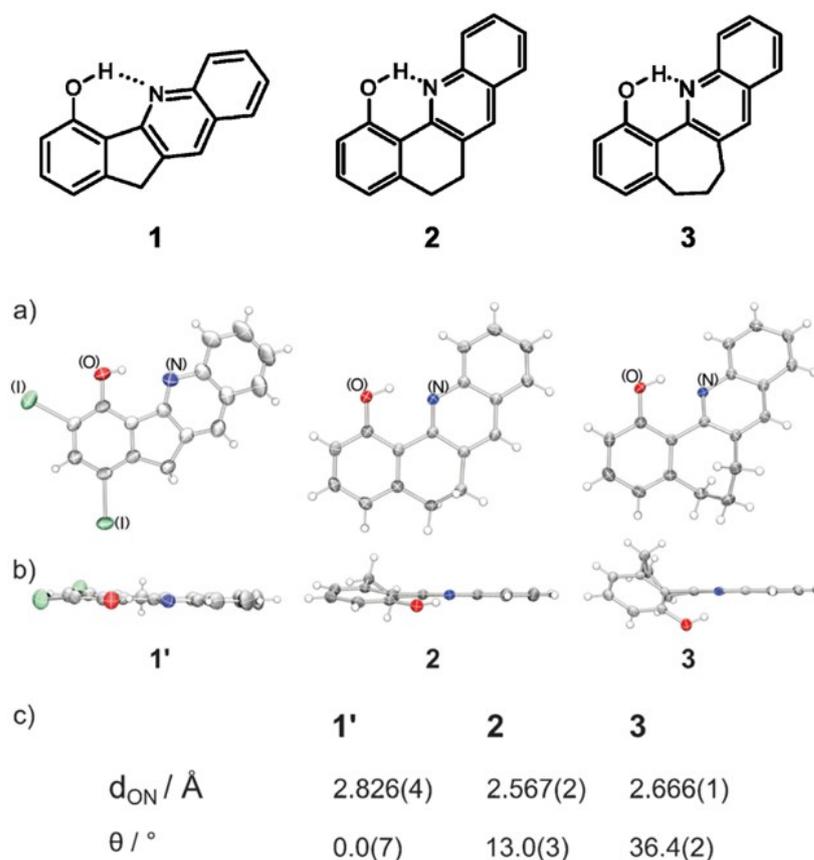
На данный момент известно более четырех тысяч статей, посвященных синтезу и характеристике ESIPT-флуорофоров. Данные по этим соединениям обобщены в ряде обзоров (например, [19-23,86-87]). Самыми популярными остовами, на которых проводится большинство исследований процесса ESIPT, являются 2-(2'-гидроксифенил)бензимидазол (НВИ), 2-(2'-гидроксифенил)бензоксазол (НВО) и 2-(2'-гидроксифенил)бензотиазол (НВТ, *рисунок 1.3*) [22-36]. Вариация заместителей в этих остовах позволяет модифицировать их свойства, в частности, варьировать высоту энергетического барьера между енольной и кето формами в возбуждённом состоянии и добиваться, например, двойной эмиссии, связанной с люминесценцией обеих таутомерных форм. Роль акцептора протона играет бензольный или азольный фрагмент молекулы, а роль донора – 2-гидроксифенильная группа. Менее широко используемыми остовами являются флавоны, хинолины, бензофеноны и N-салицилиденанилины, в которых в качестве протонодонорной группы также выступает 2-гидроксифенил (*рисунок 1.3*) [37-41].



**Рисунок 1.3.** Структурные формулы наиболее распространённых ESIPT-активных остовов.

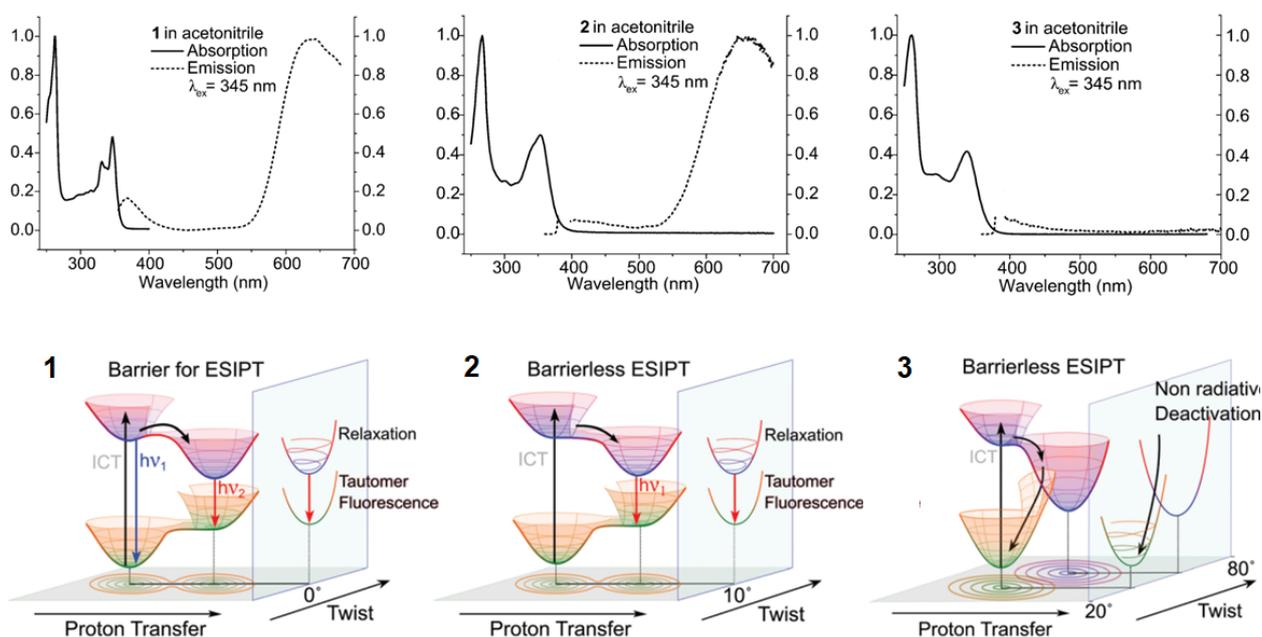
### 1.3. Влияние различных факторов на процесс ESIPT и на люминесценцию

В связи с большим количеством работ, посвящённых изучению роли различных физических и химических факторов на процесс ESIPT и на наблюдаемые фотолюминесцентные свойства исследуемых соединений, далее мы рассмотрим лишь несколько наиболее показательных и ярких примеров. Работа Парады и коллег является прекрасной демонстрацией того, как длина водородной связи O-H...N и двугранный угол  $\theta$  между протонодонорным и протоноакцепторным фрагментами влияют на механизм переноса протона и на люминесценцию [42]. Авторы синтезировали серию соединений 1-3, в которых донором протона является гидроксифенильная группа, а акцептором протона – хинолиновый фрагмент (рисунки 1.4). Помимо связи C-C, донорная и акцепторная части молекулы связаны метиленовым (1), этиленовым (2) либо пропиленовым (3) мостиком. Согласно данным РСА, молекула 1 характеризуется наиболее длинной водородной связью O-H...N. Расстояния O-H...N в молекулах 2 и 3 близки между собой, однако двугранный угол  $\theta$  в молекуле 3 ( $36.4^\circ$ ) почти в 3 раза больше такового в молекуле 2 ( $13.0^\circ$ ).



**Рисунок 1.4.** Структурные формулы и оптимизированные геометрии основного состояния молекул 1-3 из работы [42].

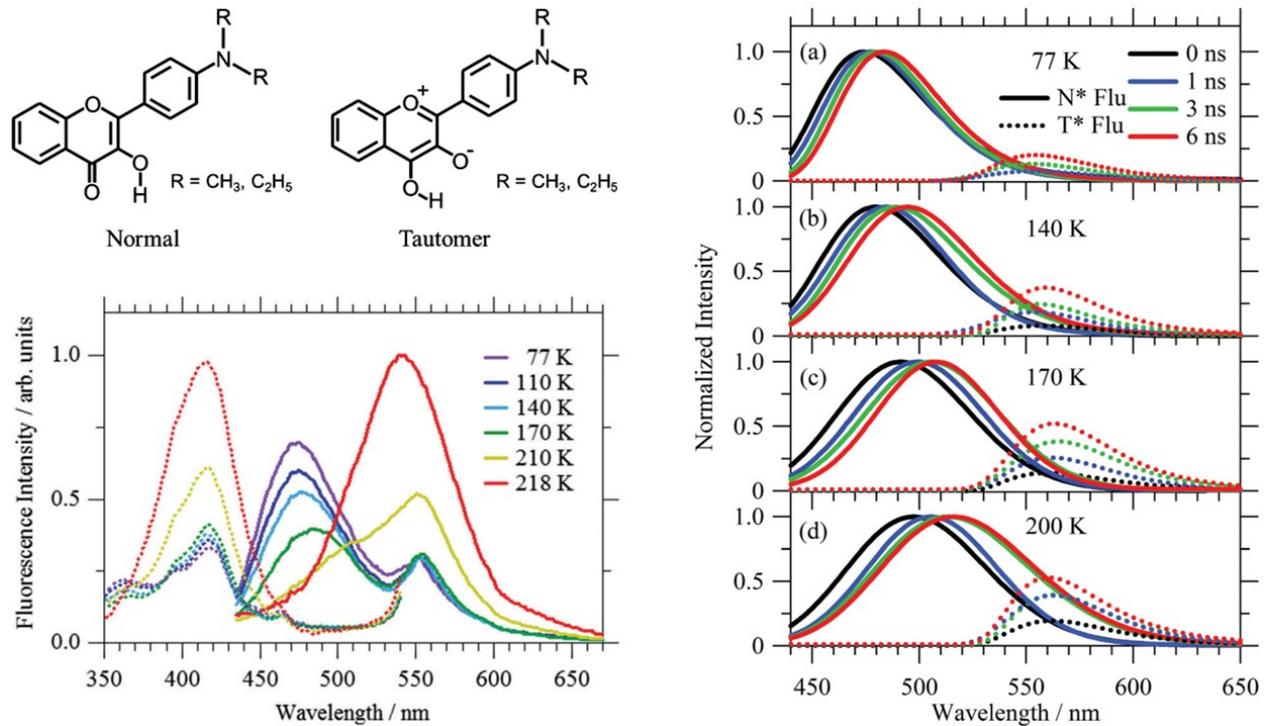
Двойная флуоресценция соединения 1 свидетельствует о наличии энергетического барьера процесса ESIPT и связана с двумя минимумами на потенциальной поверхности возбуждённого состояния (*рисунок 1.5*). За счёт уменьшения расстояния O-H...N перенос протона становится безбарьерным для соединения 2, в результате чего флуоресцирует только кето-форма. В отличие от 1 и 2, соединение 3 не люминесцирует, что авторы связывают с эффективной безызлучательной деактивацией через непланарное коническое пересечение  $S_0/S_1$ , характеризующееся большим углом  $\theta$ . Таким образом, авторский коллектив показал, что, с одной стороны, чем больше длина O-H...N, тем больше энергетический барьер процесса ESIPT, с другой стороны, чем больше угол  $\theta$ , тем меньше эффективность люминесценции из-за увеличения доли безызлучательных процессов.



**Рисунок 1.5.** Спектры поглощения и эмиссии, а также схемы фотофизических процессов для соединений 1-3 из работы [42].

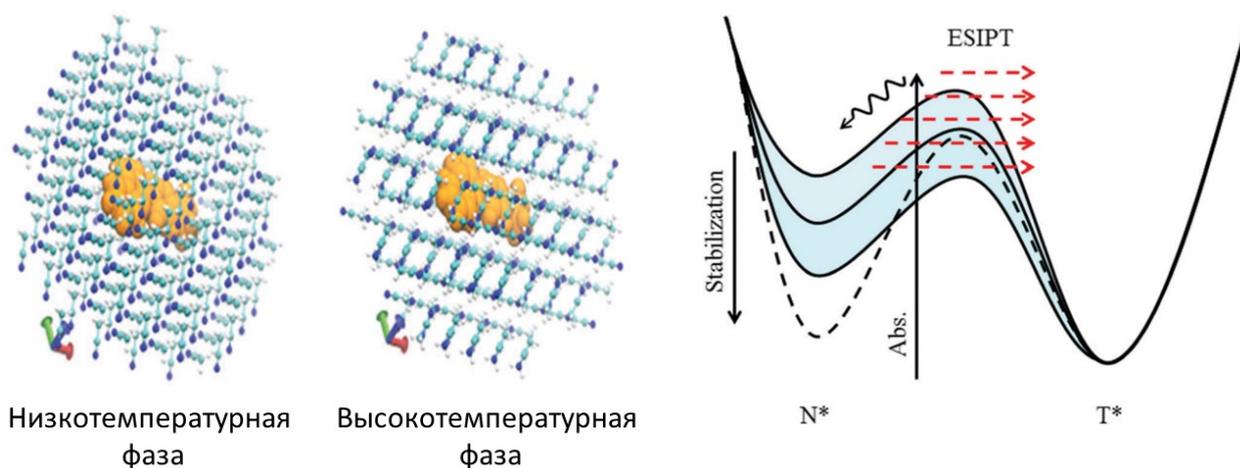
Во многих работах авторы исследуют зависимость спектров возбуждения и эмиссии ESIPT-люминофоров от температуры. Хотя в большинстве случаев понижение температуры приводит только к увеличению интенсивности полосы люминесценции без сдвига её положения, есть примеры работ, в которых ярко выражен термохромизм люминесценции. Фуракава и коллеги исследовали влияние температуры на люминесценцию в твёрдом состоянии молекул 4'-N,N-диметиламино-3-гидроксифлавона, допированных в кристаллы ацетонитрила [43]. Как показано на *рисунке 1.6*, в температурном диапазоне 170-220 К спектр эмиссии резко изменяется: при низких температурах доминирует полоса при 450-500 нм, а при высоких – полоса при 500-600 нм. Авторы связывают столь выраженное изменение спектра с

фазовым переходом в твёрдом состоянии (*рисунок 1.7*). Спектры люминесценции, снятые с задержкой детекции, показывают, что интенсивность полосы эмиссии таутомерной формы постепенно растёт относительно полосы нормальной формы во временном диапазоне 0-6 нс, после чего достигается равновесие. При понижении температуры уменьшается вклад от эмиссии таутомерной формы (*рисунок 1.6*).

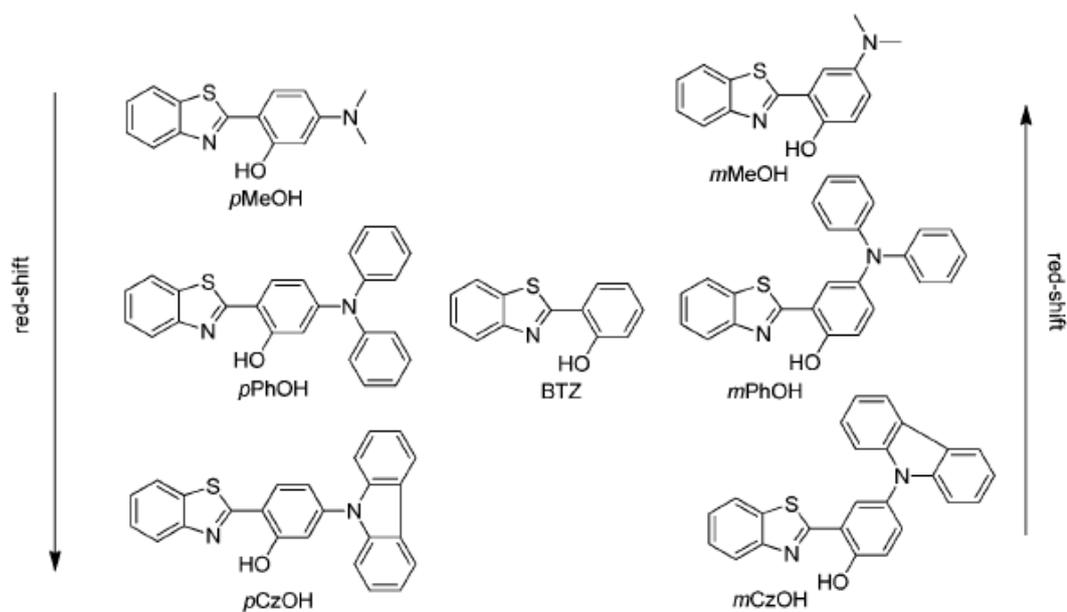


**Рисунок 1.6.** Слева: структурные формы нормальной и таутомерной форм молекулы 4'-*N,N*-диметиламино-3-гидроксифлавона, зависимость спектров возбуждения и эмиссии от температуры. Справа: спектры эмиссии, снятые с задержкой детекции при 77-200 К [43].

Большинство известных ESIPT-люминофоров хорошо люминесцируют в растворе, при этом проявляют очень слабую эмиссию в твёрдом состоянии. Тем не менее, эффективная эмиссия именно в твёрдом состоянии представляет бóльшую ценность с точки зрения возможного применения в оптоэлектронных устройствах, например, для изготовления органических светоизлучающих диодов. Ванг и коллеги синтезировали и охарактеризовали серию ESIPT-активных соединений на основе 2-(2'-гидроксифенил)бензотиазола, демонстрирующих высокоэффективную флуоресценцию в твёрдом состоянии (*рисунок 1.8*) [28]. Данные соединения отличаются аминными заместителями в положениях 4 и 5 фенильного цикла. Варьирование заместителей оказывает существенное влияние на положение полосы флуоресценции (*рисунок 1.9*). Так, *m*MeOH и *m*PhOH люминесцируют в красной области спектра, *m*CzOH и *p*CzOH – в зелёной, *p*PhOH – в сине-зелёной, а *p*MeOH – в синей области.



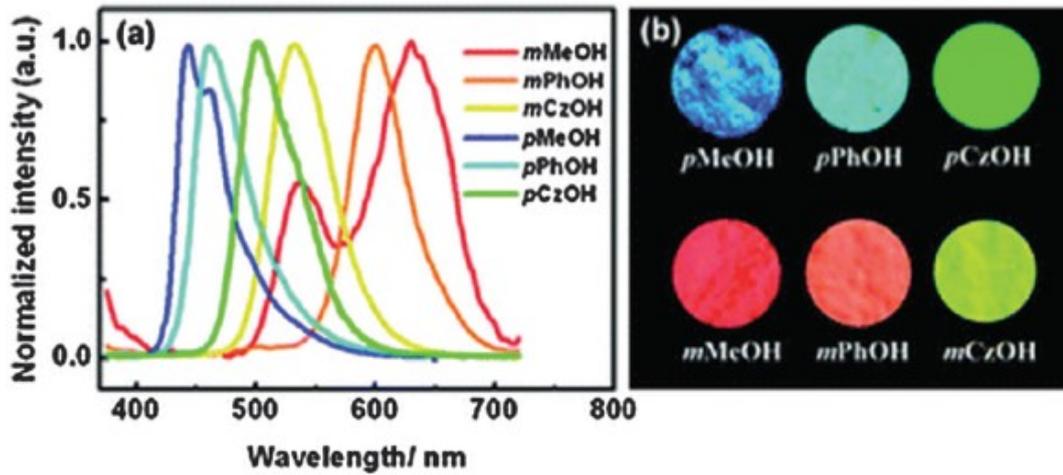
**Рисунок 1.7.** Слева: Структура низко- и высокотемпературных фаз ацетонитрила, допированных молекулами 4'-*N,N*-диметиламино-3-гидроксифлавона. Справа: зависимости потенциальной энергии от координаты реакции переноса протона для низкотемпературной (сплошная линия) и высокотемпературной (пунктирная линия) фаз [43].



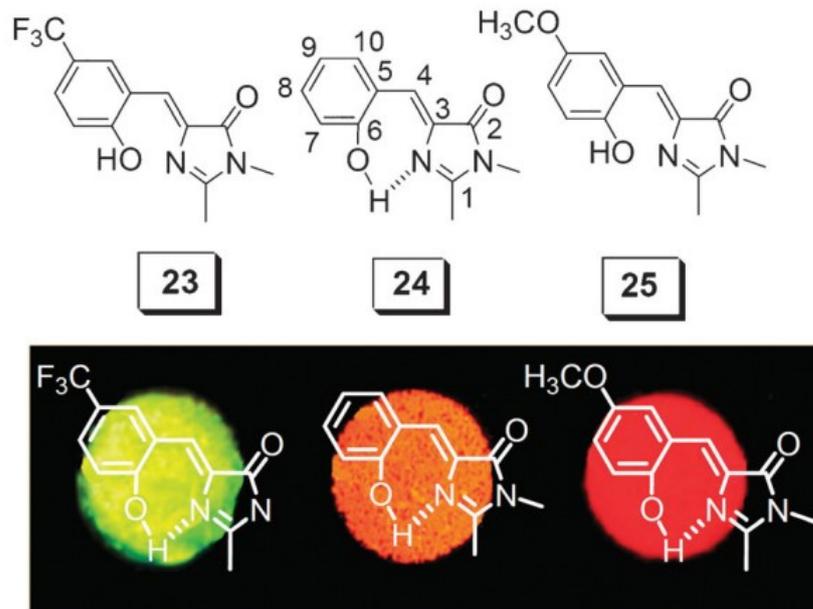
**Рисунок 1.8.** Структурные формулы производных 2-(2'-гидроксифенил)бензотиазола, полученных в работе [28].

Чоу и коллеги синтезировали серию ESIPT-флуорофоров 23-25, в которых имидазольный цикл выступает в качестве акцептора протона (рисунки 1.10) [44]. Авторы продемонстрировали, насколько существенно может изменяться люминесценция в твёрдом состоянии при введении заместителя в протонодонорную гидроксифенильную часть молекулы. Соединение 24 излучает в оранжевой области спектра. Введение групп  $\text{CF}_3$  и  $\text{OCH}_3$  в положение 9 смещает флуоресценцию исследуемых соединений в зелёную и красную области,

соответственно. Помимо работ, представленных выше, изучение влияния варьирования заместителей в органическом остове на процесс ESIPT и на фотофизические свойства фигурирует и во многих других работах [45-50].



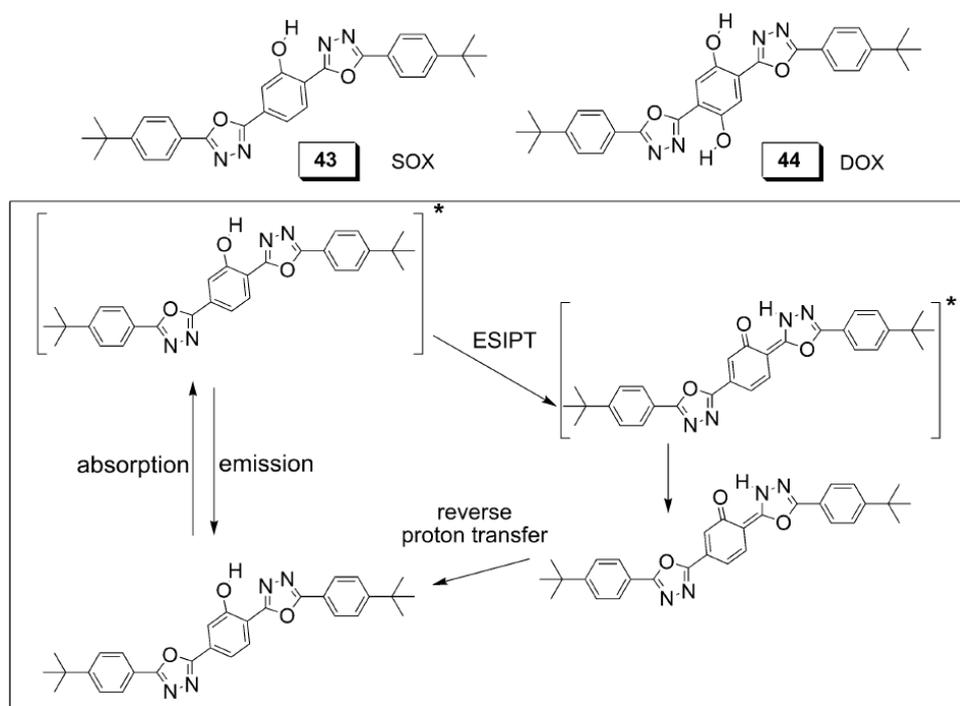
**Рисунок 1.9.** Спектры и фотографии эмиссии различных производных 2-(2'-гидроксифенил)бензотиазола, полученных в работе [28].



**Рисунок 1.10.** Люминофоры на основе имидазола из работы [44], проявляющие разную фотолюминесценцию в зависимости от заместителя в фенильной группе.

Одна из немаловажных областей возможного практического применения ESIPT-люминофоров связана с созданием материалов, излучающих белый свет. Для наблюдения свечения в белой области необходимо, чтобы полоса люминесценции покрывала всю видимую область (400-800 нм). Классические люминофоры обычно характеризуются узкими полосами эмиссии шириной не более 100 нм и не дают излучения, покрывающего весь диапазон

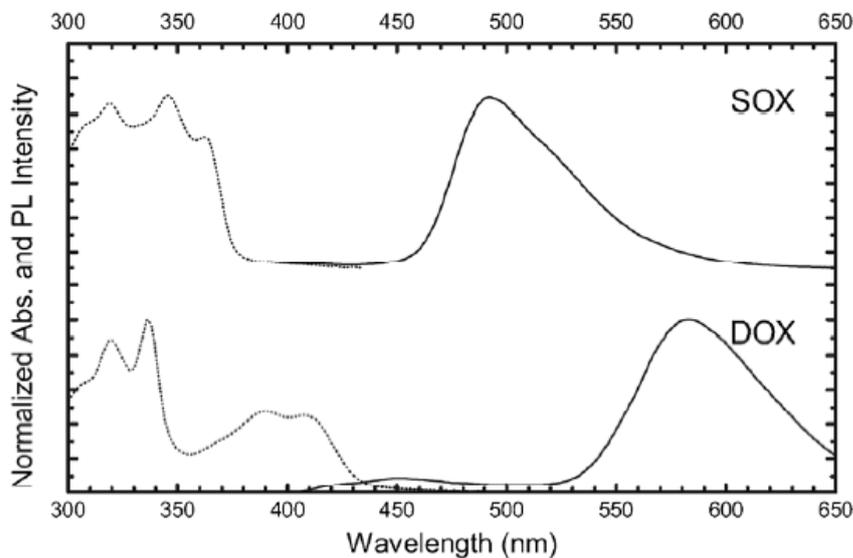
видимого спектра. Большие стоксовы сдвиги эмиссии ESIPT-люминофоров, а также возможность двойной эмиссии позволяют рассмотреть их в качестве систем, пригодных для изготовления материалов, излучающих белый свет. В области создания белых люминофоров на основе ESIPT-активных систем преуспел Парк и коллеги. В 2005 г. они получили и описали два новых ESIPT-люминофора SOX и DOX (рисунки 1.11) [51]. SOX имеет широкую полосу флуоресценции кето-формы с максимумом при 492 нм, а DOX – полосу кето-формы с максимумом при 583 нм (рисунки 1.12). Благодаря большому стоксовому сдвигу эмиссии обоих красителей, поглощение DOX не перекрывается с эмиссией SOX, поэтому путём смешения SOX и DOX можно получить белый люминофор. На основе SOX и DOX авторы изготовили органический светодиод, проявляющий белое свечение: координаты CIE составили от (0,31, 0,36) до (0,33, 0,37) в диапазоне напряжений 12–20 В.



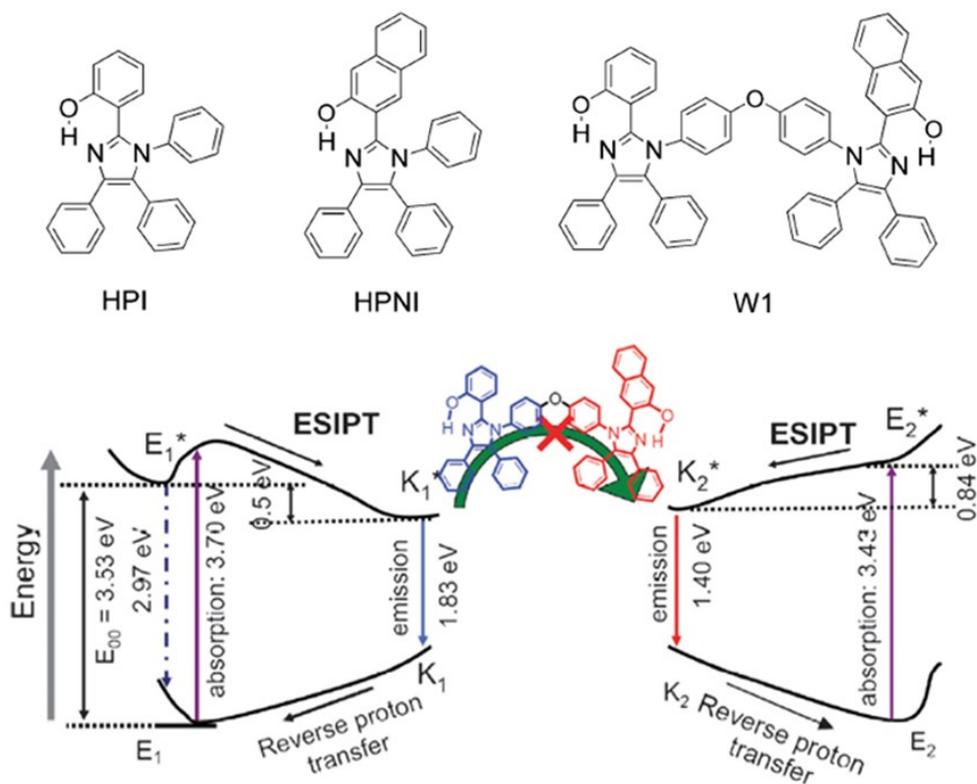
**Рисунок 1.11.** Структурные формулы ESIPT-флуорофоров SOX и DOX; процесс ESIPT на примере молекулы SOX [51].

В 2009 г. Парк обнаружил, что путём соединения ковалентной связью ESIPT-активной молекулы HPI, которая флуоресцирует в синей области, с другой ESIPT-активной молекулой HPNI, флуоресцирующей в жёлтой области, получается белый люминофор W1 с двумя ESIPT-сайтами O-H...N (рисунки 1.13) [52]. Белая эмиссия W1 достигается за счёт сочетания двух синглет-синглетных переходов: i) флуоресценции кето-формы одного фрагмента молекулы (HPI) и ii) флуоресценции кето-формы другого фрагмента молекулы (HPNI). Впоследствии путём связывания воедино двух разных ESIPT-люминофоров при помощи ковалентных связей

были синтезированы и другие соединения, излучающие белый свет. Главный недостаток подобного подхода заключается в том, что зачастую в эксперименте не всегда легко осуществить связывание двух молекул в одну, поэтому поиск более простых путей получения белых ESIPT-эмиттеров продолжился.



**Рисунок 1.12.** Спектры поглощения (пунктирная линия) и фотолюминесценции (сплошная линия) пленок полистирола, легированных молекулами SOX и DOX [51].



**Рисунок 1.13.** Структурные формулы соединений HPI, HPNI и W1 из работы [52]; схема фотофизических процессов для W1.

В 2011 г. Чоу и коллеги впервые продемонстрировали то, что индивидуальный ESIPT-активный люминофор с одним ESIPT-сайтом O-H...O способен проявлять белое свечение [53]. Путём бензаннелирования 7-гидрокси-1-инданона (**I**) они получили 1-гидрокси-11H-бензо[*b*]флуорен-11-он (**III**) (рисунки 1.14). В твёрдом состоянии **III** имеет две полосы эмиссии при 400-500 и 550-800 нм, которые соответствуют флуоресценции енольной и кето-форм (рисунки 1.15). За счёт того, что эти две полосы покрывают почти весь видимый диапазон и примерно равны по интенсивности, результирующий цвет свечения – белый. На основе соединения **III** был изготовлен эффективный органический светодиод с максимальной яркостью 665 кд/м<sup>2</sup>.

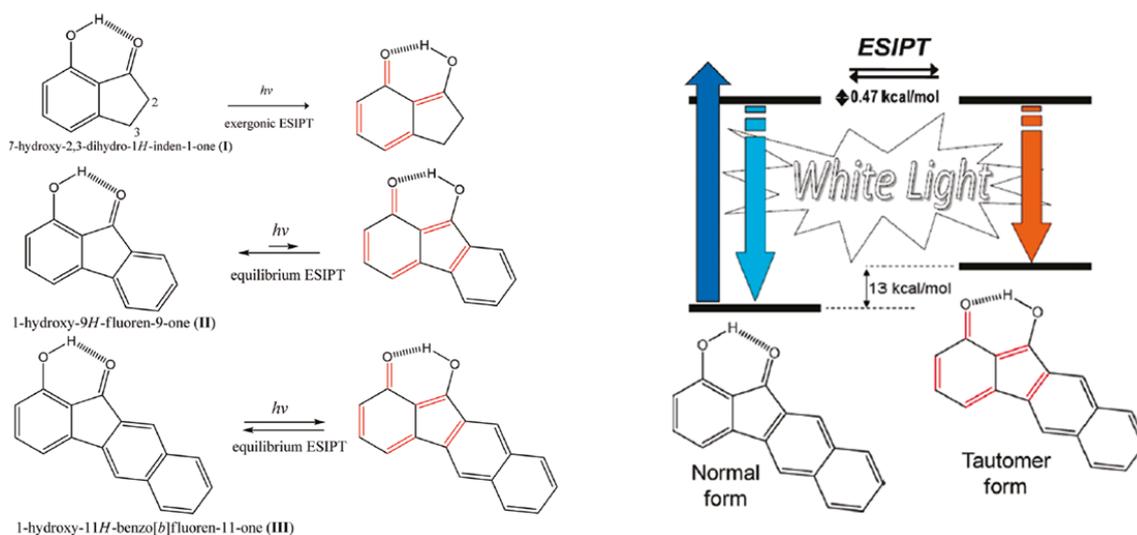


Рисунок 1.14. Структурные формулы и процесс ESIPT в соединениях **I**, **II** и **III** из работы [53].

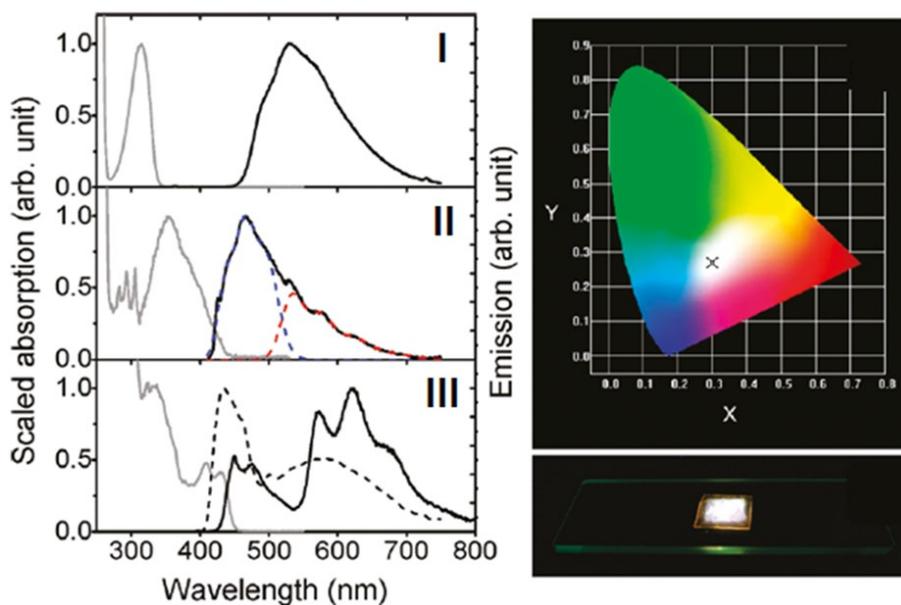


Рисунок 1.15. Слева: спектры поглощения и люминесценции соединений **I**, **II** и **III**; справа: диаграмма цветности эмиссии соединения **III** и фотография его свечения [53].

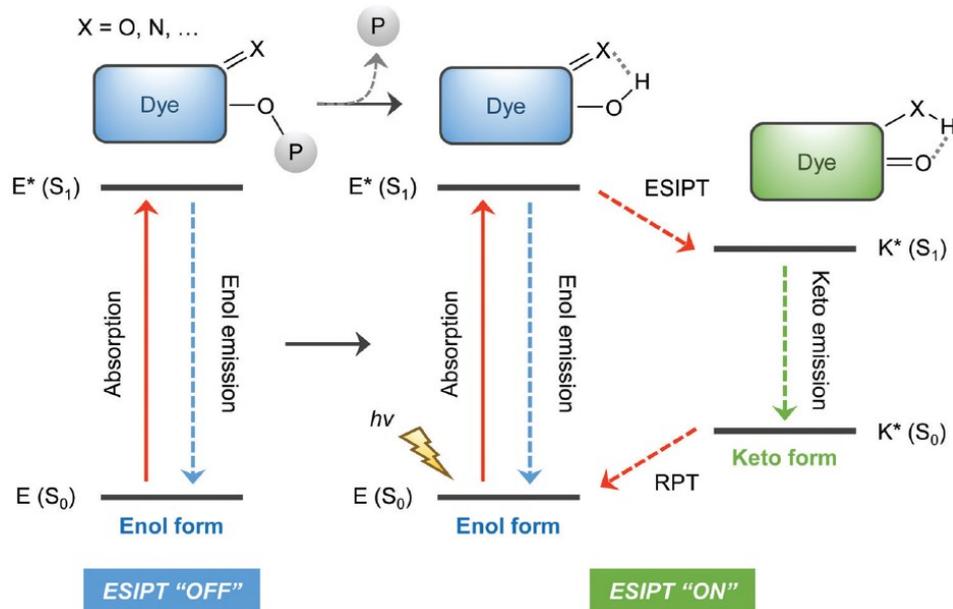
#### *1.4. Взаимодействие ESIPT-люминофоров с протоном и катионами металлов, сопровождающееся модификацией ESIPT-сайта молекулы*

Среди прочих методов воздействия на ESIPT-активную систему следует отдельно выделить **химическое взаимодействие ESIPT-сайта O-H...X (X = O, N) молекулы с разными аналитами**. Возможность такого взаимодействия позволяет использовать ESIPT-люминофоры в качестве сенсоров. Флуоресцентные сенсоры и визуализирующие агенты регулярно используются в биологии, физиологии, фармакологии и науке об окружающей среде для селективного обнаружения катионов, анионов и нейтральных соединений. Использование флуоресцентных зондов произвело революцию в понимании ряда физиологических или патологических процессов и предоставило эффективные протоколы обнаружения вредных веществ, находящихся в окружающей среде [20]. Применение ESIPT-эмиттеров в качестве сенсоров на данный момент является **самым распространённым практическим приложением**. Несмотря на значительный прогресс в этой области, всё ещё существует ряд нерешенных проблем, связанных со сложностью синтеза молекул-сенсоров и настройкой их избирательности и чувствительности к разного рода анализам.

В зависимости от конкретного соединения, ESIPT-сайт молекулы может взаимодействовать как с катионами разных металлов и протоном, так и с анионами и нейтральными молекулами. Общий принцип флуоресцентных зондов на основе ESIPT-флуорофоров основан на том, что процесс ESIPT блокируется при взаимодействии с определенным аналитом (обозначен как P на *рисунке 1.16*). В «выключенном» состоянии (ESIPT “off”) наблюдается только полоса эмиссии енольной формы, так как возможности для переноса протона нет. Напротив, во «включенном» состоянии (ESIPT “on”) молекула ESIPT-флуорофора может переходить в свою кето-форму и люминесцировать из этой формы, в дополнение к люминесценции енольной формы (*рисунок 1.16*). Таким образом, при добавлении аналита, который взаимодействует с ESIPT-сайтом O-H...X и блокирует ESIPT, полоса эмиссии кето-формы исчезает. Процесс исчезновения этой полосы можно детектировать экспериментально и тем самым качественно и количественно определять исследуемый набор аналитов [20].

На данный момент более трёхсот работ посвящено исследованию разных сенсоров на основе ESIPT-активных соединений [20]. Наименьшей по размеру катионной частицей, участвующей в ряде физиологических и патологических процессов, является протон ( $H^+$ ). Известно, что повреждение транспортеров, поддерживающих гомеостаз показателя кислотности (pH), приводит к клеточной дисфункции и нарушению обмена веществ, что

способствует развитию различных заболеваний. Таким образом, мониторинг изменений pH в биологических системах может дать важную информацию о развитии разных болезненных состояний.



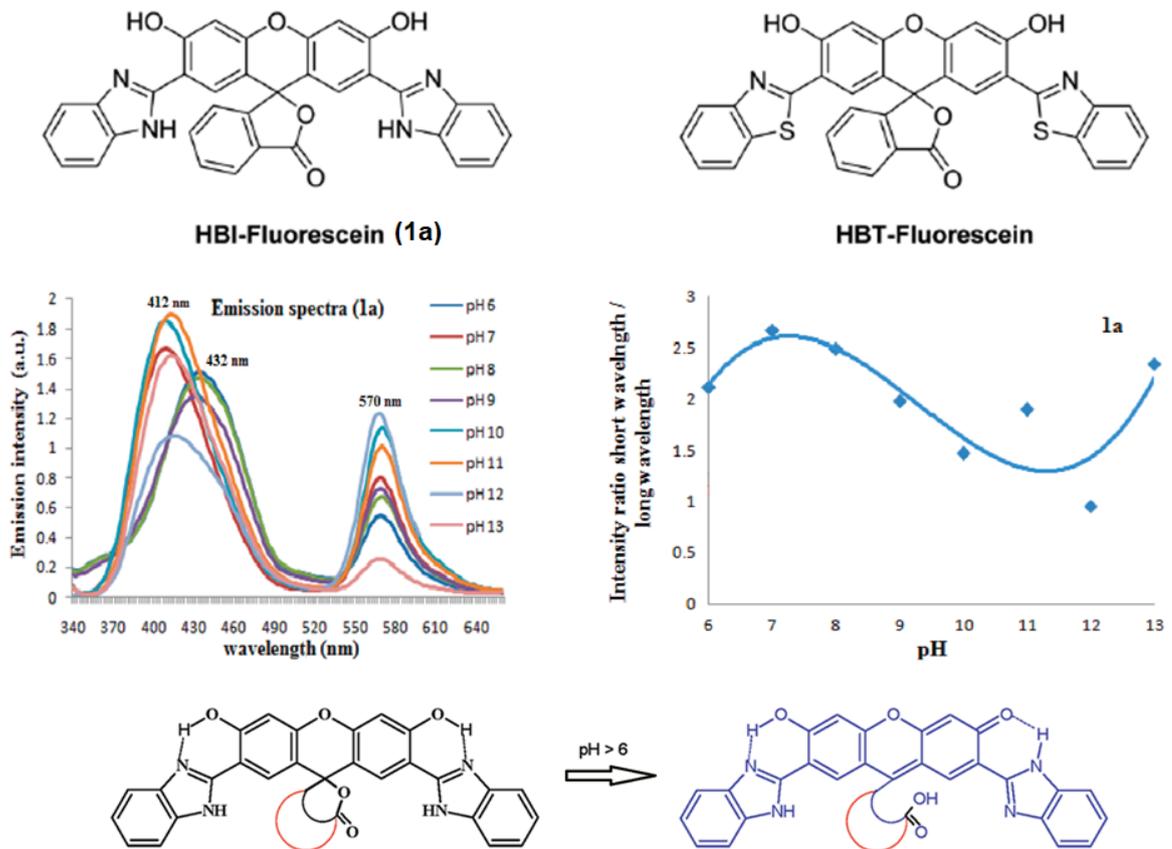
**Рисунок 1.16.** Схема эмиссии сенсоров на основе ESIPT-флуорофоров. В «выключенном» состоянии имеется одна полоса флуоресценции, во «включенном» – две.

В 2012 г. Секар и коллеги соединили молекулы НВІ и НВТ с молекулой флуоресцеина и получили флуоресцентные зонды (рисунок 1.17), фотолюминесценция которых реагирует на изменение значения pH в диапазоне 6–13 [54,55]. Несмотря на то, что флуоресцеин обладает необычно малым стоксов сдвигом эмиссии 18 нм, синтезированные зонды имеют заметно бóльшие стоксовы сдвиги, равные 248 и 267 нм при pH = 7. Зависимость спектра флуоресценции от pH обусловлена структурной реорганизацией молекулы, заключающейся в процессе ESIPT в структурных фрагментах НВІ и НВТ и в протонировании/депротонировании карбоксильной группы флуоресцеина.

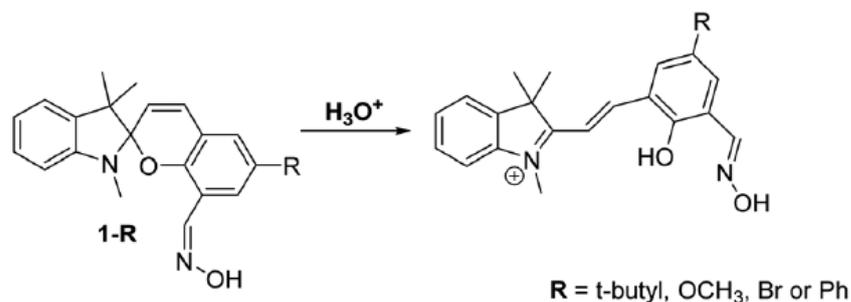
Шуанг и коллеги получили серию спиробензопиранов, которые могут выступать в качестве флуоресцентных pH-логометрических зондов (рисунок 1.18) [56]. При увеличении кислотности происходит трансформация «закрытой» формы молекулы, не способной проявлять ESIPT, в «открытую» форму, проявляющую ESIPT и двойную эмиссию. Снижение pH с 8,0 до 4,0 обеспечивает 68-кратное увеличение интенсивности длинноволновой полосы кето-формы относительно коротковолновой полосы енольной формы (рисунок 1.19).

Путем присоединения морфолинового фрагмента к молекуле на основе НВТ Чжан и коллеги разработали новый флуоресцентный зонд (рисунок 1.20), подвергающийся

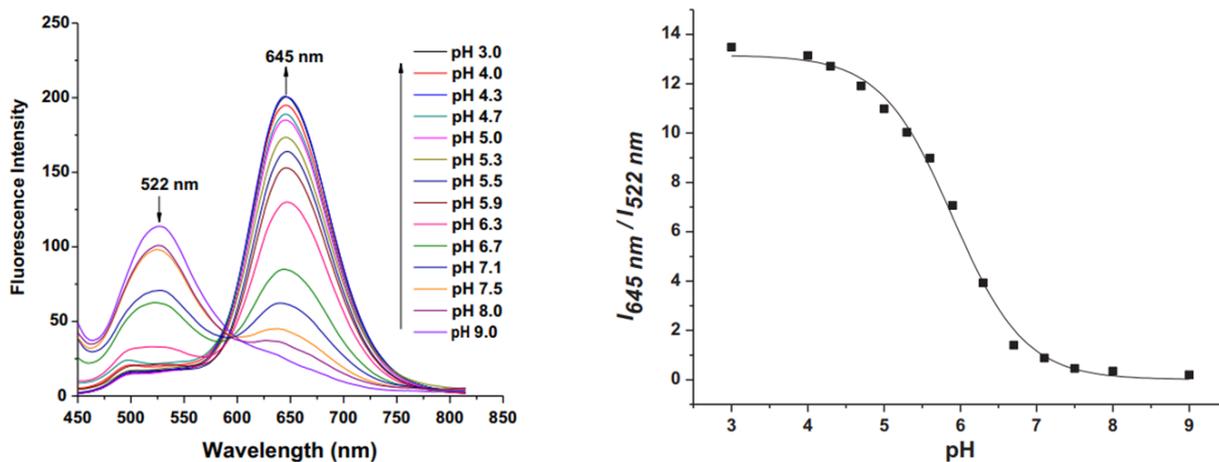
регулируемой рН реакции открытия/закрытия своего спироциклического фрагмента [57]. В «закрытой» форме зонда реакция ESIPT осуществима, а в «открытой» – нет. Соотношение этих двух форм влияет на спектр флуоресценции. Морфолиновая часть молекулы зонда может служить мишенью для лизосом – органелл, обеспечивающих работу ряда пищеварительных ферментов. Синтезированный зонд позволяет отслеживать изменения значения рН в лизосомах, обнаруживать отклонения от нормы и тем самым предупреждать развитие многих заболеваний.



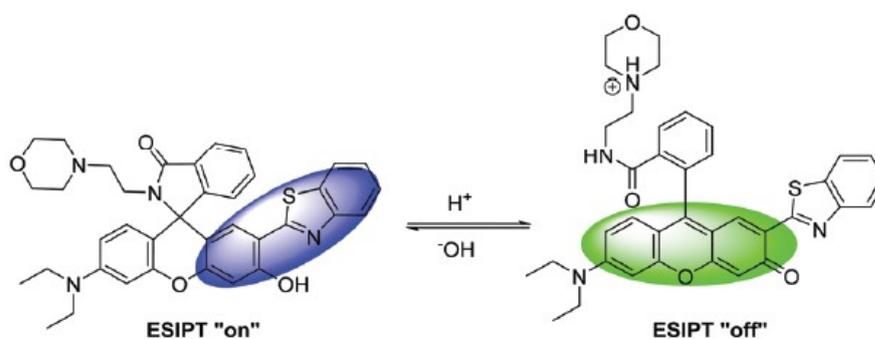
**Рисунок 1.17.** Структурные формулы флуоресцентных зондов из работы [54]; зависимость спектра флуоресценции HBI-флуоресцеина от рН; зависимость отношения интенсивностей длинно- и коротковолновой полос эмиссии рН; структурная реорганизация молекулы при изменении рН.



**Рисунок 1.18.** Спиروبензопираны из работы [56], используемые как рН-сенсоры.



**Рисунок 1.19.** Зависимость спектра эмиссии и относительных интенсивностей длинно- и коротковолновых полос эмиссии спиробензопирана из работы [56] от pH.

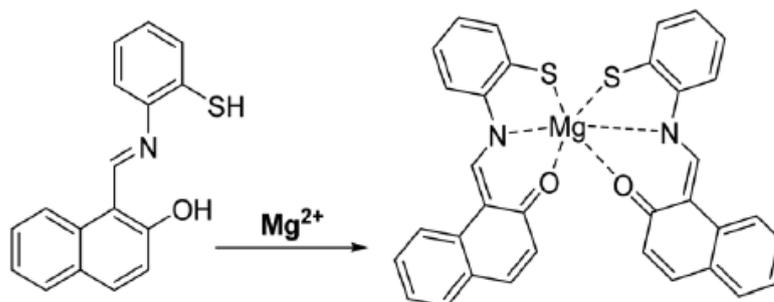


**Рисунок 1.20.** Флуоресцентный зонд на основе НВІ и морфолина для мониторинга изменения pH в лизосомах [57].

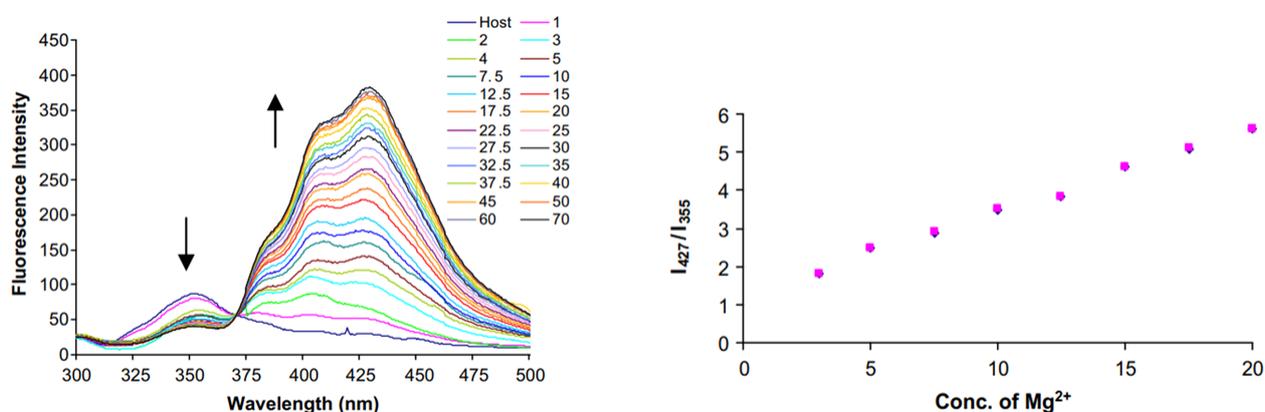
Наиболее релевантным для данной работы свойством ESIPT-люминофоров является их способность взаимодействовать с катионами металлов. Зачастую такое взаимодействие сопровождается депротонированием ESIPT-сайта O-H...X молекулы и встраиванием катиона металла на место протона с образованием хелатного цикла. Отличия в фотолуминесцентных свойствах исходного органического ESIPT-люминофора и комплекса какого-либо металла с этим ESIPT-люминофором позволяют применять ESIPT-активные соединения в качестве сенсоров для детекции ионов металлов.

Ионы магния играют жизненно важную роль во многих клеточных процессах. Изменения концентрации  $Mg^{2+}$  в крови могут говорить о развитии ряда серьезных заболеваний, таких как диабет, остеопороз, радикулит и почечная недостаточность, в связи с чем контроль уровня магния представляет особую актуальность. Каллан и коллеги разработали ESIPT-активное соединение для обнаружения катионов  $Mg^{2+}$  (рисунок 1.21) [58]. Реакция исходной органической молекулы и ионов  $Mg^{2+}$  ведёт к депротонированию и получению комплекса

магния. Протекание данной реакции сопровождается изменением флуоресцентного отклика (рисунки 1.22). Показано, что этот флуоресцентный зонд проявляет хорошую селективность и высокую чувствительность к низким концентрациям  $Mg^{2+}$  в буферном растворе ТГФ/Н<sub>2</sub>O (9:1). Авторы утверждают, что полученное соединение можно использовать в качестве диагностического зонда при гипермагниемии – высоком уровне магния в крови.

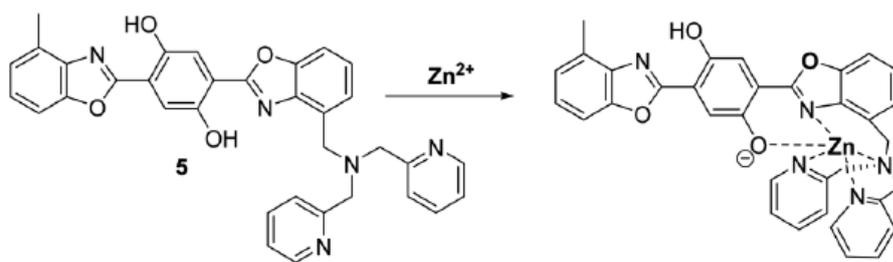


**Рисунок 1.21.** Структурная формула флуоресцентного зонда для детекции катионов  $Mg^{2+}$  [58].



**Рисунок 1.22.** Зависимость спектра флуоресценции и отношения интенсивностей двух полос эмиссии зонда из работы [58] от концентрации  $Mg^{2+}$  (мкмоль/л) в буфере ТГФ/Н<sub>2</sub>O.

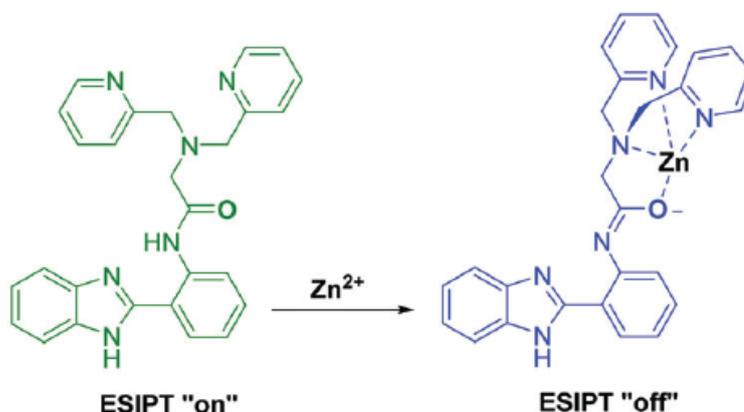
Ионы цинка(II) также оказывают существенное влияние на ряд физиологических процессов. Качественное и количественное определение  $Zn^{2+}$  в биологических системах позволяет предупредить возникновение и прогрессирование таких заболеваний, как болезнь Альцгеймера, болезнь Паркинсона, рак молочной и предстательной желез. В 2010 г. Панг разработал флуоресцентный зонд на основе ди(2-пиколил)аминового лиганда с двумя ESIPT-сайтами, который способен хелатировать катионы  $Zn^{2+}$  по одному из этих сайтов (рисунки 1.23) [59]. Связывание с  $Zn^{2+}$  приводит к значительному увеличению интенсивности эмиссии енольной формы при 540 нм (в 10 раз при соотношении лиганд :  $Zn^{2+}$  = 1:1), а также к появлению пика эмиссии кето-формы в ближнем инфракрасном диапазоне с максимумом при 710 нм.



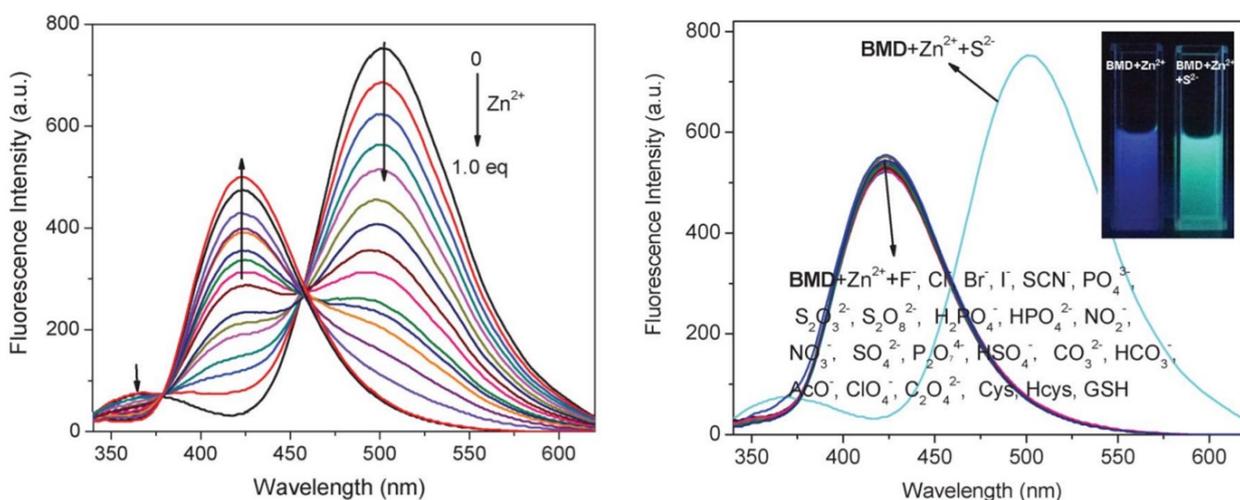
**Рисунок 1.23.** Флуоресцентный зонд с ди(2-пиколил)аминовым лигандом для определения катионов  $Zn^{2+}$  [59].

Танг создал флуоресцентный зонд, являющийся производным НВІ (рисунок 1.24) [60]. Благодаря наличию короткой внутримолекулярной водородной связи N-H...N и возможности ESIPT, этот зонд демонстрирует двойную эмиссию, обусловленную излучением как кето-, так и енольной формы. Добавление катионов  $Zn^{2+}$  в систему приводит к значительному изменению интенсивности флуоресценции из-за ингибирования процесса ESIPT (рисунок 1.25). Авторы показали, что помимо ионов  $Zn^{2+}$  этот зонд проявляет высокоселективный отклик по отношению к аниону  $S^{2-}$ . Эта особенность позволяет использовать созданный зонд для последовательного определения  $Zn^{2+}$  и  $S^{2-}$  в водной среде.

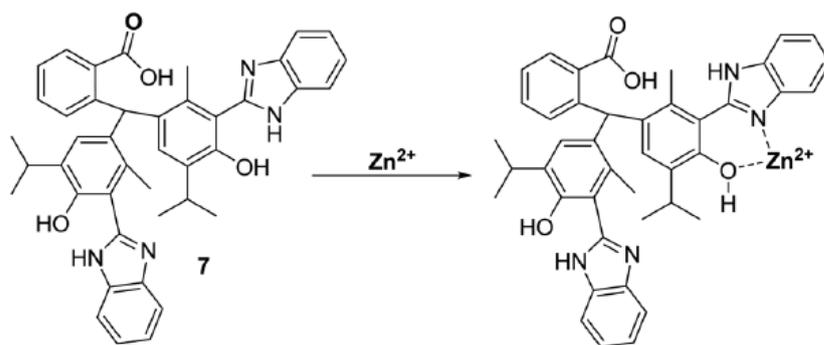
Инь и коллеги разработали флуорофор на основе НВІ с дополнительными гидроксильными и аминогруппами, которые образуют связывающий «карман» для ионов  $Zn^{2+}$  (рисунок 1.26) [61]. Этот зонд может обнаруживать очень низкие концентрации ионов  $Zn^{2+}$ , вызывая быстрое увеличение интенсивности флуоресценции. Данный флуорофор продемонстрировал превосходную селективность в отношении катионов  $Zn^{2+}$  по сравнению с катионами других металлов (рисунок 1.27). Кроме этого, он способен качественно определять  $Zn^{2+}$  в живых клетках линии A549.



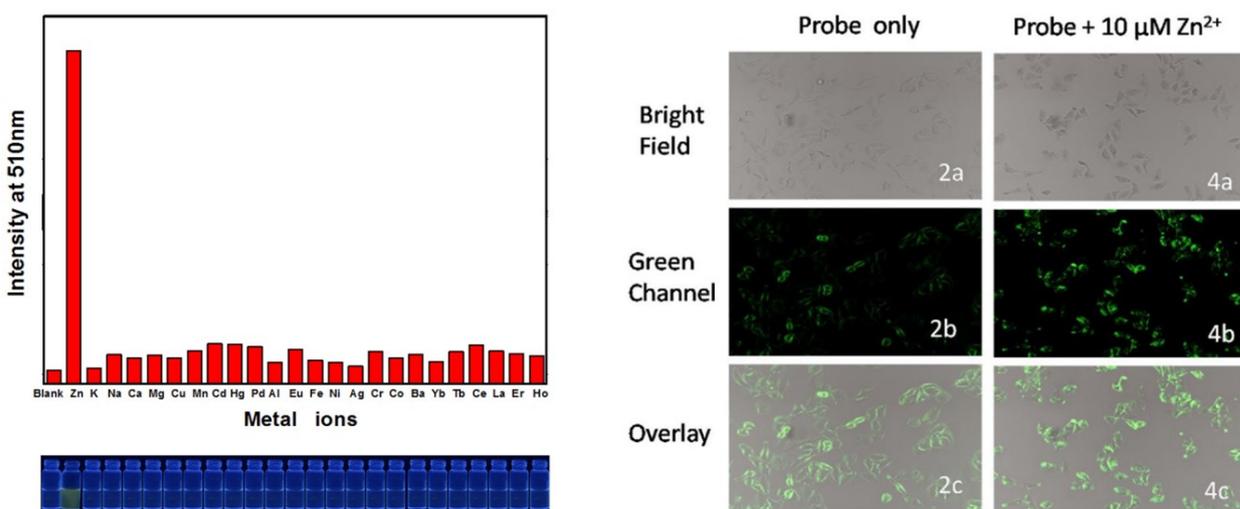
**Рисунок 1.24.** Флуоресцентный зонд на основе НВІ из работы [60] для определения катионов  $Zn^{2+}$ .



**Рисунок 1.25.** Слева: зависимость спектра эмиссии флуоресцентного зонда на основе НВИ от концентрации ионов  $Zn^{2+}$ ; справа: изменение флуоресцентного отклика при добавлении анионов  $S^{2-}$  [60].

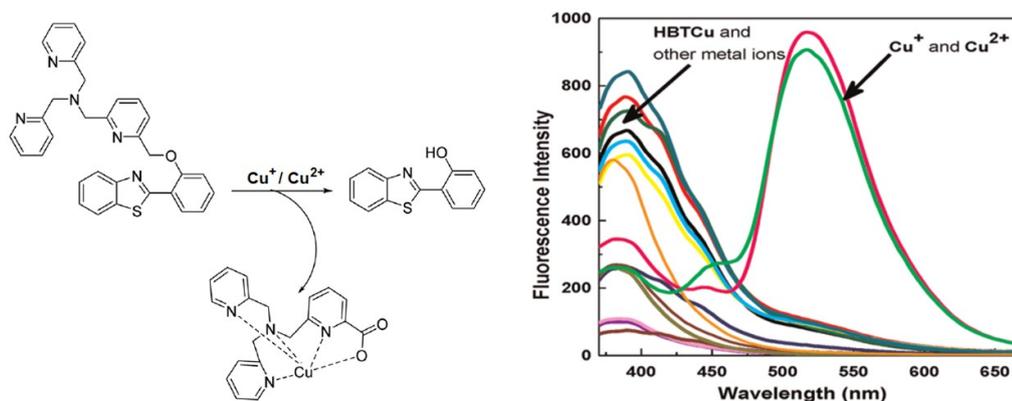


**Рисунок 1.26.** Структурная формула флуоресцентного зонда из работы [61] для детекции  $Zn^{2+}$ .



**Рисунок 1.27.** Слева: флуоресцентный отклик зонда из работы [61] на разные ионы металлов,  $\lambda_{эм.} = 510$  нм; справа: изменение флуоресценции зонда в клетках линии A549 при добавлении ионов  $Zn^{2+}$ .

Ионы меди(I) и меди(II) служат незаменимыми редокс-активными кофакторами в ряде физиологических процессов, в связи с чем регуляция уровня этих ионов в организме позволяет избежать развития многих нейродегенеративных заболеваний. Говиндараджу разработал флуоресцентный зонд для определения катионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  (рисунок 1.28) [62]. Принцип действия этого зонда отличается от такового для вышеперечисленных зондов, детектирующих ионы  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ . Исходная органическая молекула зонда не способна демонстрировать ESIPT по причине отсутствия внутримолекулярной водородной связи  $\text{O-H}\cdots\text{N}$ , однако реакция с  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  ведёт к окислительному расщеплению молекулы, образованию ESIPT-флуорофора НВТ и резкому сдвигу полосы люминесценции в низкоэнергетическую область за счёт смены механизма эмиссии.

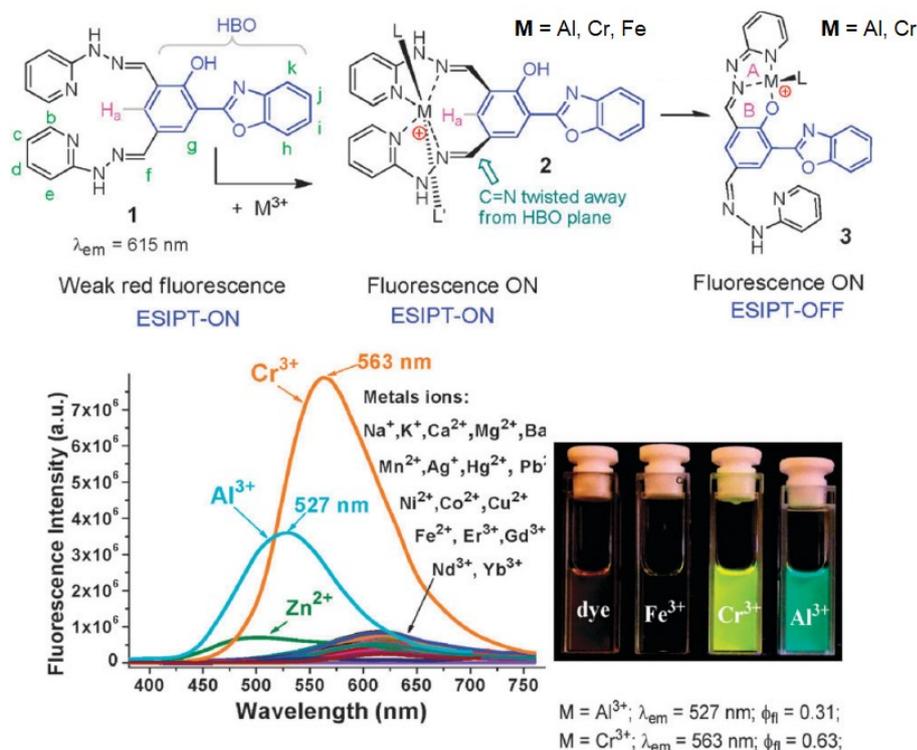


**Рисунок 1.28.** Слева: структурная формула флуоресцентного зонда для детекции ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ ; справа: изменение флуоресцентного отклика при добавлении ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  [62].

Панг и соавторы разработали флуоресцентный ESIPT-активный зонд, который можно использовать для обнаружения и различения трехвалентных ионов металлов  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  (8:2) (рисунок 1.29). Зонд функционализирован двумя гидразиновыми «основаниями Шиффа», благодаря чему с молекулой селективно связываются именно трёхвалентные катионы. В присутствии катионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  лиганд депротонируется, процесс ESIPT «выключается», а интенсивность флуоресценции резко возрастает, в то время как введение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  лишь незначительно повышает интенсивность эмиссии. Авторы показали, что этот зонд эффективен при мониторинге внутриклеточных уровней  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  в мезенхимальных стволовых клетках человека [63].

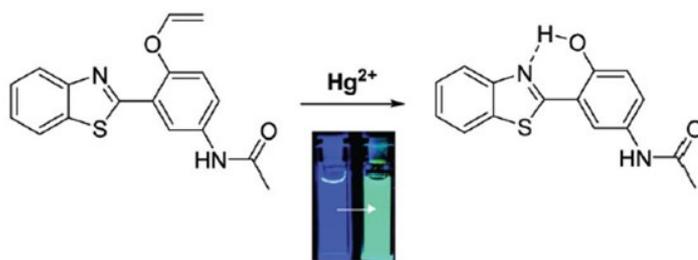
Разработанный Аном и соавторами флуоресцентный зонд на основе молекулы НВТ показал превосходную чувствительность и селективность по отношению к ионам ртути(II) [64]. Механизм его действия основан на удалении защитной группы винилового эфира под действием ионов  $\text{Hg}^{2+}$  с образованием гидроксифенильной группы (рисунок 1.30). Поскольку

продукт взаимодействия зонда с  $\text{Hg}^{2+}$  проявляет ESIPT за счёт наличия водородной связи  $\text{O}\cdots\text{N}$ , а исходное соединение – нет, то в процессе реакции происходит изменение свечения с синего на голубое. Эта особенность позволяет использовать этот зонд для анализа питьевой воды на содержание катионов  $\text{Hg}^{2+}$  и тем самым вовремя обнаруживать опасные для окружающей среды выбросы ртути.

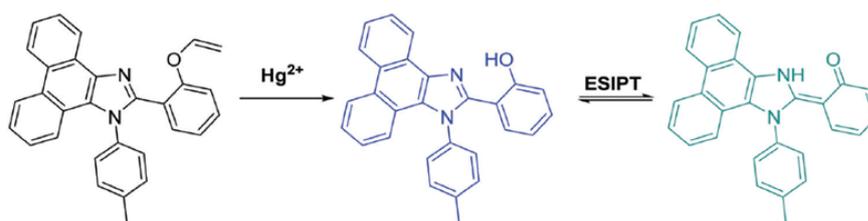


**Рисунок 1.29.** Флуоресцентный зонд для селективной детекции и различия ионов  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ; флуоресцентный отклик на ионы различных металлов [63].

Аналогичным механизмом действия обладает флуоресцентный зонд для детекции  $\text{Hg}^{2+}$ , полученный Яо и коллегами (рисунок 1.31) [65]. Авторы особо отметили его исключительно высокую селективность к катионам ртути(II) по сравнению с катионами других металлов. Полученное соединение обладает хорошей клеточной проницаемостью и может использоваться для визуализации катионов  $\text{Hg}^{2+}$  в клетках серии HeLa.



**Рисунок 1.30.** ESIPT-флуорофор на основе НВТ для обнаружения катионов  $\text{Hg}^{2+}$  [64].

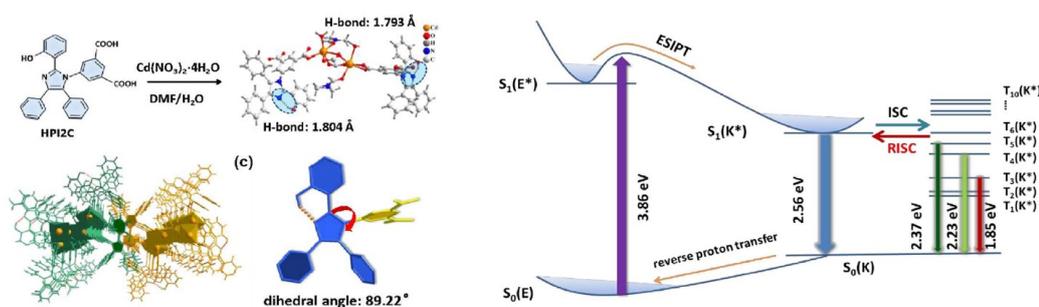


**Рисунок 1.31.** Флуоресцентный зонд для обнаружения  $\text{Hg}^{2+}$  в водном растворе и клетках HeLa [65].

### 1.5. Взаимодействие ESIPТ-люминофоров с катионами металлов, не затрагивающее ESIPТ-сайт молекулы

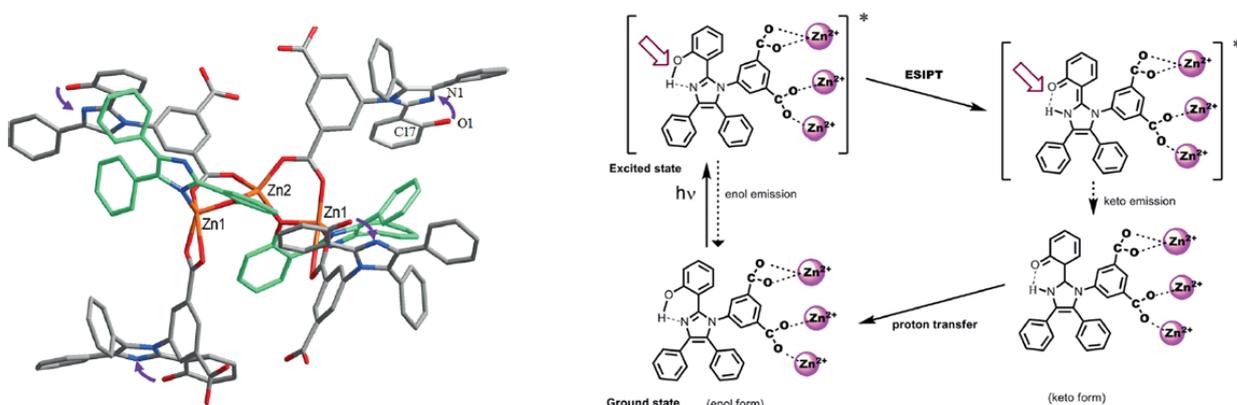
Во всех вышеперечисленных флуоресцентных зондах реакция с протоном или катионами металлов подразумевает какое-либо взаимодействие с ESIPТ-активным сайтом  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{X}$ , приводящее либо к «выключению» процесса ESIPТ, либо к его «включению». На данный момент известно всего около 20 работ, в которых взаимодействие ESIPТ-флуорофора с ионом металла не затрагивает ESIPТ-сайт и, следовательно, не приводит к депротонированию [66-85]. Многие из этих работ посвящены металл-органическим координационным полимерам с ESIPТ-активными лигандами.

В группе Су получен и охарактеризован координационный полимер кадмия(II) с лигандом HPI2C, демонстрирующий флуоресценцию в видимой области спектра [66]. Согласно данным PCA, лиганд координирован к ионам  $\text{Cd}^{2+}$  своими карбоксильными группами без затрагивания ESIPТ-сайта (рисунок 1.32). Благодаря сохранению ESIPТ-сайта  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$  в структуре полимера, он способен проявлять ESIPТ. Наблюдаемая эмиссия связана с переходом  $\text{S}_1^{\text{K}} \rightarrow \text{S}_0$  в кето-форме полимера, образованной при фотопереносе протона. Наличие тяжёлых атомов Cd приводит к эффективному спин-орбитальному взаимодействию и высоким константам прямой и обратной интеркомбинационной конверсии, за счёт чего полимер также демонстрирует ТАЗФ.

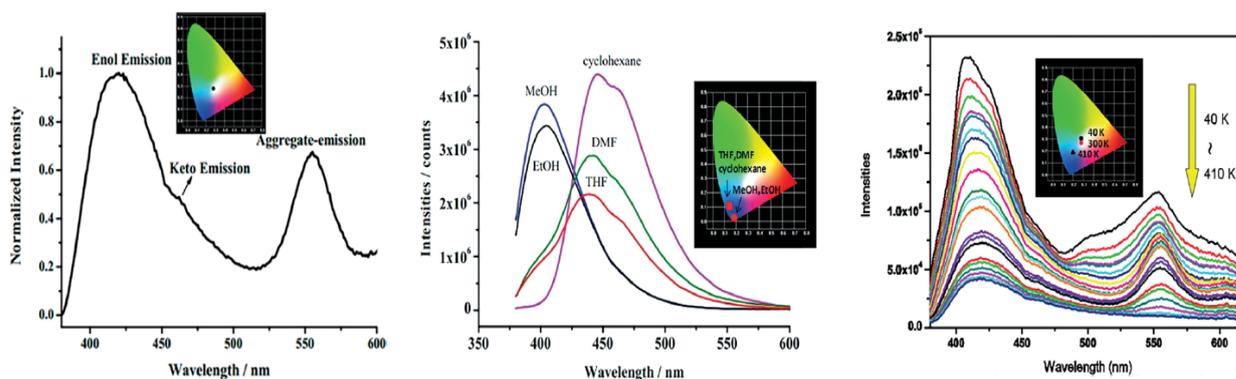


**Рисунок 1.32.** Слева: схема синтеза и структура металл-органического координационного полимера из работы [66]; справа: механизмы возбуждения и эмиссии данного полимера.

В этой же команде исследователей синтезирован координационный полимер на основе лиганда НР12С и катионов  $Zn^{2+}$  (рисунк 1.33) [70]. При комнатной температуре в твёрдом состоянии этот полимер проявляет белое свечение за счёт сочетания трёх полос эмиссии, покрывающих бóльшую часть видимой области (рисунк 1.34). Три механизма люминесценции включают эмиссию енольной формы, эмиссию кето-формы и эмиссию агрегатов. Цвет свечения в твёрдом состоянии зависит от температуры. В растворе цвет эмиссии варьируется от фиолетового до зелёного в зависимости от выбранного растворителя. Благодаря высокому квантовому выходу эмиссии, полученный полимер имеет высокий потенциал для создания светодиодов и сенсоров.



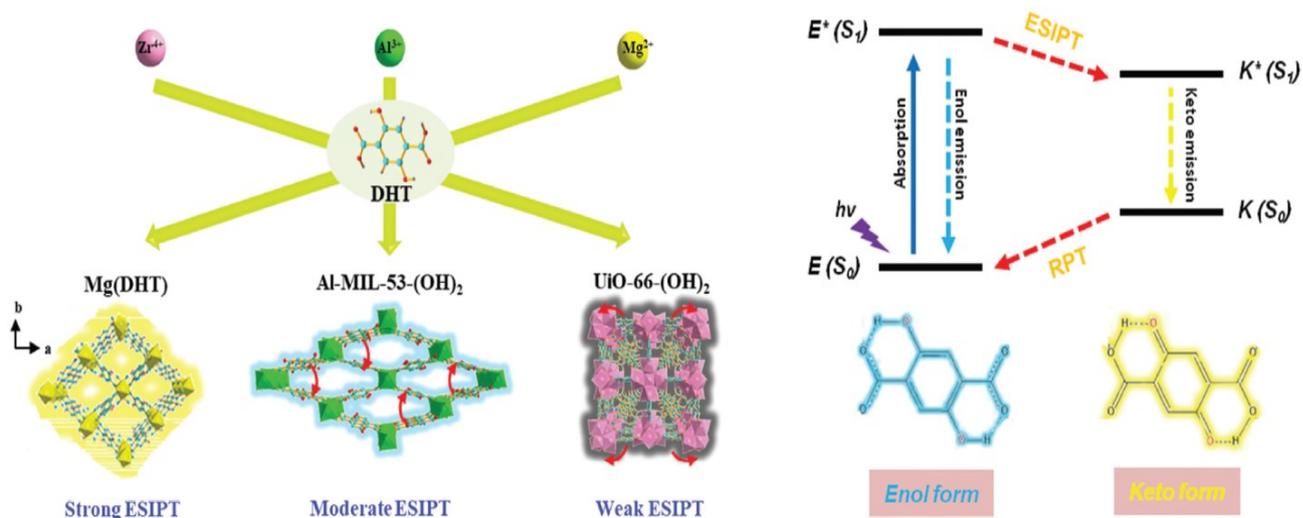
**Рисунок 1.33.** Слева: структура координационного полимера на основе ионов  $Zn^{2+}$  из работы [70]; справа: схема процесса ESIP в этом полимере.



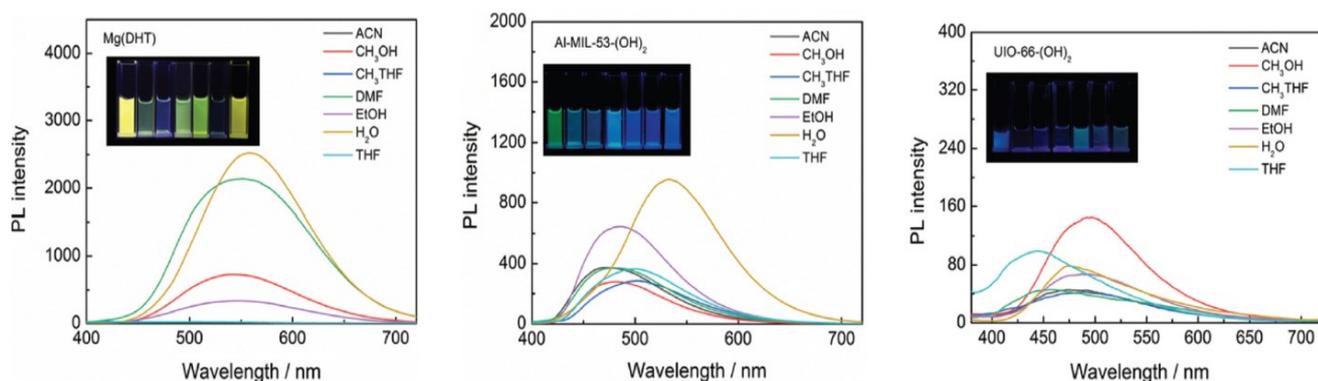
**Рисунок 1.34.** Спектры люминесценции координационного полимера из работы [70] в твёрдом состоянии при 300 К (слева), в разных растворителях при 300 К (по центру) и при разных температурах в твёрдом состоянии (справа).

Используя ESIP-активную 2,5-дигидрокситерефталевую кислоту в качестве исходного реагента, Хуанг и коллеги получили три координационных полимера с катионами  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  и  $Zr^{4+}$ , каждый из которых обладает уникальной структурой (рисунк 1.35) [68]. Авторы

продемонстрировали, что эффективность процесса ESIPT в этих полимерах уменьшается в ряду  $Mg^{2+} > Al^{3+} > Zr^{4+}$ . Уменьшение эффективности ESIPT оказывает сильное влияние на фотолюминесцентные свойства синтезированных соединений (рисунк 1.36). Эмиссия чувствительна к выбранному растворителю. Показано, что эти полимеры могут применяться как многофункциональные люминесцирующие материалы с настраиваемыми свойствами для оптоэлектроники и сенсорики.



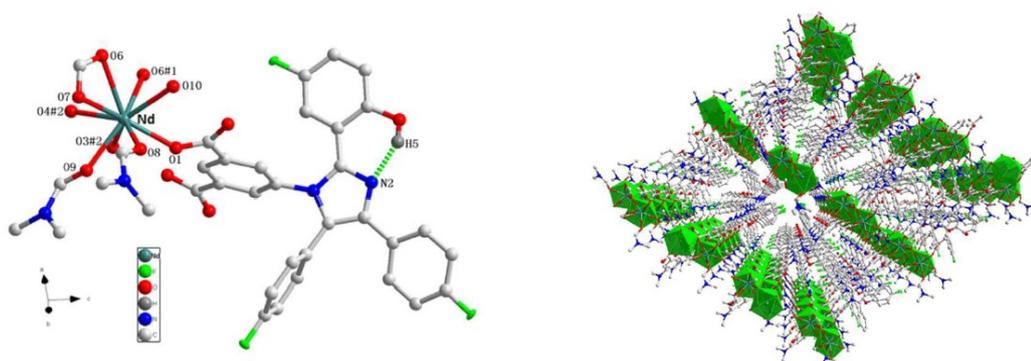
**Рисунок 1.35.** Слева: структуры координационных полимеров на основе молекулы 2,5-дигидрокситерефталевой кислоты; справа: схема процесса ESIPT в данной молекуле [68].



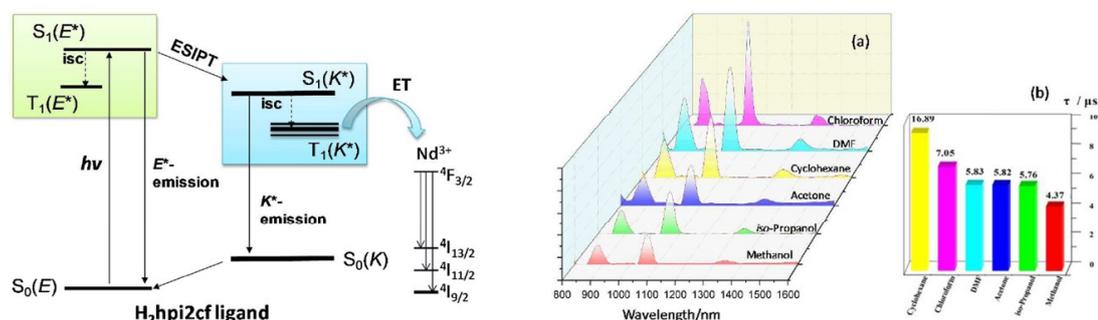
**Рисунок 1.36.** Зависимость спектров эмиссии полимеров с катионами  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  и  $Zr^{4+}$  от выбранного растворителя [68].

ESIPT-активный координационный полимер неодима(III) с лигандом – производным НВИ, был охарактеризован группой Сана в 2018 г. (рисунк 1.37) [72]. Данное соединение люминесцирует в инфракрасной области спектра при 900-1400 нм (рисунк 1.38). Механизм эмиссии – f-f переход в катионе  $Nd^{3+}$ . Необходимым условием эффективной флуоресценции с подобным механизмом является близкое расположение по энергии уровней лиганда и металла,

способствующее эффективному заселению люминесцирующего f-уровня иона лантаноида при возбуждении молекулы лиганда. В изначально возбуждаемой енольной форме лиганда уровни  $S_1^E$  и  $T_1^E$  находятся заметно выше по энергии, чем уровень  ${}^4F_{3/2}$ . Процесс ESIPT способствует существенной стабилизации состояний  $S_1$  и  $T_1$ , благодаря чему в кето-форме лиганда уровни  $T_1^K$  и  ${}^4F_{3/2}$  расположены близко по энергии, что ведёт к эффективной интеркомбинационной конверсии  $T_1^K \rightarrow {}^4F_{3/2}$ . Авторы показали, что интенсивность инфракрасной эмиссии полимера зависит от температуры. На основе этого полимера был создан инфракрасный датчик, способный определять температуру в широком диапазоне.

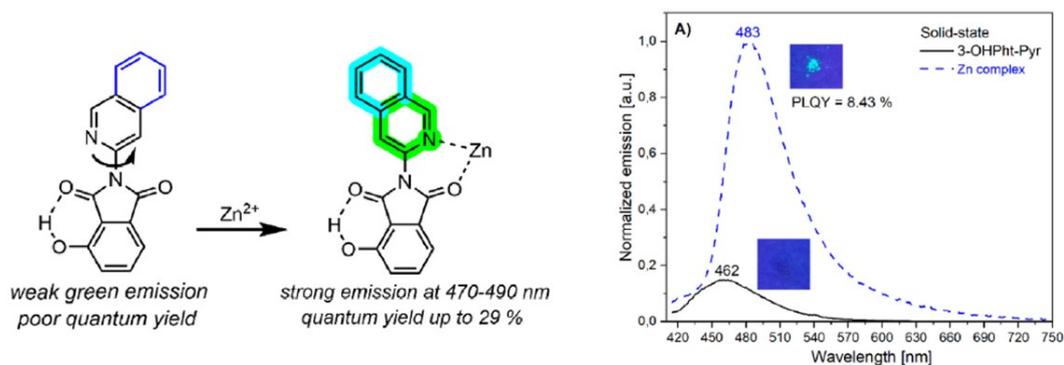


**Рисунок 1.37.** Структура координационного полимера на основе ионов  $Nd^{3+}$  из статьи [72].



**Рисунок 1.38.** Слева: схема фотофизических процессов для полимера из статьи [72]; справа: спектры инфракрасной эмиссии полимера в разных растворителях.

Георгиев и соавторы продемонстрировали, что замещённая хинолином молекула ESIPT-активного 3-гидроксифталимида может связывать ионы  $Zn^{2+}$  без депротонирования ESIPT-сайта  $O-H \cdots O$  (рисунок 1.39) [82]. Ограничение вращения хинолинового заместителя относительно остальной части молекулы за счёт координации к катионами цинка(II) привела к резкому увеличению квантового выхода эмиссии при переходе от свободного лиганда ( $\phi < 1\%$ ) к комплексу ( $\phi = 29\%$ ), а также к небольшому смещению полосы люминесценции в длинноволновую область. Такое изменение флуоресцентного отклика позволяет использовать данный лиганд как сенсор для детекции ионов  $Zn^{2+}$  в растворе.



**Рисунок 1.39.** Слева: структурные формулы ESIPT-активных лиганда и комплекса цинка(II) из работы [82]; справа: увеличение эффективности люминесценции при переходе от лиганда к комплексу.

В представленных выше работах, посвящённых ESIPT-активным комплексам переходных металлов и лантаноидов, основной акцент делается на изучении фотолюминесцентных свойств самих комплексов, но не исходных органических лигандов. В этих статьях отсутствуют данные о том, как изменяются механизмы эмиссии при переходе от лигандов к комплексам. В данной диссертационной работе впервые на примере комплексов цинка(II) с ESIPT-активными лигандами на основе пиримидина и имидазола будет проведён детальный теоретический анализ того, как координация лиганда к ионам  $Zn^{2+}$  влияет на фотолюминесцентные свойства и на процесс ESIPT.

### 1.6. Методология теоретических исследований ESIPT-люминофоров

На данный момент множество работ посвящены теоретическому исследованию механизмов фотофизических и фотохимических процессов, протекающих в ESIPT-люминофорах. Теоретические методы, которыми проводят эти исследования, можно подразделить на два основных класса: i) «статические» квантовохимические методы, ii) квантово-классические методы молекулярной динамики и методы квантовой динамики.

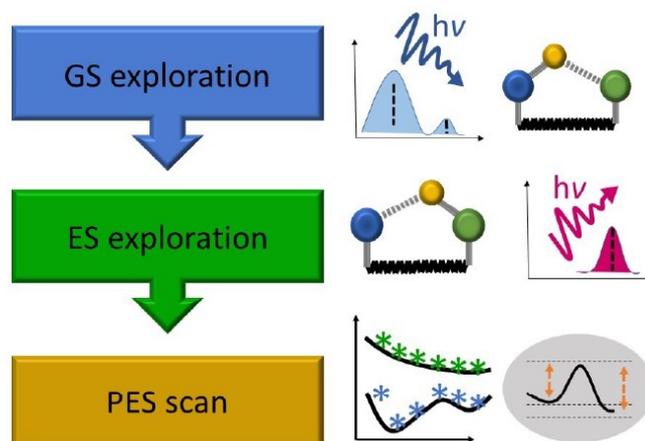
#### 1.6.1. «Статические» расчётно-теоретические методы

Наиболее простой подход к теоретической характеристике нового ESIPT-люминофора основан на расчётах так называемыми «статическими» методами квантовой химии. Эти методы позволяют с высокой точностью рассчитывать энергии поглощения и эмиссии, определять их механизмы путём анализа молекулярных орбиталей, ответственных за соответствующие переходы, а также описывать кривые и поверхности потенциальной энергии электронных состояний системы вдоль координат, представляющих интерес для исследователей. Для ESIPT-активных соединений в качестве такой координаты чаще всего выступает расстояние

O...H, являющееся координатой реакции переноса протона. По построенным поверхностям и кривым потенциальной энергии можно судить о величинах энергетических барьеров процесса ESИPT в основном и возбуждённом состояниях. Расчёт относительных энергий таутомерных форм и зарядов на атомах также позволяет дополнить интерпретацию результатов эксперимента. По сравнению с «динамическими» методами, «статические» методы требуют гораздо меньших вычислительных затрат, что особенно актуально для систем, содержащих большое количество атомов [86,87].

Наиболее типичный алгоритм квантовохимического исследования ESИPT-активных соединений «статическими» методами представлен на *рисунке 1.40*. На первом шаге проводится поиск энергетических минимумов на поверхности потенциальной энергии основного состояния. Затем вычисляются длины волн и силы осциллятора вертикальных синглет-синглетных поглощений на найденных геометриях. На этом этапе проводится сопоставление рассчитанного спектра поглощения с экспериментальным спектром и корректируется выбранный уровень теории. После этого проводится оптимизация геометрий возбуждённых состояний, определяется барьер процесса ESИPT и вычисляются длины волн эмиссии на оптимизированных геометриях. Наконец, рассчитываются кривые или поверхности потенциальной энергии разных электронных состояний, которые позволяют проследить, какой фотохимический цикл проходит молекула после возбуждения квантом света. Данный алгоритм используется в данной диссертационной работе для исследования механизмов возбуждения и эмиссии всех синтезированных ESИPT-люминофоров. Стоит отметить, что «статические» методы не позволяют учесть разного рода кинетические и динамические эффекты (например, эффекты, связанные с колебаниями ядер), которые гипотетически могут вносить вклад в рассчитанные энергии переходов.

Методы, основанные на теории связанных кластеров (например, CC2 [88, 89]) и подходы, основанные на алгебраическом диаграммном построении (например, ADC(2) [90, 91]) длительное время применяются для теоретического описания небольших молекул ESИPT-люминофоров (как правило, до 25 атомов) [92-95]. Главный плюс этих методов заключается в их универсальности и эффективной реализации в разных программных пакетах для квантовохимических расчётов. Метод CC2 чаще всего приводит к более точным энергиям электронного возбуждения, в то время как метод ADC(2) имеет бóльшую вычислительную устойчивость вблизи пересечения поверхностей потенциальной энергии разных возбуждённых состояний. Более усовершенствованные методы SCS-CC2 и SOS-CC2 позволяют точнее рассчитывать поверхности потенциальной энергии вдали от Франк-Кондоновской области.



**Рисунок 1.40.** Наиболее типичный алгоритм квантовохимического исследования ESIPY-люминофоров. GS – основное состояние, ES – возбуждённое состояние, PES – поверхность потенциальной энергии [86].

Наиболее известным семейством квантовохимических методов для изучения фотофизики и фотохимии ESIPY-люминофоров являются методы, основанные на нестационарной теории функционала плотности (TDDFT [96]), как в своём оригинальном виде, так и в приближении Тамма-Данкова (TDADFT [97]). По сравнению с TDDFT, метод TDADFT характеризуется лучшей вычислительной устойчивостью вблизи конических пересечений и позволяет экономить время расчёта. Основное достоинство этих подходов связано с их низкой вычислительной сложностью, позволяющей за приемлемый срок рассчитывать большие системы вплоть до 200-300 атомов [98-101]. К минусам этих методов можно отнести неточности при описании систем с переносом заряда на большое расстояние, а также систем с инвертированным порядком синглетных и триплетных уровней [102]. Самым главным недостатком является отсутствие универсальности – для каждой системы требуется выполнять подбор наиболее подходящего уровня теории (функционала / базисного набора) [103-104].

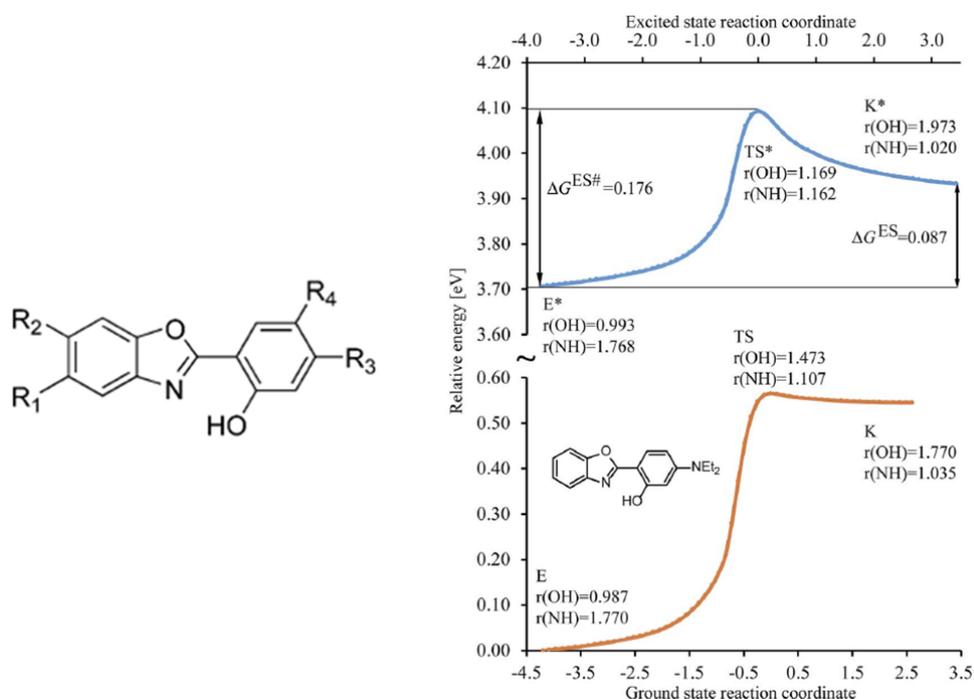
В последние годы для исследования ESIPY-активных систем в рамках метода TDDFT применялся широкий набор функционалов, самый распространённый из которых – B3LYP [92,105,100,101,104]. Для большинства охарактеризованных соединений этот функционал даёт наилучшее согласование между рассчитанными и экспериментальными данными. Другие часто применяемые функционалы включают в себя M06-2X,  $\omega$ B97XD, CAM-B3LYP и PBE0 [98,106,107,101]. Учитывая недостатки метода DFT в описании дисперсионных взаимодействий, включение дисперсионных поправок Гримме D3 или D4 либо применение функционалов с уже включённой дисперсионной корректировкой (например,  $\omega$ B97XD) иногда позволяет улучшить результат расчёта для супрамолекулярных и конденсированных систем путём учёта взаимодействий между разными частями большой молекулы [108].

Выбор базисного набора представляет собой компромисс между вычислительной сложностью и требуемой точностью расчёта. Многие исследователи предпочитают либо Попловские базисы, самый часто используемый из которых – 6-31+G\*, либо Даннинговские базисы (например, cc-PVTZ). Недавняя работа Лорента и коллег показала, что, в отличие от методов ADC(2), CIS(D), CC2 и EOM-CCSD, результаты расчётов методом TDDFT слабо зависят от выбранного базисного набора, и для описания ESIPT-систем этим методом можно смело использовать малые базисы без существенной потери в точности расчёта [109].

Поскольку фотолюминесцентные свойства многих ESIPT-активных соединений исследуются в конденсированной фазе (главным образом в растворе), то немаловажным аспектом при выборе уровня теории является учёт взаимодействия молекулы с её окружением. Неоднократно демонстрировалось, что полярность молекулы растворителя играет большую роль на энергетику процесса ESIPT [101,104]. Для её учёта успешно применяются континуальный метод SMD с поправками, связанными с кавитацией растворителя [98], модель COSMO [99,110], модель поляризуемого континуума (PCM) и её усовершенствованная версия IEF-PCM [104]. Все эти подходы учитывают растворитель имплицитно, то есть непосредственно в расчёте молекула растворителя отсутствует. Тем не менее, в некоторых случаях требуется проводить учёт среды эксплицитно, то есть вводить одну или несколько молекул растворителя в расчёт и окружать ими молекулу ESIPT-люминофора [108, 111]. Эксплицитный учёт молекул растворителя особенно важен в случаях, когда в растворе присутствует протонный растворитель или растворитель, способный выступать в качестве акцептора протона. В последнем случае возникает равновесие, при котором протон может образовывать не только внутримолекулярную водородную связь O-H...N или O-H...O, но и межмолекулярную водородную связь с молекулой растворителя, и неучёт этого равновесия зачастую приводит к неверной интерпретации экспериментальных данных. Согласно литературным данным, подавляющее **большинство расчётно-теоретических и экспериментальных исследований ESIPT-люминофоров сосредоточено именно на жидком агрегатном состоянии**. Реализация методов квантовой химии для характеристики фотолюминесцентных свойств этих соединений **в твёрдом состоянии – это редкость на данный момент**. Известно не так много работ, в которых окружение молекул ESIPT-люминофоров в твёрдом состоянии учитывалось разными подходами, в том числе основным методом, используемым в данной работе – комбинированным методом квантовой и молекулярной механики (QM/MM) [112,113].

Иногда для теоретического изучения процесса ESIPT применяется не какой-нибудь индивидуальный расчётный метод, а сочетание сразу двух или нескольких методов. В этом

контексте можно выделить работы Жакмана и коллег [94, 106, 114-116]. В своей недавней работе они исследовали более ста ESIPT-активных соединений с остовами на основе НВО, НВІ и НВТ и заместителями разной природы (рисунки 1.41) [116]. Авторы работы проводили оптимизацию геометрий основного и возбуждённых состояний методами DFT и TDDFT, а энергию эмиссии рассчитывали методом ADC(2) с учётом сольватации молекулами растворителя по методу PCM. Во-первых, путём сопоставления рассчитанных и экспериментальных длин волн эмиссии авторы показали, что разработанный их коллективом вычислительный протокол позволяет с высокой точностью предсказывать длины волн (рисунки 1.42), количество полос эмиссии ESIPT-флуорофоров и их природу (одна полоса флуоресценции енольной формы, одна полоса флуоресценции кето-формы либо двойная флуоресценция енольной и кето-форм). Во-вторых, авторы установили, что для наблюдения двойной эмиссии необходимо, чтобы в возбуждённом состоянии кето-форма была стабильнее енольной формы на 0.00 – 0.20 эВ. Согласно расчётам, при переходе от производных НВО к производным НВІ и НВТ кето-форма стабилизируется относительно енольной в люминесцирующем состоянии  $S_1$ . Наконец, Жакман и коллеги показали, что введение электронодонорных заместителей в органические остовы НВО, НВІ и НВТ систематически стабилизирует енольную форму вне зависимости от конкретного места замещения, в то время как введение электроноакцепторных заместителей может либо стабилизировать, либо дестабилизировать енольную форму.



**Рисунок 1.41.** Слева: производные НВО, исследованные в работе [116]; справа: пример потенциальных кривых реакции фотопереноса протона в основном и возбуждённом состоянии.

Structures	Experiment					Theory						
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Solv.	Observations	$\lambda_{\text{el}}^{\text{E}}$ *	$\lambda_{\text{el}}^{\text{K}}$ *	$\lambda_{\text{el}}^{\text{E}}$ *	$\lambda_{\text{el}}^{\text{K}}$ *	$\Delta G^{\text{ES}}$	$\Delta G^{\text{ES}\#}$
1	H	H	H	H	3 MP	Keto	—	ca. 480	—	492	-0.315	-0.146 <sup>a</sup>
2	H	H	H	H	CH	Keto	—	ca. 490	—	491	-0.314	-0.144
3	H	H	H	H	CHL	Keto	—	ca. 489	—	482	-0.303	-0.119
4	H	H	H	NH <sub>2</sub>	DCM	Keto (4/5) + enol (1/5)	442	565	460	593	-0.078	-0.079
						Keto	—	551				
5	H	H	H	CHO	CHL	Keto + vw enol	ca. 405	474	352	455	-0.280	-0.072
6	H	H	H	CHO	DIOX	Keto	—	483	—	463	-0.292	-0.091
7	H	H	NEt <sub>2</sub>	H	CHL	Enol	382	—	377	—	0.087	0.176
						Enol	451	—				
8	H	H	NEt <sub>2</sub>	H	DIOX	Enol	471	—	373	—	0.023	0.159
9	H	H	NH <sub>2</sub>	H	DCM	Keto (7/8) + enol (1/8)	376	467	359	458	-0.055	0.072
						Keto (3/5) + enol (2/5)	390	460				
10	H	H	NH <sub>2</sub>	H	CHL	Keto (3/4) + enol (1/4)	390	460	357	464	-0.086	0.054
11	H	H	NH <sub>2</sub>	H	DIOX	Keto (3/4) + enol (1/4)	415	487	354	478	-0.150	0.019
12	H	H	OMe	H	CHL	Keto + vw enol	ca. 375	ca. 467	351	488	-0.241	-0.019
13	H	H	Me	H	3 MP	Keto	—	ca. 480	—	505	-0.297	-0.125
14	H	C≡C(CN) <sub>2</sub>	H	H	CH	Keto + w enol	ca. 425	ca. 550	408	586	0.083	0.074
15	H	C≡C(CN) <sub>2</sub>	H	H	CHL	Keto + enol	ca. 450	ca. 625	425	642	-0.032	0.173
16	H	CHO	H	H	CHL	Keto	—	ca. 517	—	500	-0.202	-0.082
17	H	COOEt	H	H	CHL	Keto	—	ca. 495	—	497	-0.254	-0.100
18	H	NH <sub>2</sub>	H	H	HEP	Keto + vw enol	390	500	376	481	-0.065	0.012
19	H	NH <sub>2</sub>	H	H	DCM	Keto (9/10) + enol (1/10)	420	485	399	468	0.037	0.085
20	H	COOEt	NEt <sub>2</sub>	H	CHL	Enol	421	—	401	—	0.188	0.245
21	H	COOEt	OMe	H	CHL	Keto + vw enol	ca. 375	ca. 482	365	505	-0.202	0.012
22	H	NH <sub>2</sub>	NEt <sub>2</sub>	H	DIOX	Enol	460	—	389	—	0.146	0.201
23	H	NO <sub>2</sub>	NEt <sub>2</sub>	H	DIOX	Keto + enol	476	656	434	550	0.327	0.353
24	NH <sub>2</sub>	H	NEt <sub>2</sub>	H	DIOX	Enol	440	—	389	—	0.129	0.216
25	NO <sub>2</sub>	H	NEt <sub>2</sub>	H	DIOX	Enol	440	—	435	—	0.356	0.297
26	NH <sub>2</sub>	H	H	H	HEP	Keto (9/10) + enol (1/10)	400	500	406	488	0.054	0.182
27	NH <sub>2</sub>	H	H	H	DCM	Enol + vw keto	450	ca. 480	432	474	0.076	0.197

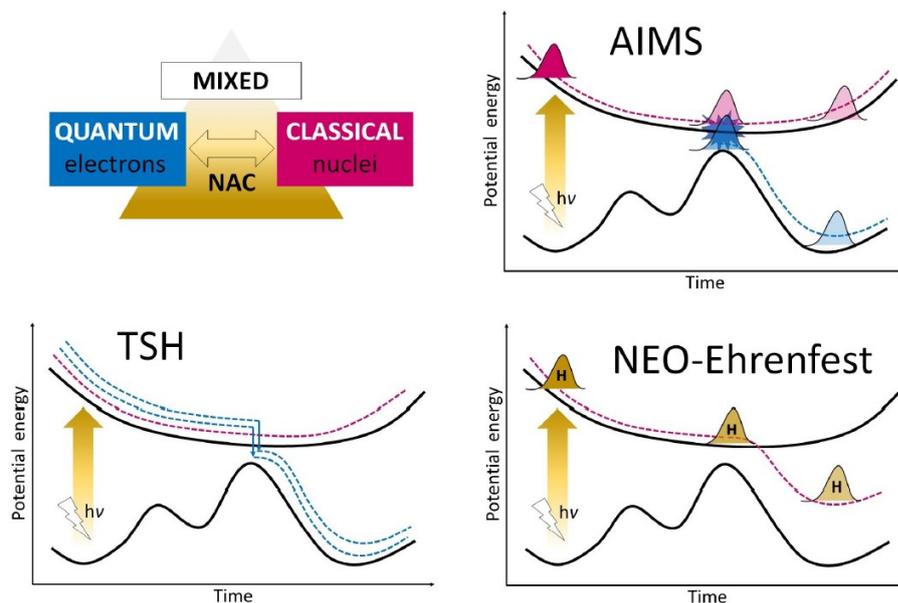
**Рисунок 1.42.** Сопоставление рассчитанных и экспериментальных длин волн эмиссии для производных НВО с разными заместителями [116].

### 1.6.2. «Динамические» расчётно-теоретические методы

По сравнению со «статическими» методами, «динамические» методы открывают возможности для более глубокого и детального понимания механизма процесса ESИРТ благодаря возможности симуляции этой фотореакции в режиме реального времени. Стартовой точкой для всех «динамических» вычислений является временное уравнение Шрёдингера  $ih \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi$ . Далее идёт разделение на два класса методов, отличающихся степенью аппроксимации этого уравнения. Первый класс методов – это неадиабатические смешанные квантово-классические «динамические» методы (NA-MQC), в которых ядро, будучи гораздо более медленной частицей, чем электрон, рассматривается на классическом или полуклассическом уровне, в соответствии с законами Ньютона, а электроны рассматриваются на квантовом уровне (рисунок 1.43). Второй класс методов относится к так называемым полным методам квантовой динамики, в которых и электронные, и ядерные степени свободы одинаково и равноценно учитываются на квантово-механическом уровне.

Метод прыжков между состояниями по определённой траектории (от англ. trajectory surface hopping method, TSH) – это наиболее известный метод из семейства NA-MQC. Он опирается на моделирование релаксации молекулярной системы в реальном времени за счёт набора независимых классических траекторий, которые вместе взятые представляют собой

приближённый ядерный волновой пакет. В то время как траектории расположены на индивидуальных адиабатических Борн-Оппенгеймеровских поверхностях, неадиабатические переходы между разными поверхностями возможны в областях, характеризующимися большими значениями неадиабатического взаимодействия (non-adiabatic coupling, NAC). Вероятность прыжка между двумя состояниями пропорциональна величине NAC. Важно отметить, что метод TSH можно реализовывать в качестве так называемого метода «on-the-fly», то есть поверхности потенциальной энергии, участвующие в симуляции, не требуется знать заранее, и моделирование всех электронных свойств (энергий и градиентов) происходит по ходу расчёта. Известны примеры применения этого метода для изучения динамики релаксации возбуждённых состояний ESIPT-люминофоров [111,117,118].



**Рисунок 1.43.** Упрощённая иллюстрация «динамических» методов семейства NA-MQC: TSH, AIMS и NEO-Ehrenfest [86].

Ещё одним методом из семейства NA-MQC является метод *ab initio* multiple spawning (AIMS). Его концепция основана на представлении ядерной волновой функции в виде частично связанных «путешествующих» функций Гаусса, имеющих определённую полуширину как в позиции, так и в моменте, и взаимодействующих друг с другом в процессе динамики. Суммарное число «путешествующих» гауссовых функций меняется во времени при каждом проходе через область с высоким значением неадиабатического взаимодействия NAC. По сравнению с TSH, метод AIMS учитывает эффекты декогеренции и требует больших вычислительных затрат. Недавно появился новый «динамический» метод для изучения ESIPT-активных систем NEO-Ehrenfest, в котором протоны описываются в рамках квантовомеханической модели наравне с электронами, что автоматически ведёт к учёту энергии

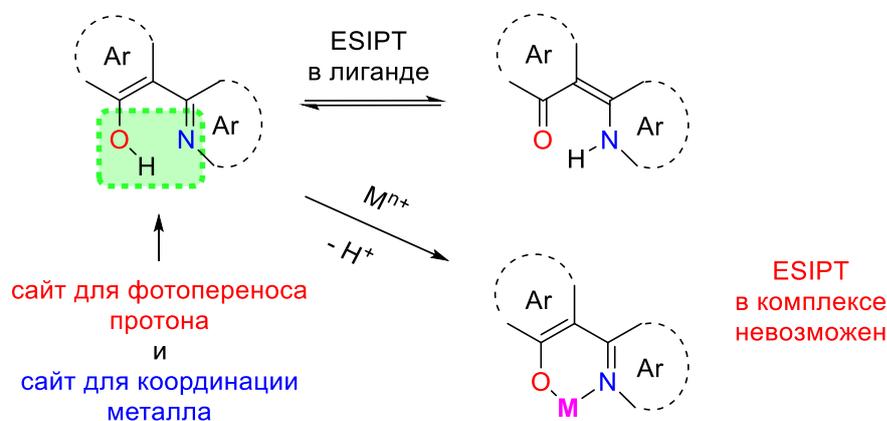
нулевых колебаний и туннельных эффектов. Этот метод позволяет провести корректное моделирование во времени процесса переноса протона на большое расстояние (от одного атома к другому). Методы AIMS и NEO-Ehrenfest использовались для «динамических» расчётов ESИPT-эмиттеров [119,120].

Несмотря на то, что «динамические» симуляции механизма реакции фотопереноса протона группой методов NA-MQC могут приводить к полезным выводам и умозаключениям, нередко возникают ситуации, когда для корректного исследования этого процесса нужно продвинуться ещё глубже и рассмотреть методами квантовой динамики все частицы, включая ядра. Одним из наиболее эффективных методов решения временного уравнения Шрёдингера, сохраняющим квантовый характер для всех участвующих в процессе частиц, является зависящий от времени многоконфигурационный метод Хартри (multiconfiguration time-dependent Hartree, МСТДН). Этот метод полагается на аппроксимацию Борна-Хуанга и позволяет симулировать волновой пакет во времени, а волновая функция системы описывается как сумма одночастичных функций, которые представляют индивидуальные ядерные степени свободы, ассоциированные с нормальными колебаниями молекулы. Применение метода МСТДН подразумевает построение модельного гамильтониана для каждой отдельно взятой системы. Для ESИPT-активных систем чаще всего строят гамильтониан, включающий вибронные взаимодействия (взаимодействия электронов и колебаний ядер в молекуле), с предварительным выбором числа электронных состояний и колебательных мод [121,122]. В случае фосфоресцирующих систем необходимо также ввести в модельный гамильтониан спин-орбитальные взаимодействия. В расчёте оригинальным методом, как правило, можно учесть до 20 нормальных колебаний, однако более совершенный метод ML-МСТДН позволяет учесть все колебания молекулы. Важно отметить, что метод МСТДН требует предварительного определения поверхностей потенциальной энергии интересующих электронных состояний.

## Глава 2. Методы и объекты исследования

### 2.1. Идея дизайна бифункциональных ESИРТ-активных соединений

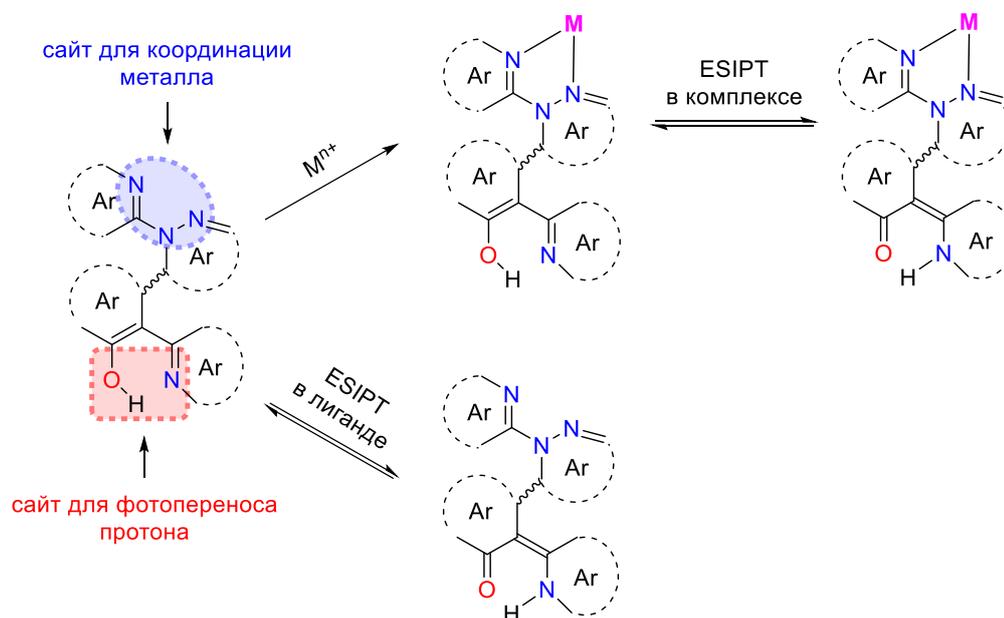
Подавляющее большинство органических ESИРТ-активных соединений, известных на данный момент, являются **монофункциональными** в том смысле, что они имеют лишь единственный ESИРТ-сайт и не содержат иных сайтов, способных придать молекуле новый функционал (рисунк 2.1). В свете этого связывание ионов металлов такими молекулами сопряжено с их депротонированием и исчезновением процесса ESИРТ в молекуле комплекса, поскольку координация происходит через ESИРТ-активный сайт. Как показано ранее на примерах из литературы, монофункциональные ESИРТ-люминофоры чаще всего используются для идентификации ионов металлов в растворе.



**Рисунок 2.1.** Фотоперенос протона и координация металла в **монофункциональных** ESИРТ-люминофорах.

Подход, развиваемый в нашей научной группе, нацелен на дизайн и исследование **бифункциональных** ESИРТ-активных люминофоров. В данных люминофорах, помимо ESИРТ-активных сайтов, создается **дополнительный N,N-сайт**, обеспечивающий координацию ионов металлов **без затрагивания ESИРТ-сайта** (рисунк 2.2). Создание такого сайта обеспечивается введением дополнительных азотсодержащих гетероциклов в состав молекулы. Такой подход существенно расширяет возможности воздействия на ESИРТ-активную систему и делает возможным связывание ионов металлов через дополнительный сайт. В свою очередь, это позволяет сохранить процесс ESИРТ в получаемых при этом координационных соединениях переходных металлов и исследовать влияние координированного иона металла на процесс фотопереноса протона и механизмы люминесценции. Согласно литературным данным, на данный момент более четырёх тысяч статей посвящено исследованию органических ESИРТ-флуорофоров, в то время как **всего около 20 работ посвящено исследованию**

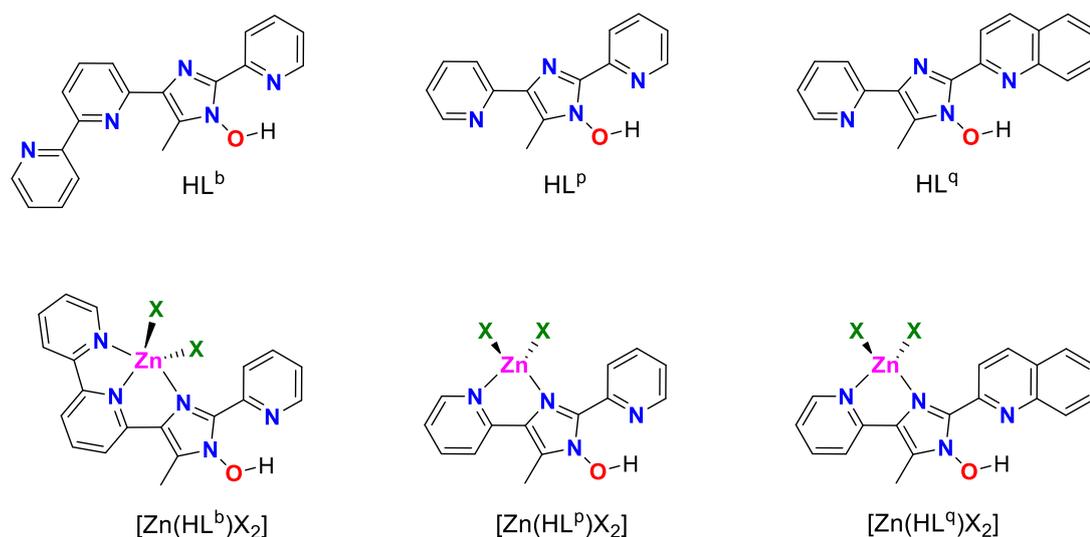
комплексных соединений, способных проявлять перенос протона, что подтверждает исключительную новизну предложенного нами подхода.



**Рисунок 2.2.** Фотоперенос протона и координация металла в **бифункциональных** ESIPT-люминофорах.

## 2.2. Соединения на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола

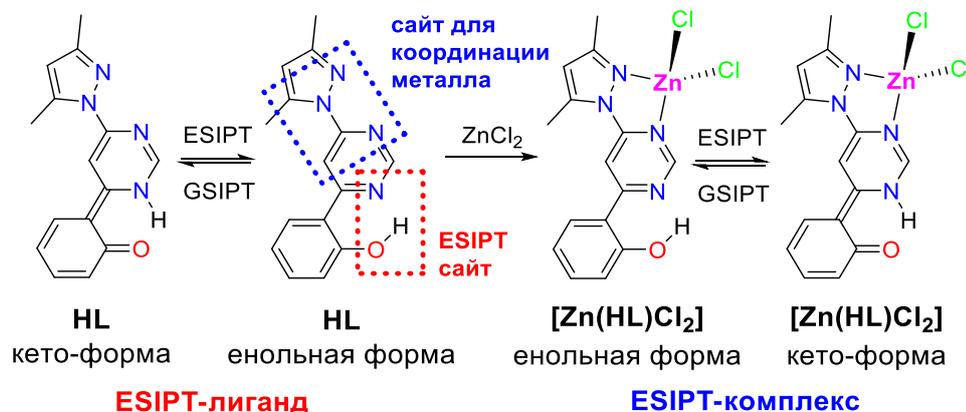
Большая часть известных на данный момент ESIPT-активных соединений – это соединения на основе имидазола или его аналогов (оксазол, тиазол), в которых азольный фрагмент играет роль акцептора протона, донируемого соседней 2-гидроксифенильной группой или её аналогами. В нашей научной группе синтезирован ряд принципиально новых органических ESIPT-активных соединений на основе имидазола: **HL<sup>b</sup>**, **HL<sup>p</sup>** и **HL<sup>q</sup>** (рисунок 2.3) [1-4]. Новизна этого типа соединений заключается в изменении роли имидазольного фрагмента молекулы с роли акцептора протона на роль донора протона. Так, в указанных соединениях роль донора протона играет 1-гидрокси-1*H*-имидазольный фрагмент молекулы, а роль акцептора протона – пиридинная или хинолиновая группа. Благодаря наличию дополнительного *N,N*-сайта в структуре, данные соединения способны связывать ионы металлов без депротонирования с образованием координационных соединений **[Zn(HL<sup>b</sup>)X<sub>2</sub>]**, **[Zn(HL<sup>p</sup>)X<sub>2</sub>]** и **[Zn(HL<sup>q</sup>)X<sub>2</sub>]** (X = Cl, Br, I), которые также способны проявлять фотоперенос протона (рисунок 2.3). Раздел 3.1 главы «Результаты и обсуждения» посвящён исследованию механизмов фотопереноса протона, возбуждения и люминесценции этого ряда ESIPT-флуорофоров.



**Рисунок 2.3.** Структурные формулы соединений на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола.

### 2.3. Соединения на основе 4-(1*H*-пиразол-1-ил)-6-(2-гидроксифенил)пиримидина

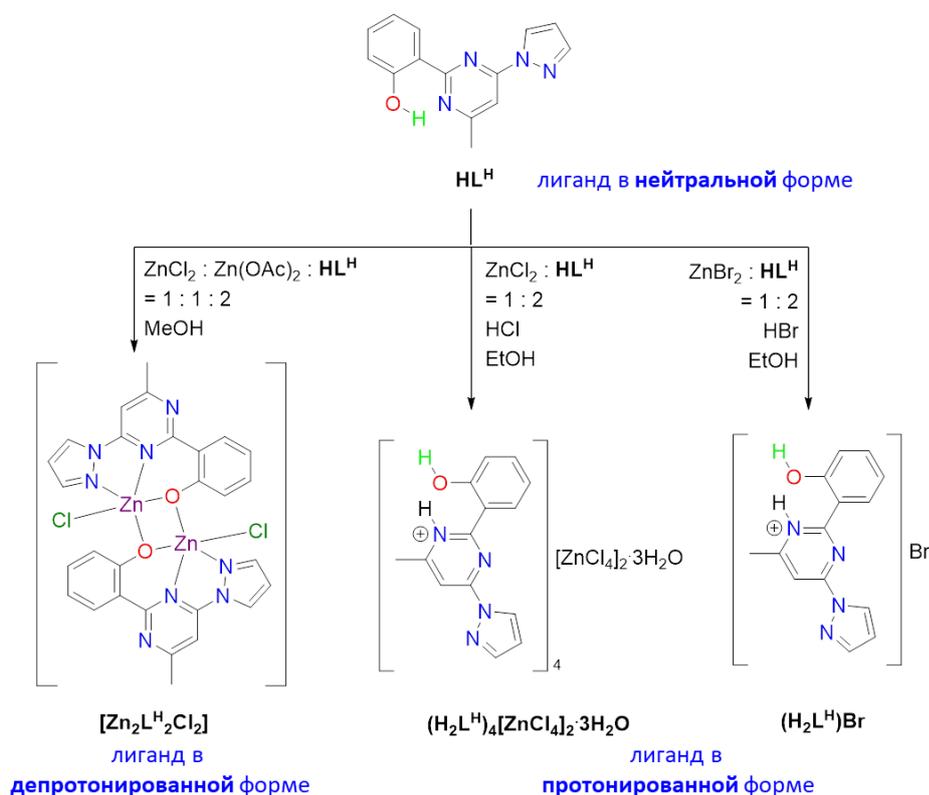
В 2018 г. в нашей научной группе было синтезировано и охарактеризовано экспериментальными методами соединение на основе 4-(1*H*-пиразол-1-ил)-6-(2-гидроксифенил)пиримидина **HL**, способное проявлять фотоперенос протона благодаря наличию короткой внутримолекулярной водородной связи O-H...N (рисунок 2.4) [123]. Наличие дополнительного *N,N*-сайта в структуре позволяет **HL** координироваться к ионам металлов без депротонирования ESIPT-сайта. По реакции **HL** с ZnCl<sub>2</sub> был получен комплекс **[Zn(HL)Cl<sub>2</sub>]**, который также способен демонстрировать процесс ESIPT. Как и у большинства известных на данный момент ESIPT-люминофоров, донором протона в этих двух соединениях является 2-гидроксифенильный фрагмент, а акцептором протона выступает пиримидиновый гетероцикл.



**Рисунок 2.4.** Структурные формулы енольной и кето-форм соединений на основе 4-(1*H*-пиразол-1-ил)-6-(2-гидроксифенил)пиримидина **HL** и **[Zn(HL)Cl<sub>2</sub>]**.

Согласно экспериментальным данным, данные соединения являются первыми и на данный момент единственными ESИPT-флуорофорами, фотолюминесценция которых сочетает в себе сразу три механизма излучательной релаксации: флуоресценцию, фосфоресценцию и термически активированную замедленную флуоресценцию (ТАЗФ) [123]. Спектры эмиссии и цвет излучения этих соединений зависят от длины волны возбуждающего света. В связи с этим, квантовохимический анализ фотофизических свойств соединений **HL** и **[Zn(HL)Cl<sub>2</sub>]** представляет особый интерес и описан далее в разделе 3.2 главы «Результаты и обсуждения».

#### 2.4. Соединения на основе 4-(1H-пиразол-1-ил)-6-(2-гидроксифенил)пиримидина



**Рисунок 2.5.** Структурная формула **HL<sup>H</sup>** и схема синтеза соединений **[Zn<sub>2</sub>L<sup>H</sup><sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]**, **(H<sub>2</sub>L<sup>H</sup>)<sub>4</sub>[ZnCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O** и **(H<sub>2</sub>L<sup>H</sup>)Br**.

Последний раздел 3.3 главы «Результаты и обсуждения» посвящён теоретическому исследованию реакционной способности и фотофизических свойств соединения – производного 4-(1H-пиразол-1-ил)-2-(2-гидроксифенил)пиримидина **HL<sup>H</sup>**, а также ионных и комплексных соединений на его основе **[Zn<sub>2</sub>L<sup>H</sup><sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]**, **(H<sub>2</sub>L<sup>H</sup>)<sub>4</sub>[ZnCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O** и **(H<sub>2</sub>L<sup>H</sup>)Br** (рисунок 2.5). Структура **HL<sup>H</sup>** очень схожа со структурой лиганда **HL** и отличается от неё лишь положением и количеством метильных групп, а также положением 2-гидроксифенильного заместителя. Если не учитывать метильные группы, то **HL<sup>H</sup>** можно назвать структурным изомером **HL**. Тем не менее, как будет показано далее, несмотря на схожесть структур, **HL<sup>H</sup>** и **HL** демонстрируют

совершенно разные фотолюминесцентные свойства и разную реакционную способность по отношению к катионам  $Zn^{2+}$ . Поскольку метильные группы не оказывают какого-либо влияния на энергии электронных уровней и, следовательно, на механизмы возбуждения и люминесценции, то именно положение 2-гидроксифенильной группы влияет на смену этих механизмов.

### ***2.5. Методы квантовохимических расчётов***

Большая часть квантовохимических расчётов проведена в рамках стационарной теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) и нестационарной теории функционала плотности (Time-Dependent Density Functional Theory, TDDFT) в программах Gaussian 16 и Amsterdam Density Functional (ADF). Данные методы широко зарекомендовали себя в научном сообществе за счёт малых затрат компьютерных ресурсов при достаточно высокой точности расчётов, что особенно актуально при большом объёме запланированных вычислений.

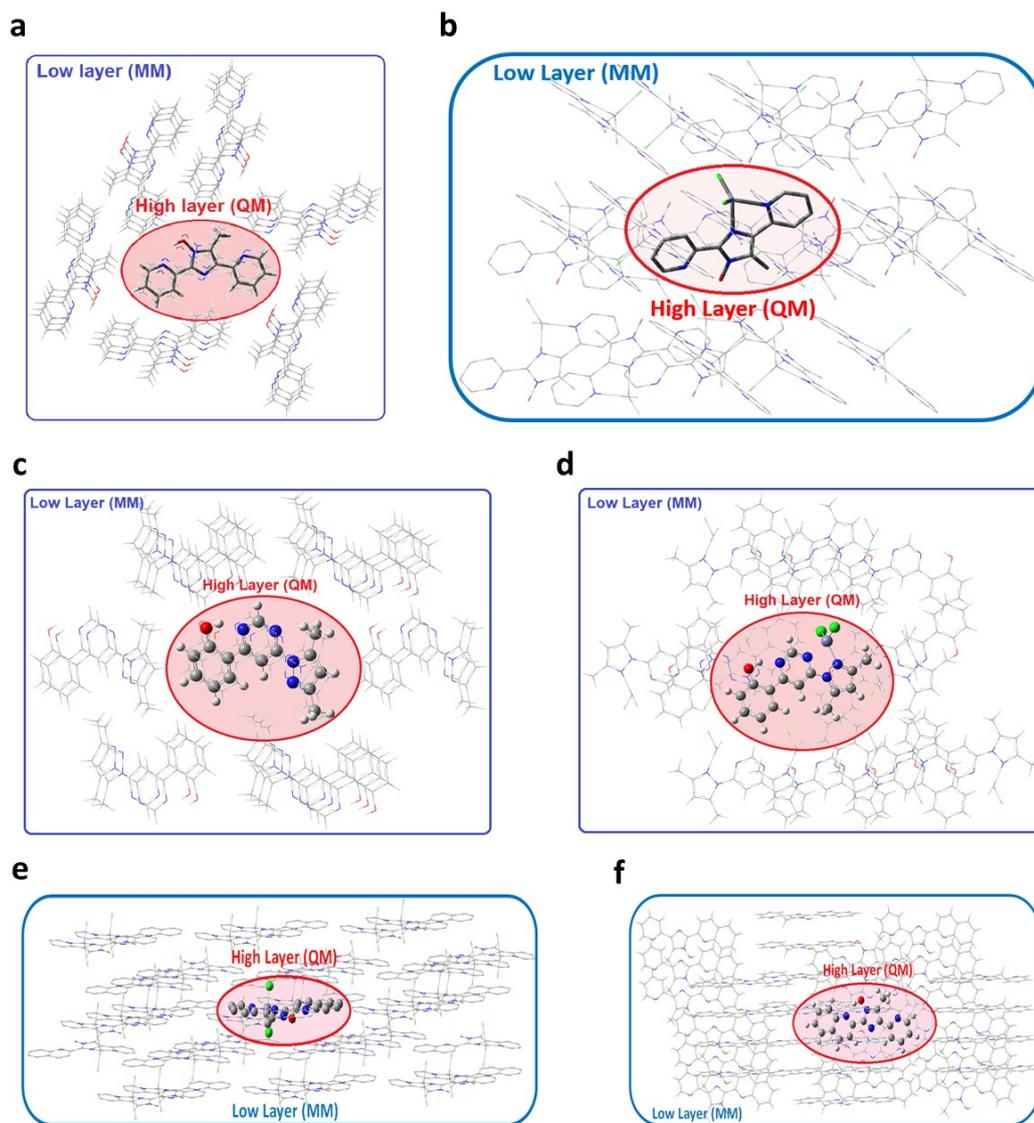
Выбор уровня теории играет важнейшую роль в квантовохимических расчётах. С целью выбора наиболее подходящего уровня теории, в рамках метода DFT основное электронное состояние молекул оптимизировалось набором гибридных GGA-функционалов с различным процентным вкладом Хартри-Фоковского обмена (таких как B3LYP, PBE0, BMK), гибридными мета-GGA-функционалами (M06, M06-2X) и функционалами с поправкой на дальное действие (CAM-B3LYP и BW97XD). В качестве базисного набора для атомов неметаллов использован Попловский базис 6-31+G\*, для атома цинка – базис LANL2DZ. Релятивистские эффекты учтены путем введения эффективных остовных потенциалов (ECP) для атома цинка. Дисперсионные поправки учтены по схеме D3BJ. Отсутствие мнимых частот в рассчитанных колебательных спектрах молекул подтверждало, что оптимизированные геометрии соответствуют глобальному минимуму на потенциальной поверхности основного состояния. Для анализа распределения электронной и спиновой плотности рассчитаны заряды на атомах и атомные спиновые заселённости по схеме Merz-Singh-Kollman (MK). Возбуждённые электронные состояния молекул оптимизировались методом TDDFT с вышеперечисленным набором функционалов. Энергии поглощения рассчитывались на оптимизированных геометриях основного состояния, а энергии люминесценции – на оптимизированных геометриях возбуждённых состояний. На основе сопоставления расчётных и экспериментальных данных (длин волн поглощения и эмиссии, межатомных расстояний, валентных и торсионных углов в оптимизированной геометрии и геометрии, полученной из данных рентгеноструктурного анализа), для исследуемых соединений определялись наиболее

подходящие уровни теории. Для большинства ESIPT-люминофоров на основе имидазола наиболее подходящим функционалом оказался PBE0, в то время как для всех соединений на основе пиримидина – B3LYP. Стоит отметить, что выбранные функционалы дают очень близкие результаты расчётов, так как они включают схожую долю Хартри-Фоковского обмена (20% у B3LYP и 25% у PBE0), поэтому в целом для всех исследуемых соединений можно было бы использовать любой из этих двух функционалов без больших потерь в точности расчёта. Оптимизированные геометрии основного и возбуждённых состояний исследуемых молекул представлены в публикациях по теме диссертации [1-6].

Поскольку физико-химические свойства ESIPT-активных соединений исследовались как в растворе, так и в твёрдом состоянии, в расчётах была использована соответствующая 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. Метод QM/MM позволяет учесть взаимодействие центральной молекулы, рассматриваемой на квантовом уровне (QM), с ближайшим окружением в кристаллической структуре, которое рассматривается в рамках классических подходов молекулярной механики (MM), таких как метод универсального силового поля (*рисунок 2.6*). В случае участия триплетных состояний в механизмах эмиссии и поглощения, энергии триплетных уровней были уточнены методом Тамма-Данкова (TDA-DFT). Немаловажную роль на результаты вычислений играет учёт спин-орбитальных взаимодействий. Хотя в органических соединениях спин-орбитальным взаимодействием можно пренебречь без всякой потери точности расчёта, в комплексах переходных металлов пренебрежение данным типом взаимодействия может повлечь за собой заметную ошибку. В рамках данной работы, расчёт матричных элементов спин-орбитального взаимодействия позволил определить оптимальные пути интеркомбинационной конверсии (переходов между состояниями различной мультиплетности) для некоторых комплексов цинка(II), проявляющих фосфоресценцию.

Путём визуализации Кон-Шэмовских молекулярных орбиталей, ответственных за электронные переходы между основным и возбуждёнными состояниями молекулы, был определён их характер (лиганд- или металл-центрированный, перенос заряда с металла на лиганд или наоборот). В случае ESIPT-активных соединений, были построены кривые зависимости потенциальной энергии основного и возбуждённых состояний от расстояния O-H

во внутримолекулярной водородной связи O-H...N, определена энергия активации реакции фотопереноса протона.



**Рисунок 2.6.** Примеры моделей для расчётов методом QM/MM:  $\text{HL}^{\text{P}}$  (a),  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{Cl}_2]$  (d),  $\text{HL}^{\text{H}}$  (c),  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{H}})\text{Cl}_2]$  (d),  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{Q}})\text{Cl}_2]$  (e) и  $\text{HL}^{\text{Q}}$  (f).

Альтернативой методам, основанным на теории функционала плотности, служат многоконфигурационные методы, которые традиционно считаются наиболее точными методами расчёта электронной структуры, однако требуют на порядок больших вычислительных затрат, так как они не используют однодетерминантное приближение. В связи с этим, многоконфигурационные методы обычно применяются лишь в тех случаях, когда методы DFT и TDDFT заведомо не могут быть использованы для корректных вычислений (например, в случае систем с открытой оболочкой) или когда использование этих методов приводит к значительным отклонениям от экспериментальных данных. Для некоторых систем, представленных в данной работе, с целью независимого подтверждения результатов расчётов

методами 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). Хотя расчёты методом CASSCF позволяют учесть статическую электронную корреляцию, в этом методе не учтена подавляющая часть динамической электронной корреляции. Для её учёта был использован пост-CASSCF метод, основанный на многоконфигурационной теории возмущений второго порядка: NEVPT2 (N-Electron Valence state Perturbation Theory). Данные методы реализованы в программном пакете ORCA. 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.

## ***2.6. Оборудование для расчётов и экспериментов***

Спектры поглощения и диффузного отражения были записаны на спектрофотометрах СФ-2000 и Cary 60 Uv-Vis (Agilent), соответственно. Электронные спектры соединений в твёрдом состоянии пересчитаны из их спектров диффузного отражения по функции Кубелки-Мунка (для краткости в дальнейшем такие спектры будут именоваться спектрами диффузного отражения). Для исследования люминесцентных свойств был использован спектрофлуориметр Fluorolog 3 фирмы Horiba Jobin Yvon с охлаждаемым модулем регистрации фотонов PC177CE-010, оснащенный ФЭУ R2658, двойными монохроматорами по схеме Черни-Тёрнера, безозоновой ксеноновой лампой непрерывного излучения мощностью 450 Вт и импульсной лампой 50 Вт с шириной импульса на полувысоте ~2 мкс, приставкой Quanta-φ для измерения абсолютных значений квантового выхода, набором импульсных наносекундных лазеров, а также оптистатом.

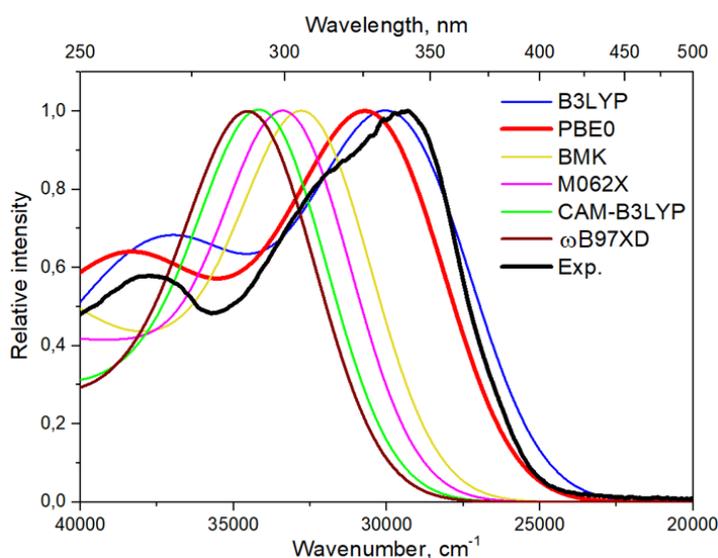
Расчёты, представленные в данной работе, были проведены на вычислительных кластерах Сибирского суперкомпьютерного центра СО РАН, Новосибирского государственного университета и Института неорганической химии СО РАН. В состав вычислительного кластера НКС-30Т Сибирского суперкомпьютерного центра СО РАН входят 40 серверов HP SL390s G7 и 64 двойных блейд-серверов HP BL2x220 G6 с общей пиковой производительностью 85 Тфлопс. Вычислительный центр НГУ содержит 78 однородных и 17 гибридных блейд-серверов с тактовой частотой в диапазоне 2500–3000 МГц и пиковой производительностью 28.8 Тфлопс. Расчётный кластер ИНХ СО РАН HP DL380G7 оснащен 5 узлами и 60 вычислительными ядрами. На всех вычислительных кластерах имеется большой набор программ для расчётов отдельных молекул и периодических структур.

## Глава 3. Результаты и обсуждение

### 3.1. Соединения на основе 1-гидрокси-1H-имидазола

#### 3.1.1. Выбор уровня теории для квантовохимических расчётов $HL^{p/q/b}$ и $[Zn(HL^{p/q/b})X_2]$

Стратегия подбора уровня теории для квантовохимических расчётов представлена на примере соединения  $HL^P$ . Выбор функционала для расчёта фотофизических свойств основан на сопоставлении экспериментального спектра поглощения соединения в  $CH_2Cl_2$  с теоретическими спектрами поглощения, полученными набором разных функционалов, а также на сопоставлении максимумов полос спектра люминесценции с рассчитанными длинами волн люминесценции. *Рисунок 3.1* показывает, что расчёт спектра поглощения  $HL^P$  функционалами B3LYP и PBE0 даёт наилучшее согласование с экспериментальным спектром, в то время как расчёт другими функционалами (BMK, M062X, CAM-B3LYP,  $\omega$ B97XD) приводит к сильному смещению расчётных спектров в высокоэнергетическую область [1]. Для гибридных функционалов наблюдается общая тенденция: чем выше процент Хартри-Фоковского обмена, заложенный в функционал, тем выше рассчитанные энергии синглет-синглетных переходов (B3LYP – 20% ХФ, PBE0 – 25%; ХФ, BMK – 42% ХФ, M062X – 54% ХФ). Функционалы с поправкой на дальное действие (CAM-B3LYP и  $\omega$ B97XD) дают результат, схожий с результатом при расчёте функционалом M062X. Данная тенденция сохраняется для всех систем, рассмотренных в рамках данной диссертационной работы.



**Рисунок 3.1.** Сравнение экспериментального и расчётных спектров поглощения  $HL^P$  в  $CH_2Cl_2$ .

Сопоставление экспериментальных максимумов эмиссии с длинами волн переходов, рассчитанными набором функционалов в разных условиях (газовая фаза, раствор в  $CH_2Cl_2$ ,

твёрдое состояние) представлено в *таблице 3.1*. Стоит отметить, что вычисления в газовой фазе и в твёрдом состоянии (методом QM/MM) приводят к схожим результатам, в то время как использование модели поляризуемого континуума для учёта сольватации растворителем приводит к существенному смещению рассчитанных длин волн эмиссии в высокоэнергетическую область. Как будет указано далее, в твёрдом состоянии **HL<sup>P</sup>** люминесцирует из состояния S<sub>2</sub> (переход S<sub>2</sub><sup>T</sup> → S<sub>0</sub>), а в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – как из S<sub>2</sub> (переход S<sub>2</sub><sup>T</sup> → S<sub>0</sub>), так и из S<sub>1</sub> (переход S<sub>1</sub><sup>N</sup> → S<sub>0</sub>). Наилучшее сходство расчётных данных с экспериментальными наблюдается при использовании функционала PBE0. Таким образом, на основании расчётов спектра поглощения и длин волн эмиссии, для **HL<sup>P</sup>** был выбран функционал PBE0. Подбор функционала для других соединений на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола проводился таким же образом.

**Таблица 3.1.** Сравнение рассчитанных и экспериментальных длин волн флуоресценции для **HL<sup>P</sup>**.

Функционал	Рассчитанные длины волн переходов				Экспериментальные максимумы полос эмиссии
	S <sub>1</sub> <sup>T</sup> →S <sub>0</sub>	S <sub>2</sub> <sup>T</sup> →S <sub>0</sub>	S <sub>3</sub> <sup>T</sup> →S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub> <sup>N</sup> →S <sub>0</sub>	
<b>B3LYP</b>					
Газовая фаза	996	585	466	–	
Раствор DCM	694	464	469	376	381, 405 (300 K)
QM/MM (Твёрд. сост.)	966	581	465	–	518 (77 K); 562 (300 K)
<b>PBE0</b>					
Газовая фаза	845	531	430	–	
Раствор DCM	621	<b>432</b>	443	<b>366</b>	381, 405 (300 K)
QM/MM (Твёрд. сост.)	857	<b>537</b>	436	–	518 (77 K); 562 (300 K)
<b>BMK</b>					
Газовая фаза	707	465	385	–	
Раствор DCM	500	384	396	356	381, 405 (300 K)
QM/MM (Твёрд. сост.)	689	463	383	–	518 (77 K); 562 (300 K)
<b>M062X</b>					
Газовая фаза	–	–	–	–	
Раствор DCM	464	370	372	340	381, 405 (300 K)
QM/MM (Твёрд. сост.)	609	–	315	–	518 (77 K); 562 (300 K)
<b>SAM-B3LYP</b>					
Газовая фаза	616	407	421	–	
Раствор DCM	468	366	371	356	381, 405 (300 K)

QM/MM (Твёрд. сост.)	604	407	416	–	518 (77 K); 562 (300 K)
<b>wB97XD</b>	$S_1^T \rightarrow S_0$	$S_2^T \rightarrow S_0$	$S_3^T \rightarrow S_0$	$S_1^N \rightarrow S_0$	
Газовая фаза	599	389	415	–	
Раствор DCM	–	362	365	353	381, 405 (300 K)
QM/MM (Твёрд. сост.)	589	389	415	–	518 (77 K); 562 (300 K)

### 3.1.2. Особенности координации иона $Zn^{2+}$ к $HL^P$ : относительная термодинамическая стабильность изомеров комплексов $[Zn(HL^P)X_2]$

В бифункциональных ESIPT-активных системах, содержащих  $O,N$ -сайт для переноса протона и дополнительный  $N,N$ -сайт, существуют разные возможности для координации лиганда к иону металла. Так, можно предположить, что для органических соединений на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола  $HL^b$ ,  $HL^P$  и  $HL^q$ , о которых идёт речь в данном разделе, катион  $Zn^{2+}$  предпочтёт связаться с ESIPT-активным  $O,N$ -сайтом, нежели чем с  $N,N$ -сайтом, так как цинк склонен образовывать более прочные донорно-акцепторные связи с атомами кислорода, а не с атомами азота. Тем не менее, во всех полученных комплексах катион цинка(II) связан с лигандом по  $N,N$ -сайту. Для выяснения причин того, почему именно  $N,N$ -сайт оказался наиболее предпочтительным сайтом для координации к иону  $Zn^{2+}$ , были промоделированы разные изомеры комплексов состава  $[Zn(HL^P)X_2]$  ( $X = Cl, Br, I$ ). Поскольку синтез комплексов проводился в растворе в MeCN, то в расчётах растворитель был учтён по модели поляризуемого континуума (PCM). Помимо формы  $N,N$ - $[Zn(HL^P)X_2]$ , в которой катион  $Zn^{2+}$  связан с  $N,N$ -сайтом молекулы  $HL^P$  и которую удалось выделить в эксперименте, возможно образование ещё двух электронейтральных форм  $O,N1$ - $[Zn(HL^P)X_2]$  и  $O,N2$ - $[Zn(HL^P)X_2]$ , в которых молекула  $HL^P$  координирована к иону  $Zn^{2+}$  своим  $O,N$ -сайтом (рисунк 3.2). При таком типе координации происходит депротонирование  $O,N$ -сайта, а протон переходит на один из двух «свободных» атомов азота: на атом азота пиридиновой группы (форма  $O,N1$ - $[Zn(HL^P)X_2]$ ) или на атом азота имидазольной группы (форма  $O,N2$ - $[Zn(HL^P)X_2]$ ).

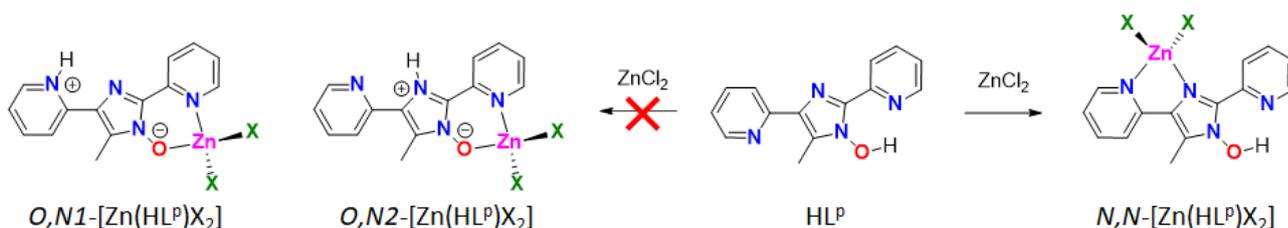
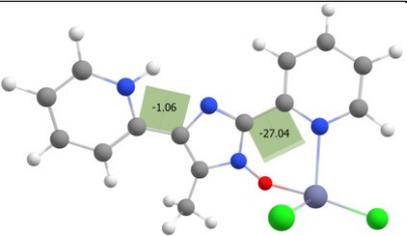
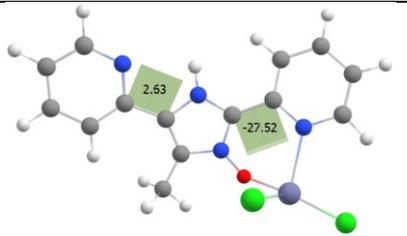
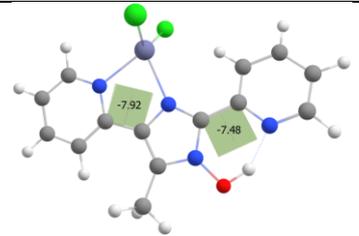
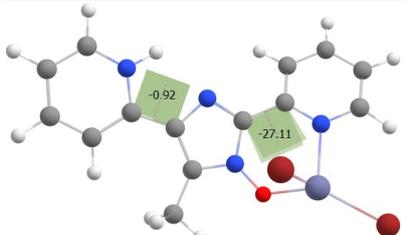
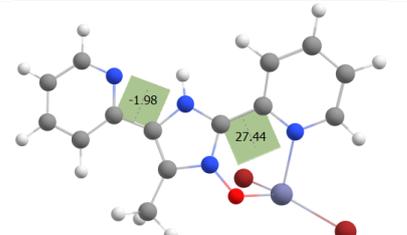
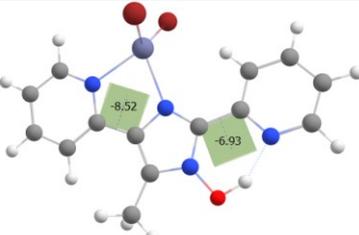
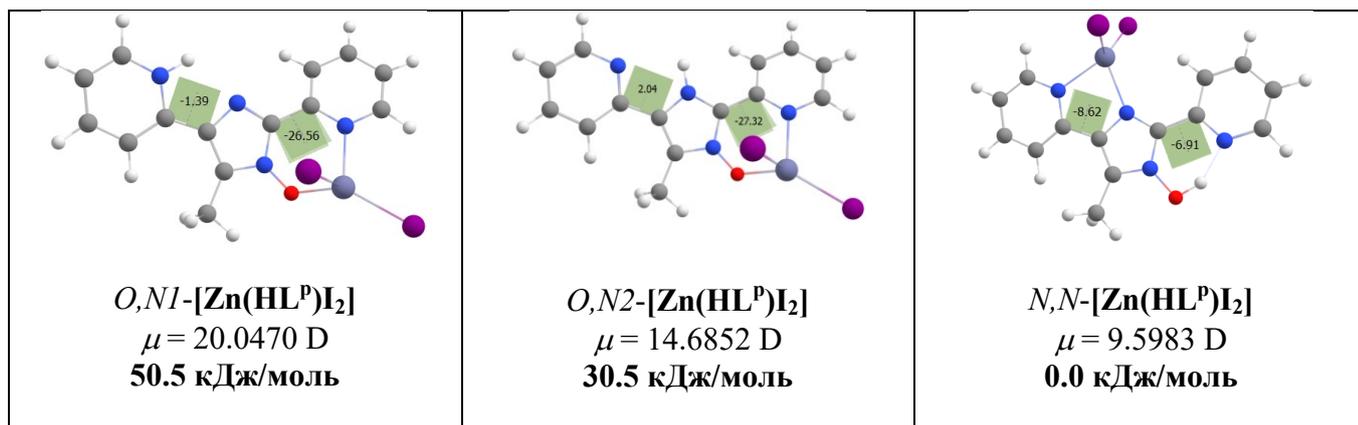


Рисунок 3.2. Возможные изомерные формы комплексов состава  $[Zn(HL^P)X_2]$  ( $X = Cl, Br, I$ ).

Сравнение энергий изомеров показывает, что вне зависимости от атома галогена наиболее стабильной формой комплекса является *N,N*-форма (таблица 3.2). Данная форма термодинамически стабильнее *O,N1*-формы на 51-55 кДж/моль и *O,N2*-формы на 31 кДж/моль. Столь весомая разница в энергии обусловлена как стерическими, так и электронными факторами. Анализ оптимизированных геометрий комплексов, соответствующих этим трём формам, показывает, что двугранные углы между соседними ароматическими гетероциклами (показаны в таблице 3.2) в *N,N*-форме комплекса не превышают  $8^\circ$ , в то время как в *O,N1*-форме и *O,N2*-форме двугранный угол между имидазольным и пиридиновым циклами достигает  $27^\circ$ . Как известно, именно в плоских молекулах наблюдается наилучшее перекрывание атомных *p*-орбиталей, образующих  $\pi$ -связи и многоцентровые молекулярные орбитали. В свою очередь, формирование многоцентровых молекулярных орбиталей является одним из факторов, приводящих к стабилизации молекулы. В этом контексте более «плоская» геометрия лиганда в составе комплекса  $N,N$ -[Zn(HL<sup>P</sup>)X<sub>2</sub>] способствует наилучшему внутримолекулярному  $\pi$ -сопряжению и наименьшей энергии *N,N*-формы относительно других изомерных форм, а менее «плоская» геометрия лиганда в формах  $O,N1$ -[Zn(HL<sup>P</sup>)X<sub>2</sub>] и  $O,N2$ -[Zn(HL<sup>P</sup>)X<sub>2</sub>] дестабилизирует эти формы по сравнению с *N,N*-формой.

**Таблица 3.2.** Оптимизированные геометрии трёх изомерных форм комплексов состава [Zn(HL<sup>P</sup>)X<sub>2</sub>] (X = Cl, Br, I), их относительные энергии и полярности.

 <p><i>O,N1</i>-[Zn(HL<sup>P</sup>)Cl<sub>2</sub>]  <math>\mu = 19.5291</math> D  <b>54.0 кДж/моль</b></p>	 <p><i>O,N2</i>-[Zn(HL<sup>P</sup>)Cl<sub>2</sub>]  <math>\mu = 14.3192</math> D  <b>30.9 кДж/моль</b></p>	 <p><i>N,N</i>-[Zn(HL<sup>P</sup>)Cl<sub>2</sub>]  <math>\mu = 9.3308</math> D  <b>0.0 кДж/моль</b></p>
 <p><i>O,N1</i>-[Zn(HL<sup>P</sup>)Br<sub>2</sub>]  <math>\mu = 19.4829</math> D  <b>55.2 кДж/моль</b></p>	 <p><i>O,N2</i>-[Zn(HL<sup>P</sup>)Br<sub>2</sub>]  <math>\mu = 14.2161</math> D  <b>31.8 кДж/моль</b></p>	 <p><i>N,N</i>-[Zn(HL<sup>P</sup>)Br<sub>2</sub>]  <math>\mu = 9.2360</math> D  <b>0.0 кДж/моль</b></p>



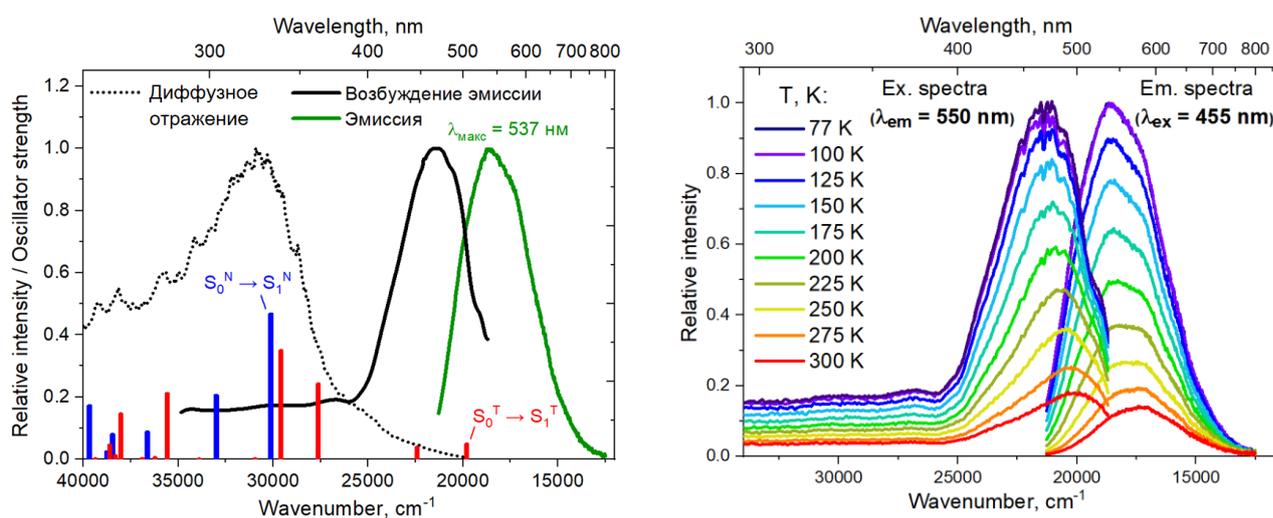
В отличие от  $N,N$ -формы комплекса, в  $O,N$ -формах имеется значительное пространственное разделение зарядов, что подтверждается расчётом полярностей ( $\mu$ ) оптимизированных молекул. Полярность наиболее стабильной  $N,N$ -формы составляет 9-10 D, «промежуточной» по энергии  $O,N2$ -формы – 14-15 D, а наименее стабильной  $O,N1$ -формы – 19-20 D. Хорошая корреляция полярностей молекул с их относительными энергиями (чем полярнее молекула, тем она менее стабильна) позволяет рассмотреть высокую полярность как возможный дестабилизирующий фактор. Наконец, наличие короткой внутримолекулярной водородной связи  $O-H \cdots N$  в  $N,N$ -форме дополнительно стабилизирует эту форму. Таким образом, вышеуказанное сочетание стерических и электронных факторов приводит к тому, что  $N,N$ -форма комплекса оказывается значительно ниже по энергии, чем две  $O,N$ -формы. Это ведёт к успешной реализации стратегии получения именно той формы комплекса, которая способна проявлять фотоперенос протона.

### 3.1.3. Фотофизические свойства $HL^P$ в твёрдом состоянии

#### 3.1.3.1. Экспериментальные спектры поглощения, возбуждения и эмиссии

Спектр диффузного отражения  $HL^P$  представляет собой широкую полосу с максимумом при 329 нм (рисунки 3.3) [1]. В твёрдом состоянии  $HL^P$  люминесцирует в жёлто-зелёной области спектра,  $\lambda_{\text{макс}} = 537 \text{ нм}$  при 77 К и  $\lambda_{\text{макс}} = 570\text{-}580 \text{ нм}$  при 300 К. Квантовый выход люминесценции составляет 2% при 300 К. При понижении температуры наблюдается заметный рост интенсивности эмиссии, полоса эмиссии незначительно смещается в красную область, однако новых полос в спектре не появляется. Спектр эмиссии не зависит от длины волны возбуждающего света. Времена жизни возбуждённых состояний находятся в нано- и пикосекундном диапазоне и свидетельствуют о том, что излучение связано с разрешённым синглет-синглетным переходом (флуоресценция). Спектр возбуждения эмиссии имеет максимум при 460 нм. Интересно отметить, что спектр возбуждения люминесценции не

совпадает со спектром диффузного отражения. Как показано на *рисунке 3.3*,  $\text{HL}^{\text{P}}$  поглощает свет преимущественно в ультрафиолетовой области, но эмиссия возбуждается преимущественно в видимой области. Это приводит к чрезвычайно малому стоксову сдвигу эмиссии (разнице между максимумами полос возбуждения и эмиссии) – всего 60 нм, в то время как для ESIPT-активных люминесцирующих систем стоксов сдвиг, как правило, превышает 150 нм. Причина такого феномена рассмотрена ниже.



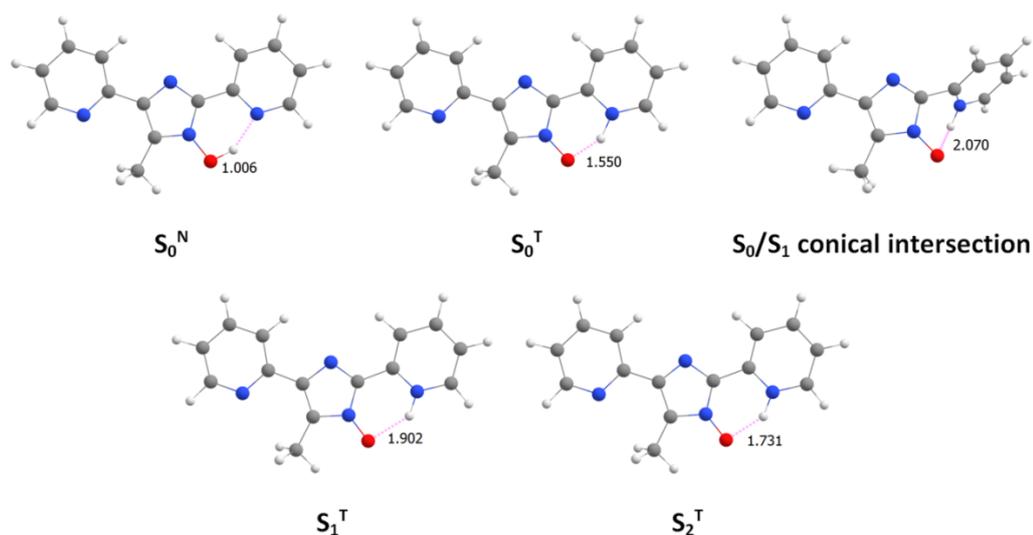
**Рисунок 3.3.** Слева: экспериментальные спектры возбуждения, эмиссии и диффузного отражения  $\text{HL}^{\text{P}}$  в твёрдом состоянии, расчётный спектр поглощения формы  $\text{HL}^{\text{P-N}}$ . Вертикальные полосы показывают энергию и силу осциллятора рассчитанных синглет-синглетных переходов с глобальных энергетических минимумов  $S_0^{\text{N}}$  (чёрным) и  $S_0^{\text{T}}$  (жёлтым).

### 3.1.3.2. Оптимизированные геометрии и кривые потенциальной энергии основного и возбуждённых состояний

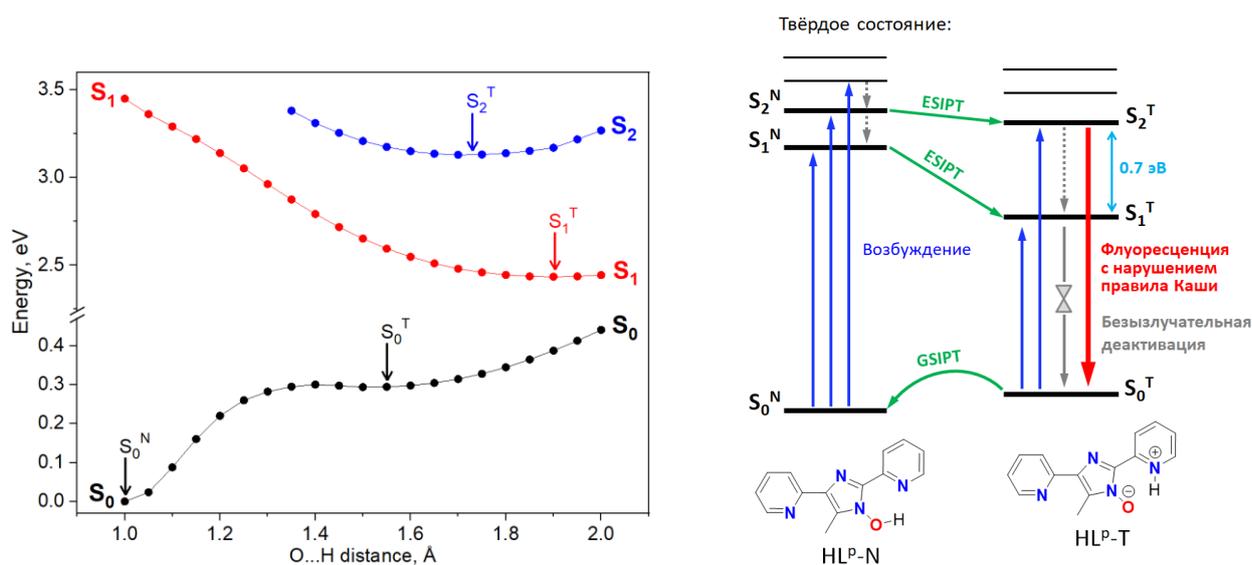
Для теоретического описания процесса переноса протона и механизмов поглощения и люминесценции здесь и далее будут многократно использоваться кривые зависимости потенциальной энергии электронных состояний молекулы от расстояния  $\text{O}\cdots\text{H}$ . Данные кривые наглядно показывают энергетические барьеры процессов ESIPT и GSIPT и расположение энергетических минимумов основного и возбуждённых состояний рассматриваемой молекулы, а также дают представление о том, с каких геометрий может происходить возбуждение молекул и их эмиссия (возбуждение молекулы всегда происходит с минимумов на кривой энергии основного состояния, а эмиссия – с минимумов на кривых энергии возбуждённых состояний).

На кривой энергии основного состояния  $\text{HL}^{\text{P}}$  имеется два минимума  $S_0^{\text{N}}$  и  $S_0^{\text{T}}$ , которые соответствуют «нормальной» форме  $\text{HL}^{\text{P-N}}$  с подвижным протоном у атома кислорода ( $\text{O}\cdots\text{H}$  1.006 Å) и «таутомерной» форме  $\text{HL}^{\text{P-T}}$  с подвижным протоном у атома азота ( $\text{O}\cdots\text{H}$  1.550 Å,

рисунк 3.4). Разница в энергии между этими двумя минимумами составляет 0.29 эВ (рисунк 3.5). Поглощение молекулой квантов света может происходить как из  $S_0^N$ , так и из  $S_0^T$ . Самый низкий по энергии синглет-синглетный переход формы  $HL^P-N$ ,  $S_0^N \rightarrow S_1$ , расположен при 332 нм, обладает наибольшей силой осциллятора среди других переходов и соответствует максимуму полосы спектра диффузного отражения при 329 нм. Рассчитанный спектр поглощения этой формы в целом хорошо согласуется с экспериментальным спектром диффузного отражения. Данное сходство является логичным, так как форма  $HL^P-N$  является наиболее стабильной формой, в которой находится большинство молекул в любой момент времени. Тем не менее, в спектре диффузного отражения имеется плечо при 375-500 нм, которого нет в расчётном спектре формы  $HL^P-N$  (рисунк 3.3). Это плечо может быть объяснено поглощением менее стабильной формы  $HL^P-T$ . Поскольку в основном состоянии форма  $HL^P-T$  менее стабильна, чем форма  $HL^P-N$ , а в возбуждённых состояниях – наоборот (рисунк 3.5), то все синглет-синглетные поглощения формы  $HL^P-T$  сдвинуты в более низкоэнергетическую область по сравнению с синглет-синглетными поглощениями формы  $HL^P-N$ . Как следует из кривых энергии возбуждённых состояний, возбуждение системы квантом света из глобального минимума состояния  $S_0$  в состояния  $S_1$  и  $S_2$  ведёт к безбарьерному переносу протона. В глобальных энергетических минимумах этих состояний,  $S_1^T$  и  $S_2^T$ , расстояние  $O \cdots H$  составляет 1.902 и 1.731 Å, соответственно. Как показано на рисунке 3.4, оптимизированные геометрии основного ( $S_0^N$ ,  $S_0^T$ ) и возбуждённых ( $S_1^T$ ,  $S_2^T$ ) состояний отличаются в основном только расстоянием  $O \cdots H$ , в то время как отличия в длинах прочих связей и углах между связями незначительны.



**Рисунок 3.4.** Оптимизированные методом QM/MM геометрии  $S_0^N$ ,  $S_0^T$ ,  $S_1^T$ ,  $S_2^T$  и конического пересечения  $S_0/S_1$  молекулы  $HL^P$  с указанием расстояния  $O \cdots H$ .



**Рисунок 3.5.** Слева: кривые зависимости потенциальной энергии электронных состояний молекулы  $HL^P$  от расстояния  $O\cdots H$ , минимумы на кривых показаны стрелками; справа: упрощённая схема фотофизических и фотохимических процессов, характерных для  $HL^P$  в твёрдом состоянии.

### 3.1.3.3. Флуоресценция «таутомерной» формы с нарушением правила Каша из состояния $S_2$

В классических флуорофорах возбуждение квантом света ведёт к заселению множества возбуждённых синглетных состояний и сверхбыстрой внутренней конверсии в состояние  $S_1$ , с которого происходит люминесценция  $S_1 \rightarrow S_0$  и, соответственно, возврат системы в основное состояние. При таком сценарии можно говорить о том, что люминесценция происходит с соблюдением одного из фундаментальных правил фотофизики – правила Каша (Kasha's rule), согласно которому для органических молекул в конденсированной фазе люминесценция всегда происходит с низшего возбуждённого уровня данной мультиплетности ( $S_1$  или  $T_1$ ). На данный момент известно не более трёх десятков органических систем, проявляющих эмиссию с нарушением правила Каша, то есть из высоколежащих возбуждённых синглетных или триплетных состояний. Полагая, что в случае с  $HL^P$  эмиссия происходит с состояния  $S_1$ , мы оптимизировали геометрию этого состояния и рассчитали длину волны эмиссии  $S_1^T \rightarrow S_0$ . Рассчитанная длина волны флуоресценции (857 нм) оказалась сильно завышенной по сравнению с экспериментальным максимумом полосы флуоресценции (518 нм при 77 К и 562 нм при 300 К), причём такое заметное завышение наблюдается не только при расчёте функционалом PBE0, но и при расчёте всеми другими функционалами (таблица 3.1). Напротив, рассчитанная длина волны эмиссии со второго возбуждённого синглетного состояния,  $S_2^T \rightarrow S_0$

(537 нм), замечательно сходится с положением полосы эмиссии, что может указывать на то, что флуоресценция  $\mathbf{HL}^P$  происходит с нарушением правила Каши из состояния  $S_2$ .

Помимо значительного несоответствия рассчитанной длины волны перехода  $S_1^T \rightarrow S_0$  с экспериментальными данными, имеется ряд других факторов, указывающих на нарушение правила Каши и эмиссию из состояния  $S_2$ . Классические люминофоры характеризуются плотным расположением возбуждённых уровней, иными словами, небольшими энергетическими зазорами  $S_n - S_{n-1}$ ,  $n \geq 2$ . Согласно закону энергетических зазоров (Energy Gap law), скорость внутренней конверсии между двумя электронными состояниями молекулы приблизительно экспоненциально зависит от величины энергетического зазора между этими состояниями. Зазор  $S_2 - S_1$  у классических люминофоров составляет как правило 0.2-0.3 эВ, а характеристическое время внутренней конверсии из  $S_2$  в  $S_1$  находится в пикосекундном диапазоне. При таком быстром времени релаксации в состояние  $S_1$  эмиссия из  $S_2$  и из более высоколежащих уровней не представляется возможной, так как флуоресценция характеризуется на несколько порядков бóльшими характеристическими временами (как правило, находящимися в наносекундном диапазоне).

Анализ взаимного расположения возбуждённых уровней показывает, что энергетический зазор  $S_2 - S_1$  в случае  $\mathbf{HL}^P$  составляет 0.7 эВ (рисунки 3.5), что в 3-4 раза больше, чем для классических люминофоров. В соответствии с законом энергетических зазоров, кратное увеличение зазора  $S_2 - S_1$  по сравнению с классическими люминофорами должно приводить к резкому уменьшению скорости внутренней конверсии  $S_2^T \rightarrow S_1^T$ . Конкуренция скоростей процессов «медленной» внутренней конверсии  $S_2^T \rightarrow S_1^T$  и флуоресценции  $S_2^T \rightarrow S_0$  ведёт к тому, что часть возбуждённых молекул  $\mathbf{HL}^P$  может люминесцировать напрямую из второго возбуждённого синглетного состояния  $S_2^T$ .

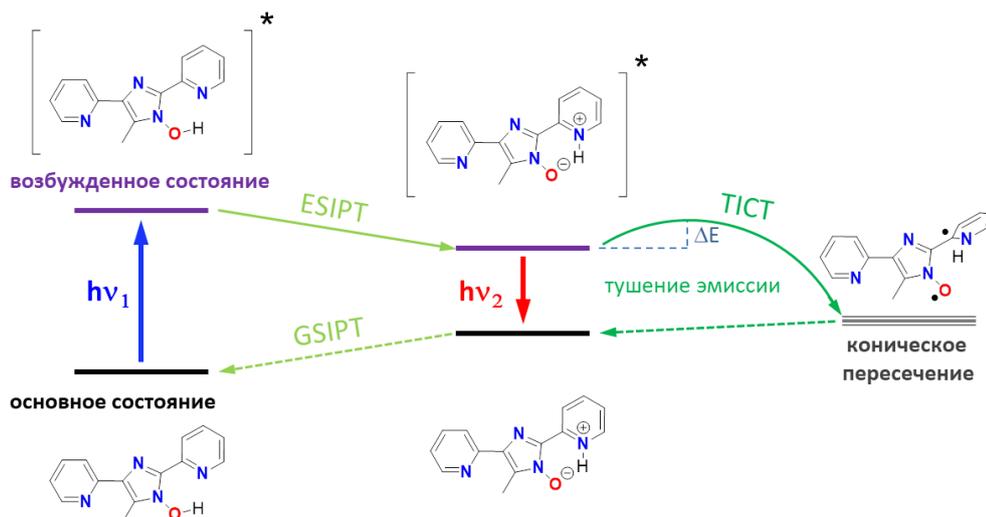
Кроме длины волны, каждый рассчитанный электронный переход характеризуется силой осциллятора — безразмерной величиной, определяющей вероятность перехода между энергетическими уровнями в квантовых системах. Рассчитанная сила осциллятора перехода  $S_2^T \rightarrow S_0$  (0.0625) в несколько раз превосходит силу осциллятора перехода  $S_1^T \rightarrow S_0$  (0.0163). Это означает, что, в противоположность классическим флуорофорам, флуоресценция из состояния  $S_2$  является более вероятным процессом, чем флуоресценция из состояния  $S_1$ . Вероятность перехода обычно коррелирует со временем жизни возбуждённых состояний: чем меньше вероятность перехода, тем больше время жизни. Для соединения  $\mathbf{HL}^P$  в программе МОМАР были получены расчётные величины времён жизни возбуждённых состояний для состояний  $S_1^T$  и  $S_2^T$ . Состояние  $S_1^T$  имеет на порядок бóльшее расчётное время жизни (226 нс

при 300 К, 485 нс при 77 К), чем  $S_2^T$  (29 нс при 300 К, 32 нс при 77 К). Времена жизни, полученные из экспериментальной кинетики затухания люминесценции, имеют такой же порядок, как расчётное время жизни  $S_2^T$  (единицы и десятки единиц наносекунд), в то время как кинетики с временами жизни порядка сотен наносекунд отсутствуют, что может служить ещё одним свидетельством эмиссии именно из состояния  $S_2^T$ .

В рассмотренной гипотезе об анти-Кашевской флуоресценции остаётся неясным то, почему в соединении **HL<sup>P</sup>** наблюдается полоса эмиссии только из состояния  $S_2$ , но при этом не наблюдается ещё одной полосы эмиссии из состояния  $S_1$ . Даже несмотря на большой энергетический зазор  $S_2-S_1$ , ничто не должно мешать хотя бы части возбуждённых молекул перейти в состояние  $S_1$  и пролюминесцировать с этого электронного уровня. В этом контексте нами была исследована возможность безызлучательного перехода системы из состояния  $S_1$  в состояние  $S_0$  через коническое пересечение. Из литературы известно, что конические пересечения служат эффективным каналом безызлучательной релаксации ESIPT-люминофоров [124-129]. Методом CASSCF для **HL<sup>P</sup>** найдено коническое пересечение между потенциальными поверхностями состояний  $S_0$  и  $S_1$ , которое располагается всего на 7 кДж/моль выше по энергии, чем глобальный энергетический минимум  $S_1^T$ . Наличие энергетически достижимого конического пересечения  $S_0/S_1$  приводит к тому, что подавляющая часть молекул **HL<sup>P</sup>**, находящихся в состоянии  $S_1$ , быстро переходит в основное состояние  $S_0$  через коническое пересечение  $S_0/S_1$ , а не люминесцируют с относительно длительными временами жизни порядка сотен наносекунд.

В отличие от обсуждённых выше оптимизированных геометрий состояний  $S_0^N$ ,  $S_0^T$ ,  $S_1^T$  и  $S_2^T$ , в которых **HL<sup>P</sup>** имеет «плоскую» структуру (двугранные углы между соседними ароматическими циклами незначительны), в оптимизированной геометрии конического пересечения  $S_0/S_1$  протон-акцепторный пиридиновый цикл повернут относительно протон-донорного имидазольного цикла на  $53^\circ$ , за счёт чего расстояние  $O\cdots N$  увеличивается до 2.070 Å (рисунк 3.4). Подобный канал безызлучательной деактивации, связанный с поворотом протон-донорного цикла относительно протон-акцепторного, характерен для многих ESIPT-флуорофоров. Данный поворот приводит к внутримолекулярному переносу заряда (Twisted Intramolecular Charge Transfer, TICT [124-129]) и образованию бирадикалоида, который как раз соответствует геометрии конического пересечения. Эффективность тушения люминесценции зависит от величины энергетического барьера до достижения конического пересечения ( $\Delta E$  на рисунке 3.6): чем меньше барьер, тем эффективнее тушится эмиссия. Для того, чтобы уменьшить долю таких безызлучательных процессов и, соответственно, увеличить эффективность люминесценции ESIPT-люминофоров, исследователи в разных работах

предлагают способы увеличения  $\Delta E$ , заключающиеся главным образом во введении заместителей разной природы. Низкий барьер  $\Delta E$  в случае  $\text{HL}^{\text{P}}$  (7 кДж/моль) обусловлен тем, что довольно большое расстояние  $\text{O}\cdots\text{H}$  в геометрии  $\text{S}_1^{\text{T}}$  (1.902 Å) сильно ослабляет внутримолекулярную водородную связь  $\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ , в результате чего поворот пиридинового цикла относительно имидазольного в состоянии  $\text{S}_1$  не требует больших энергетических затрат. Напротив, в геометрии  $\text{S}_2^{\text{T}}$  водородная связь заметно прочнее ( $\text{O}\cdots\text{H}$  1.731 Å, рисунок 3.4), и подобной деактивации через коническое пересечение не происходит.



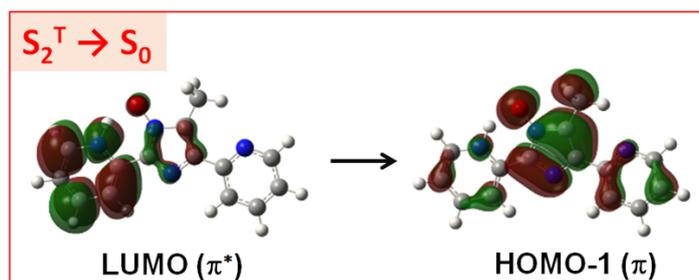
**Рисунок 3.6.** Схема тушения эмиссии  $\text{HL}^{\text{P}}$  через коническое пересечение.

Стоит отметить, что, несмотря на наблюдаемую в эксперименте полосу флуоресценции, квантовый выход эмиссии составляет всего 2%. Это может свидетельствовать о том, что большая часть возбуждённых в состоянии  $\text{S}_2$  молекул безызлучательно переходит в  $\text{S}_1$  и деактивируется через коническое пересечение  $\text{S}_0/\text{S}_1$ , в то время как лишь малая доля возбуждённых молекул флуоресцирует из состояния  $\text{S}_2$ . Переход  $\text{S}_2^{\text{T}} \rightarrow \text{S}_0$  представляет собой перенос электронной плотности с LUMO на НОМО-1, как показано на *рисунке 3.7*. Согласно анализу электронной плотности на молекулярных орбиталях, LUMO расположена преимущественно на  $\pi^*$ -орбитали протон-акцепторного пиридинового цикла, а НОМО-1 – на  $\pi$ -орбитали протон-донорного имидазольного цикла. Таким образом, механизм флуоресценции  $\text{LUMO} \rightarrow \text{НОМО-1}$  – это перенос заряда с пиридинового цикла на имидазольный.

#### 3.1.3.4. Причины отличия спектра поглощения от спектра возбуждения

Одним из наиболее существенных моментов, отличающих  $\text{HL}^{\text{P}}$  от классических люминофоров, является несоответствие спектра возбуждения эмиссии со спектром диффузного отражения. Как сказано ранее, эмиссия  $\text{HL}^{\text{P}}$  возбуждается главным образом в видимой области

спектра ( $\lambda_{\text{возб.}} = 460$  нм), в то время как поглощение происходит в ультрафиолетовой области ( $\lambda_{\text{погл.}} < 400$  нм, *рисунок 3.3*). Так как экспериментальный спектр диффузного отражения хорошо сходится с рассчитанным спектром «нормальной» формы **HL<sup>P</sup>-N**, то можно говорить о том, что среди двух форм **HL<sup>P</sup>** в спектр поглощения наибольший вклад вносит именно форма **HL<sup>P</sup>-N**. Этот вывод является абсолютно логичным, так как «нормальная» форма термодинамически стабильнее «таутомерной» формы на 0.29 эВ. Если считать, что распределение молекул **HL<sup>P</sup>** по этим двум формам происходит в соответствии с распределением Больцмана ( $p_i = \frac{1}{Q} e^{-\varepsilon_i/kT}$ , где  $p_i$  — вероятность того, что система находится в состоянии  $i$ ,  $\varepsilon_i$  — энергия этого состояния, константа  $kT$  является произведением постоянной Больцмана  $k$  и термодинамической температуры  $T$ , нормировочный знаменатель  $Q = \sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}$ ), то при 300 К для формы **HL<sup>P</sup>-N**  $p \approx 1$ , а для формы **HL<sup>P</sup>-T**  $p = 1.34 \cdot 10^{-5}$ , то есть подавляющее большинство молекул в основном состоянии находится в «нормальной» форме. Это, в свою очередь, объясняет тот факт, что спектр поглощения согласуется с рассчитанным спектром формы **HL<sup>P</sup>-N**.



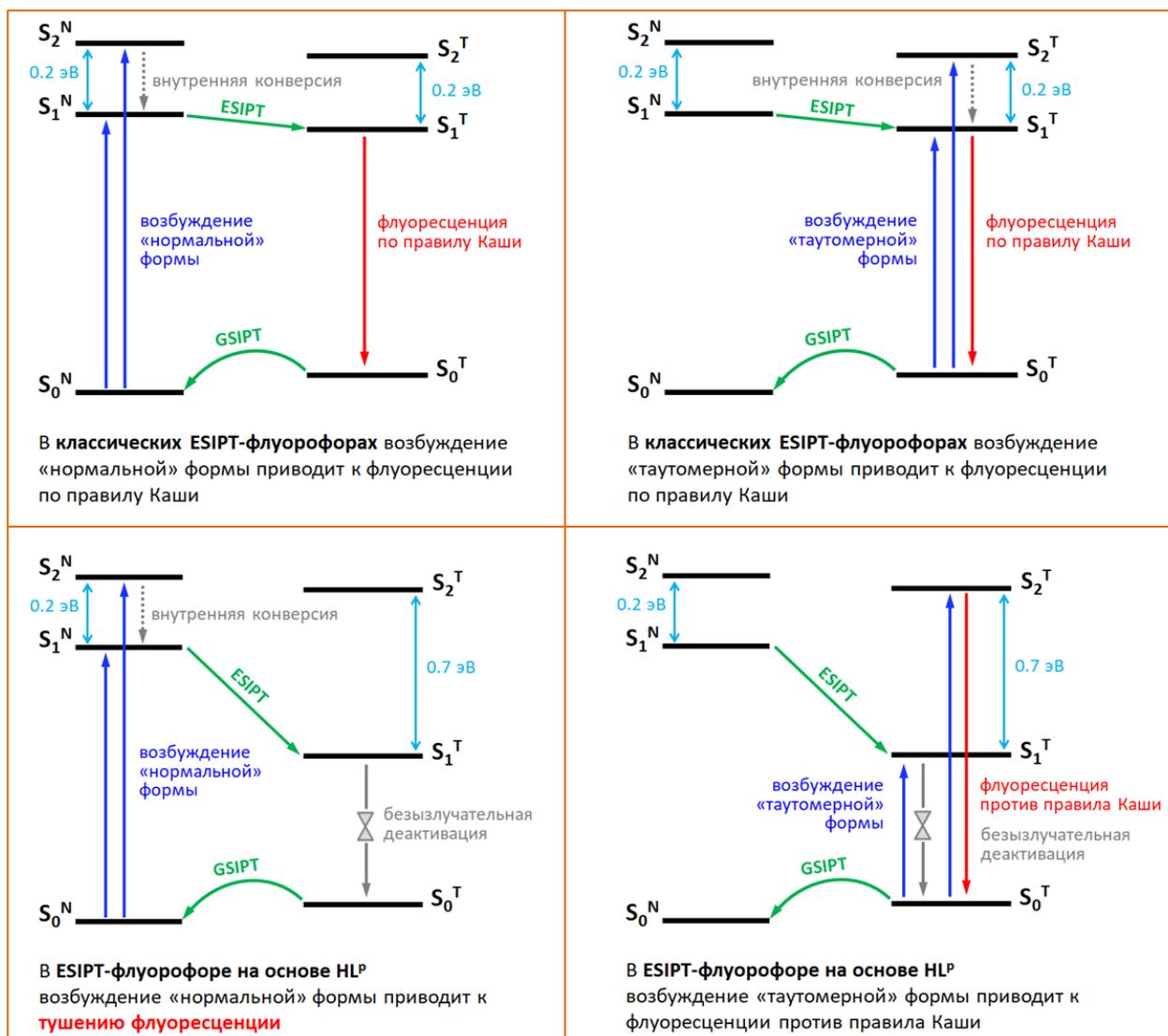
**Рисунок 3.7.** Молекулярные орбитали, ответственные за наблюдаемую флуоресценцию **HL<sup>P</sup>**  $S_2^T \rightarrow S_0$  в твёрдом состоянии.

Возникает вопрос, почему в таком случае люминесценцию возбуждает именно «таутомерная» форма **HL<sup>P</sup>-T**, ведь число молекул, находящихся в этой форме, весьма невелико по сравнению с числом молекул, которые находятся в форме **HL<sup>P</sup>-N**. Возможным объяснением являются разные пути релаксации, которым следует молекула при возбуждении «нормальной» и «таутомерной» форм. Наиболее важным фактором, влияющим на различия в фотофизике классического ESIPT-флуорофора и **HL<sup>P</sup>**, является вышеупомянутый энергетический зазор между электронными уровнями  $S_1$  и  $S_2$ . В «нормальной» форме этот зазор составляет  $\approx 0.2$  эВ в обоих случаях, но в «таутомерной» форме зазор  $S_2^T-S_1^T$  у **HL<sup>P</sup>** резко вырастает до 0.7 эВ, тогда как у классического люминофора он остаётся равным  $\approx 0.2$  эВ. На *рисунке 3.8* показано сравнение фотофизических и фотохимических процессов, происходящих при возбуждении «нормальной» и «таутомерной» форм i) для классического ESIPT-флуорофора и ii) для **HL<sup>P</sup>**.

При возбуждении «нормальной формы» классического ESIPT-флуорофора (*рисунок 3.8 слева сверху*) последовательно происходят следующие процессы: 1) заселение  $S_1^N$  и более высоколежащих синглетных уровней, 2) быстрая внутренняя конверсия на  $S_1^N$  за счёт малого энергетического зазора  $S_2^N-S_1^N$ , в соответствии с законом энергетических зазоров, 3) перенос протона  $S_1^N \rightarrow S_1^T$ , 4) флуоресценция «таутомерной» формы по правилу Каши  $S_1^T \rightarrow S_0$ . При возбуждении «таутомерной формы» классического ESIPT-флуорофора (*рисунок 3.8 справа сверху*) происходит следующее: 1) заселение  $S_1^T$  и более высоколежащих синглетных уровней, 2) быстрая внутренняя конверсия на  $S_1^T$  за счёт малого энергетического зазора  $S_2^T-S_1^T$ , в соответствии с законом энергетических зазоров, 3) флуоресценция «таутомерной» формы по правилу Каши  $S_1^T \rightarrow S_0$ . Таким образом, вне зависимости от того, какая форма классического ESIPT-флуорофора возбуждается, в итоге происходит флуоресценция «таутомерной» формы. Так как, по аналогии с  $\mathbf{HL}^P$ , для любого классического ESIPT-люминофора «нормальная» форма термодинамически стабильнее «таутомерной» формы, то в спектр возбуждения люминесценции самый весомый вклад будет вносить именно возбуждение «нормальной» формы, которое происходит, как правило, в ультрафиолетовой области ( $\lambda_{\text{погл.}} < 400 \text{ нм}$ ).

Поглощение квантов света «нормальной» и «таутомерной» формами  $\mathbf{HL}^P$  приводит к совершенно разным фотофизическим процессам. Так, при возбуждении формы  $\mathbf{HL}^P\text{-T}$  (*рисунок 3.8 справа снизу*) происходит заселение состояния  $S_1^T$  и более высоколежащих состояний, включая  $S_2^T$ . При заселении  $S_1^T$  происходит безызлучательная деактивация через коническое пересечение  $S_0/S_1$ . Напротив, при заселении  $S_2^T$  внутренняя безызлучательная конверсия на  $S_1^T$  сильно замедлена из-за большого энергетического зазора  $S_2^T-S_1^T$  (0.7 эВ), и  $\mathbf{HL}^P$  флуоресцирует из состояния  $S_2^T$ . При возбуждении формы  $\mathbf{HL}^P\text{-N}$  (*рисунок 3.8 слева снизу*) происходит заселение уровней  $S_1^N$ ,  $S_2^N$  и выше. Благодаря малому энергетическому зазору  $S_2^N-S_1^N$  (0.2 эВ), все возбуждённые на  $S_2^N$  и выше молекулы быстро «скатываются» на  $S_1^N$ . Далее происходит процесс ESIPT  $S_1^N \rightarrow S_1^T$  и деактивация через коническое пересечение  $S_0/S_1$ . Таким образом, несмотря на то, что большая часть молекул  $\mathbf{HL}^P$  находится в форме  $\mathbf{HL}^P\text{-N}$ , поглощение квантов света этой формой не приводит к флуоресценции. Наблюдаемая в эксперименте люминесценция возбуждается той небольшой частью молекул  $\mathbf{HL}^P$ , которые находятся в форме  $\mathbf{HL}^P\text{-T}$ . В контексте рассмотренных на *рисунке 3.8* схем можно сделать вывод о том, что спектр возбуждения будет отличаться от спектра поглощения только в том случае, если эмиссия происходит из состояния  $S_2^T$ , то есть с нарушением правила Каши. Если бы соединение  $\mathbf{HL}^P$  флуоресцировало из состояния  $S_1^T$ , то стоило бы ожидать полного совпадения спектра возбуждения и спектра диффузного отражения. В этом смысле отличие спектров возбуждения и

поглощения можно рассматривать как ещё одно доказательство того, что люминесценция происходит против правила Каши.



**Рисунок 3.8.** Упрощённая схема фотофизических и фотохимических процессов, происходящих при возбуждении «нормальной» и «таутомерной» форм классического ESIPT-флуорофора и ESIPT-флуорофора на основе  $HL^P$ .

Просуммируем факторы, свидетельствующие об анти-Кашевской эмиссии соединения  $HL^P$  из состояния  $S_2$ :

- 1) Рассчитанная длина волны флуоресценции  $S_1^T \rightarrow S_0$  завышена по сравнению с экспериментальным положением полосы эмиссии, в то время как рассчитанная длина волны флуоресценции  $S_2^T \rightarrow S_0$  хорошо сходится с экспериментом.
- 2) Сила осциллятора перехода  $S_2^T \rightarrow S_0$  в несколько раз превышает таковую для перехода  $S_1^T \rightarrow S_0$ .

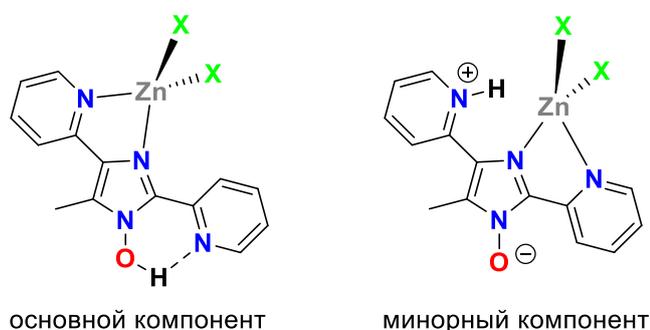
- 3) Энергетический зазор  $S_2-S_1$  в случае  $HL^P$  составляет 0.7 эВ и в несколько раз превышает зазор  $S_2-S_1$  для классических люминофоров, что ведёт к малоэффективной внутренней конверсии  $S_2^T \rightarrow S_1^T$ .
- 4) Молекулы, находящиеся в состоянии  $S_1$ , безызлучательно деактивируются в основное состояние через энергетически достижимое коническое пересечение  $S_0/S_1$ .
- 5) Спектр возбуждения эмиссии  $HL^P$  отличается от спектра поглощения, что может быть связано только с прямым возбуждением на уровень  $S_2$  в «таутомерной» форме и дальнейшей эмиссией из этого уровня (далее по тексту такой спектр возбуждения будет именоваться «анти-Кашевским спектром возбуждения»).

Представленные выше факторы 1-4, показывающие нарушение правила Каша, аналогичны для азулена – самого известного представителя соединений, проявляющих анти-Кашевскую эмиссию [130-133]. Как и у  $HL^P$ , флуоресценция азулена происходит из состояния  $S_2$ , а состояние  $S_1$  деактивируется через коническое пересечение  $S_0/S_1$ . Возможность эмиссии азулена из состояния  $S_2$  обусловлена очень большим энергетическим зазором  $S_2-S_1$  (1.3 эВ).

### 3.1.4. Фотофизические свойства $[Zn(HL^P)X_2]$ в твёрдом состоянии

#### 3.1.4.1. Экспериментальные спектры поглощения, возбуждения и эмиссии

По данным рентгеноструктурного анализа, все комплексы состава  $[Zn(HL^P)X_2]$  ( $X = Cl, Br, I$ ) кристаллизуются в виде двух компонентов: основного ( $\approx 85\%$ ) и минорного ( $\approx 15\%$ , рисунок 3.9) [2]. Процесс ESIPT возможен только для основного компонента, содержащего короткую водородную связь  $O-H \cdots N$ . Все три комплекса проявляют схожие фотофизические свойства. Это говорит о незначительной роли галогенид-аниона в механизмах поглощения и эмиссии, что и было подтверждено квантовохимическими расчётами.



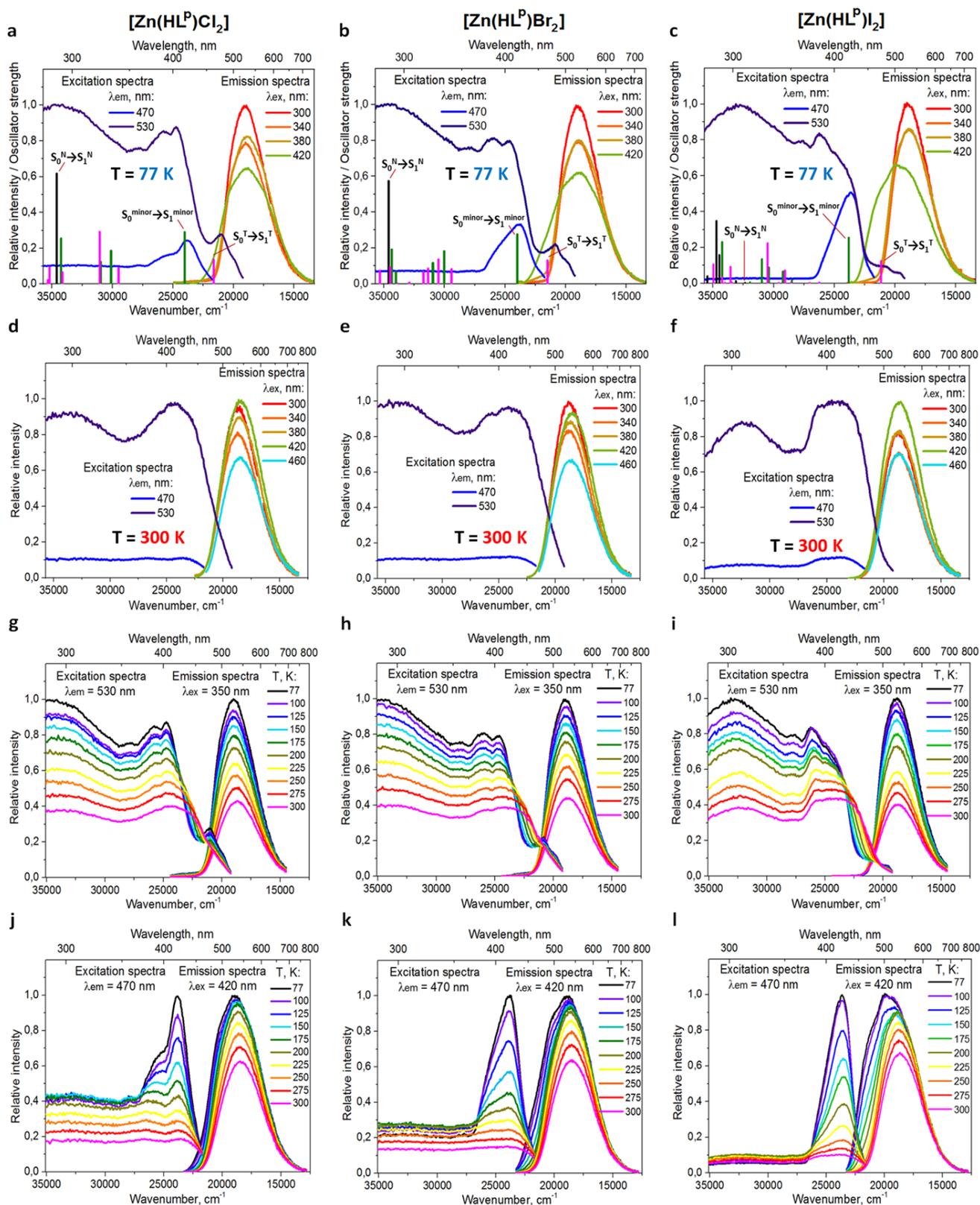
**Рисунок 3.9.** Структурные формы основного и минорного компонентов комплексов состава  $[Zn(HL^P)X_2]$  ( $X = Cl, Br, I$ ).

В твёрдом состоянии комплексы люминесцируют в сине-зелёной области спектра [2]. При 77 К спектры эмиссии этих соединений зависят от длины волны возбуждающего света. Полосы люминесценции расположены при 470-700 нм и имеют максимум при 526 нм для всех комплексов, если вести облучение квантами света  $\lambda_{\text{возб}} = 300\text{-}380$  нм (рисунки 3.10). При возбуждении комплексов длиной волны  $\lambda_{\text{возб}} = 420$  нм в спектре эмиссии появляется плечо при 430-470 нм, которое особенно отчётливо видно для комплексов  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{Br}_2]$  и  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{I}_2]$ .

Спектр возбуждения люминесценции, зарегистрированный на максимуме полосы эмиссии ( $\lambda_{\text{эм}} = 526$  нм), имеет несколько полос в области 280-560 нм с более интенсивными максимумами при 290 и 420 нм и менее интенсивным максимумом при 470 нм (рисунки 3.10). Важно отметить, что этот спектр возбуждения преимущественно расположен в ультрафиолетовой области и заметно отличается от спектра возбуждения свободного лиганда  $\text{HL}^{\text{P}}$ , представленного и описанного в предыдущем разделе. Такое отличие в спектрах возбуждения  $\text{HL}^{\text{P}}$  и  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{X}_2]$  ведёт к тому, что стоксов сдвиг эмиссии комплексов (примерно 250 нм) более чем в 4 раза превышает стоксов сдвиг эмиссии лиганда (60 нм). Напротив, если регистрировать спектр возбуждения в районе вышеуказанного плеча ( $\lambda_{\text{эм}} = 470$  нм), то будет наблюдаться лишь один пик при 420 нм и плато при 280-470 нм. Учитывая вышесказанное, можно предположить, что полоса эмиссии соответствует основному компоненту, а возникающее плечо – минорному компоненту.

При повышении температуры с 77 до 300 К, интегральная интенсивность люминесценции падает из-за увеличения доли безызлучательных процессов, возникающих за счёт разных колебаний. При нагревании можно наблюдать небольшое смещение максимумов эмиссии на 5-20 нм. Высокоэнергетическое плечо при 430-470 нм, появляющееся при  $\lambda_{\text{возб}} = 420$  нм, становится менее заметным при комнатной температуре из-за уширения полос. По этой же причине при 300 К спектры эмиссии всех рассматриваемых соединений очень слабо зависят от энергии возбуждающего света.

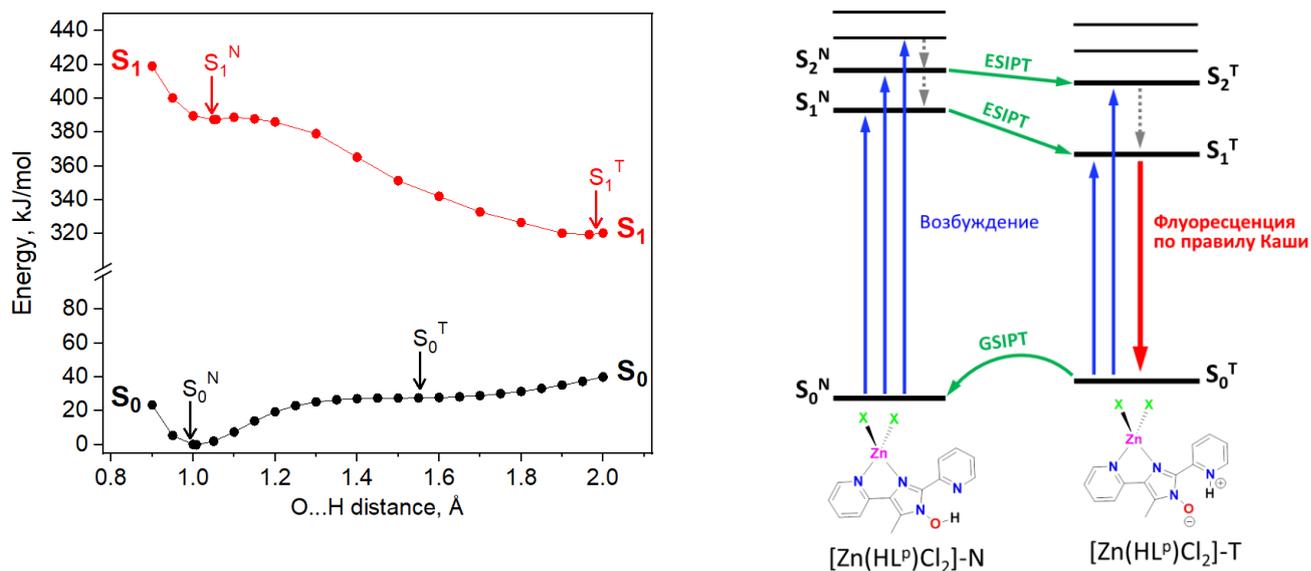
Времена жизни возбуждённых состояний комплексов  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{X}_2]$  варьируются от 0.2 до 4.3 нс, что свидетельствует о флуоресценции. Вне зависимости от температуры, длин волн возбуждения эмиссии и её детекции, кинетика затухания люминесценции биэкспоненциальная. Это может говорить о том, что одно время жизни относится к эмиссии основного компонента, другое время жизни – к эмиссии минорного компонента. Квантовый выход люминесценции комплексов меняется от 5-12% при  $\lambda_{\text{возб}} = 300$  нм до 13-27% при  $\lambda_{\text{возб}} = 400$  нм. Эти квантовые выходы на порядок выше квантового выхода эмиссии свободного лиганда  $\text{HL}^{\text{P}}$  (2%) благодаря хелатированию ионов  $\text{Zn}^{2+}$  (Chelation-Enhanced Fluorescence Effect, CHEF), которое затрудняет колебания, связанные с поворотом пиридинового цикла относительно имидазольного.



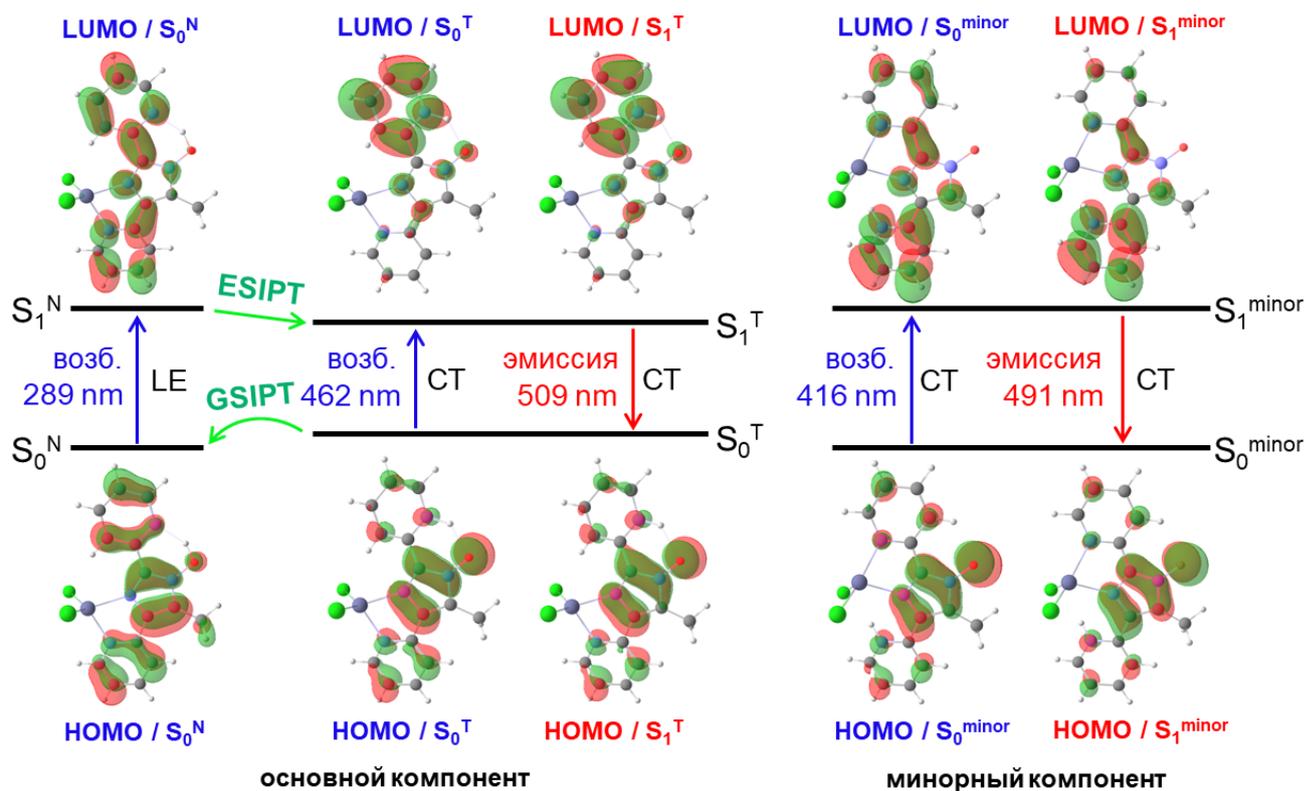
**Рисунок 3.10.** Спектры возбуждения и эмиссии комплексов  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{X}_2]$  при 77 К (а, б, в), при 300 К (д, е, ф). Вертикальные полосы показывают энергию и силу осциллятора рассчитанных синглет-синглетных переходов с глобальных энергетических минимумов  $S_0^{\text{N}}$  (чёрным),  $S_0^{\text{T}}$  (розовым) и  $S_0^{\text{minor}}$  (зелёным). Зависимость спектров возбуждения и эмиссии от температуры (г-л).

### 3.1.4.2. Механизмы возбуждения

Для исследования механизмов возбуждения и люминесценции были проведены расчёты методами DFT и TDDFT как для основного компонента, так и для минорного. Поскольку фотофизические свойства комплексов  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{Br}_2]$  и  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{I}_2]$  схожи между собой, расчёты в данной диссертационной работе представлены только для комплекса хлорида цинка(II) с  $\text{HL}^{\text{P}}$ . Расчёты для комплексов бромиды и иодида цинка(II) дают схожий результат с расчётами для комплекса хлорида цинка(II) и подробно описаны в статье [2]. На кривой зависимости потенциальной энергии основного состояния от расстояния  $\text{O}\cdots\text{N}$  имеется два минимума  $S_0^{\text{N}}$  и  $S_0^{\text{T}}$ , соответствующие «нормальной» и «таутомерной» формам основного компонента комплекса  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{Cl}_2]$ , причём  $S_0^{\text{N}}$  термодинамически стабильнее  $S_0^{\text{T}}$  на 0.29 эВ, как и в случае со свободным лигандом  $\text{HL}^{\text{P}}$  (рисунок 3.11). Наличие этих двух минимумов говорит о возможности возбуждения системы как из  $S_0^{\text{N}}$ , так и из  $S_0^{\text{T}}$ . Длина волны первого синглет-синглетного поглощения формы  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{Cl}_2]\text{-N}$ ,  $S_0^{\text{N}} \rightarrow S_1^{\text{N}}$  (289 нм), замечательно согласуется с максимумом одной из полос в спектре возбуждения ( $\lambda_{\text{макс}} = 288$  нм). Данное поглощение является наиболее интенсивным ( $f = 0.6168$ ) и соответствует внутрелигандному локальному переходу  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$  (рисунок 3.12). Ещё одна полоса в спектре возбуждения комплекса ( $\lambda_{\text{макс}} = 420$  нм) хорошо соотносится с первым синглет-синглетным поглощением минорного компонента,  $S_0^{\text{minor}} \rightarrow S_1^{\text{minor}}$  (416 нм), которое представляет собой внутрелигандный переход  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$  с переносом заряда с имидазольного цикла на пиридиновый. Наконец, наименее интенсивный пик в спектре возбуждения при 470 нм хорошо соотносится с первым поглощением «таутомерной» формы  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{Cl}_2]\text{-T}$  основного компонента,  $S_0^{\text{T}} \rightarrow S_1^{\text{T}}$  (462 нм,  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ ). Таким образом, люминесценцию основного компонента комплекса возбуждают полосы с максимумами при 290 и 470 нм, а люминесценцию минорного компонента – полоса с максимумом при 420 нм. Несмотря на то, что именно внутрелигандные переходы являются наиболее интенсивными и, следовательно, вносят наибольший вклад в полосы возбуждения, в рассчитанном спектре есть и гораздо менее интенсивные поглощения, связанные с переносом заряда с галогенид-анионов на лиганд (halide-to-ligand charge transfer, XLCT).



**Рисунок 3.11.** Слева: кривые зависимости потенциальной энергии электронных состояний молекулы  $[Zn(HL^P)Cl_2]$  от расстояния O...H, минимумы на кривых показаны стрелками; справа: упрощённая схема фотофизических и фотохимических процессов, характерных для основного компонента  $[Zn(HL^P)X_2]$  в твёрдом состоянии.



**Рисунок 3.12.** Оптимизированные геометрии  $S_0^N, S_0^T, S_1^T, S_0^{minor}$  и  $S_1^{minor}$ , а также молекулярные орбитали, вовлечённые в фотофизические процессы возбуждения и эмиссии комплекса  $[Zn(HL^P)X_2]$ . Для данной серии комплексов характерны три канала возбуждения и два канала эмиссии.

### 3.1.4.3. Флуоресценция в соответствии с правилом Каши из состояния $S_1$

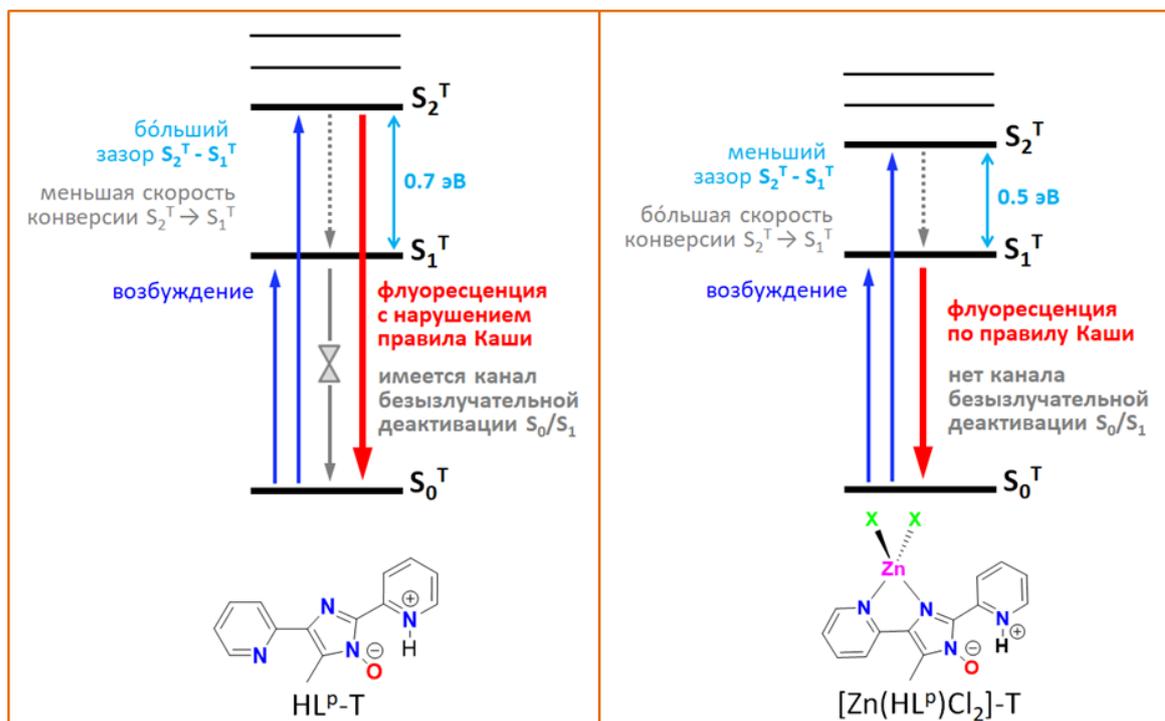
С целью интерпретации механизмов эмиссии были оптимизированы геометрии возбуждённых состояний. На кривой потенциальной энергии состояния  $S_1$  имеется два минимума,  $S_1^N$  (O...H 1.056 Å) и  $S_1^T$  (O...H 1.966 Å, рисунок 3.11), которые соответствуют двум формам основного компонента  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{Cl}_2]$ . Минимум «таутомерной» формы  $S_1^T$  стабильнее минимума «нормальной» формы на 0.70 эВ, а энергия активации процесса ESIPT  $S_1^N \rightarrow S_1^T$  составляет всего 0.01 эВ. Рассчитанная длина волны флуоресценции «нормальной» формы  $S_1^N \rightarrow S_0$  составляет 331 нм и не наблюдается в эксперименте. По всей видимости, это обусловлено тем, что возбуждённые на уровень  $S_1$  молекулы комплекса не люминесцируют с  $S_1^N$ , а очень быстро преодолевают низкий активационный барьер и за счёт переноса протона переходят в гораздо более глубокий минимум  $S_1^T$ .

Согласно расчётам, комплекс  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{Cl}_2]$  люминесцирует по правилу Каши из состояния  $S_1^T$ , в противоположность свободному лиганду  $\text{HL}^{\text{P}}$ , демонстрирующему анти-Кашевскую эмиссию из состояния  $S_2^T$ . Иными словами, координация  $\text{HL}^{\text{P}}$  к ионам  $\text{Zn}^{2+}$  ведёт к смене механизма флуоресценции. Ниже представлены аргументы, указывающие на соблюдение правила Каши в случае с  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{Cl}_2]$ , и краткое сопоставление фотофизических свойств лиганда и комплекса (рисунок 3.13):

- 1) Рассчитанная длина волны эмиссии «таутомерной» формы комплекса  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{Cl}_2]$   $S_1^T \rightarrow S_0$  составляет 509 нм и хорошо сходится с положением наблюдаемой полосы эмиссии ( $\lambda_{\text{макс}} = 526$  нм). Напротив, у лиганда  $\text{HL}^{\text{P}}$  переход  $S_1^T \rightarrow S_0$  расположен в инфракрасной области (857 нм), а с экспериментом лучше всего сходится длина волны перехода  $S_2^T \rightarrow S_0$  (537 нм).
- 2) Сила осциллятора перехода  $S_1^T \rightarrow S_0$  у комплекса  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{Cl}_2]$  равна 0.1262. Такой порядок величины наиболее типичен для флуоресценции ESIPT-флуорофоров по правилу Каши. У лиганда для этого же перехода сила осциллятора на порядок меньше и составляет всего 0.0163.
- 3) При переходе от лиганда  $\text{HL}^{\text{P}}$  к комплексу  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{Cl}_2]$  энергетический зазор  $S_2-S_1$  уменьшается с 0.7 эВ до 0.5 эВ, значит, процесс внутренней конверсии  $S_2^T \rightarrow S_1^T$  у комплекса имеет бóльшую константу скорости, чем у лиганда. Следовательно, вероятность наблюдения эмиссии из состояния  $S_2^T$  для комплекса меньше, чем для лиганда.
- 4) В отличие от лиганда  $\text{HL}^{\text{P}}$ , для комплекса  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{Cl}_2]$  не удалось найти коническое пересечение  $S_0/S_1$ , которое могло бы служить эффективным каналом

безызлучательной деактивации из состояния  $S_1$ . Этот факт опосредованно подтверждается экспериментальной тенденцией резкого увеличения квантового выхода эмиссии при переходе от лиганда к комплексам:  $HL^P$  с квантовым выходом 2% имеет канал тушения флуоресценции  $S_0/S_1$ , а комплексы цинка(II) такого канала тушения не имеют, поэтому их квантовые выходы на порядок выше и достигают 27%.

- 5) Как говорилось в предыдущем разделе, люминесценция лиганда  $HL^P$  почти не возбуждается в ультрафиолетовой области. Мы показали, что такое возможно только при анти-Кашевской эмиссии из состояния  $S_2$ . Наоборот, люминесценция комплекса  $[Zn(HL^P)Cl_2]$  возбуждается преимущественно в ультрафиолетовой области, как и у всех классических ESIPT-флуорофоров, что может указывать на соблюдение правила Каши.



**Рисунок 3.13.** Сравнение фотофизических свойств комплекса  $[Zn(HL^P)Cl_2]$  и лиганда  $HL^P$  в виде упрощённой схемы.

Флуоресценция  $S_1^T \rightarrow S_0$  соответствует переходу с LUMO на НОМО. Электронная плотность LUMO на 80% расположена на  $\pi^*$ -орбитали протон-акцепторного пиридинового фрагмента, а электронная плотность НОМО – на  $\pi$ -орбитали имидазольного цикла (рисунки 3.12), что свидетельствует о переносе заряда с пиридинового цикла на имидазольный при флуоресценции. Стоит отметить, что точно такой же перенос заряда характерен и для лиганда  $HL^P$ , то есть с точки зрения перераспределения электронной плотности  $[Zn(HL^P)Cl_2]$  и  $HL^P$

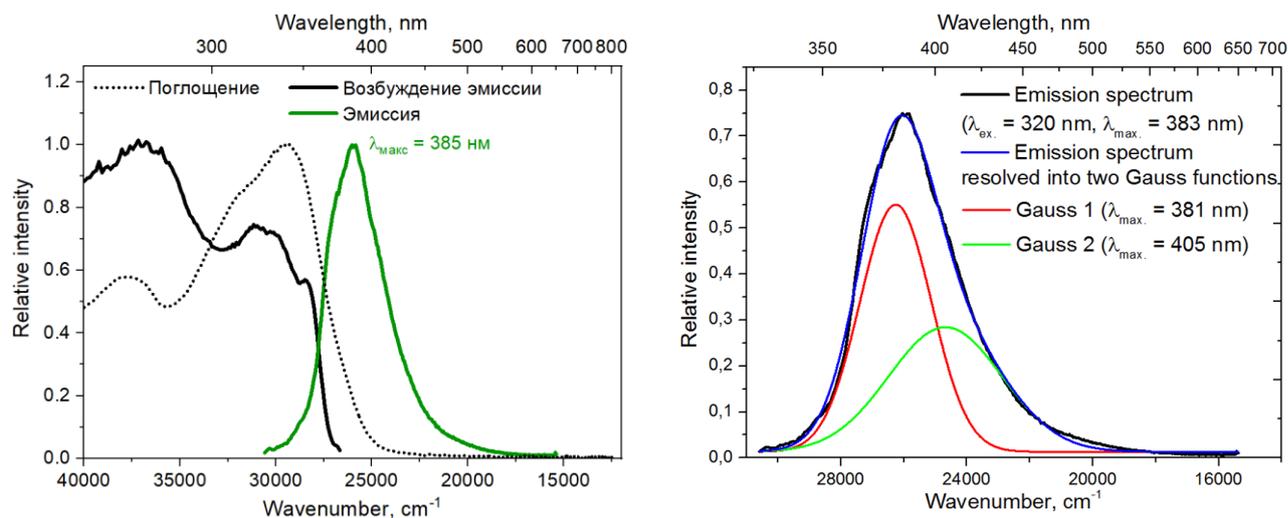
имеют тот же механизм эмиссии, однако у  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{Cl}_2]$  люминесцирующим состоянием является  $S_1$ , а у  $\text{HL}^{\text{P}}$  –  $S_2$ . Высокоэнергетическое плечо, возникающее в спектре эмиссии комплекса при возбуждении низкими энергиями, согласуется с флуоресценцией минорного компонента,  $S_1^{\text{minor}} \rightarrow S_0$  ( $\lambda_{\text{расч}} = 491$  нм). Данный переход тоже представляет собой перенос заряда с пиридин-центрированной LUMO на имидазол-центрированную НОМО.

Немаловажно отметить, что все обсуждённые выше каналы эмиссии для комплекса  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{Cl}_2]$  по своей природе являются внутрелигандными, то есть в механизмах эмиссии напрямую не участвуют d-орбитали металла и p-орбитали галогенид-анионов. Это, в частности, объясняет схожесть экспериментальной фотолюминесценции и квантовохимических расчётов для комплексов, содержащих разные галогенид-анионы (хлорид-, бромид- и иодид-анионы).

### ***3.1.5. Фотофизические свойства $\text{HL}^{\text{P}}$ в дихлорметане***

#### *3.1.5.1. Экспериментальные спектры поглощения, возбуждения и эмиссии*

В дихлорметане спектр поглощения  $\text{HL}^{\text{P}}$  состоит из двух полос в ультрафиолетовой области с максимумами при 265 и 341 нм (*рисунок 3.14*). По аналогии с твёрдым состоянием, рассчитанный спектр поглощения «нормальной» формы  $\text{HL}^{\text{P-N}}$  хорошо согласуется с экспериментальным спектром, подтверждая, что из двух форм  $\text{HL}^{\text{P}}$  наибольший вклад в спектр вносит самая термодинамически стабильная форма  $\text{HL}^{\text{P-N}}$ . Данные ЯМР в растворе также подтверждают превалирование формы  $\text{HL}^{\text{P-N}}$  в растворе [1]. Полоса люминесценции в растворе расположена в ультрафиолетовой области ( $\lambda_{\text{макс}} = 385$  нм) и значительно сдвинута в высокоэнергетическую область по сравнению с полосой эмиссии в твёрдом состоянии ( $\lambda_{\text{макс}} = 570\text{-}580$  нм), что может говорить о смене механизма люминесценции при переходе от твёрдого состояния к раствору. Спектр эмиссии можно разложить на две Гауссовы функции ( $\lambda_{\text{макс}} = 381$  и 405 нм, *рисунок 3.14*), а кинетика затухания люминесценции является биэкспоненциальной. Данные факты позволяют выдвинуть гипотезу о том, что фотофизика  $\text{HL}^{\text{P}}$  в растворе характеризуется двумя разными путями излучательной релаксации, т.е. двумя механизмами эмиссии. Важно отметить, что, в отличие от твёрдого состояния, спектр возбуждения эмиссии расположен в ультрафиолетовой области ( $\lambda_{\text{возб}} < 375$  нм), а не в видимой, а максимумы двух полос спектра возбуждения совпадают с максимумами двух полос спектра поглощения.

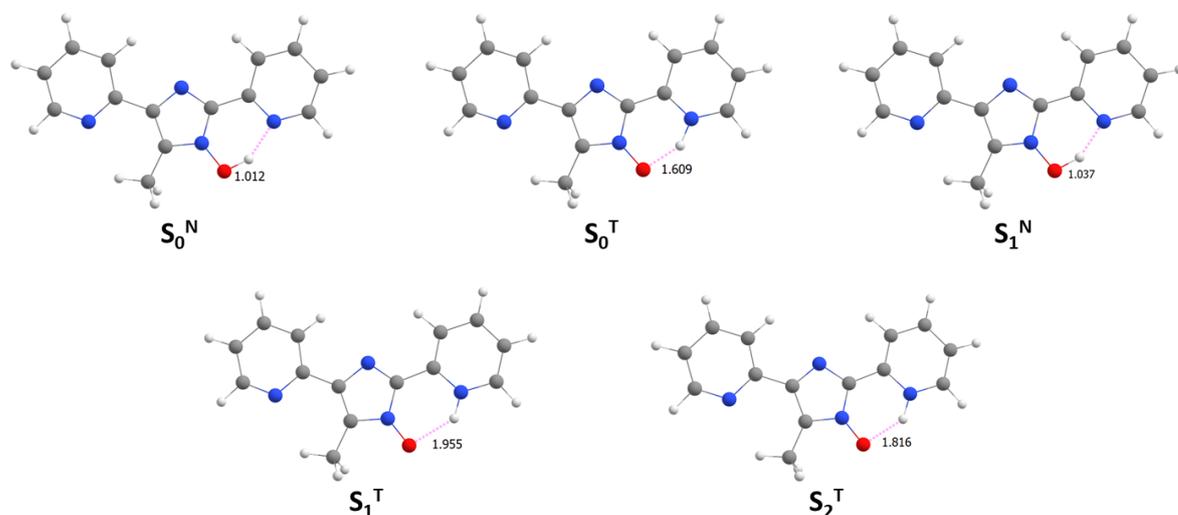


**Рисунок 3.14.** Слева: экспериментальные спектры возбуждения, эмиссии и поглощения  $\text{HL}^{\text{P}}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , расчётный спектр поглощения формы  $\text{HL}^{\text{P-N}}$ . Вертикальные полосы показывают энергию и силу осциллятора рассчитанных синглет-синглетных переходов с глобальных энергетических минимумов  $S_0^{\text{N}}$  (чёрным) и  $S_0^{\text{T}}$  (красным); справа: разложение спектра эмиссии  $\text{HL}^{\text{P}}$  на две гауссовы функции.

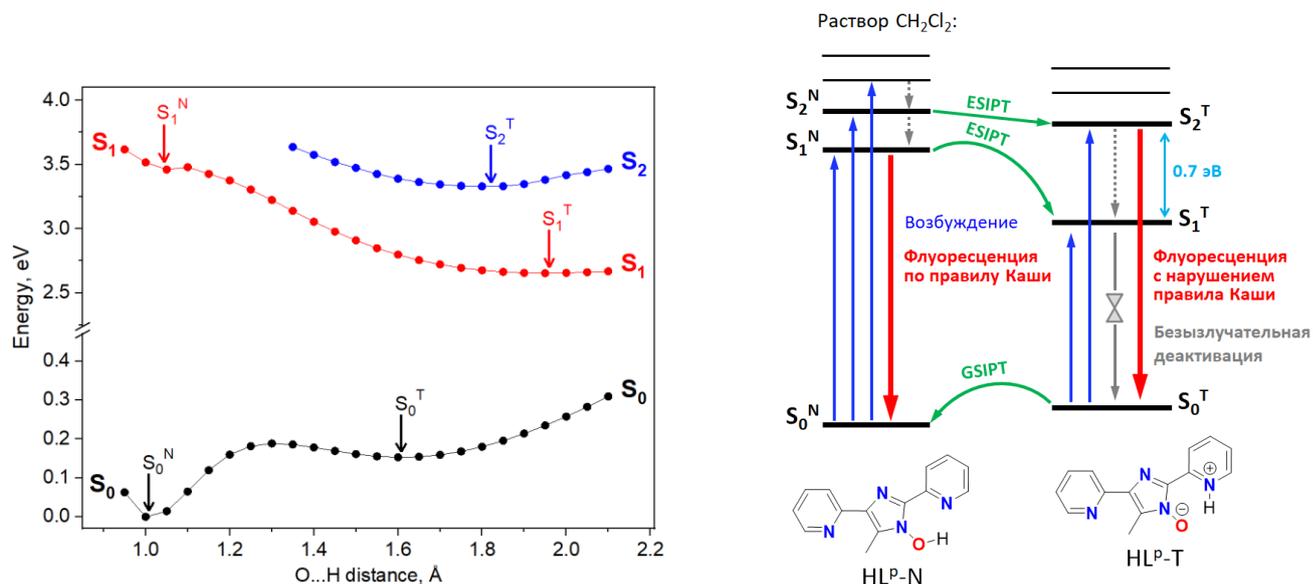
### 3.1.5.2. Флуоресценция «нормальной» формы по правилу Каши и анти-Кашиевская флуоресценция «таутомерной» формы

Кривые зависимости потенциальной энергии электронных состояний от расстояния  $\text{O}\cdots\text{N}$ , рассчитанные по модели поляризуемого континуума с учётом сольватации растворителем (дихлорметаном), в целом схожи с кривыми, рассчитанными методом QM/MM для твёрдого состояния. Так, в основном состоянии на кривой имеется два минимума  $S_0^{\text{N}}$  и  $S_0^{\text{T}}$ , соответствующие «нормальной» и «таутомерной» формам (рисунок 3.16). Сольватация  $\text{HL}^{\text{P}}$  растворителем приводит к тому, что расстояния  $\text{O}\cdots\text{N}$  в оптимизированных геометриях этой молекулы немного превосходят таковые для твёрдого состояния (рисунок 3.15). Самым существенным отличием между кривыми для раствора и кривыми для твёрдого состояния является то, что в состоянии  $S_1$  в растворе появляется второй минимум  $S_1^{\text{N}}$ , соответствующий форме  $\text{HL}^{\text{P-N}}$ , а процесс ESIPT  $S_1^{\text{N}} \rightarrow S_1^{\text{T}}$  приобретает небольшой энергетический барьер (0.02 эВ). Наличие этого минимума на кривой  $S_1$  в растворе и его отсутствие в твёрдом состоянии, вероятно, обусловлено различиями в расстоянии  $\text{O}\cdots\text{N}$ , которое пропорционально энергии внутримолекулярной водородной связи  $\text{O-H}\cdots\text{N}$ . Как показано на рисунке 3.17, при малых расстояниях  $\text{O}\cdots\text{N}$  наблюдается весомое отличие в расстояниях  $\text{O}\cdots\text{N}$  для расчётов методами PCM и QM/MM. Так, при длине связи  $\text{O}\cdots\text{N}$  1.000 Å в случае раствора (метод PCM) расстояние  $\text{O}\cdots\text{N}$  составляет 2.545 Å, а в случае твёрдого состояния (метод QM/MM) - 2.484 Å. Это значит, что в твёрдом состоянии протон находится ближе к протон-акцепторному атому азота, чем в

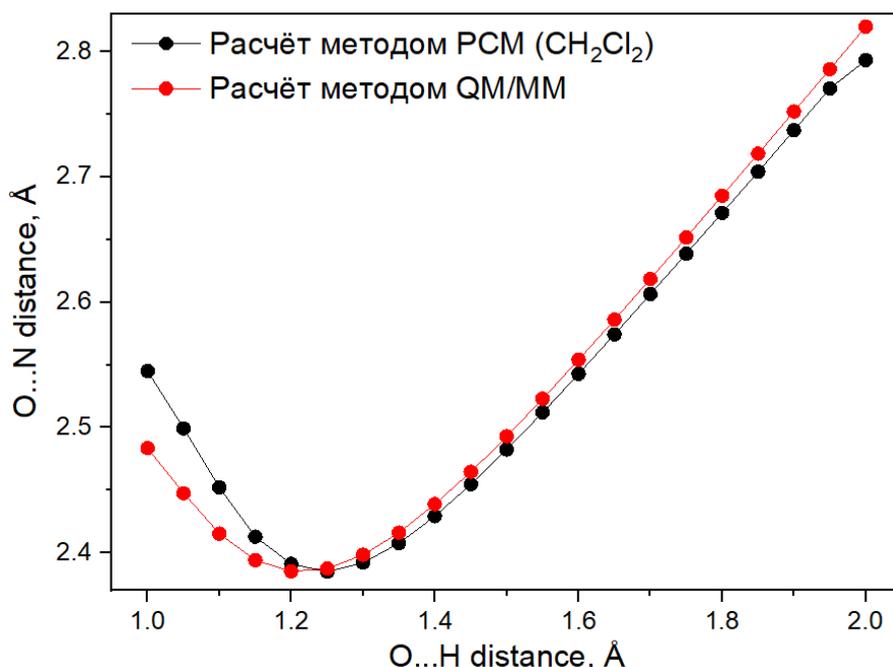
растворе, и ему гораздо легче «перескочить» на него. Данное наблюдение может объяснять тот факт, что в твёрдом состоянии перенос протона в состоянии  $S_1$  проходит безбарьерно, а в растворе этот же процесс требует преодоления небольшой энергии активации.



**Рисунок 3.15.** Оптимизированные методом PCM геометрии  $S_0^N$ ,  $S_0^T$ ,  $S_1^N$ ,  $S_1^T$  и  $S_2^T$  молекулы  $HL^P$  с указанием расстояния  $O\cdots H$ .

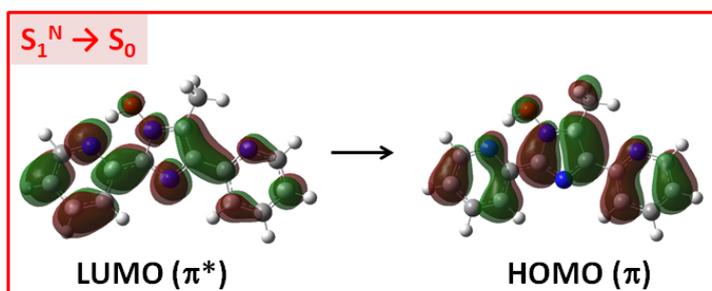


**Рисунок 3.16.** Слева: кривые зависимости потенциальной энергии электронных состояний молекулы  $HL^P$  от расстояния  $O\cdots H$ , минимумы на кривых показаны стрелками; справа: упрощённая схема фотофизических и фотохимических процессов, характерных для  $HL^P$  в дихлорметане.



**Рисунок 3.17.** Кривые зависимости расстояния O...N от расстояния O...H в **HL<sup>P</sup>** при расчёте двумя методами.

Появление нового минимума  $S_1^N$  вносит существенный вклад в механизм люминесценции в растворе. Согласно расчётам, длина волны флуоресценции «нормальной» формы  $S_1^N \rightarrow S_0$  (366 нм) отлично сходится с экспериментальным максимумом полосы эмиссии (383 нм). Флуоресценция с  $S_1^N$  соответствует переходу LUMO  $\rightarrow$  HOMO. Данные орбитали хорошо перекрываются (рисунок 3.18), электронная плотность как на HOMO, так и на LUMO примерно одинаково распределена по всем трём ароматическим гетероциклам, поэтому флуоресценция в растворе имеет локальный характер и, в отличие от анти-Кашевского перехода  $S_2^T \rightarrow S_0$  в твёрдом состоянии, не связана со значительным переносом заряда. В дальнейшем в данной работе поглощения без весомого переноса заряда будут называться локальными поглощениями (от англ. Locally Excited).



**Рисунок 3.18.** Молекулярные орбитали, ответственные за наблюдаемую флуоресценцию  $S_1^N \rightarrow S_0$  в дихлорметане.

Как и в твёрдом состоянии, рассчитанная длина волны эмиссии «таутомерной» формы  $S_1^T \rightarrow S_0$  (621 нм) в дихлорметане совершенно не сходится с положением полосы при 350-500 нм. Стоит отметить, что всю полосу эмиссии  $HL^P$  в дихлорметане нельзя приписать переходу  $S_2^T \rightarrow S_0$ , как в твёрдом состоянии, так как рассчитанная длина волны этого перехода (432 нм) завышена по сравнению с максимумом полосы. Тем не менее, этот переход неплохо сходится с положением плеча спектра эмиссии при 450-500 нм. Учитывая биэкспоненциальную кинетику затухания эмиссии и возможность разложить спектр флуоресценции на две Гауссовы функции, можно говорить о том, что анти-Кашевская флуоресценция  $S_2^T \rightarrow S_0$  вносит минорный вклад в наблюдаемую полосу эмиссии, а именно в её низкоэнергетическое плечо при 450-500 нм. Таким образом, основной вклад в люминесценцию  $HL^P$  в растворе вносит флуоресценция «нормальной» формы  $S_1^N \rightarrow S_0$  по правилу Каши, а минорный вклад - флуоресценция «таутомерной» формы  $S_2^T \rightarrow S_0$  с нарушением правила Каши. Стоит отметить, что дополнительным подтверждением смены механизма эмиссии при переходе от твёрдого состояния к раствору служит положение спектра возбуждения: при анти-Кашевской эмиссии стоило ожидать существенного несовпадения спектра возбуждения и поглощения, как это описано выше для твёрдого состояния. Совпадение максимумов спектров возбуждения и поглощения опосредованно подтверждает то, что основная доля флуоресценции в растворе ( $S_1^N \rightarrow S_0$ ) происходит с соблюдением правила Каши. В растворе все представленные комплексы диссоциируют на лиганд и соответствующую соль цинка(II), поэтому фотофизика для этих соединений исследовалась только в твёрдом состоянии.

### **3.1.6. Фотофизические свойства $HL^q$ и $[Zn(HL^q)Cl_2]$ в твёрдом состоянии**

#### *3.1.6.1. Экспериментальные спектры поглощения, возбуждения и эмиссии*

Фотофизические свойства  $HL^q$  и ряда комплексов  $[Zn(HL^q)X_2]$  ( $X = Cl, Br, I$ ) были изучены как в твёрдом состоянии, так и в дихлорметане [3]. В твёрдом состоянии все исследуемые соединения люминесцируют в оранжевой области. Спектры эмиссии представляют собой широкую полосу при 500-800 нм (рисунки 3.19). Полоса люминесценции лиганда  $HL^q$  немного сдвинута в низкоэнергетическую область по сравнению с полосами эмиссии комплексов  $[Zn(HL^q)X_2]$ . Отличия в спектрах эмиссии комплексов цинка(II) с разными галогенид-анионами незначительны. При 77 К наблюдается ярко выраженная колебательная структура спектров люминесценции с периодами 1000-1500  $cm^{-1}$ , причём если в спектрах комплексов видны только две колебательные компоненты с максимумами при 550 и 600 нм, то в спектре лиганда хорошо видно расщепление на пять полос с максимумами при 513, 560, 612, 650 и 720 нм. Вклад отдельных колебательных компонент в общий спектр эмиссии зависит от

длины волны возбуждающего света. Так, в случае  $\text{HL}^{\text{q}}$  два пика при 612 и 650 нм являются доминирующими при  $\lambda_{\text{возб}} = 380\text{-}460$  нм, но при увеличении длины волны возбуждающего света до  $\lambda_{\text{возб}} = 500\text{-}540$  нм относительная интенсивность пика при 650 нм падает, а пика при 560 нм – растёт. Несмотря на близкое положение полос люминесценции лиганда и комплексов, имеются заметные различия в спектрах возбуждения люминесценции этих соединений (*рисунок 3.19*). При 77 К широкая полоса возбуждения  $\text{HL}^{\text{q}}$  центрирована на 550 нм, в результате чего стоксов сдвиг эмиссии составляет всего 60 нм. Напротив, в спектрах возбуждения комплексов  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{q}})\text{X}_2]$  имеется не только пик при  $\approx 550$  нм, но и интенсивное плато в фиолетовой области с максимумом при 400-450 нм. Интенсивность максимума в фиолетовой области превосходит интенсивность максимума при  $\approx 550$  нм в 2-4 раза, поэтому стоксов сдвиг эмиссии комплексов возрастает до 180-200 нм.

При повышении температуры с 77 до 300 К (i) интенсивность спектров эмиссии уменьшается из-за увеличения доли безызлучательных процессов, что является типичной тенденцией для большинства известных люминофоров, (ii) колебательная структура спектров эмиссии постепенно становится менее выраженной и исчезает при 200 К, (iii) для  $\text{HL}^{\text{q}}$  наблюдается сдвиг максимума люминесценции в низкоэнергетическую область примерно на 40 нм (*рисунок 3.19*). При 300 К полосы эмиссии комплексов  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{q}})\text{X}_2]$  центрированы на 586-596 нм, полоса эмиссии лиганда – на 640 нм. Спектры возбуждения при 300 и 77 К выглядят аналогичным образом.

Времена жизни возбуждённых состояний исследуемых соединений находятся в пико- и наносекундном временном диапазоне и свидетельствуют о том, что эмиссия связана со спин-разрешёнными синглет-синглетными переходами, то есть с флуоресценцией. В большинстве случаев кинетика затухания эмиссии би- или триэкспоненциальная, что может говорить о наличии нескольких механизмов эмиссии. Квантовый выход флуоресценции зависит от температуры и энергии возбуждающего света. У свободного лиганда  $\text{HL}^{\text{q}}$  очень низкий квантовый выход эмиссии (менее 1%), а у комплексов – на порядок больше (4-11%), что может быть объяснено как хелатным эффектом при связывании лиганда с ионами  $\text{Zn}^{2+}$  (CHEF), так и наличием эффективных каналов тушения эмиссии в случае с  $\text{HL}^{\text{q}}$  и их отсутствием у  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{q}})\text{X}_2]$ . Можно обратить внимание на то, что фотолюминесцентные свойства лигандов  $\text{HL}^{\text{p}}$  и  $\text{HL}^{\text{q}}$  и комплексов  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{p}})\text{X}_2]$  и  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{q}})\text{X}_2]$  являются схожими между собой во многих аспектах: малые стоксовы сдвиги эмиссии свободных лигандов  $\text{HL}^{\text{p}}$  и  $\text{HL}^{\text{q}}$  против больших стоксовых сдвигов эмиссии комплексных соединений  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{p}})\text{X}_2]$  и  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{q}})\text{X}_2]$ , наносекундные времена жизни возбуждённых состояний, общая тенденция увеличения квантового выхода на порядок при переходе от лигандов к комплексам. Это может указывать на

сходство механизмов возбуждения и люминесценции в этих соединениях, что и будет подтверждено далее на основании квантовохимических расчётов.

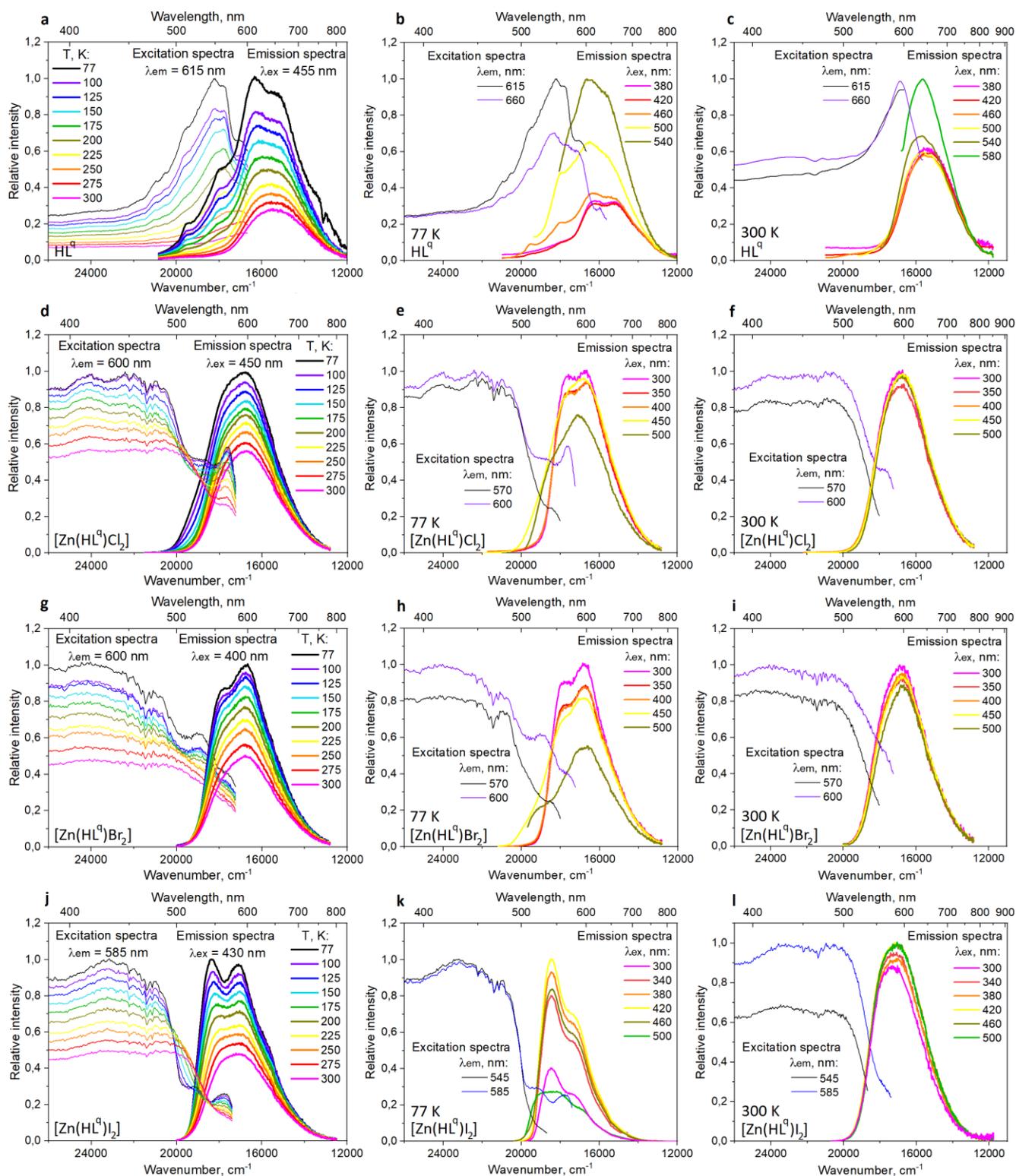


Рисунок 3.19. Фотофизические свойства  $\text{HL}^q$  (a-c),  $[\text{Zn}(\text{HL}^q)\text{Cl}_2]$  (d-f),  $[\text{Zn}(\text{HL}^q)\text{Br}_2]$  (g-i) и  $[\text{Zn}(\text{HL}^q)\text{I}_2]$  (j-l) в твёрдом состоянии. В левом столбце показаны температурные зависимости

спектров возбуждения и эмиссии, в среднем и правом – спектры возбуждения и эмиссии при 77 К и 300 К, соответственно.

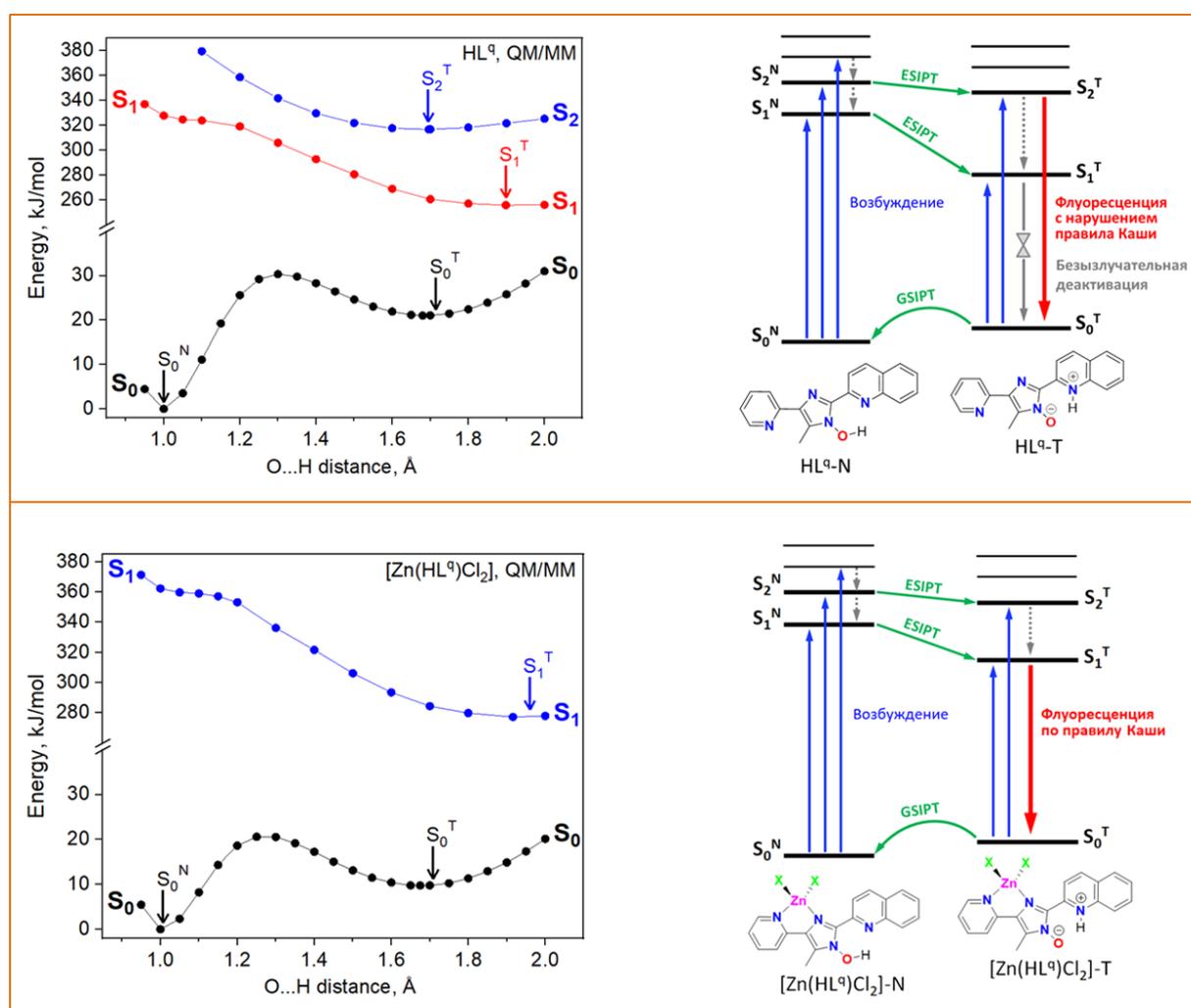
### 3.1.6.2. Оптимизированные геометрии и кривые потенциальной энергии основного и возбуждённых состояний

На кривых зависимости потенциальной энергии основного состояния всех соединений от расстояния O...H, вычисленных методом QM/MM для учёта окружения молекул в твёрдом состоянии, имеется два минимума  $S_0^N$  и  $S_0^T$ , которые соответствуют «нормальной» форме с протоном у атома кислорода и «таутомерной» форме с протоном у атома азота (рисунки 3.20). Геометрии, соответствующие минимуму  $S_0^N$  (рисунки 3.21, 3.22), хорошо сходятся с геометриями, полученными из данных рентгеноструктурного анализа. Минимумы  $S_0^T$  менее стабильны, чем минимумы  $S_0^N$  на 0.2 эВ в случае лиганда  $HL^q$  и на 0.1 эВ в случае комплексов  $[Zn(HL^q)X_2]$ . Энергетический барьер для процесса переноса протона  $S_0^N \rightarrow S_0^T$  в основном состоянии составляет 0.3 и 0.2 эВ для  $HL^q$  и  $[Zn(HL^q)X_2]$ , соответственно. Из-за большой величины данного барьера заселение минимума  $S_0^T$  происходит скорее через возбуждённое состояние, в котором процесс ESIPT безбарьерный. Напротив, барьеры для обратного процесса GSIPT  $S_0^T \rightarrow S_0^N$  невелики и составляют  $\approx 0.1$  эВ.

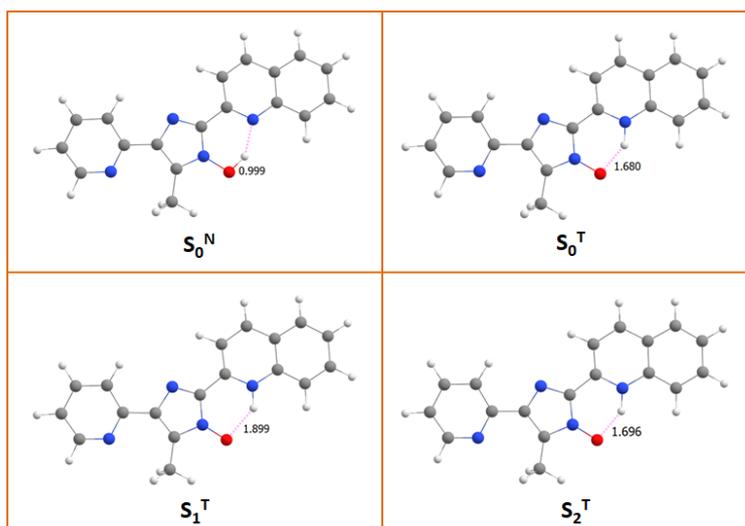
Самый низкий по энергии синглет-синглетный переход «нормальной» формы  $S_0^N \rightarrow S_1^N$  расположен при 314 и 345 нм для  $HL^q$  и  $[Zn(HL^q)Cl_2]$ , соответственно. Поскольку и у лиганда, и у комплекса полосы в спектре возбуждения простираются вплоть до 550 нм, только лишь переходы «нормальной» формы не могут описать весь спектр возбуждения, и для его корректного описания требуется привлечь переходы «таутомерной» формы, которые, как упоминалось ранее, всегда расположены в более низкоэнергетической области. Первый переход «таутомерной» формы  $S_0^T \rightarrow S_1^T$  рассчитан при 398 нм для  $[Zn(HL^q)Cl_2]$  и 427 нм для  $HL^q$ . Хотя энергии данных переходов также завышены по сравнению с экспериментальным положением полосы возбуждения, мы показали, что в подобных ESIPT-активных системах, помимо глобального минимума «таутомерной» формы  $S_0^T$ , существуют и локальные минимумы «таутомерной» формы, с которых может происходить возбуждение молекулы. Переходы  $S_0^N \rightarrow S_1^N$  и  $S_0^T \rightarrow S_1^T$  связаны с внутрилигандным переносом заряда с  $\pi$ -орбитали протонодонорного имидазольного гетероцикла (HOMO) на  $\pi^*$ -орбиталь протоноакцепторного хинолинового заместителя (LUMO).

Судя по тому, что интенсивность возбуждения всех комплексов постепенно уменьшается при уменьшении энергии в диапазоне 350-550 нм (рисунки 3.19), более высокоэнергетические переходы «нормальной» формы  $S_0^N \rightarrow S_n^N$  вносят бóльший вклад в спектр возбуждения комплексов, чем более низкоэнергетические переходы «таутомерной» формы  $S_0^T \rightarrow S_n^T$ . Этот

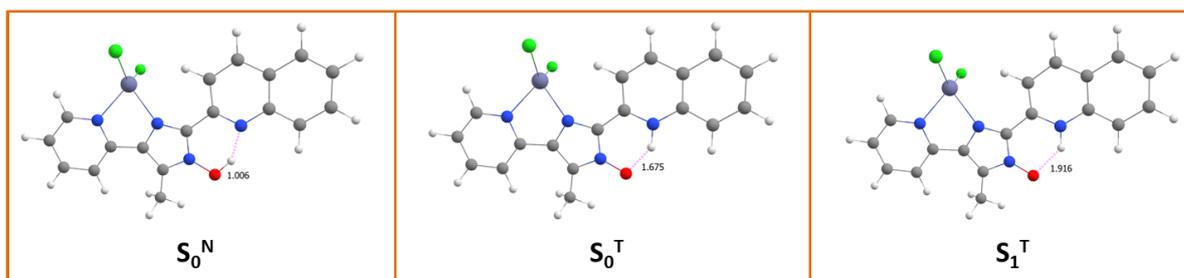
вывод является логичным, так как большинство молекул  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{q}})\text{X}_2]$  должно находиться в более энергетически стабильном минимуме  $\text{S}_0^{\text{N}}$ . Обратная тенденция роста интенсивности возбуждения при уменьшении энергии в районе 350-500 нм у свободного лиганда  $\text{HL}^{\text{q}}$  говорит о том, что полосу возбуждения  $\text{HL}^{\text{q}}$  формируют переходы преимущественно «таутомерной» формы, а поглощение света молекулами «нормальной» формы почти не приводит к люминесценции. Как показано ранее для аналогичного лиганда  $\text{HL}^{\text{p}}$ , такое возможно лишь в том случае, когда  $\text{HL}^{\text{q}}$  проявляет анти-Кашевскую эмиссию  $\text{S}_2^{\text{T}} \rightarrow \text{S}_0$ , а молекулы в состоянии  $\text{S}_1^{\text{T}}$  переходят в основное состояние без излучения квантов света через коническое пересечение. Эти факты далее подтверждены для  $\text{HL}^{\text{q}}$  на основании оптимизации геометрий синглетных возбуждённых состояний.



**Рисунок 3.20.** Слева: кривые зависимости потенциальной энергии электронных состояний молекул  $\text{HL}^{\text{q}}$  (сверху) и  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{q}})\text{Cl}_2]$  (снизу) от расстояния  $\text{O}\cdots\text{H}$ , минимумы на кривых показаны стрелками; справа: упрощённые схемы фотофизических и фотохимических процессов, характерных  $\text{HL}^{\text{q}}$  (сверху) и  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{q}})\text{Cl}_2]$  (снизу) в твёрдом состоянии.



**Рисунок 3.21.** Оптимизированные методом QM/MM геометрии  $S_0^N$ ,  $S_0^T$ ,  $S_1^T$  и  $S_2^T$  молекулы  $\mathbf{HL}^q$  с указанием расстояния  $O\cdots H$ .



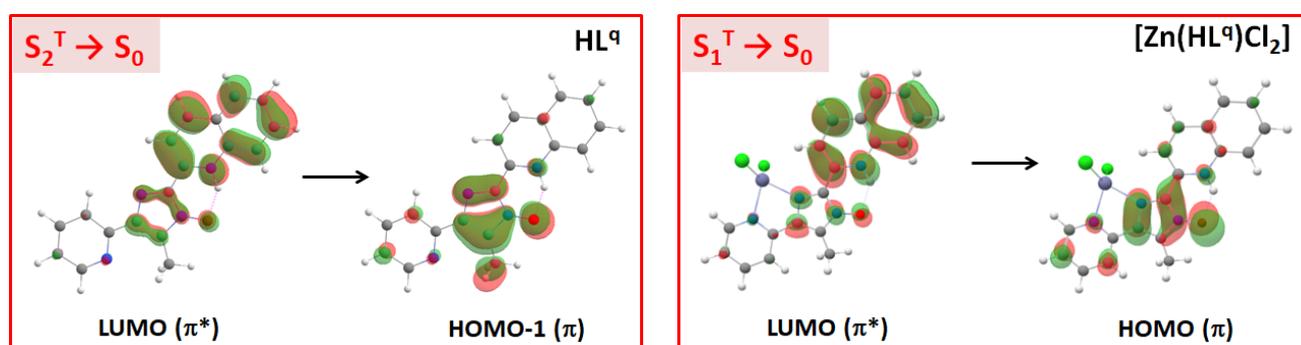
**Рисунок 3.22.** Оптимизированные методом QM/MM геометрии  $S_0^N$ ,  $S_0^T$  и  $S_1^T$  молекулы  $[\mathbf{Zn}(\mathbf{HL}^q)\mathbf{Cl}_2]$  с указанием расстояния  $O\cdots H$ .

Согласно кривым потенциальной энергии состояний  $S_1$  и  $S_2$ , процесс ESIPT в соединении  $\mathbf{HL}^q$  является безбарьерным, и на каждой кривой имеется только один энергетический минимум, который соответствует «таутомерной» форме (рисунок 3.20). Геометрия  $S_1^T$  характеризуется удлинённым расстоянием  $O\cdots H$  (1.899 Å) по сравнению с геометриями  $S_0^T$  (1.680 Å) и  $S_2^T$  (1.696 Å, рисунок 3.21).

### 3.1.6.3. Анти-Кашевская флуоресценция «таутомерной» формы лиганда

Вычисленная длина волны перехода  $S_1^T \rightarrow S_0$  (759 нм) значительно превышает длину волны наиболее интенсивного максимума эмиссии  $\mathbf{HL}^q$  (612 нм). Напротив, рассчитанная длина волны анти-Кашевского перехода  $S_2^T \rightarrow S_0$  (611 нм) отлично коррелирует с экспериментальными данными. Сила осциллятора флуоресценции с  $S_2^T$  (0.3096) в шесть раз превосходит таковую с  $S_1^T$  (0.0539). Как и в случае с  $\mathbf{HL}^p$ , энергетический зазор  $S_2-S_1$  составляет 0.7 эВ. В соответствии с законом энергетических зазоров, такая большая величина

зазора  $S_2-S_1$  препятствует эффективной внутренней конверсии  $S_2^T \rightarrow S_1^T$ , что обосновывает возможность излучательной релаксации напрямую из уровня  $S_2^T$ . Поскольку мы не наблюдаем в спектре второй отдельной полосы эмиссии  $HL^Q$ , которая находилась бы в инфракрасной области, где был рассчитан переход  $S_1^T \rightarrow S_0$ , вероятно, молекулы в состоянии  $S_1^T$  деактивируются безызлучательно в  $S_0$  через коническое пересечение  $S_0/S_1$ . Представленные расчёты свидетельствуют в пользу того, что  $HL^Q$  флуоресцирует с нарушением правила Каши из состояния  $S_2^T$ , в полной аналогии с  $HL^P$ . Флуоресценция  $S_2^T \rightarrow S_0$  – это перенос заряда с LUMO, расположенной главным образом на протоноакцепторном хинолиновом фрагменте, на НОМО-1, которая располагается на протонодонорном гидроксимидазольном фрагменте (рисунок 3.23).



**Рисунок 3.23.** Молекулярные орбитали, ответственные за наблюдаемую флуоресценцию лиганда  $HL^Q$  и комплекса  $[Zn(HL^Q)Cl_2]$  в твёрдом состоянии.

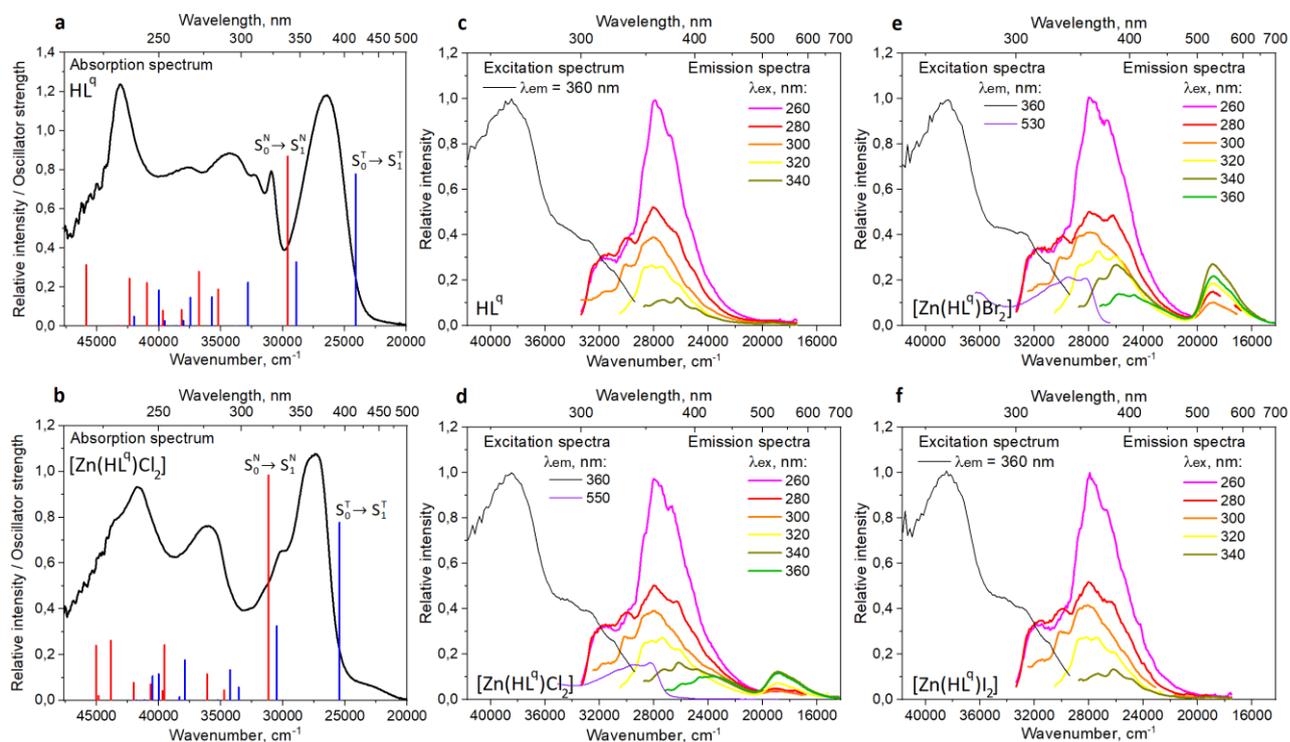
#### 3.1.6.4. Флуоресценция «таутомерной» формы комплексов по правилу Каши

В противоположность лиганду  $HL^Q$ , вычисленная длина волны перехода  $S_1^T \rightarrow S_0$  (540 нм) комплекса  $[Zn(HL^Q)Cl_2]$  хорошо согласуется с положением его максимума эмиссии. Учитывая (i) высокую силу осциллятора этого перехода (0.1142), (ii) плохое сходство вычисленной длины волны эмиссии  $S_2^T \rightarrow S_0$  (409 нм) с экспериментальными данными, а также (iii) уменьшенный по сравнению со свободным лигандом зазор  $S_2-S_1$  (0.5 эВ), способствующий более эффективной внутренней конверсии  $S_2^T \rightarrow S_1^T$ , можно сделать вывод о том, что комплекс  $[Zn(HL^Q)Cl_2]$  флуоресцирует с соблюдением правила Каши из  $S_1^T$ . Переход  $S_1^T \rightarrow S_0$  представляет собой перенос заряда с протоноакцепторного хинолинового заместителя на протонодонорный имидазольный цикл (рисунок 3.23). Таким образом, исходя из представленных здесь и выше данных квантовохимических расчётов лиганды  $HL^P$  и  $HL^Q$  проявляют одинаковые механизмы эмиссии в твёрдом состоянии (анти-Кашевская флуоресценция  $S_2^T \rightarrow S_0$ ). Аналогично, комплексы  $[Zn(HL^P)X_2]$  и  $[Zn(HL^Q)X_2]$  ( $X = Cl, Br, I$ ) имеют один и тот же механизм люминесценции (флуоресценция  $S_1^T \rightarrow S_0$  по правилу Каши).

### 3.1.7. Фотофизические свойства $HL^q$ и $[Zn(HL^q)Cl_2]$ в дихлорметане

#### 3.1.7.1. Экспериментальные спектры поглощения, возбуждения и эмиссии

В отличие от серии комплексов  $[Zn(HL^p)X_2]$  ( $X = Cl, Br, I$ ), комплексы  $[Zn(HL^q)X_2]$  устойчивы при растворении в дихлорметане, поэтому в данном разделе будут представлены фотофизические свойства как для лиганда  $HL^q$ , так и для комплексов  $[Zn(HL^q)X_2]$ , а также их сопоставление между собой. Спектры поглощения всех соединений в дихлорметане состоят из группы полос в области 220-450 нм (рисунки 3.24). Две самые интенсивные полосы имеют максимумы при 232 и 379 нм для  $HL^q$  и при 240-242 и 366-369 нм для  $[Zn(HL^q)X_2]$ . В спектрах люминесценции имеется интенсивная полоса в ультрафиолетовой области,  $\lambda_{\text{макс}} = 358$  нм, с колебательной структурой и периодом колебаний  $\approx 1700$   $\text{cm}^{-1}$ . Спектры возбуждения, зарегистрированные на максимуме эмиссии, представляют собой широкую полосу с максимумом при 260 нм и плечом при  $\approx 295$  нм. Вдобавок, менее интенсивная полоса люминесценции в зелёной области при 500-650 нм наблюдается у комплексов  $[Zn(HL^q)Cl_2]$  и  $[Zn(HL^q)Br_2]$ . Данную полосу эмиссии можно возбудить при  $\lambda_{\text{возб}} = 320-360$  нм.

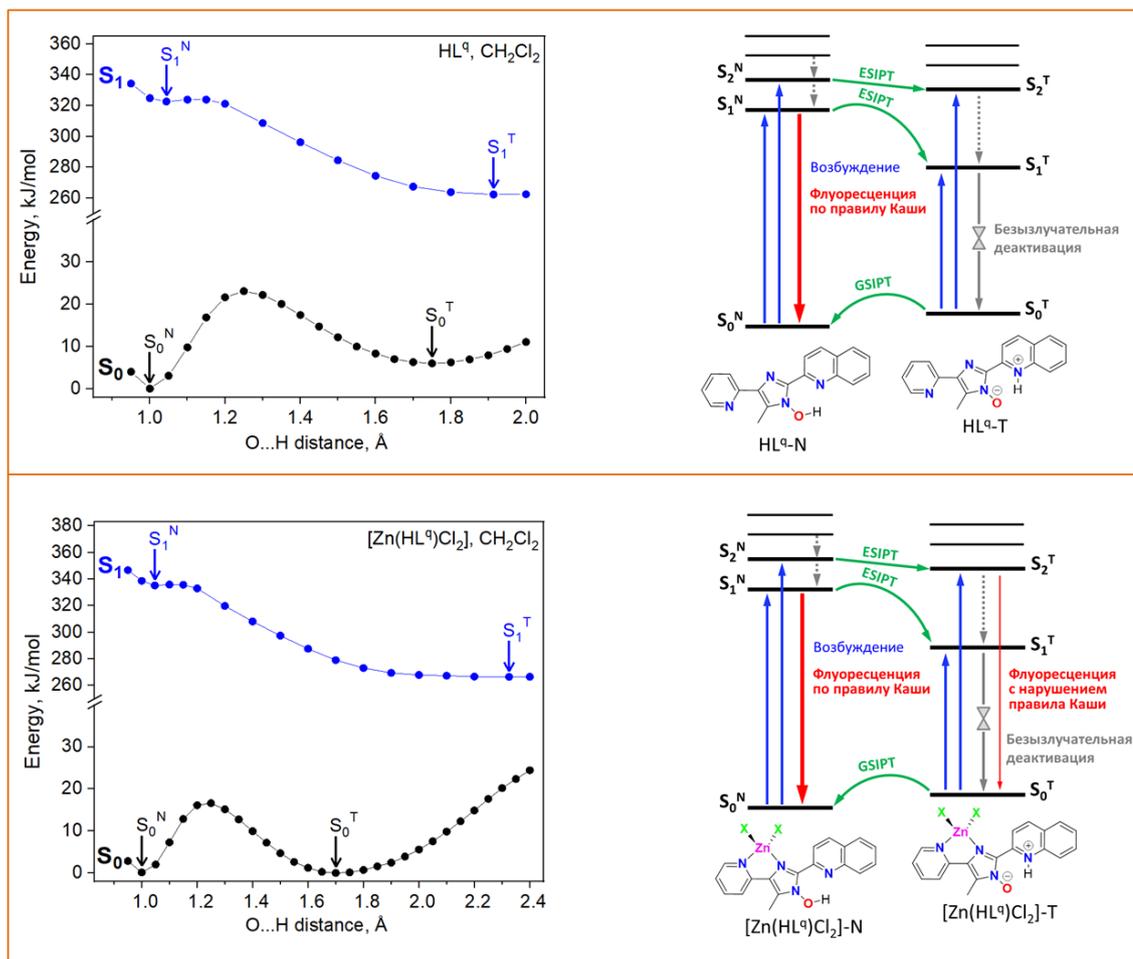


**Рисунок 3.24.** Фотофизические свойства в дихлорметане при 300 К: спектры поглощения  $HL^q$  (a) и  $[Zn(HL^q)Cl_2]$  (b), спектры возбуждения и эмиссии  $HL^q$  (c) и серии комплексов  $[Zn(HL^q)X_2]$  (d-f). Вертикальные полосы показывают энергию и силу осцилятора рассчитанных синглет-синглетных переходов с глобальных энергетических минимумов  $S_0^N$  (красным) и  $S_0^T$  (синим).

### 3.1.7.2. Механизмы поглощения

На кривых потенциальной энергии основного состояния  $\text{HL}^{\text{q}}$  и  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{q}})\text{Cl}_2]$ , рассчитанных с учётом сольватации растворителем дихлорметаном (метод РСМ), имеется два минимума,  $S_0^{\text{N}}$  и  $S_0^{\text{T}}$  (рисунок 3.25). Различие в энергиях этих двух минимумов в растворе значительно меньше, чем в твёрдом состоянии: в случае  $\text{HL}^{\text{q}}$  минимум  $S_0^{\text{N}}$  стабильнее минимума  $S_0^{\text{T}}$  всего на 0.1 эВ, а в случае  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{q}})\text{Cl}_2]$  минимумы «нормальной» и «таутомерной» формы имеют примерно одинаковую энергию. Такое малое отличие в энергиях двух форм сказывается на экспериментальных спектрах поглощения лиганда и комплексов.

По данным квантовохимических расчётов спектров поглощения, для обеих форм лиганда и комплекса самый низкий по энергии синглет-синглетный переход  $S_0 \rightarrow S_1$  имеет самую высокую силу осциллятора (рисунок 3.24). Первый переход «нормальной» формы  $S_0^{\text{N}} \rightarrow S_1^{\text{N}}$  расположен при 338 нм ( $f = 0.8688$ ) и 321 нм ( $f = 0.9831$ ) для  $\text{HL}^{\text{q}}$  и  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{q}})\text{Cl}_2]$ , соответственно, в то время как первый переход «таутомерной» формы  $S_0^{\text{T}} \rightarrow S_1^{\text{T}}$  располагается при 415 ( $f = 0.7768$ ) и 393 нм ( $f = 0.7769$ ). Можно заметить, что и у лиганда, и у комплекса переходы  $S_0^{\text{N}} \rightarrow S_1^{\text{N}}$  и  $S_0^{\text{T}} \rightarrow S_1^{\text{T}}$  примерно равноудалены на  $\approx 35$  нм от экспериментального максимума поглощения при 366-379 нм: поглощение «нормальной» формы сдвинуто в высокоэнергетическую область, а поглощение «таутомерной» формы – в низкоэнергетическую. Это может говорить о том, что эти два синглет-синглетных поглощения  $S_0^{\text{N}} \rightarrow S_1^{\text{N}}$  и  $S_0^{\text{T}} \rightarrow S_1^{\text{T}}$  вносят приблизительно равный вклад в данную экспериментальную полосу поглощения. Учитывая то, что разница в энергии между минимумами  $S_0^{\text{N}}$  и  $S_0^{\text{T}}$  невелика (а значит число молекул  $\text{HL}^{\text{q}}$  и  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{q}})\text{Cl}_2]$  в этих двух минимумах отличается незначительно), примерно равный вклад поглощений «нормальной» и «таутомерной» форм в экспериментальный спектр выглядит обоснованно. Серия более высокоэнергетических переходов  $S_0^{\text{N}} \rightarrow S_n^{\text{N}}$  и  $S_0^{\text{T}} \rightarrow S_n^{\text{T}}$  ( $n \geq 2$ ) составляют другие полосы поглощения при 200-320 нм. Переходы с самыми высокими силами осциллятора (дающими наибольший вклад в спектр поглощения) являются внутрелигандными по своей природе. Вдобавок ко внутрелигандным переходам, у комплекса  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{q}})\text{Cl}_2]$  также имеется ряд переходов с переносом заряда с р-орбиталей галогенид-анионов на лиганд, но из-за их очень незначительной силы осциллятора порядка  $10^{-5} - 10^{-4}$  они почти не вносят вклад в экспериментальный спектр поглощения.



**Рисунок 3.25.** Слева: кривые зависимости потенциальной энергии электронных состояний молекул  $\text{HL}^q$  (сверху) и  $[\text{Zn}(\text{HL}^q)\text{Cl}_2]$  (снизу) от расстояния  $\text{O}\cdots\text{H}$ , минимумы на кривых показаны стрелками; справа: упрощённые схемы фотофизических и фотохимических процессов, характерных  $\text{HL}^q$  (сверху) и  $[\text{Zn}(\text{HL}^q)\text{Cl}_2]$  (снизу) в дихлорметане.

### 3.1.7.3. Флуоресценция «нормальной» формы по правилу Каши и анти-Кашиевская флуоресценция «таутомерной» формы

На кривой потенциальной энергии возбуждённого состояния  $S_1$  находятся два минимума,  $S_1^N$  и  $S_1^T$ , а процесс переноса протона  $S_1^N \rightarrow S_1^T$  приобретает небольшой энергетический барьер ( $\approx 0.02$  эВ, рисунок 3.25). Геометрии  $S_1^N$  имеют большую длину связи  $\text{O}-\text{H}$  и меньшую длину водородной связи  $\text{O}\cdots\text{N}$ , чем геометрии  $S_0^N$ , что говорит об усилении водородной связи в состоянии  $S_1$ . Рассчитанная длина волны флуоресценции  $S_1^N \rightarrow S_0$  (360 нм) хорошо соответствует максимуму наблюдаемой полосы эмиссии с колебательной структурой (379 нм для  $\text{HL}^q$  и 366-369 нм для  $[\text{Zn}(\text{HL}^q)\text{X}_2]$ ). Этот переход соответствует переносу электронной плотности с протоноакцепторного хинолинового заместителя (LUMO) на протонодонорный имидазольный цикл и на пиридиновый цикл (HOMO), причём, как следует из

рисунка 3.26, доля переноса заряда в лиганде выше, чем в комплексе. Вторая полоса в спектре эмиссии при 500-650 нм, которую можно наблюдать только для  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{q}})\text{Cl}_2]$  и  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{q}})\text{Br}_2]$ , вероятнее всего связана с анти-Кашевской флуоресценцией «таутомерной» формы  $S_2^{\text{T}} \rightarrow S_0$  ( $\lambda_{\text{расч}} = 515$  нм), так как рассчитанная длина волны перехода  $S_1^{\text{T}} \rightarrow S_0$  (759 нм) завышена по сравнению с положением полосы эмиссии.

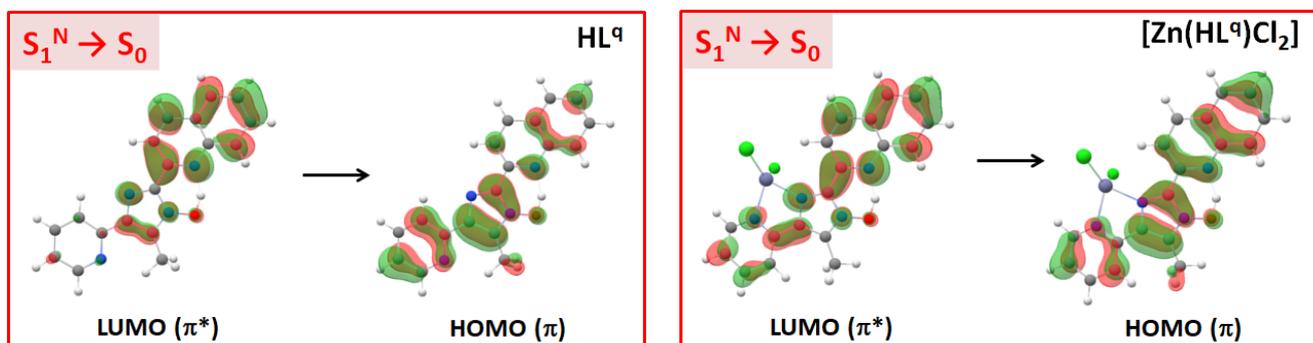


Рисунок 3.26. Молекулярные орбитали, ответственные за наблюдаемую флуоресценцию лиганда  $\text{HL}^{\text{q}}$  и комплекса  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{q}})\text{Cl}_2]$  в дихлорметане

### 3.1.8. Поглощение $\text{HL}^{\text{b}}$ и $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{b}})\text{Cl}_2]$ в ацетонитриле и в твёрдом состоянии

В ацетонитриле  $\text{HL}^{\text{b}}$  поглощает свет в ультрафиолетовой области (рисунки 3.27) [4]. Две интенсивные полосы поглощения центрированы на 278 и 338 нм. В случае комплекса  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{b}})\text{Cl}_2]$  максимумы этих двух полос сдвинуты в низкоэнергетическую область и расположены при 316 и 361 нм. В спектрах лиганда и комплекса также имеется малоинтенсивное плечо при 400-450 нм.

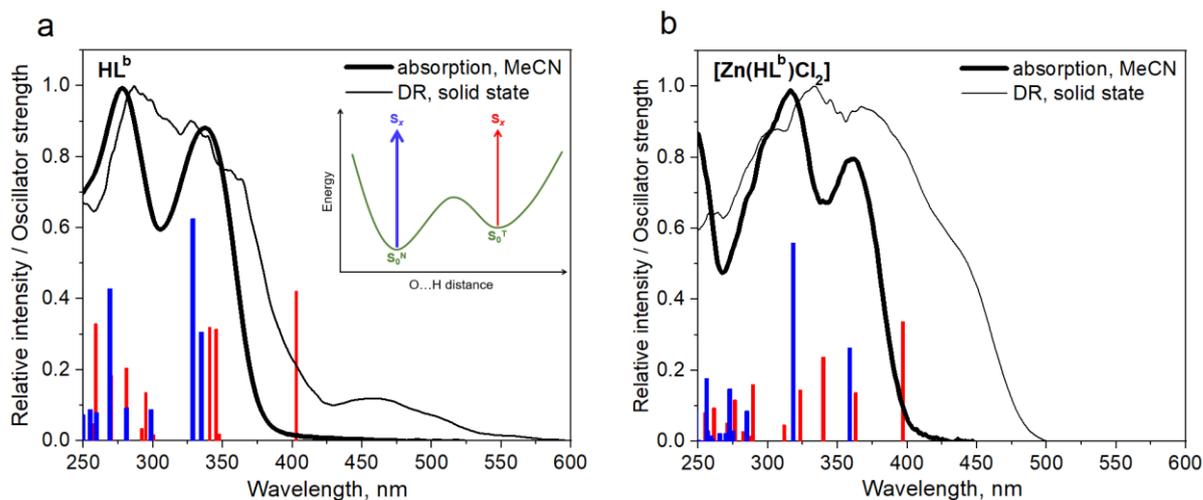
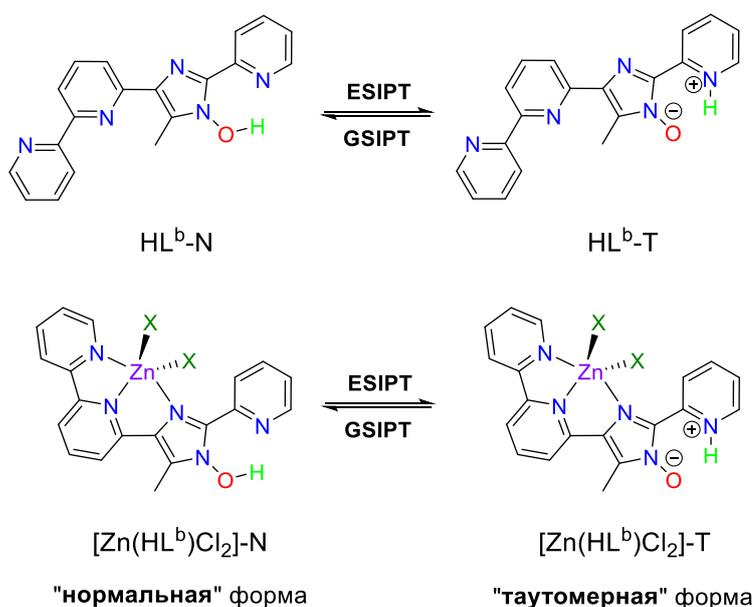


Рисунок 3.27. Спектры диффузного отражения и поглощения в ацетонитриле соединений  $\text{HL}^{\text{b}}$  (a) и  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{b}})\text{X}_2]$  (b). Вертикальные полосы показывают энергию и силу осциллятора рассчитанных синглет-синглетных переходов с глобальных энергетических минимумов  $S_0^{\text{N}}$  (синим) и  $S_0^{\text{T}}$  (красным).

Для установления механизмов поглощения методом TDFFT были рассчитаны теоретические спектры и проведено их сравнение с экспериментальными спектрами. На кривых зависимости энергии состояний от расстояния O...H лиганда  $\text{HL}^b$  и комплекса  $[\text{Zn}(\text{HL}^b)\text{Cl}_2]$  имеется два минимума,  $S_0^N$  (O...H 1.017 Å у  $\text{HL}^b$  и 1.029 Å у  $[\text{Zn}(\text{HL}^b)\text{Cl}_2]$ ) и  $S_0^T$  (O...H 1.660 Å у  $\text{HL}^b$  и 1.630 Å у  $[\text{Zn}(\text{HL}^b)\text{Cl}_2]$ ), которые соответствуют «нормальной» форме с протоном у атома кислорода и «таутомерной» форме с протоном у атома азота, соответственно (рисунки 3.27, 3.28). Синглет-синглетные поглощения «таутомерной» формы сдвинуты в низкоэнергетическую область по сравнению с поглощениями «нормальной» формы.



**Рисунок 3.28.** Процесс ESIPT в соединениях  $\text{HL}^b$  и  $[\text{Zn}(\text{HL}^b)\text{X}_2]$ .

Интенсивные полосы спектров поглощения  $\text{HL}^b$  и  $[\text{Zn}(\text{HL}^b)\text{Cl}_2]$  хорошо согласуются с синглет-синглетными переходами «нормальной» формы, имеющими наибольшую силу осциллятора (рисунки 3.27). Полоса поглощения  $\text{HL}^b$  с максимумом при 338 нм обусловлена двумя близлежащими переходами  $S_0^N \rightarrow S_1$  ( $\lambda = 335$  нм,  $f = 0.3066$ ) и  $S_0^N \rightarrow S_2$  ( $\lambda = 329$  нм,  $f = 0.6252$ ), связанными с переносом заряда с протонодонорной гидроксимидазольной части молекулы на протоноакцепторный пиридиновый цикл. Поглощение  $S_0^N \rightarrow S_6$  ( $\lambda = 269$  нм,  $f = 0.4288$ ), имеющее локальный характер, образует полосу поглощения, центрированную на 278 нм. В случае комплекса  $[\text{Zn}(\text{HL}^b)\text{Cl}_2]$ , переход с переносом заряда  $S_0^N \rightarrow S_1$  ( $\lambda = 359$  нм,  $f = 0.2634$ ) связан с полосой при 361 нм, а локальный переход  $S_0^N \rightarrow S_2$  ( $\lambda = 318$  нм,  $f = 0.5597$ ) связан с полосой при 316 нм. 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  $S_0^T \rightarrow S_1$  ( $\text{HL}^b$ :  $\lambda = 403$  нм,  $f = 0.4219$ ,  $[\text{Zn}(\text{HL}^b)\text{Cl}_2]$ :  $\lambda = 397$  нм,  $f = 0.3375$ ) хорошо сходятся 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 бóльшая часть молекул находится в самом энергетически стабильном минимуме  $S_0^N$ , а меньшая часть – в минимуме  $S_0^T$ . Полосы спектров диффузного отражения, снятых в твёрдом состоянии, уширены по сравнению с полосами спектров поглощения в ацетонитриле. Учитывая схожее расположение полос поглощения в растворе и твёрдом состоянии, а также примерно одинаковые энергии и силы осцилляторов синглет-синглетных переходов, вычисленных методами QM/MM и РСМ, можно сделать вывод о том, что механизмы поглощения в ацетонитриле и в твёрдом состоянии идентичны друг другу.

### 3.1.9. Фотолюминесценция $HL^b$ и $[Zn(HL^b)Cl_2]$ в твёрдом состоянии

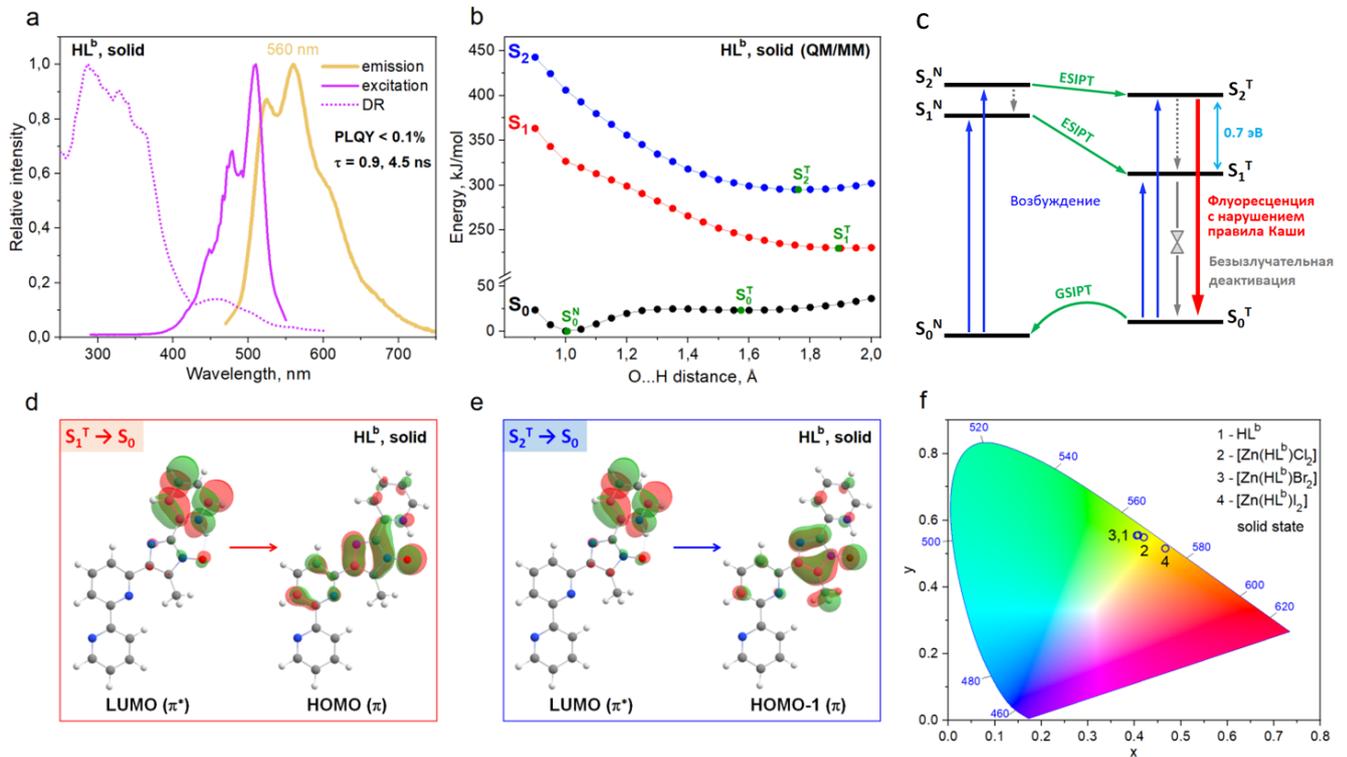
#### 3.1.9.1. Экспериментальные спектры лиганда

В твёрдом состоянии свободный лиганд  $HL^b$  люминесцирует в жёлто-зелёной области спектра и имеет одну полосу эмиссии, расположенную в диапазоне 450-750 нм с максимумом при 560 нм и ярко выраженной колебательной структурой с периодом  $\approx 1200 \text{ см}^{-1}$  (рисунок 3.29). Спектр возбуждения эмиссии  $HL^b$  отличается от спектра диффузного отражения, полностью расположен в видимой области при 400-550 нм и имеет колебательную структуру с периодом  $\approx 1300 \text{ см}^{-1}$ . Спектры возбуждения и эмиссии, хоть и не идеально, представляют зеркальное отражение друг друга. Стоксов сдвиг эмиссии составляет всего 50 нм, что является очень маленькой величиной для ESIPT-активных люминофоров. Кинетику затухания люминесценции  $HL^b$  можно аппроксимировать биэкспоненциальной моделью с временами жизни  $\tau = 0.9$  и 4.5 нс. Такие короткие времена свидетельствуют о флуоресценции, то есть о синглет-синглетной природе полосы эмиссии. Квантовый выход флуоресценции  $HL^b$  в твёрдом состоянии очень мал ( $< 0.1\%$ ), что говорит о наличии эффективных каналов тушения люминесценции.

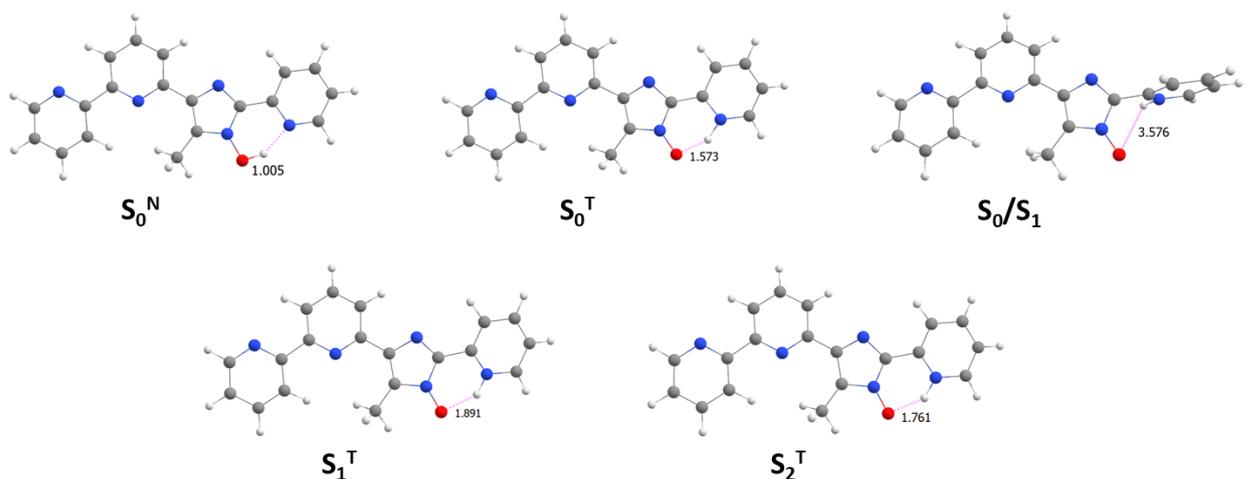
#### 3.1.9.2. Анти-Кашевская флуоресценция лиганда

Для установления механизма флуоресценции  $HL^b$  были оптимизированы геометрии возбуждённых синглетных состояний и построены кривые зависимости энергии состояний  $S_1$  и  $S_2$  от расстояния  $O\cdots H$  (рисунок 3.29). Согласно этим кривым, процесс ESIPT в состояниях  $S_1$  и  $S_2$  не имеет энергетического барьера и, следовательно, происходит спонтанно. После поглощения кванта света  $S_0^N \rightarrow S_1$  и процесса ESIPT молекулы  $HL^b$  переходят в единственный минимум на кривой  $S_1$  – минимум  $S_1^T$  ( $O\cdots H$  1.891 Å, рисунок 3.30). Рассчитанная длина волны

флуоресценции из этого минимума,  $S_1^T \rightarrow S_0$ , составляет 924 нм, что заметно не сходится с расположением полосы флуоресценции (450-750 нм). В связи с этим, помимо состояния  $S_1$  было проанализировано более высоколежащее состояние  $S_2$  на предмет возможного механизма эмиссии из этого состояния.



**Рисунок 3.29.** Фотофизические свойства соединения  $HL^b$  в твёрдом состоянии: спектры возбуждения, эмиссии и диффузного отражения при 300 К (а); кривые зависимости энергии электронных состояний от расстояния  $O \cdots H$ , рассчитанные методом QM/MM (б); упрощённая схема фотофизических процессов (с); молекулярные орбитали, ответственные за переходы  $S_1^T \rightarrow S_0$  (д) и  $S_2^T \rightarrow S_0$  (е); диаграмма цветности эмиссии лиганда и комплексов в твёрдом состоянии (ф).

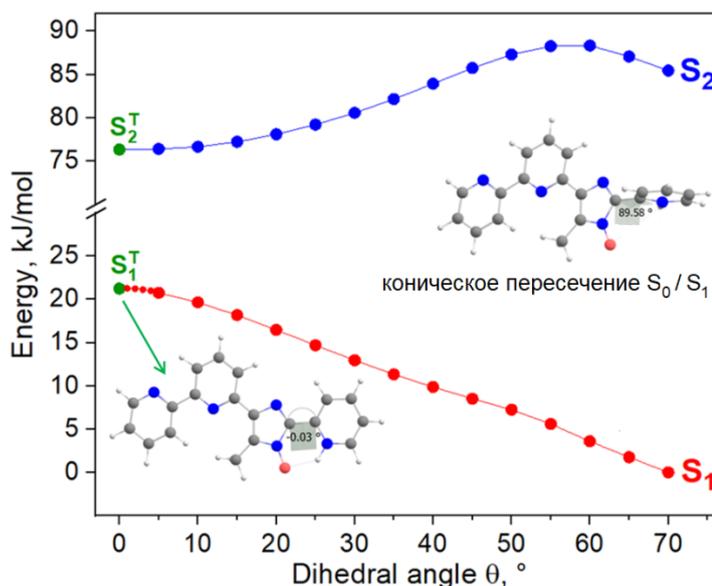


**Рисунок 3.30.** Оптимизированные методом QM/MM геометрии  $S_0^N$ ,  $S_0^T$ ,  $S_1^T$ ,  $S_2^T$  и конического пересечения  $S_0/S_1$  молекулы  $HL^b$  с указанием расстояния  $O \cdots H$ .

По аналогии с кривой  $S_1$ , на кривой  $S_2$  тоже есть только один энергетический минимум в «таутомерной» форме,  $S_2^T$  (рисунк 3.29). Расстояние  $O\cdots H$  в оптимизированной геометрии, соответствующей этому минимуму (1.761 Å), меньше, чем в минимуме  $S_1^T$  (1.891 Å), но больше, чем в минимуме  $S_0^T$  (1.573 Å, рисунок 3.30). Это говорит о том, что сила водородной связи  $O\cdots H-N$  уменьшается в ряду  $S_1^T > S_2^T > S_0^T$ . Вычисленная длина волны флуоресценции  $S_2^T \rightarrow S_0$  (545 нм) отлично соотносится с положением максимума флуоресценции **HL<sup>b</sup>** (560 нм). Исходя из этого, мы предполагаем, что **HL<sup>b</sup>** флуоресцирует с нарушением правила Каша из состояния  $S_2$ . Несмотря на чрезвычайную редкость такого феномена для органических соединений, следующие аргументы подтверждают нашу гипотезу: i) энергетический зазор  $S_2-S_1$  в случае **HL<sup>b</sup>** составляет 0.7 эВ и в несколько раз превосходит зазор  $S_2-S_1$ , характерный для обычных ESIPT-флуорофоров (0.1-0.3 эВ). В результате скорость внутренней конверсии  $S_2^T \rightarrow S_1^T$ , являющейся сверхбыстрым процессом для классических ESIPT-флуорофоров, падает в несколько раз для **HL<sup>b</sup>** в соответствии с законом энергетических зазоров. Это, в свою очередь, позволяет некоторой доле молекул пролюминесцировать напрямую из  $S_2$ ; ii) сила осциллятора перехода  $S_2^T \rightarrow S_0$  (0.0652) в три раза больше таковой для перехода  $S_1^T \rightarrow S_0$  (0.0200); iii) очень низкий квантовый выход эмиссии **HL<sup>b</sup>** (< 0.1%) может говорить о наличии каналов безызлучательной деактивации молекул, находящихся в состоянии  $S_1$ , что более подробно описано в следующем абзаце.

Для более детального понимания того, почему флуоресценция происходит именно из состояния  $S_2$  и не происходит из состояния  $S_1$ , были проанализированы молекулярные орбитали и геометрии, которые соответствуют переходам  $S_1^T \rightarrow S_0$  и  $S_2^T \rightarrow S_0$ . Переход  $S_1^T \rightarrow S_0$  представляет собой перенос заряда с LUMO, которая полностью располагается на  $\pi^*$ -орбитали протоноакцепторного пиридинового цикла, на НОМО, почти целиком расположенную на  $\pi$ -орбитали протонодонорного гидроксимидазольного фрагмента (рисунк 3.29). НОМО и LUMO разделены в пространстве и практически не перекрываются. Как показано ранее на примере **HL<sup>p</sup>** и литературных данных, общеизвестным каналом тушения люминесценции в состоянии  $S_1$  является коническое пересечение  $S_1/S_0$ , достижение которого происходит после переноса протона и поворота протоноакцепторного цикла относительно протонодонорного. Большое расстояние  $O\cdots H$  в состоянии  $S_1$  (1.891 Å), свидетельствующее о слабости водородной связи  $O\cdots H-N$  в этом состоянии, а также отсутствие перекрывания орбиталей НОМО и LUMO может говорить о лёгкости поворота пиридинового цикла относительно имидазольного. Для оценки энергетического барьера процесса поворота одного цикла относительно другого была построена кривая зависимости энергии  $S_1$  от двугранного угла между пиридиновым и имидазольным фрагментами (угол  $\theta$ , рисунок 3.31) в соединении **HL<sup>b</sup>**, начальной точкой

которой является почти «плоская» геометрия минимума  $S_1^T$ . Как следует из этой кривой, совсем небольшое увеличение угла  $\theta$  ведёт к преодолению маленького энергетического барьера ( $\approx 0.01$  эВ), а затем - к резкому падению энергии и достижению конического пересечения  $S_0/S_1$ , в котором угол  $\theta$  составляет почти  $90^\circ$ . Принимая во внимание очень низкую величину барьера, любое колебание пиридинового цикла относительно имидазольного ведёт к спонтанному «скатыванию» в коническое пересечение  $S_0/S_1$  и возвращению в основное состояние без излучения кванта света.



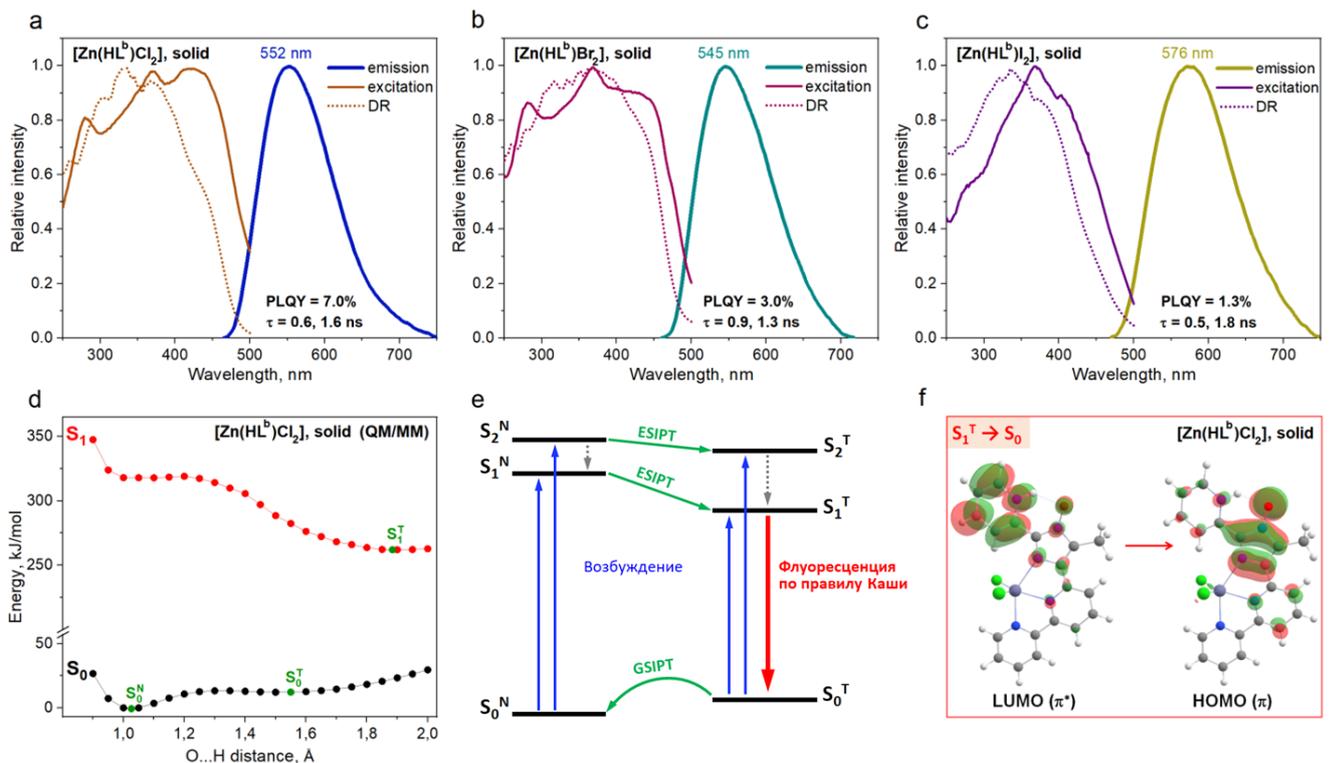
**Рисунок 3.31.** Кривые зависимости энергии электронных состояний  $S_1$  и  $S_2$  от двугранного угла  $\theta$ .

Наблюдаемая анти-Кашевская флуоресценция  $S_2^T \rightarrow S_0$  – это перенос заряда с LUMO на НОМО-1 (рисунок 3.29). Хотя орбитали LUMO и НОМО-1 тоже почти не перекрываются, более сильная водородная связь  $O \cdots H-N$  в минимуме  $S_2^T$  ( $O \cdots H$  1.761 Å) препятствует быстрому «скатыванию» в коническое пересечение с последующей безызлучательной деактивацией. Как показано на рисунке 3.31, энергетический барьер до перехода в коническое пересечение в состоянии  $S_2$  на два порядка больше, чем в состоянии  $S_1$ , и составляет 0.12 эВ. Представленные выше факты, подтверждающие анти-Кашевскую эмиссию  $HL^b$ , полностью идентичны таковым для ранее описанных лигандов  $HL^p$  и  $HL^q$ , так что все лиганды из данной серии соединений на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола в твёрдом состоянии флуоресцируют против правила Каши из минимума «таутомерной» формы  $S_2^T$ .

### 3.1.9.3. Экспериментальные спектры комплексов

Комплексные соединения  $[Zn(HL^b)Cl_2]$ ,  $[Zn(HL^b)Br_2]$  и  $[Zn(HL^b)I_2]$  люминесцируют в жёлто-зелёной и жёлто-оранжевой областях с максимумами при 552, 545 и 576 нм, соответственно (рисунок 3.32) [4]. В отличие от лиганда, спектры эмиссии комплексов не

проявляют колебательной структуры. Спектры возбуждения комплексов  $[\text{Zn}(\text{HL}^b)\text{X}_2]$  резко отличаются от таковых для лиганда  $\text{HL}^b$ : полосы в спектрах возбуждения хорошо коррелируют с полосами в спектрах диффузного отражения, а их максимумы располагаются в ультрафиолетовой области. В результате, стоксовы сдвиги эмиссии комплексов достигают 150 нм, в три раза превышая стоксов сдвиг для лиганда (50 нм). Кинетика затухания эмиссии для всех комплексов биэкспоненциальная, времена жизни возбуждённых состояний находятся в наносекундном диапазоне. Квантовые выходы флуоресценции комплексов  $[\text{Zn}(\text{HL}^b)\text{X}_2]$  на порядок больше, чем квантовый выход эмиссии  $\text{HL}^b$  ( $< 0.1\%$ ), и составляют 1.3, 3.0 и 7.0% для  $[\text{Zn}(\text{HL}^b)\text{I}_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{HL}^b)\text{Br}_2]$  и  $[\text{Zn}(\text{HL}^b)\text{Cl}_2]$ , соответственно. Уменьшение квантового выхода в ряду  $\text{X} = \text{Cl} > \text{X} = \text{Br} > \text{X} = \text{I}$  ассоциируется с увеличением спин-орбитального взаимодействия при увеличении размера галогенид-аниона, что влечёт за собой повышение доли тушения эмиссии через триплетные уровни.

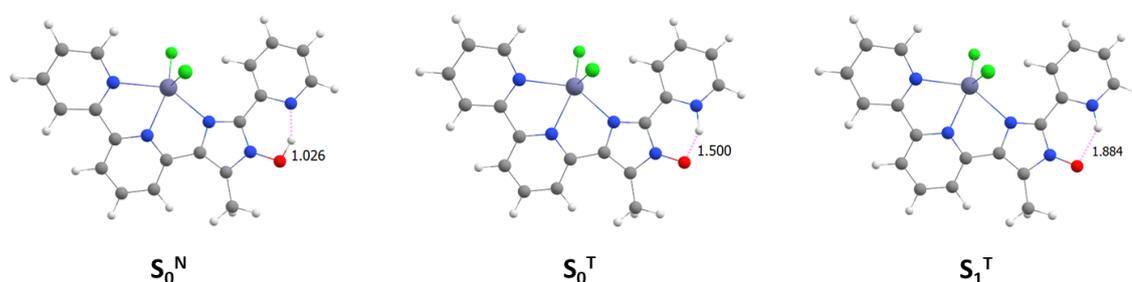


**Рисунок 3.32.** Фотофизические свойства комплексов цинка(II) с  $\text{HL}^b$  в твёрдом состоянии: спектры возбуждения, эмиссии и диффузного отражения при 300 К (а-с); кривые зависимости энергии электронных состояний от расстояния  $\text{O}\cdots\text{H}$ , рассчитанные методом QM/MM (д); упрощённая схема фотофизических процессов (е); молекулярные орбитали, ответственные за переход  $S_1^T \rightarrow S_0$  (ф).

#### 3.1.9.4. Флуоресценция комплексов по правилу Каша

На кривой состояния  $S_1$  комплекса  $[\text{Zn}(\text{HL}^b)\text{Cl}_2]$  имеется плато в области  $\text{O}\cdots\text{H}$  1.00-1.25 Å, энергетический барьер процесса ES IPT  $S_1^N \rightarrow S_1^T$  очень мал (0.01 эВ) и может быть

легко преодолен при возбуждении молекулы с последующей релаксацией до минимума «таутомерной» формы  $S_1^T$  ( $O\cdots H$  1.884 Å, рисунки 3.32, 3.33). Рассчитанная длина волны флуоресценции  $S_1^T \rightarrow S_0$  (611 нм,  $f = 0.0468$ ) хорошо согласуется с экспериментальными данными. Данный синглет-синглетный переход связан с переносом заряда с протоноакцепторной пиридиновой части (LUMO) на протонодонорную гидроксимимдазольную часть (HOMO). Интересно, что, в отличие от лиганда, сила осцилятора перехода  $S_2^T \rightarrow S_0$  для комплекса  $[Zn(HL^b)Cl_2]$  составляет всего 0.0031, поэтому анти-Кашевский переход  $S_2^T \rightarrow S_0$  не может объяснять флуоресценцию комплекса. Значительный рост квантового выхода люминесценции при переходе от  $HL^b$  к  $[Zn(HL^b)X_2]$  может опосредованно подтверждать смену механизма эмиссии с анти-Кашевской флуоресценции  $S_2^T \rightarrow S_0$  в случае  $HL^b$  на флуоресценцию  $S_1^T \rightarrow S_0$  в соответствии с правилом Каша в случае комплексов  $[Zn(HL^b)X_2]$ .



**Рисунок 3.33.** Оптимизированные методом QM/MM геометрии  $S_0^N$ ,  $S_0^T$  и  $S_1^T$  молекулы  $[Zn(HL^b)X_2]$  с указанием расстояния  $O\cdots H$ .

### 3.1.10. Фотолюминесценция $HL^b$ и $[Zn(HL^b)Cl_2]$ в ацетонитриле

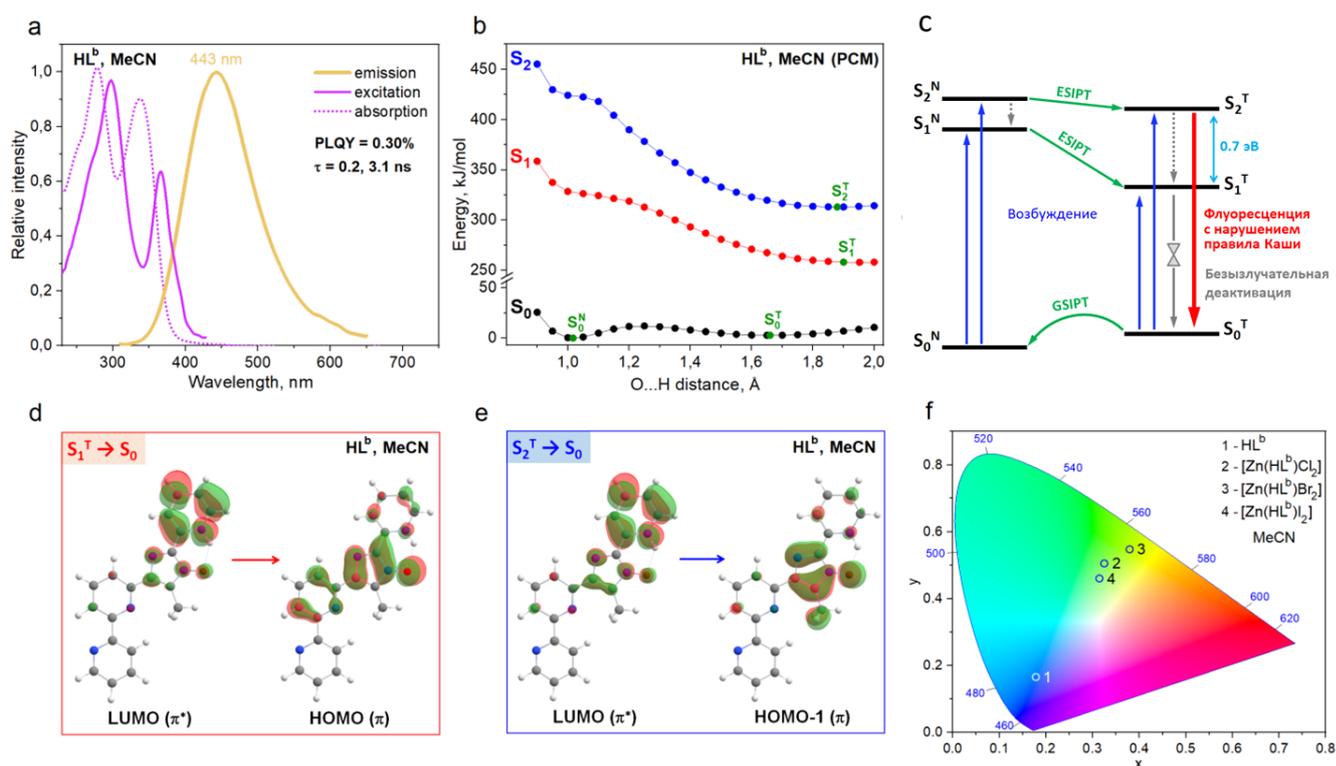
#### 3.1.10.1. Экспериментальные спектры лиганда

В ацетонитриле полоса эмиссии лиганда  $HL^b$  сдвинута в высокоэнергетическую область на 120 нм по сравнению с твёрдым состоянием (рисунки 3.34). В результате, при переходе от твёрдого состояния к раствору цвет люминесценции меняется с жёлто-зелёного на синий. Полоса эмиссии  $HL^b$  расположена в области 300-650 нм с максимумом при 443 нм. Спектр возбуждения схож со спектром поглощения и представляет собой две полосы в ультрафиолетовой области с максимумами при 297 и 366 нм. Стоксов сдвиг эмиссии составляет 150 нм. Кинетика затухания люминесценции биэкспоненциальная, времена жизни – 0.2 и 3.1 нс, квантовый выход эмиссии – 0.3%.

#### 3.1.10.2. Анти-Кашевская флуоресценция лиганда

Кривые зависимости энергии возбуждённых состояний  $HL^b$  от расстояния  $O\cdots H$ , вычисленные методом РСМ для раствора, похожи на кривые, рассчитанные методом QM/MM

для твёрдого состояния (рисунк 3.34). На кривой  $S_1$  имеется один минимум  $S_1^T$ , соответствующий «таутомерной» форме, а процесс ESIPT при возбуждении в это состояние проходит безбарьерно. Стоит обратить внимание на заметное отличие кривой  $S_1$  для лиганда  $\mathbf{HL}^b$  от кривых  $S_1$  для двух охарактеризованных выше лигандов. Так, на кривых  $\mathbf{HL}^a$  (рисунк 3.25) и  $\mathbf{HL}^p$  (рисунк 3.16) присутствует второй минимум «нормальной» формы  $S_1^N$ , с которого происходит переход  $S_1^N \rightarrow S_0$ , являющийся основным каналом флуоресценции для  $\mathbf{HL}^a$  и  $\mathbf{HL}^p$ . Поскольку данный минимум отсутствует у  $\mathbf{HL}^b$  (рисунк 3.34), такой же канал флуоресценции невозможен для этого лиганда, а значит механизм эмиссии  $\mathbf{HL}^b$  будет отличаться от такового для двух других лигандов.



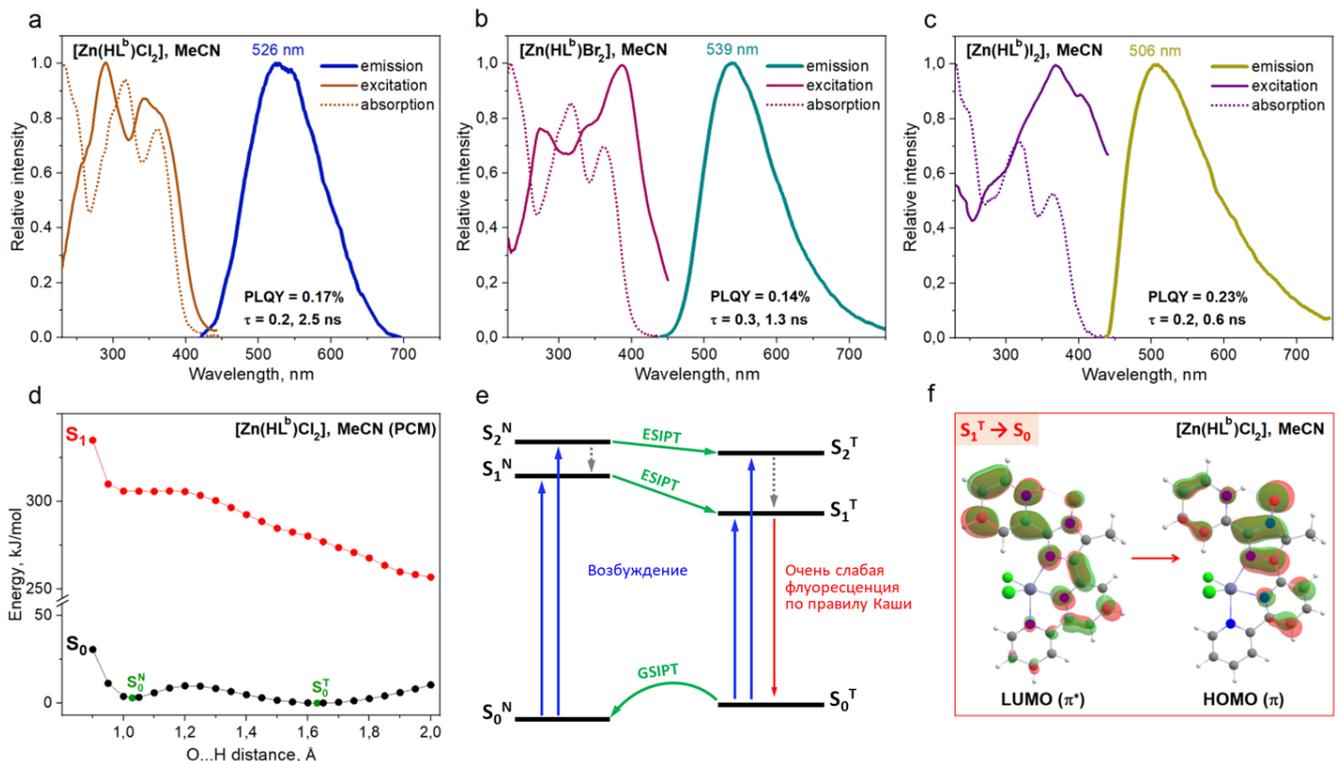
**Рисунк 3.34.** Фотофизические свойства соединения  $\mathbf{HL}^b$  в ацетонитриле: спектры возбуждения, эмиссии и поглощения при 300 К (а); кривые зависимости энергии электронных состояний от расстояния  $O \cdots H$ , рассчитанные методом PCM (b); упрощённая схема фотофизических процессов (c); молекулярные орбитали, ответственные за переходы  $S_1^T \rightarrow S_0$  (d) и  $S_2^T \rightarrow S_0$  (e); диаграмма цветности эмиссии лиганда и комплексов в ацетонитриле (f).

По аналогии с твёрдым состоянием, в растворе длина волны перехода  $S_1^T \rightarrow S_0$  (549 нм) рассчитана в области, заметно превышающей длину волны экспериментального максимума эмиссии (443 нм), в то время как вычисленная длина волны перехода с более высоколежащего синглетного уровня  $S_2^T \rightarrow S_0$  (422 нм) отлично согласуется с этим максимумом. Принимая во внимание большой энергетический зазор  $S_2-S_1$  (0.6 эВ) и низкий квантовый выход эмиссии  $\mathbf{HL}^b$ , можно заключить, что  $\mathbf{HL}^b$  флуоресцирует против правила Каша не только в твёрдом

состоянии, но и в ацетонитриле. Как и в твёрдом состоянии, переход  $S_2^T \rightarrow S_0$  обусловлен переносом заряда с пиридинового гетероцикла (LUMO) на имидазольный (HOMO, рисунок 3.34).

### 3.1.10.3. Экспериментальные спектры комплексов

Полосы люминесценции комплексов  $[\text{Zn}(\text{HL}^b)\text{X}_2]$  тоже сдвинуты в синюю область в растворе по сравнению с твёрдым состоянием (на 10-70 нм), но не так значительно, как у лиганда (рисунок 3.35). Максимумы эмиссии комплексов  $[\text{Zn}(\text{HL}^b)\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{HL}^b)\text{Br}_2]$  и  $[\text{Zn}(\text{HL}^b)\text{I}_2]$  расположены при 526, 539 и 506 нм, соответственно. Все комплексы излучают в жёлто-зелёной области спектра. Полосы возбуждения находятся главным образом в ультрафиолетовой области ( $\lambda_{\text{возб}} < 400$  нм), поэтому стоксовы сдвиги эмиссии превосходят 100 нм. Квантовые выходы эмиссии низки для всех комплексов ( $< 0.25\%$ ), времена жизни возбуждённых состояний – наносекундные.



**Рисунок 3.35.** Фотофизические свойства комплексов цинка(II) с  $\text{HL}^b$  в твёрдом состоянии: спектры возбуждения, эмиссии и диффузного отражения при 300 К (а-с); кривые зависимости энергии электронных состояний от расстояния O...H, рассчитанные методом PCM (d); упрощённая схема фотофизических процессов (е); молекулярные орбитали, ответственные за переход  $S_1^T \rightarrow S_0$  (f).

#### 3.1.10.4. Флуоресценция комплексов по правилу Каши

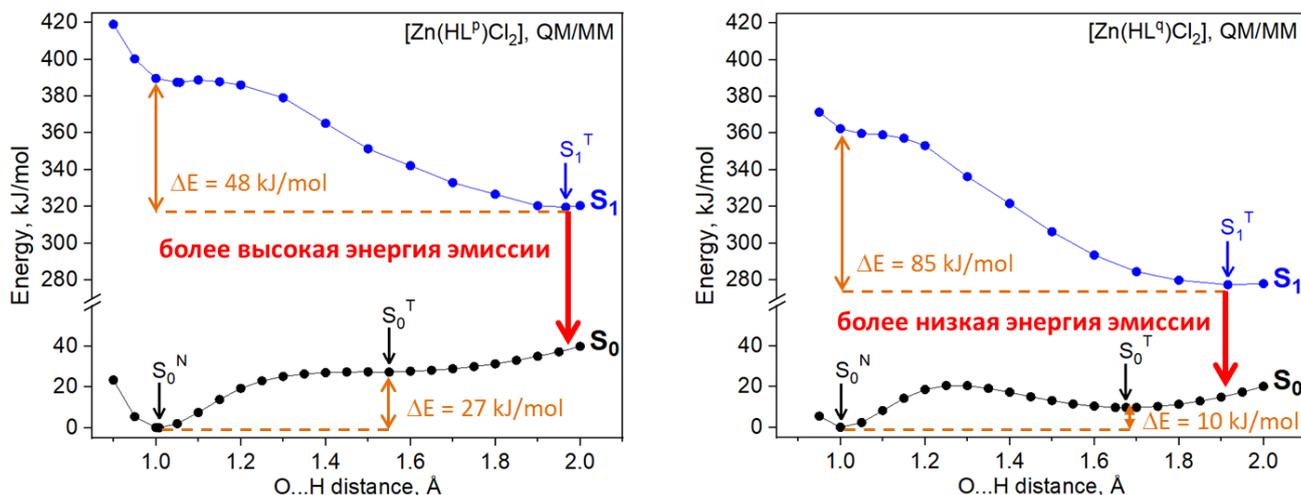
В отличие от всех вышеописанных кривых энергии возбуждённых состояний, на кривой  $S_1$  комплекса  $[\text{Zn}(\text{HL}^b)\text{Cl}_2]$  не удалось обнаружить минимума, а постепенное увеличение расстояния  $\text{O}\cdots\text{H}$  сразу ведёт к релаксации до конического пересечения  $S_0/S_1$  (рисунок 3.35). Мы полагаем, что минимум  $S_1^T$  не удаётся найти из-за очень малого энергетического барьера до начала «скатывания» в коническое пересечение, из-за чего этот минимум неглубок и система в нём неустойчива, что косвенно подтверждается очень низким квантовым выходом люминесценции. Тем не менее, полагая существование этого минимума, мы оптимизировали геометрию  $S_1^T$  с фиксированным двугранным углом между пиридиновым и имидазольным фрагментами  $\theta = 0^\circ$ . Вычисленная длина волны эмиссии  $S_1^T \rightarrow S_0$  составила 496 нм, что согласуется с экспериментальным максимумом полосы при 526 нм. Таким образом, в растворе и в твёрдом состоянии комплексы  $[\text{Zn}(\text{HL}^b)\text{X}_2]$  флуоресцируют из состояния  $S_1$  в соответствии с правилом Каши.

В следующих разделах будет представлено краткое обобщение описанных выше фотофизических свойств семейства соединений на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола, а также дано теоретическое обоснование факторов, оказывающих влияние на механизмы эмиссии (i) при расширении  $\pi$ -системы протоноакцепторной или протонодонорной частей молекулы, (ii) при переходе от свободных лигандов к комплексам, (iii) при переходе от твёрдого состояния к раствору.

#### 3.1.11. Сравнение фотолюминесцентных свойств $\text{HL}^P$ / $[\text{Zn}(\text{HL}^P)\text{X}_2]$ и $\text{HL}^Q$ / $[\text{Zn}(\text{HL}^Q)\text{X}_2]$ в твёрдом состоянии: влияние расширения $\pi$ -системы протоноакцепторной части лиганда

В серии ESIPT-активных соединений на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола при замене протоноакцепторного пиридинового заместителя на хинолиновый заместитель, то есть при переходе от  $\text{HL}^P$  и  $[\text{Zn}(\text{HL}^P)\text{X}_2]$  к  $\text{HL}^Q$  и  $[\text{Zn}(\text{HL}^Q)\text{X}_2]$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), в твёрдом состоянии происходит существенное смещение полос флуоресценции в красную область. Так, лиганд и комплексы с пиридиновым заместителем ( $\text{HL}^P$  и  $[\text{Zn}(\text{HL}^P)\text{X}_2]$ ) люминесцируют в жёлто-зелёной области спектра с максимумами полос эмиссии при  $\approx 550$  нм, в то время как лиганд и комплексы с хинолиновым заместителем ( $\text{HL}^Q$  и  $[\text{Zn}(\text{HL}^Q)\text{X}_2]$ ) люминесцируют в жёлто-оранжевой области с максимумами полос при  $\approx 600$  нм. Для анализа причин того, почему при переходе от менее сопряжённой  $\pi$ -системы лиганда  $\text{HL}^P$  к более сопряжённой  $\pi$ -системе лиганда  $\text{HL}^Q$  полоса люминесценции смещается в низкоэнергетическую область, было

проведено сравнение кривых зависимости потенциальной энергии электронных состояний от расстояния O...H для этих соединений (рисунк 3.36).

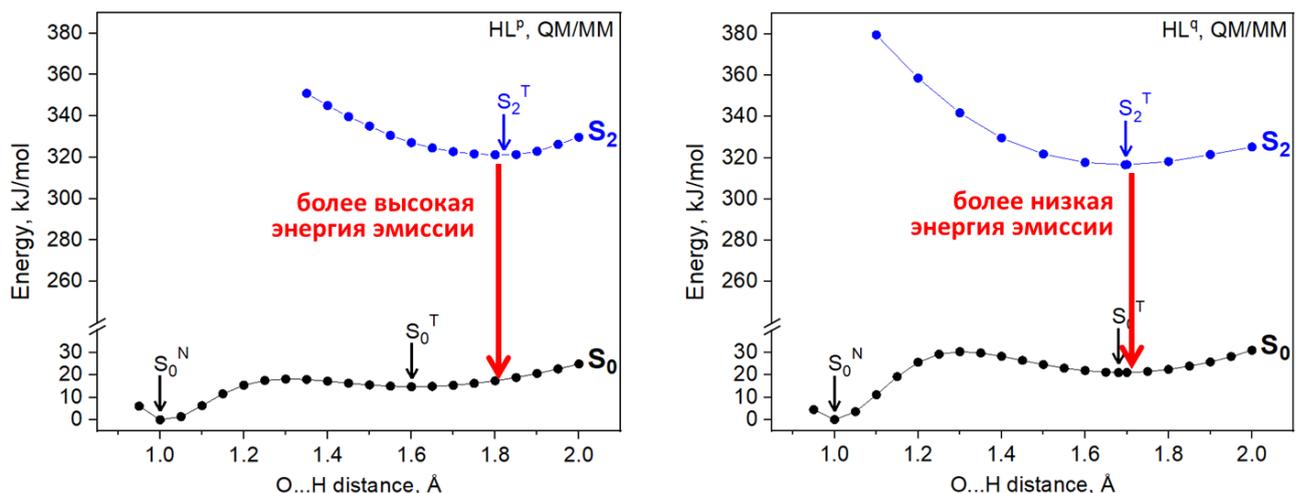


**Рисунок 3.36.** Сравнение кривых зависимости потенциальной энергии основного и возбуждённого электронных состояний комплексов [Zn(HL<sup>P</sup>)Cl<sub>2</sub>] и [Zn(HL<sup>Q</sup>)Cl<sub>2</sub>] от расстояния O...H.

Как следует из сопоставления кривых энергии основного и возбуждённого состояний для соединений с разными лигандами, термодинамика реакции переноса протона играет ключевую роль в энергии флуоресценции. В состоянии S<sub>1</sub> минимум «таутомерной» формы S<sub>1</sub><sup>T</sup> стабильнее «нормальной» формы (при длине связи O...H 1.00 Å) на 48 кДж/моль в случае комплекса [Zn(HL<sup>P</sup>)Cl<sub>2</sub>] и на 85 кДж/моль в случае комплекса [Zn(HL<sup>Q</sup>)Cl<sub>2</sub>], а в основном состоянии минимум «нормальной» формы S<sub>1</sub><sup>N</sup> стабильнее минимума «таутомерной» формы S<sub>1</sub><sup>T</sup> на 27 и 10 кДж/моль для [Zn(HL<sup>P</sup>)Cl<sub>2</sub>] и [Zn(HL<sup>Q</sup>)Cl<sub>2</sub>], соответственно. Таким образом, расширение сопряжённой π-системы протоноакцепторной части молекулы при переходе от [Zn(HL<sup>P</sup>)Cl<sub>2</sub>] к [Zn(HL<sup>Q</sup>)Cl<sub>2</sub>] приводит к стабилизации «таутомерной» формы относительно «нормальной» формы как в состоянии S<sub>0</sub> (на 17 кДж/моль), так и в состоянии S<sub>1</sub> (на 37 кДж/моль). Поскольку «таутомерная» форма стабилизируется более существенно именно в возбуждённом состоянии, вычисленная энергия эмиссии S<sub>1</sub><sup>T</sup> → S<sub>0</sub> меньше для комплекса [Zn(HL<sup>Q</sup>)Cl<sub>2</sub>], что хорошо согласуется с экспериментальными спектрами флуоресценции. По аналогии, в случае свободных лигандов процесс ESIPT S<sub>2</sub><sup>N</sup> → S<sub>2</sub><sup>T</sup> является более экзотермичным для HL<sup>Q</sup> (рисунк 3.37), поэтому HL<sup>Q</sup> флуоресцирует в более низкоэнергетической области, чем HL<sup>P</sup>.

Для более глубокого понимания того, почему ESIPT является более энергетически выгодным процессом для соединений с протоноакцепторным хинолиновым заместителем HL<sup>Q</sup> и [Zn(HL<sup>Q</sup>)Cl<sub>2</sub>] по сравнению с соединениями с протоноакцепторным пиридиновым

заместителем  $\text{HL}^{\text{P}}$  и  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{Cl}_2]$ , были проанализированы заряды на протоне и протоноакцепторном атоме азоте, рассчитанные по схеме Merz-Singh-Kollman (рисунк 3.38). При переходе от  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{Cl}_2]$  ( $q_{\text{N}} = -0.445$ ,  $q_{\text{H}} = 0.372$ ) к  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{Q}})\text{Cl}_2]$  ( $q_{\text{N}} = -0.694$ ,  $q_{\text{H}} = 0.436$ ) и от  $\text{HL}^{\text{P}}$  ( $q_{\text{N}} = -0.435$ ,  $q_{\text{H}} = 0.353$ ) к  $\text{HL}^{\text{Q}}$  ( $q_{\text{N}} = -0.662$ ,  $q_{\text{H}} = 0.417$ ) протон становится более электроположительным, а акцепторный атом азота – более электроотрицательным. По закону Кулона ( $|F| = k_e \frac{|q_1||q_2|}{r^2}$ ), сила притяжения двух точечных зарядов с разными знаками  $q_1$  и  $q_2$  пропорциональна их величинам и обратно пропорциональна квадрату расстояния между ними  $r$ . Учитывая вычисленные заряды, данная сила притяжения между точечными зарядами на атомах N и H выше для  $\text{HL}^{\text{Q}}$  и  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{Q}})\text{Cl}_2]$ , чем для  $\text{HL}^{\text{P}}$  и  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{Cl}_2]$ . Иными словами, в случае  $\text{HL}^{\text{Q}}$  и комплексов цинка(II) с этим лигандом протон более склонен к процессу ESIPT и к переходу в «таутомерную» форму, чем в случае  $\text{HL}^{\text{P}}$  и  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{Cl}_2]$ , что ведёт к бóльшей стабилизации «таутомерной» формы для ESIPT-систем с протоноакцепторным хинолиновым заместителем.

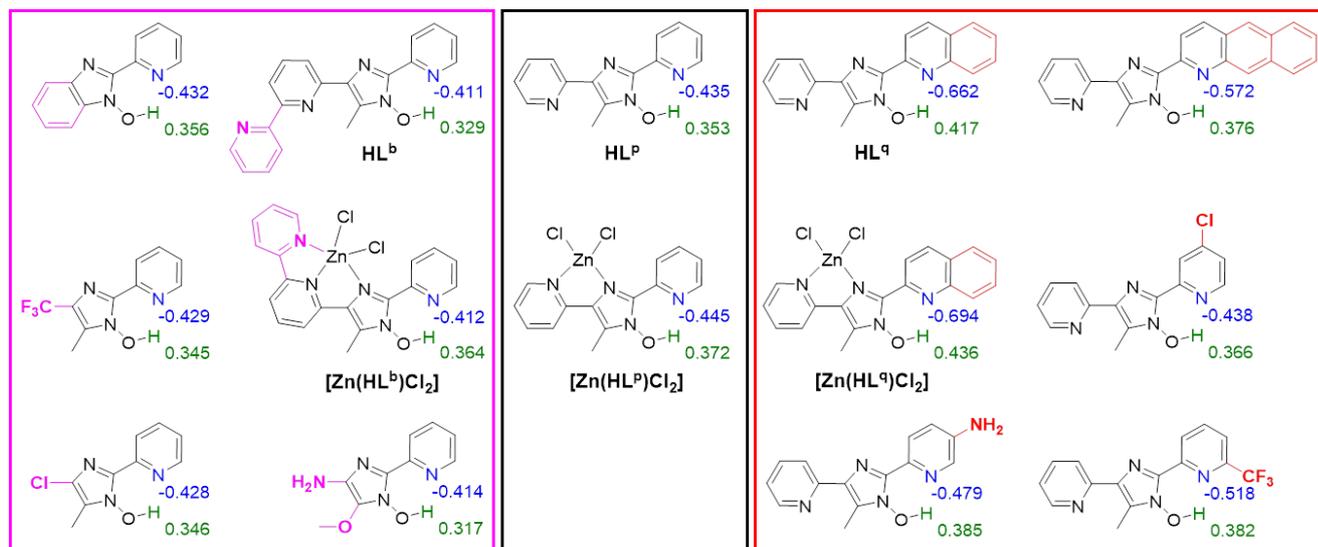


**Рисунок 3.37.** Сравнение кривых зависимости потенциальной энергии основного и возбуждённого электронных состояний лигандов  $\text{HL}^{\text{P}}$  и  $\text{HL}^{\text{Q}}$  от расстояния O...H.

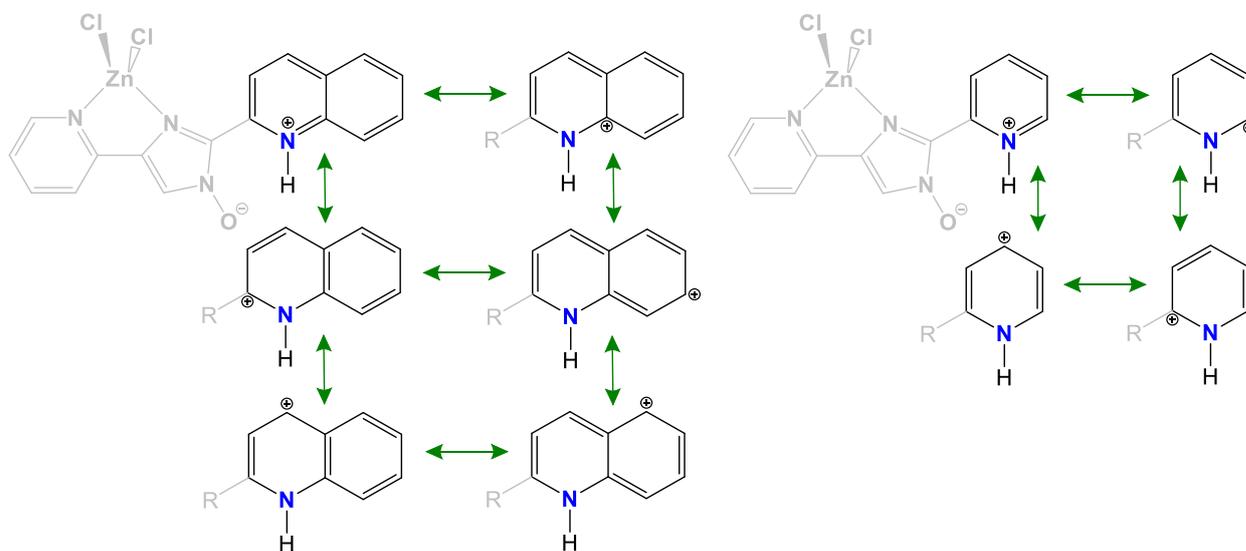
С другой стороны, стабилизацию «таутомерной» формы для  $\text{HL}^{\text{Q}}$  и  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{Q}})\text{Cl}_2]$  можно связать с эффективной делокализацией положительного заряда на атомах углерода хинолинового заместителя (6 резонансных структур, рисунок 3.39). Положительный заряд не может быть делокализован столь же эффективно на атомах углерода пиридинового заместителя в случае с  $\text{HL}^{\text{P}}$  и  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{Cl}_2]$  (4 резонансных структуры, рисунок 3.39), поэтому протоноакцепторный атом азота в соединениях  $\text{HL}^{\text{P}}$  и  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{Cl}_2]$  является более электроположительным, чем в  $\text{HL}^{\text{Q}}$  и  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{Q}})\text{Cl}_2]$ .

модификация протодонорной части  
небольшие изменения в атомных зарядах  
небольшие изменения в энергиях эмиссии

модификация протонакцепторной части  
значительные изменения в атомных зарядах  
значительные изменения в энергиях эмиссии



**Рисунок 3.38.** Структурные формулы ряда соединений на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола с модифицированными протодонорной и протонакцепторной частями молекулы, а также заряды на атомах N и H, вычисленные методом Merz-Singh-Kollman.

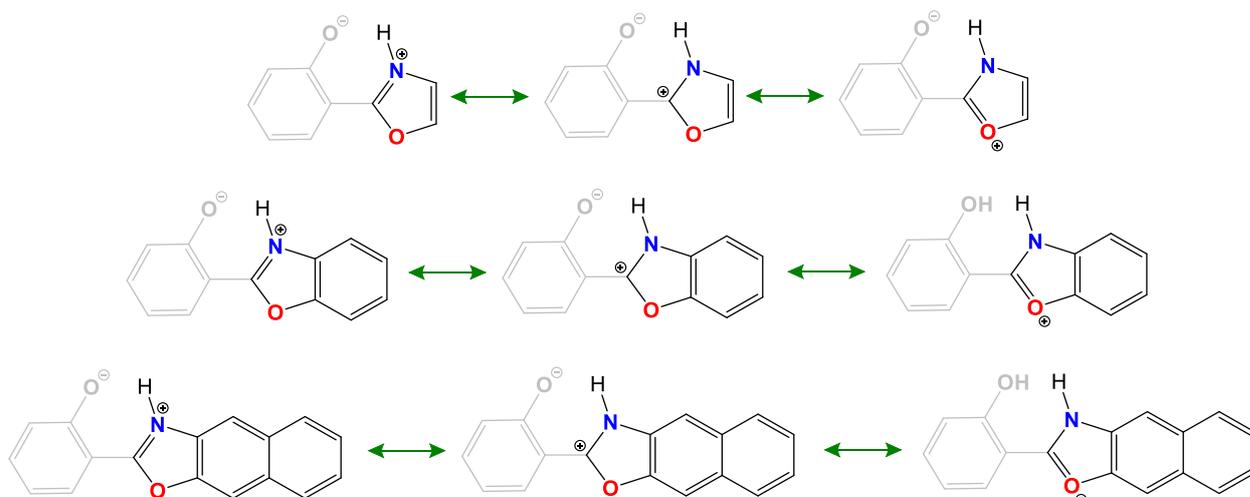


**Рисунок 3.39.** Делокализация положительного заряда на атомах хинолинового заместителя в «таутомерной» форме комплекса [Zn(HL<sup>A</sup>)Cl<sub>2</sub>] (слева) и на атомах пиридинового заместителя в «таутомерной» форме комплекса [Zn(HL<sup>P</sup>)Cl<sub>2</sub>] (справа).

Анализ литературных данных показывает, что данные по влиянию расширения сопряжённой  $\pi$ -системы протонакцепторной части молекулы на положение полосы в спектре эмиссии остаются противоречивыми на протяжении долгого времени. Так, в 2020 г. Мена показал, что бензаннуляция протонакцепторного оксазольного фрагмента в молекуле ESIPT-

флуорофора 2-(2'-гидроксифенил)оксазола не приводит к смещению полосы флуоресценции [134]. Авторы статьи не указывают, с чем это связано. Согласно представленной выше логике, основанной на возможности делокализации положительного заряда, причина отсутствия смещения полосы эмиссии в ряду оксазол-бензоксазол-нафтоксазол заключается в том, что расширение  $\pi$ -системы в данном случае не приводит к увеличению делокализации положительного заряда на акцепторном гетероцикле: для протоноакцепторной части каждого соединения возможны всего 3 резонансные структуры (рисунок 3.40). Это подтверждает наши доводы о том, что именно увеличение эффективности делокализации положительного заряда при переходе от  $\text{HL}^{\text{P}}$  и  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{Cl}_2]$  к  $\text{HL}^{\text{Q}}$  и  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{Q}})\text{Cl}_2]$  является ключевым фактором, ответственным за увеличение экзотермичности процесса ESIPT и стабилизацию «таутомерной» формы, которая в итоге приводит к смещению полосы эмиссии в красную область.

Основным каналом эмиссии  $\text{HL}^{\text{P}}$  и  $\text{HL}^{\text{Q}}$  в дихлорметане является флуоресценция «нормальной» формы  $\text{S}_1^{\text{N}} \rightarrow \text{S}_0$ , которая не связана с переносом протона, поэтому в растворе оба соединения проявляют схожую эмиссию в ультрафиолетовой области с максимумом полосы при 360-370 нм.



**Рисунок 3.40.** Делокализация положительного заряда на атомах протоноакцепторных заместителей в молекулах 2-(2'-гидроксифенил)оксазола (сверху), 2-(2'-гидроксифенил)бензоксазола (в центре) и 2-(2'-гидроксифенил)нафтоксазола (снизу).

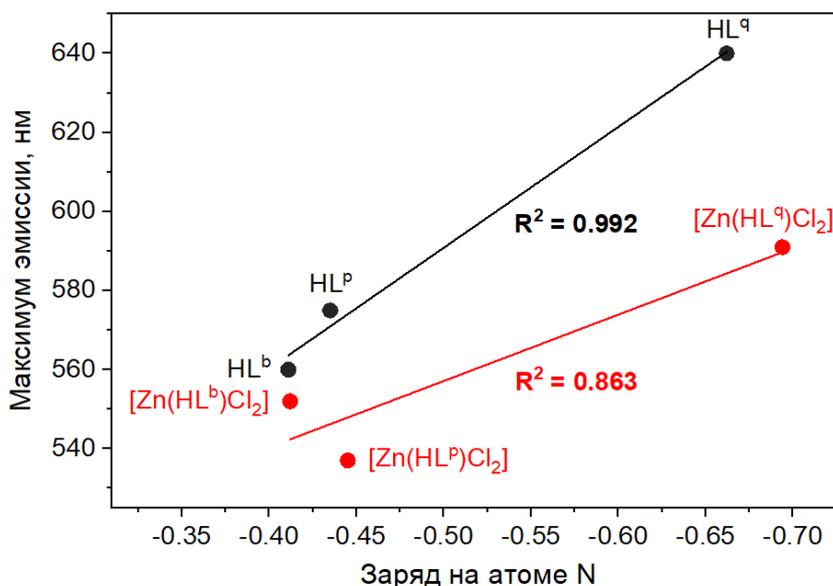
### 3.1.12. Сравнение фотолуминесцентных свойств $\text{HL}^{\text{P}}$ / $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{X}_2]$ и $\text{HL}^{\text{b}}$ / $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{b}})\text{X}_2]$ в твёрдом состоянии: влияние расширения $\pi$ -системы протонодонорной части лиганда

По сравнению с лигандом  $\text{HL}^{\text{P}}$ , лиганд  $\text{HL}^{\text{b}}$  содержит в своей структуре дополнительную пиридиновую группу в протонодонорной части молекулы. Учитывая вышепредставленные

данные о том, что расширение  $\pi$ -системы протоноакцепторной части молекулы приводит к значительному смещению полосы эмиссии в область низких энергий, мы предполагали, что расширение  $\pi$ -системы в противоположной, протонодонорной части молекулы при переходе от  $\text{HL}^{\text{p}} / [\text{Zn}(\text{HL}^{\text{p}})\text{Cl}_2]$  к  $\text{HL}^{\text{b}} / [\text{Zn}(\text{HL}^{\text{b}})\text{Cl}_2]$  будет наоборот способствовать смещению полосы эмиссии в область высоких энергий. Однако данное предположение оказалось неверным: все соединения с лигандами  $\text{HL}^{\text{p}}$  и  $\text{HL}^{\text{b}}$  излучают в одной и той же жёлто-зелёной области спектра.

Анализ зарядов на атомах N и H показывает, что при переходе от  $\text{HL}^{\text{p}} / [\text{Zn}(\text{HL}^{\text{p}})\text{Cl}_2]$  к  $\text{HL}^{\text{b}} / [\text{Zn}(\text{HL}^{\text{b}})\text{Cl}_2]$  данные заряды изменяются совсем незначительно (на более чем на 0.02 по абсолютной величине, *рисунок 3.38*), в то время как при переходе от  $\text{HL}^{\text{p}} / [\text{Zn}(\text{HL}^{\text{p}})\text{Cl}_2]$  к  $\text{HL}^{\text{q}} / [\text{Zn}(\text{HL}^{\text{q}})\text{Cl}_2]$  изменение зарядов на порядок больше (превосходит 0.2 для атома N и 0.1 для атома H по абсолютной величине). Это объясняет тот факт, что термодинамика процесса ESIPT и, следовательно, энергия флуоресценции примерно одинаковы для комплексов  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{p}})\text{Cl}_2]$  и  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{b}})\text{Cl}_2]$  и для свободных лигандов  $\text{HL}^{\text{p}}$  и  $\text{HL}^{\text{b}}$ . На *рисунке 3.41* показана обнаруженная линейная корреляция между зарядом на атоме азота и максимумом полосы флуоресценции: чем более электроотрицательным является атом азота, тем больше длина волны максимума эмиссии. Установленная зависимость в перспективе позволит предсказывать положение максимума полосы эмиссии модельного люминофора, в котором гидроксимидазольный фрагмент молекулы выступает в качестве донора протона, путём простого вычисления зарядов на его атомах.

Помимо синтезированных и охарактеризованных соединений – производных 1-гидрокси-1*H*-имидазола  $\text{HL}^{\text{p}} / [\text{Zn}(\text{HL}^{\text{p}})\text{Cl}_2]$ ,  $\text{HL}^{\text{b}} / [\text{Zn}(\text{HL}^{\text{b}})\text{Cl}_2]$  и  $\text{HL}^{\text{q}} / [\text{Zn}(\text{HL}^{\text{q}})\text{Cl}_2]$ , были промоделированы геометрии ряда похожих ESIPT-активных молекул с заместителями разной природы (OMe, NH<sub>2</sub>, Cl, CF<sub>3</sub>), введёнными в протоноакцепторную или протонодонорную части молекулы, и вычислены заряды на протоне и акцепторном атоме азоте (*рисунок 3.38*). При модификации протоноакцепторной части заряды на атомах N и H варьируются в широком диапазоне ( $q_{\text{N}}$ : от -0.438 до -0.694;  $q_{\text{H}}$ : от 0.366 до 0.436). В то же время, какими бы заместителями ни модифицировали протонодонорную часть, варьирование атомных зарядов совсем незначительно ( $q_{\text{N}}$ : от -0.411 до -0.432;  $q_{\text{H}}$ : от 0.317 до 0.364). В соответствии с обнаруженной корреляцией «заряд на атоме N – максимум полосы эмиссии», только лишь модификация протоноакцепторной части молекулы может весомо повлиять на сдвиг полосы эмиссии (как в область низких энергий, так и в область высоких энергий). Напротив, поскольку модификация протонодонорной части не приводит к значительному изменению заряда на атоме азота, не происходит какой-либо стабилизации или дестабилизации «таутомерной» формы, в результате чего полоса люминесценции не сдвигается.



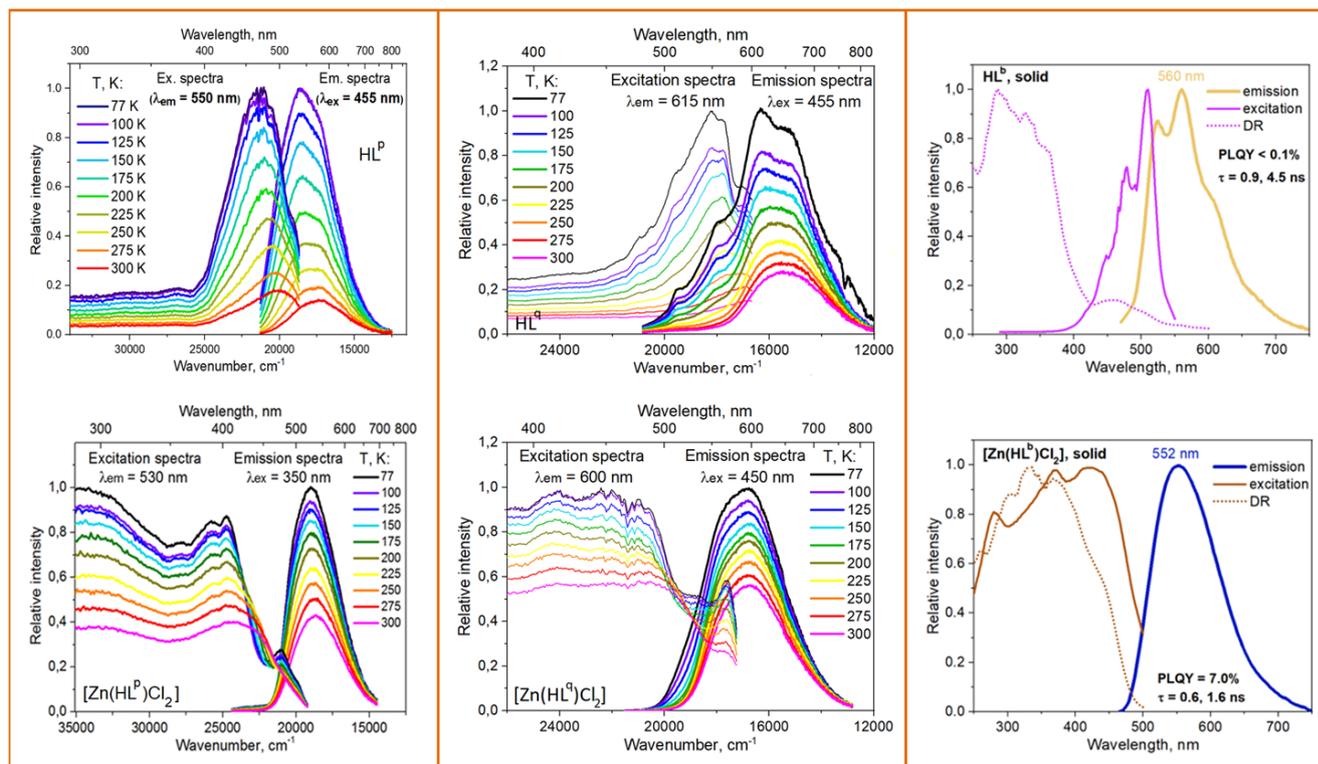
**Рисунок 3.41.** Линейная корреляция между максимумом полосы эмиссии и зарядом на атоме N для описанных в данной работе ESIPT-флуорофоров на основе 1-гидрокси-1H-имидазола.

### 3.1.13. Сравнение фотолюминесцентных свойств при переходе от свободных лигандов $HL^{p/q/b}$ к комплексам $[Zn(HL^{p/q/b})Cl_2]$ в твёрдом состоянии

В данной диссертационной работе неоднократно упоминалось, что наиболее существенным отличием в механизмах эмиссии комплексов и свободных лигандов в твёрдом состоянии является электронный уровень, с которого происходит излучение кванта света: в соединениях  $HL^{p/q/b}$  флуоресценция происходит с нарушением правила Каши из состояния  $S_2^T$ , в то время как комплексы цинка(II)  $[Zn(HL^{p/q/b})Cl_2]$  флуоресцируют с соблюдением правила Каши из состояния  $S_1^T$ . При этом, согласно анализу распределения электронной плотности на молекулярных орбиталях, во всех случаях флуоресценция обусловлена переносом заряда с протоноакцепторного цикла (пиридинового или хинолинового) на протонодонорный имидазольный фрагмент. Помимо этого, люминесцирующей формой как лиганда, так и комплексов является «таутомерная» форма, заселение которой происходит в возбуждённом состоянии после безбарьерного переноса протона.

При сопоставлении спектров люминесценции свободных лигандов и комплексов в твёрдом состоянии можно обратить внимание на то, что в большинстве случаев полосы эмиссии комплексов сдвинуты в высокоэнергетическую область по сравнению с полосами эмиссии лигандов (рисунок 3.42). Так, максимум флуоресценции комплексов  $[Zn(HL^p)Cl_2]$  (526 нм) и  $[Zn(HL^b)Cl_2]$  (552 нм) совсем незначительно сдвинуты по отношению к максимумам эмиссии лигандов  $HL^p$  (535 нм) и  $HL^b$  (560 нм). Наиболее существенно отличается положение максимумов флуоресценции комплексов  $[Zn(HL^a)X_2]$  (586-596 нм) и лиганда  $HL^a$  (600-640 нм).

Данное смещение полосы эмиссии можно связать с перераспределением зарядов в молекуле лиганда при её координации к ионам  $Zn^{2+}$ .



**Рисунок 3.42.** Сопоставление спектров возбуждения и эмиссии лигандов  $HL^{p/q/b}$  (сверху) и комплексов  $[Zn(HL^{p/q/b})Cl_2]$  (снизу), демонстрирующее смещение полос флуоресценции комплексов в высокоэнергетическую область по сравнению с полосами флуоресценции лигандов. При сравнении спектров возбуждения видно существенное отличие максимумов возбуждения у комплексов и лигандов, что является одним из доказательств смены механизма эмиссии с флуоресценции по правилу Каши  $S_1^T \rightarrow S_0$  в случае комплексов  $[Zn(HL^{p/q/b})Cl_2]$  на флуоресценцию против правила Каши  $S_2^T \rightarrow S_0$  в случае лигандов  $HL^{p/q/b}$ .

### 3.1.14. Сравнение фотолюминесцентных свойств при переходе от твёрдого состояния к раствору

В случае лигандов  $HL^p$  и  $HL^q$  и комплексов галогенидов цинка(II) с этими лигандами, при переходе от твёрдого состояния к раствору происходит смена механизма люминесценции. В твёрдом состоянии основным и единственным каналом излучения у лигандов является флуоресценция «таутомерной» формы  $S_2^T \rightarrow S_0$  с нарушением правила Каши, у комплексов – флуоресценция «таутомерной» формы  $S_1^T \rightarrow S_0$  по правилу Каши. Однако в растворе главным каналом излучения и у лигандов, и у комплексов становится флуоресценция «нормальной» формы  $S_1^N \rightarrow S_0$ . В некоторых случаях в растворе можно наблюдать вторую полосу

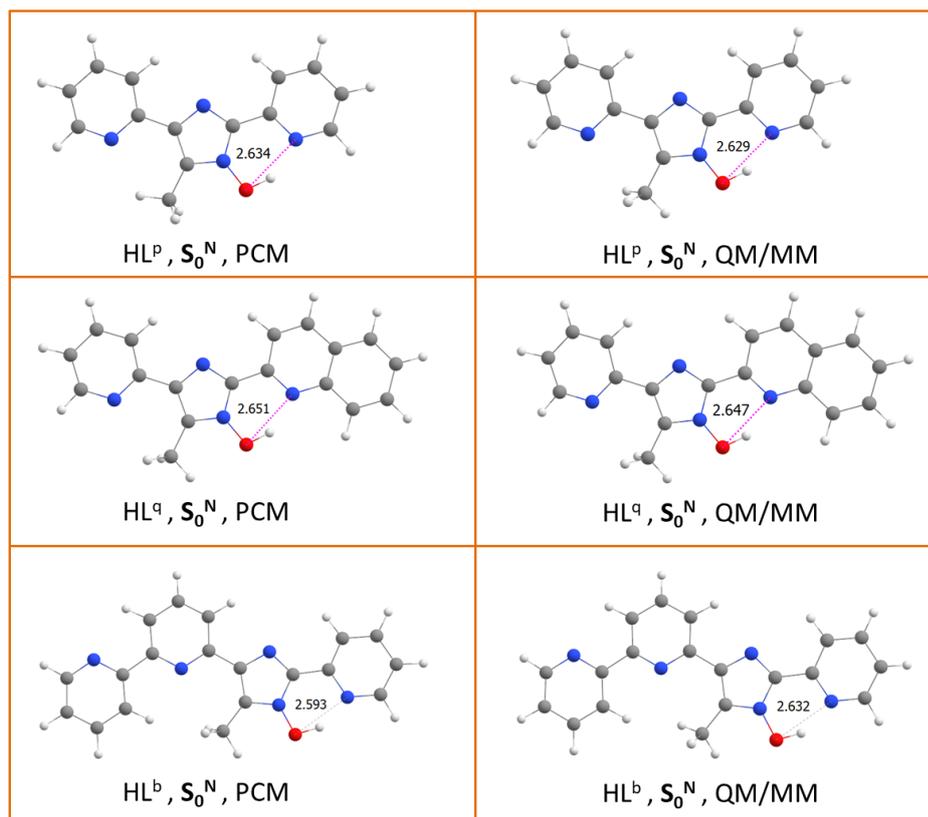
флуоресценции «таутомерной» формы, но интенсивность этой полосы мала по сравнению с интенсивностью полосы «нормальной» формы.

С теоретической точки зрения такая смена механизма обосновывается различиями в кривых энергии состояния  $S_1$ , рассчитанных для раствора методом РСМ и для твёрдого состояния методом QM/MM. В большинстве случаев на кривых  $S_1$  в твёрдом состоянии имеется лишь один минимум  $S_1^T$ , соответствующий «таутомерной» форме, а процесс ESIPT после возбуждения молекулы происходит безбарьерно и, следовательно, спонтанно. Иными словами, отсутствие минимума «нормальной» формы на кривой  $S_1$  говорит о том, что люминесцировать может только «таутомерная» форма молекулы. Напротив, на кривых  $S_1$  в растворе в случае  $HL^P$ ,  $HL^Q$  и комплексов с этими лигандами появляется второй минимум «нормальной» формы  $S_1^N$ , а процесс ESIPT приобретает небольшой энергетический барьер. Учитывая наличие множества каналов тушения через конические пересечения в «таутомерной» форме и отсутствие таковых в «нормальной» форме, флуоресценция «нормальной» формы становится доминирующим каналом излучения в растворе.

Причиной наличия минимума  $S_1^N$  в растворе и отсутствия такового в твёрдом состоянии, вероятно, являются различия в энергии водородной связи O-H...N и её длине в этих двух случаях. Как показано на *рисунке 3.43*, при переходе от твёрдого состояния (QM/MM) к раствору (РСМ) у лигандов  $HL^P$  и  $HL^Q$  в основном состоянии происходит увеличение длины водородной связи O-H...N на  $\approx 0.005$  Å. На примере  $HL^P$  ранее было показано, что в возбуждённом состоянии отличие в расстоянии O...N возрастает до  $\approx 0.05$  Å. Поскольку в твёрдом состоянии расстояния O...N и H...N меньше, чем в растворе, протону легче «перескочить» с донорного атома кислорода на акцепторный атом азота именно в твёрдом состоянии, в котором процесс ESIPT происходит безбарьерно. Увеличение расстояний O...N и H...N в растворе по сравнению с твёрдым состоянием приводит к появлению барьера для процесса ESIPT и, следовательно, к появлению нового минимума  $S_1^N$  на кривой  $S_1$  и нового возможного канала излучения  $S_1^N \rightarrow S_0$ .

Обратная ситуация характерна для  $HL^b$  и комплексов  $[Zn(HL^b)Cl_2]$ , у которых при переходе от твёрдого состояния к раствору механизмы эмиссии не изменяются. Так, в обоих случаях комплексы проявляют флуоресценцию формы  $[Zn(HL^b)Cl_2]$ -Т по правилу Каши с уровня  $S_1$ , а лиганд проявляет флуоресценцию формы  $HL^b$ -Т против правила Каши с уровня  $S_2$ . В отличие от вышеперечисленных систем на основе лигандов  $HL^P$  и  $HL^Q$ , у лиганда  $HL^b$  и комплексов  $[Zn(HL^b)Cl_2]$  процесс ESIPT безбарьерный не только в твёрдом состоянии, но и в растворе, то есть на кривой  $S_1$  в растворе не появляется второго минимума «нормальной»

формы  $S_1^N$ , который мог бы привести к «переключению» механизма эмиссии при переходе от твёрдого состояния к раствору. Можно заметить, что у  $HL^b$  длина  $O\cdots N$  увеличивается при переходе от расчёта методом QM/MM к расчёту методом PCM, в противоположность двум другим лигандам. Значит, если процесс ESIPT безбарьерен в твёрдом состоянии, и протон легко переходит к акцепторному атому азота, то в растворе с меньшими длинами  $O\cdots N$  и  $H\cdots N$  протону ещё легче «перескочить» на атом азота, в результате чего процесс ESIPT в растворе остаётся безбарьерным, а механизм флуоресценции остаётся тем же, что и в твёрдом состоянии.

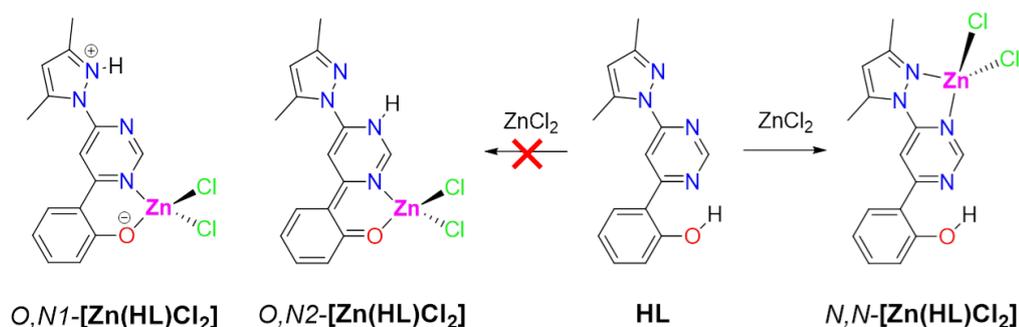


**Рисунок 3.43.** Сравнение расстояний  $O\cdots N$  в оптимизированных методами PCM и QM/MM геометриях основного состояния лигандов  $HL^{p/q/b}$ .

### 3.2. Соединения на основе 4-(1*H*-пиразол-1-ил)-6-(2-гидроксифенил)-пиримидина

#### 3.2.1. Относительная термодинамическая стабильность изомеров комплекса $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$

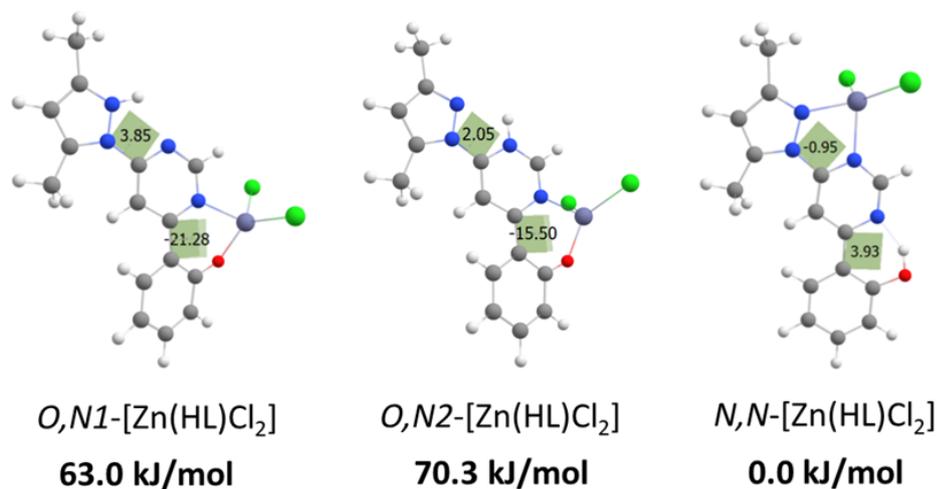
По аналогии с описанными в разделе 3.1 комплексами цинка(II)  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{b,q,p}})\text{X}_2]$  с лигандами на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола, для комплекса состава  $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$  были промоделированы несколько изомерных форм ( $O,N1$ - $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$ ,  $O,N2$ - $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$  и  $N,N$ - $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$ ) с целью понимания причин, почему координация HL к ионам  $\text{Zn}^{2+}$  произошла именно по  $N,N$ -сайту, а не по ESIPT-активному  $O,N$ -сайту с его предварительным депротонированием (рисунок 3.44). Все три формы являются электронейтральными; в формах  $O,N1$ - $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$  и  $O,N2$ - $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$  протон переходит с ESIPT-сайта на атом азота пиразольного и пиримидинового заместителей, соответственно.



**Рисунок 3.44.** Возможные изомерные формы комплекса состава  $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$ .

Оптимизированная геометрия формы  $N,N$ - $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$  термодинамически стабильнее оптимизированных геометрий форм  $O,N1$ - $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$  и  $O,N2$ - $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$  на 63.0 и 70.3 кДж/моль, что связано с рядом структурных факторов. Во-первых, наличие короткой внутримолекулярной водородной связи  $\text{O-H}\cdots\text{N}$  в  $N,N$ -форме и её отсутствие в двух других формах стабилизирует  $N,N$ -форму относительно  $O,N$ -форм. Во-вторых, молекула лиганда в структуре формы комплекса  $N,N$ - $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$  с замкнутым пятичленным хелатным циклом  $\text{N-N-C-N-Zn}$  является более «плоской» по сравнению с другими формами: двугранные углы между соседними ароматическими гетероциклами не превышают  $4^\circ$  (рисунок 3.45). Как упоминалось ранее, «плоская» геометрия молекулы лиганда обеспечивает наилучшее перекрывание атомных  $p$ -орбиталей, которые образуют многоцентровые молекулярные орбитали. Напротив, координация лиганда своим  $O,N$ -сайтом к ионам  $\text{Zn}^{2+}$  приводит к формированию замкнутого шестичленного хелатного цикла  $\text{N-C-C-C-O-Zn}$  и повороту гидроксифенильного фрагмента относительно пиримидинового на  $21^\circ$  ( $O,N1$ - $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$ ) и  $15^\circ$  ( $O,N2$ - $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$ ). Данный поворот дестабилизирует образующуюся при этом молекулу

комплекса. Стоит отметить схожую тенденцию при рассмотрении изомерных форм комплексов цинка(II) с лигандом на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола: координация лиганда *O,N*-сайтом к ионам  $Zn^{2+}$  с образованием шестичленного хелатного цикла заметно искажает изначально «плоскую» геометрию лиганда, но координация *N,N*-сайтом с образованием пятичленного хелата почти не искажает геометрию лиганда. Существенное различие в энергии *N,N*-формы и двух *O,N*-форм ведёт к тому, что в эксперименте по реакции **HL** с  $ZnCl_2$  получается именно наиболее стабильная *N,N*-форма, способная проявлять фотоперенос протона.



**Рисунок 3.45.** Оптимизированные геометрии изомерных форм комплекса  $[Zn(HL)Cl_2]$  и их относительные энергии.

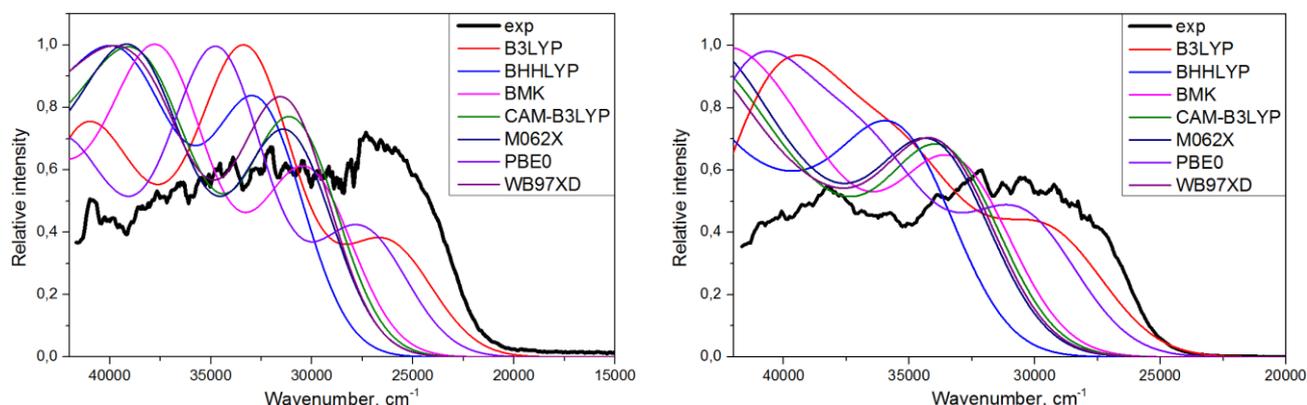
### 3.2.2. Выбор уровня теории для квантовохимических расчётов HL и $[Zn(HL)Cl_2]$

Поскольку все ESИPT-активные соединения, в частности **HL** и  $[Zn(HL)Cl_2]$ , содержат протонодонорную и протоноакцепторную части, некоторые возбуждённые состояния связаны с переносом заряда с одной части на другую. Энергии переходов с переносом заряда зависят от выбранного для расчётов функционала, а именно от доли Хартри-Фоковского обмена в рассматриваемом функционале. Принимая это во внимание, геометрии основного и возбуждённых состояний **HL** и  $[Zn(HL)Cl_2]$  были промоделированы набором функционалов с разным весом Хартри-Фоковского обмена: B3LYP (20% ХФ), PBE0 (25% ХФ), BMK (42% ХФ), VHNLYP (50% ХФ), M062X (54% ХФ), CAM-B3LYP (19% ХФ для близкого межэлектронного взаимодействия и 65% ХФ для дальнего межэлектронного взаимодействия), ωB97XD (22% ХФ для близкого межэлектронного взаимодействия и 100% ХФ для дальнего межэлектронного взаимодействия) [5].

Сравнение экспериментального и расчётных спектров поглощения показывает, что все функционалы, кроме B3LYP и PBE0, сильно завышают энергии низкоэнергетических синглет-

синглетных переходов в молекуле, которые ответственны за полосу поглощения в области  $27000\text{-}20000\text{ см}^{-1}$ , причём увеличение процентного содержания Хартри-Фоковского обмена в функционале приводит к увеличению энергии переходов (рисунки 3.46). Наилучшее сходство с экспериментальным спектром диффузного отражения достигается в случае применения функционала B3LYP с самой низкой долей Хартри-Фоковского обмена среди всех рассмотренных функционалов.

Помимо сравнения расчётных и экспериментальных спектров поглощения, были сопоставлены расчётные длины волн эмиссии  $S_2 \rightarrow S_0$  и  $T_2 \rightarrow S_0$  с экспериментальными максимумами полос эмиссии (таблицы 3.3 и 3.4). Наилучшее сходство и в этом случае достигается при применении функционала B3LYP, поэтому данный функционал был использован при проведении расчётов со всеми представленными далее ESIPT-активными соединениями на основе 4-(1H-пиразол-1-ил)-6-(2-гидроксифенил)пиримидина. Как следует из таблиц 3.3 и 3.4, расчёты в газовой фазе и методом QM/MM чаще всего дают схожие результаты, однако учёт окружения молекулы в последнем случае немного корректирует длины волн эмиссии и улучшает их сходимость с экспериментальными максимумами эмиссии.



**Рисунок 3.46.** Сравнение экспериментального и расчётных спектров поглощения  $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$  (слева) и **HL** (справа) в твёрдом состоянии.

**Таблица 3.3.** Сравнение рассчитанных и экспериментальных длин волн эмиссии **HL**.

Функционал	Расчитанная длина волны эмиссии		Экспериментальный максимум полосы эмиссии
	$S_2 \rightarrow S_0$	$T_2 \rightarrow S_0$	
<b>B3LYP (20% ХФ)</b>			540 ( $S_2 \rightarrow S_0$ ), 580 ( $T_2 \rightarrow S_0$ )
Газовая фаза	509	608	
Метод QM/MM	<b>518</b>	<b>574</b>	
<b>PBE0 (25% ХФ)</b>			
Газовая фаза	480	769	
Метод QM/MM	486	521	
<b>BMK (42% ХФ)</b>	$S_2 \rightarrow S_0$	$T_2 \rightarrow S_0$	

Газовая фаза	445	442	
Метод QM/MM	453	433	
<b>M062X (54% XФ)</b>	<b>S<sub>2</sub>→S<sub>0</sub></b>	<b>T<sub>2</sub>→S<sub>0</sub></b>	
Газовая фаза	-	-	
Метод QM/MM	-	404	

**Таблица 3.4.** Сравнение рассчитанных и экспериментальных длин волн эмиссии [Zn(HL)Cl<sub>2</sub>].

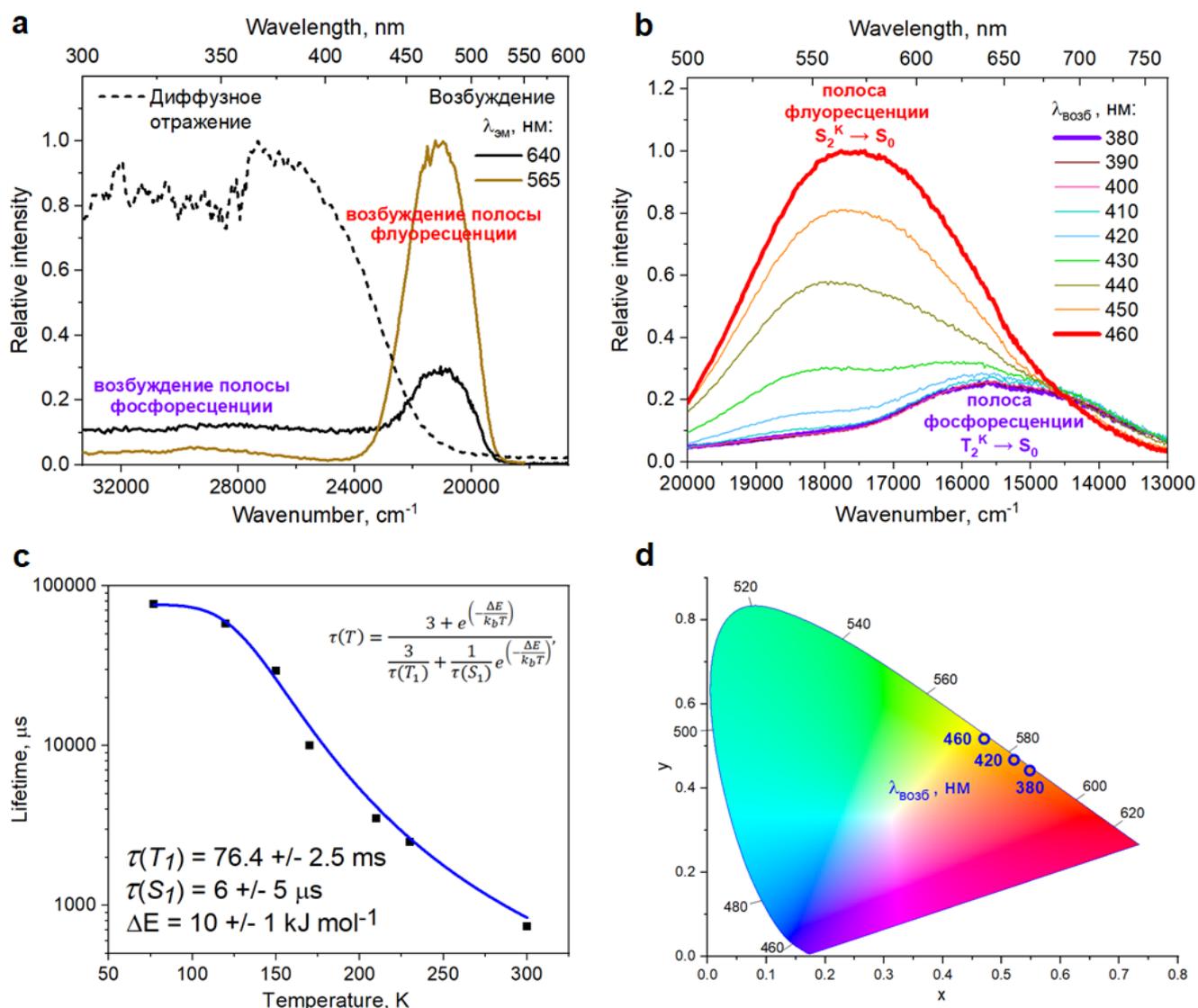
Функционал	Рассчитанная длина волны эмиссии		Экспериментальный максимум полосы эмиссии
	S <sub>2</sub> →S <sub>0</sub>	T <sub>2</sub> →S <sub>0</sub>	
<b>ВЗЛҮР (20% XФ)</b>	S <sub>2</sub> →S <sub>0</sub>	T <sub>2</sub> →S <sub>0</sub>	565 (S <sub>2</sub> →S <sub>0</sub> ), 640 (T <sub>2</sub> →S <sub>0</sub> )
Газовая фаза	607	772	
Метод QM/MM	<b>586</b>	<b>648</b>	
<b>РВЕ0 (25% XФ)</b>	S <sub>2</sub> →S <sub>0</sub>	T <sub>2</sub> →S <sub>0</sub>	
Газовая фаза	570	665	
Метод QM/MM	556	592	
<b>ВМК (42% XФ)</b>	S <sub>2</sub> →S <sub>0</sub>	T <sub>2</sub> →S <sub>0</sub>	
Газовая фаза	-	487	
Метод QM/MM	-	478	
<b>M062X (54% XФ)</b>	S <sub>2</sub> →S <sub>0</sub>	T <sub>2</sub> →S <sub>0</sub>	
Газовая фаза	-	-	
Метод QM/MM	-	450	

### 3.2.3. Фотолюминесцентные свойства HL и [Zn(HL)Cl<sub>2</sub>] в твёрдом состоянии

#### 3.2.3.1. Экспериментальные спектры поглощения, возбуждения и эмиссии комплекса

Согласно спектрам диффузного отражения, лиганд **HL** и комплекс [Zn(HL)Cl<sub>2</sub>] поглощают свет преимущественно в ультрафиолетовой области при 300-400 нм, причём, в отличие от лиганда, комплекс поглощает также в видимой области при 400-500 нм [5]. Спектр эмиссии комплекса [Zn(HL)Cl<sub>2</sub>] зависит от длины волны возбуждающего света (рисунки 3.47). Возбуждение длинами волн  $\lambda_{\text{возб}} = 240-420$  нм приводит к полосе эмиссии с максимумом при 640 нм и плечу при  $\approx 500-600$  нм. При дальнейшем увеличении длины волны возбуждающего света ( $\lambda_{\text{возб}} > 420$  нм) резко начинается рост второй полосы эмиссии с максимумом при 565 нм. При  $\lambda_{\text{возб}} \approx 430$  нм обе полосы люминесценции имеют одинаковую интенсивность, а при  $\lambda_{\text{возб}} \geq 440$  нм полоса при 565 нм становится доминирующей. За счёт такой зависимости спектра эмиссии от энергии возбуждения, цвет люминесценции меняется от красного при  $\lambda_{\text{возб}} = 240-420$  нм до жёлтого при  $\lambda_{\text{возб}} = 460$  нм. Из рисунка 3.47 следует, что высокоэнергетическая полоса эмиссии при 565 нм возбуждается в довольно узком волновом диапазоне 425-525 нм. При регистрации спектра возбуждения на длине волны максимума

эмиссии низкоэнергетической полосы (640 нм) появляется та же полоса при 425-525 нм, но с заметно меньшей интенсивностью. Помимо этого, появляется плато в области 300-425 нм, которое практически отсутствует при  $\lambda_{эм} = 565$  нм. Таким образом, исходя из спектров эмиссии и возбуждения можно заключить, что высокоэнергетическая полоса с максимумом при 565 нм возбуждается в видимой области, а низкоэнергетическая полоса с максимумом при 640 нм – в ультрафиолетовой области.



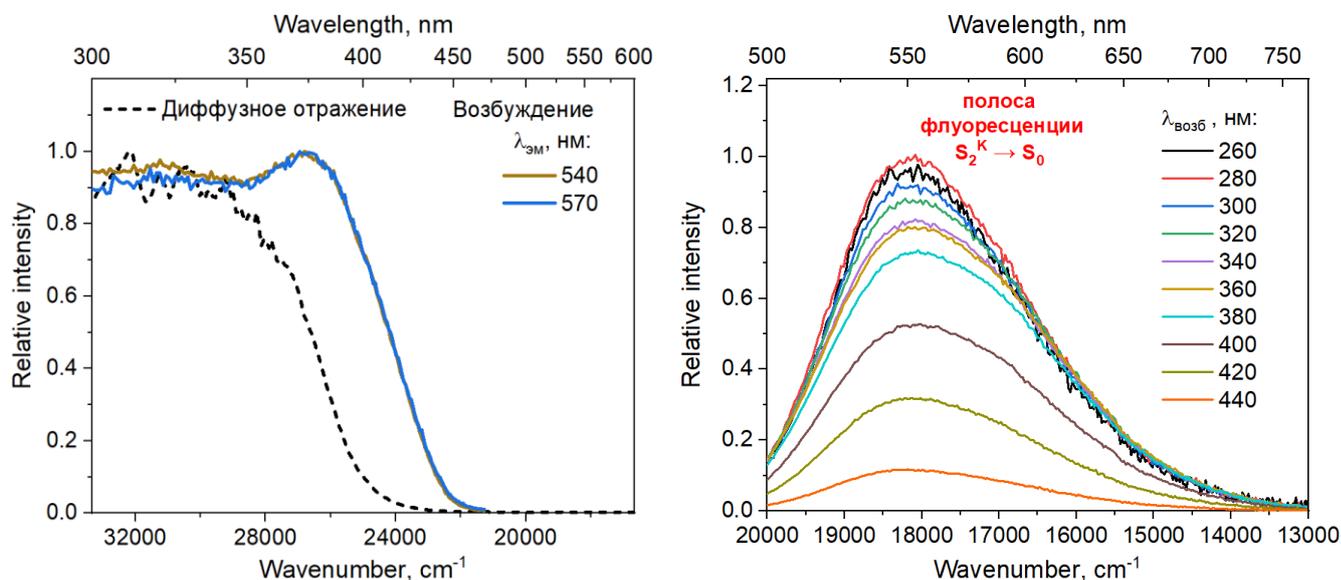
**Рисунок 3.47.** Фотолуминесцентные свойства комплекса  $[Zn(HL)Cl_2]$  в твёрдом состоянии: спектры диффузного отражения и возбуждения эмиссии (а), зависимость спектра эмиссии от длины волны возбуждающего света (б), температурная зависимость времени жизни возбуждённых состояний и её аппроксимация уравнением Больцмановского типа для систем с термодинамическим равновесием двух возбуждённых состояний (в), диаграмма цветности эмиссии (д).

С целью определения числа и природы механизмов эмиссии, кинетики её затухания были записаны на разных длинах волн возбуждения и на разных длинах волн детекции. При возбуждении светом с длиной волны 455 нм были обнаружены наносекундные времена жизни возбуждённых состояний для высокоэнергетической полосы, однако никаких коротких времён для низкоэнергетической полосы зарегистрировать не удалось. При  $\lambda_{\text{возб}} = 390$  нм для обеих полос люминесценции были найдены микро- и миллисекундные времена жизни. Спектр эмиссии с задержкой детекции  $\tau = 200$  мкс содержит обе полосы в том же волновом диапазоне. Температурная зависимость длительных времён жизни имеет S-образную форму, характерную для соединений с термически активированной замедленной флуоресценцией (ТАЗФ, *рисунок 3.47*). Эти данные говорят о том, что комплекс  $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$  демонстрирует как минимум три механизма люминесценции: полоса при 565 нм связана с сочетанием флуоресценции с наносекундными временами и ТАЗФ с микро- и миллисекундными временами, а полоса при 640 нм связана с фосфоресценцией с миллисекундными временами жизни. Квантовый выход люминесценции  $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$  также зависит от энергии возбуждения: при  $\lambda_{\text{возб}} = 380$  нм он составляет 0.02%, в при  $\lambda_{\text{возб}} = 480$  нм – 7.1%.

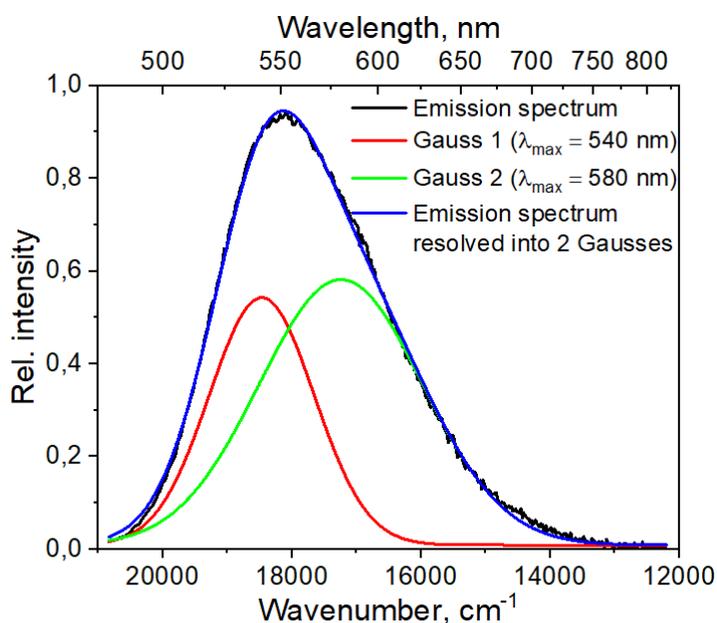
### 3.2.3.2. Экспериментальные спектры поглощения, возбуждения и эмиссии лиганда

В отличие от комплекса, люминесценция лиганда **HL** не зависит от длины волны возбуждающего света: при  $\lambda_{\text{возб}} = 260\text{-}450$  нм в спектре наблюдается одна широкая полоса при 500-750 нм с максимумом при 555 нм, которая возбуждается главным образом в ультрафиолетовой области при 300-425 нм (*рисунок 3.48*). Ещё одним заметным отличием от комплекса является то, что спектр возбуждения **HL** хорошо коррелирует со спектром диффузного отражения. В зависимости от условий съёмки для **HL** зарегистрированы времена жизни, находящиеся в разных временных диапазонах: от относительно коротких наносекундных времён жизни до относительно длительных микро- и миллисекундных времён, что свидетельствует о сосуществовании нескольких механизмов излучательной релаксации. Вероятно, **HL** сочетает в себе те же механизмы эмиссии, что и комплекс  $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$  (флуоресценция + ТАЗФ + фосфоресценция), просто в случае **HL** наибольший вклад вносит именно флуоресценция, а вклад от фосфоресценции и ТАЗФ не так значителен, как у комплекса. Наличие нескольких механизмов эмиссии **HL** может косвенно подтверждать тот факт, что спектр эмиссии **HL** можно разложить на две гауссовы функции (*рисунок 3.49*), одна из которых ( $\lambda_{\text{макс}} = 540$  нм) может относиться к флуоресценции и ТАЗФ, а другая ( $\lambda_{\text{макс}} = 580$  нм) – к фосфоресценции. Как и у комплекса, квантовый выход эмиссии лиганда

также заметно зависит от энергии возбуждения:  $\phi = 23.6\%$  при  $\lambda_{\text{возб}} = 400$  нм,  $\phi = 17.6\%$  при  $\lambda_{\text{возб}} = 370$  нм,  $\phi = 15.5\%$  при  $\lambda_{\text{возб}} = 320$  нм.



**Рисунок 3.48.** Фотолюминесцентные свойства лиганда **HL** в твёрдом состоянии: спектры диффузного отражения и возбуждения эмиссии (слева), зависимость спектра эмиссии от длины волны возбуждающего света (справа).

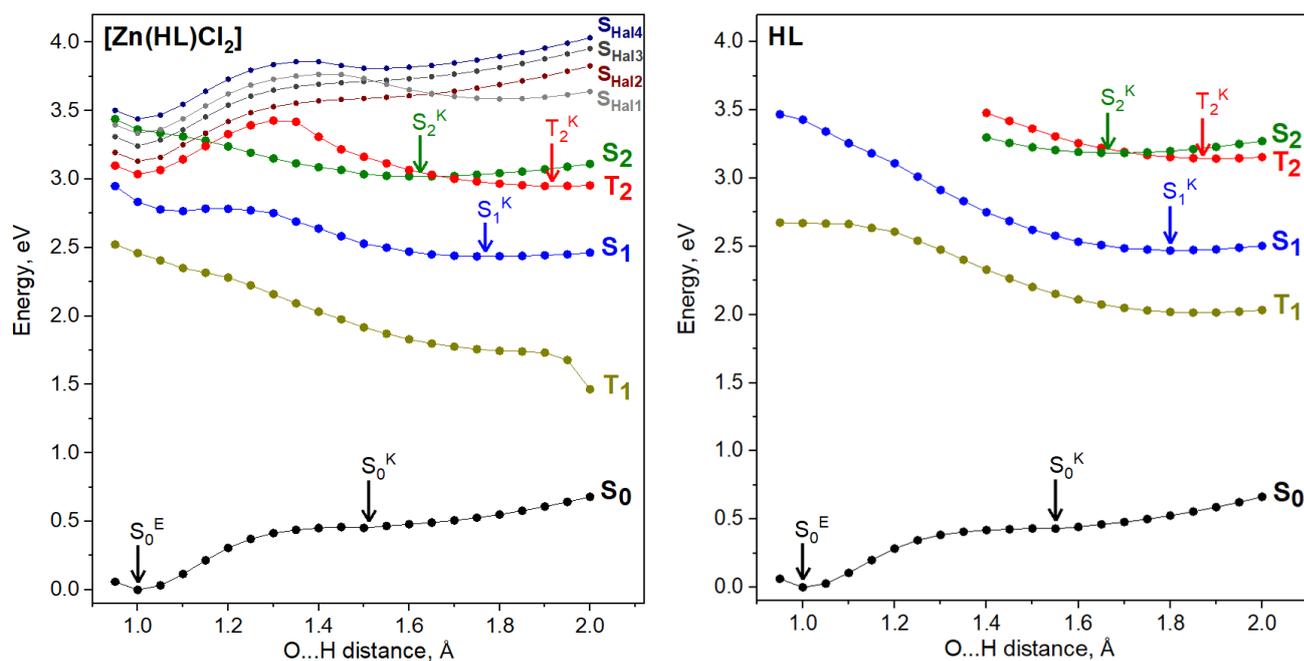


**Рисунок 3.49.** Разложение спектра эмиссии **HL** на две гауссовы функции.

### 3.2.3.3. Механизмы поглощения и возбуждения

Квантовохимические расчёты для **HL** и **[Zn(HL)Cl<sub>2</sub>]** во многих аспектах схожи с расчётами, представленными выше для соединений на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола. Поскольку в случае **HL** и **[Zn(HL)Cl<sub>2</sub>]** карбонильная группа (C=O) фактически донирует протон

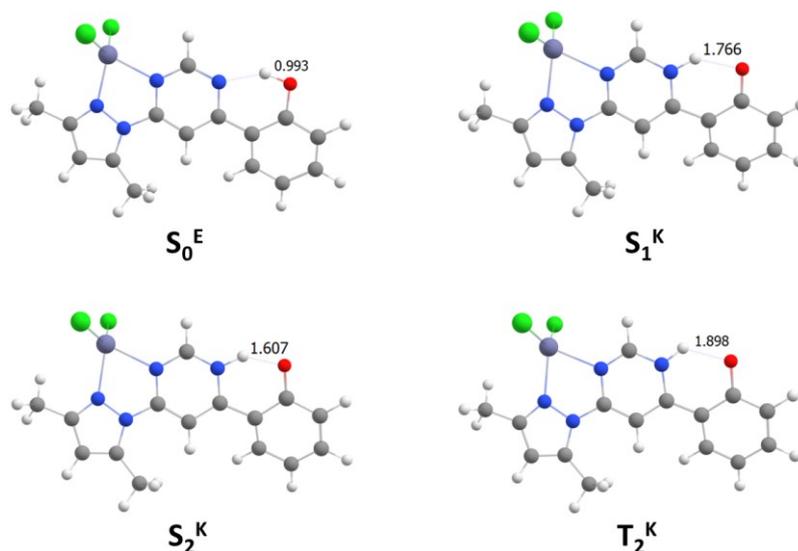
на соседний гетероцикл, то две возможные формы, отличающиеся положением подвижного протона, будут называться не «нормальной» и «таутомерной» формами, а енольной формой (с протоном у атома кислорода) и кето-формой (с протоном у атома азота), что является более общеизвестным обозначением этих двух изомерных форм. Сканирование энергии электронных состояний вдоль расстояния O...H показывает, что и у лиганда, и у комплекса в основном состоянии имеется два минимума  $S_0^E$  и  $S_0^K$ , соответствующие енольной и кето-форме, причём оптимизированная геометрия минимума енольной формы ниже по энергии на 0.45 эВ оптимизированной геометрии кето-формы (рисунки 3.50, 3.51 и 3.52).



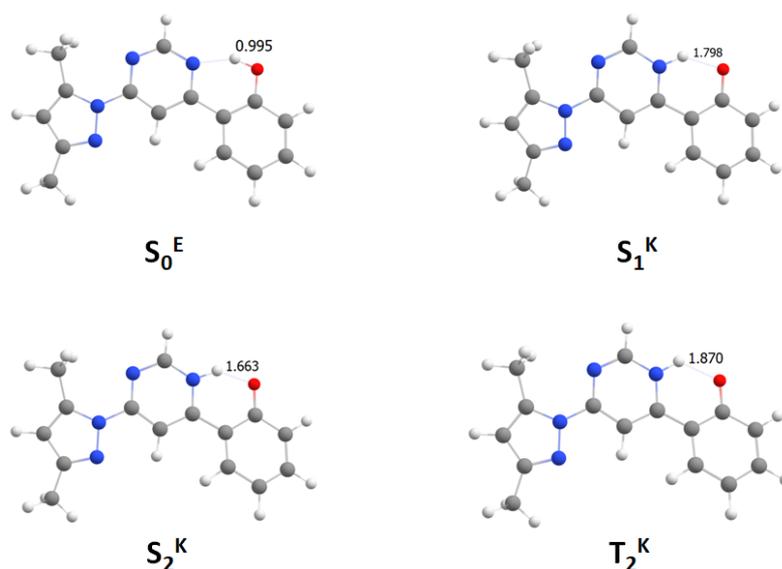
**Рисунок 3.50.** Кривые зависимости потенциальной энергии электронных состояний комплекса  $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$  (слева) и лиганда **HL** (справа) от расстояния O...H.

Енольная форма способна поглощать свет исключительно в ультрафиолетовой области: так, первые синглет-синглетные поглощения  $S_0^E \rightarrow S_1$  **HL** и  $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$  рассчитаны при 338 нм и 397 нм, соответственно. Как показано ранее в разделе выбора уровня теории, спектры поглощения енольной формы, рассчитанные методом B3LYP/LANL2DZ/6-31+G\*, хорошо сходятся с экспериментальными спектрами диффузного отражения. При этом рассчитанный спектр **HL** хорошо коррелирует и со спектром возбуждения эмиссии, а это значит, что основной вклад в возбуждение люминесценции лиганда вносит возбуждение именно енольной формы. Не исключено, что поглощение света кето-формой **HL** с глобального минимума  $S_0^K$  также может приводить к люминесценции, но поскольку большая часть молекул всегда находится в наиболее энергетически стабильном минимуме  $S_0^E$ , возможное поглощение кето-формы вносит чрезмерно малый вклад в суммарный спектр возбуждения, и им можно

пренебречь. Совершенно иная ситуация наблюдается в случае комплекса  $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$ : самую интенсивную полосу возбуждения при 425-525 нм нельзя приписать ни одному синглет-синглетному поглощению енольной формы ( $S_0^E \rightarrow S_n$ ). Напротив, положение этой полосы возбуждения очень хорошо соотносится с переходом кето-формы  $S_0^K \rightarrow S_2$  ( $\lambda_{\text{расч}} = 466$  нм). Значит, несмотря на наличие более стабильного минимума  $S_0^E$ , люминесценцию комплекса  $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$  возбуждает именно кето-форма с минимума  $S_0^K$ . Таким образом, в случае комплекса поглощение света енольной формой возбуждает люминесценцию неэффективно, а в случае лиганда этого не происходит.



**Рисунок 3.51.** Оптимизированные методом QM/MM геометрии  $S_0^E$ ,  $S_1^K$ ,  $S_2^K$  и  $T_2^K$  молекулы  $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$  с указанием расстояния  $\text{O}\cdots\text{H}$ .



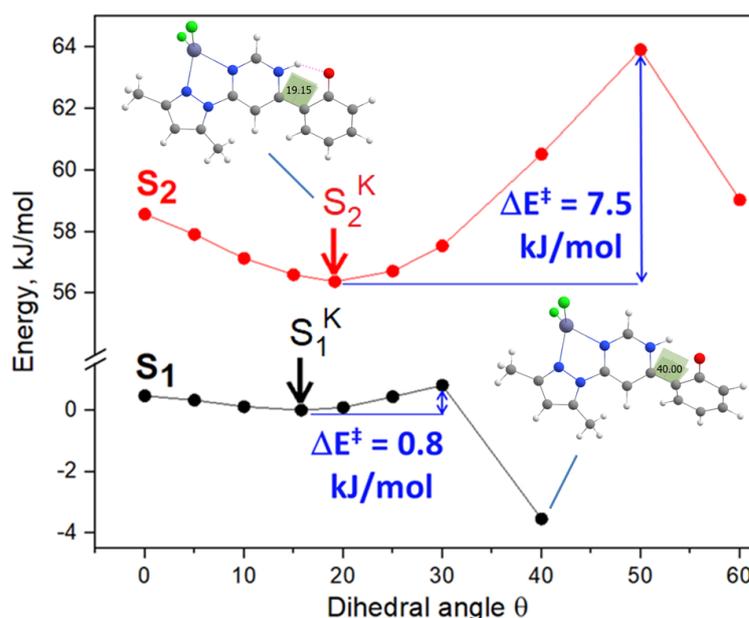
**Рисунок 3.52.** Оптимизированные методом QM/MM геометрии  $S_0^E$ ,  $S_1^K$ ,  $S_2^K$  и  $T_2^K$  молекулы **HL** с указанием расстояния  $\text{O}\cdots\text{H}$ .

### 3.2.3.4. Флуоресценция против правила Каши из состояния $S_2$

Согласно кривой состояния  $S_1$ , процесс ESIPT  $S_1^E \rightarrow S_1^K$  протекает безбарьерно для **HL** и с небольшим энергетическим барьером (0.02 эВ) для **[Zn(HL)Cl<sub>2</sub>]** (рисунок 3.50). Кето-форма в состоянии  $S_1$  стабильнее енольной формы более чем на 0.5 эВ, так что перенос протона является термодинамически выгодным процессом. Как для лиганда, так и для комплекса излучательный переход  $S_1^K \rightarrow S_0$  с минимума кето-формы  $S_1^K$  характеризуется очень малой силой осциллятора (**HL**:  $f = 0.0088$ , **[Zn(HL)Cl<sub>2</sub>]**:  $f = 0.0068$ ) и расположением в инфракрасной области (**HL**:  $\lambda_{\text{расч}} = 1077$  нм, **[Zn(HL)Cl<sub>2</sub>]**:  $\lambda_{\text{расч}} = 967$  нм), что никак не согласуется с полосой флуоресценции в видимой области. Для объяснения наблюдаемой флуоресценции был исследован более высоколежащий синглетный уровень  $S_2$ , в котором ESIPT  $S_2^E \rightarrow S_2^K$  проходит безбарьерно для обеих систем. Оказалось, что вычисленная длина волны флуоресценции  $S_2^K \rightarrow S_0$  с единственного минимума кето-формы  $S_2^K$  (**HL**:  $\lambda_{\text{расч}} = 518$  нм, **[Zn(HL)Cl<sub>2</sub>]**:  $\lambda_{\text{расч}} = 565$  нм) отлично сходится с максимумом полосы флуоресценции обоих соединений (**HL**:  $\lambda_{\text{макс}} = 555$  нм, **[Zn(HL)Cl<sub>2</sub>]**:  $\lambda_{\text{макс}} = 565$  нм), а сила осциллятора этого перехода (**HL**:  $f = 0.1516$ , **[Zn(HL)Cl<sub>2</sub>]**:  $f = 0.1329$ ) на два порядка превосходит таковую для перехода с  $S_1$ . Данные расчёты позволяют установить, что и лиганд, и комплекс демонстрируют анти-Кашевскую флуоресценцию  $S_2^K \rightarrow S_0$ . Анализ взаимного расположения кривых  $S_1$  и  $S_2$  показывает, что для обеих систем энергетический зазор  $S_2-S_1$  в кето-форме равен 0.7 эВ (рисунок 3.48). По аналогии с охарактеризованными выше имидазолами, такой большой барьер замедляет внутреннюю конверсию  $S_2^K \rightarrow S_1^K$  и обосновывает возможность эмиссии напрямую из  $S_2$ .

Для соединения **[Zn(HL)Cl<sub>2</sub>]** были построены кривые зависимости энергии состояний  $S_1$  и  $S_2$  от двугранного угла  $\theta$  между протонодонорным гидроксифенильным фрагментом и протоноакцепторным пиримидиновым гетероциклом (рисунок 3.53). Как говорилось ранее, эти кривые показывают энергетический барьер до начала перехода в коническое пересечение, которое служит эффективным каналом безызлучательной деактивации и наличие которого характерно для многих ESIPT-люминофоров. Хотя точную геометрию конического пересечения для **[Zn(HL)Cl<sub>2</sub>]** не удалось оптимизировать, путём сканирования угла  $\theta$  удалось определить энергетические барьеры  $\Delta E^\ddagger$  в состояниях  $S_1$  и  $S_2$ . В состоянии  $S_1$  барьер  $\Delta E^\ddagger$  до начала «сваливания» в коническое пересечение  $S_0/S_1$  составляет всего 0.8 кДж/моль, а само «сваливание» происходит уже при  $\theta > 30^\circ$ . Иными словами, небольшой поворот гидроксифенильного цикла относительно пиримидинового с очень малой энергетической затратой ведёт к тушению эмиссии из состояния  $S_1$ , поэтому в экспериментальном спектре люминесценции мы не наблюдаем полосу, связанную с переходом  $S_1^K \rightarrow S_0$ . Напротив, барьер

$\Delta E^\ddagger$  в состоянии  $S_2$  на порядок больше, чем в состоянии  $S_1$ , и составляет 7.5 кДж/моль. Для преодоления этого барьера требуется более существенный поворот на  $\theta > 50^\circ$ . Учитывая стерическую затруднённость такого поворота в твёрдом состоянии и большой энергетический барьер, состояние  $S_2$  не деактивируется через коническое пересечение, благодаря чему мы можем наблюдать полосу флуоресценции  $S_2^K \rightarrow S_0$ . Такое значительное отличие в энергиях активации связано с тем, что в состоянии  $S_1$  ( $O\cdots H$  1.766 Å,  $O\cdots N$  2.634 Å) внутримолекулярная водородная связь  $O\cdots H-N$  слабее, чем в  $S_2$  ( $O\cdots H$  1.607 Å,  $O\cdots N$  2.532 Å), из-за чего осуществление поворота с разрывом водородной связи проще именно в состоянии  $S_1$ .



**Рисунок 3.53.** Кривые зависимости энергии электронных состояний  $S_1$  и  $S_2$  от двугранного угла  $\theta$  между протондонорным гидроксифенильным фрагментом и протонакцепторным пиримидиновым циклом.

Таким образом, аргументация в пользу анти-Кашеvской флуоресценции **HL** и  $[Zn(HL)Cl_2]$  с уровня  $S_2$  аналогична таковой для лигандов  $HL^{b/q/p}$  на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола: i) несоответствие рассчитанной длины волны перехода  $S_1 \rightarrow S_0$  с экспериментальными данными и, наоборот, хорошее соответствие длины волны перехода  $S_2 \rightarrow S_0$ ; ii) на порядок бóльшая сила осциллятора излучательного перехода с  $S_2$ , чем с  $S_1$ ; iii) большой энергетический зазор  $S_2-S_1$ ; iv) наличие канала тушения эмиссии с  $S_1$  через коническое пересечение  $S_0/S_1$ . Здесь следует отметить существенное отличие механизмов флуоресценции комплексов цинка(II) с лигандами – производными 1-гидрокси-1*H*-имидазола и 4-(1*H*-пирозол-1-ил)-6-(2-гидроксифенил)пиримидина: при переходе от  $HL^{b/q/p}$  к комплексам  $[Zn(HL^{b/q/p})X_2]$  ( $X = Cl, Br, I$ ) в твёрдом состоянии механизм эмиссии меняется с анти-Кашеvской

флуоресценции  $S_2 \rightarrow S_0$  на флуоресценцию  $S_1 \rightarrow S_0$  в соответствии с правилом Каши. Напротив, в случае **HL** и **[Zn(HL)Cl<sub>2</sub>]** такой существенной смены механизма эмиссии в твёрдом состоянии не происходит: оба соединения излучают из  $S_2$  против правила Каши.

### 3.2.3.5. Фосфоресценция против правила Каши из состояния $T_2$

Для изучения механизма фосфоресценции впервые в данной работе были исследованы кривые энергии триплетных возбуждённых состояний (рисунки 3.50). На кривой  $T_1$  комплекса **[Zn(HL)Cl<sub>2</sub>]** отсутствуют энергетические минимумы, с которых мог бы происходить процесс фосфоресценции  $T_1 \rightarrow S_0$ . Заселение данного триплетного уровня путём интеркомбинационной конверсии с вышележащих синглетов (например, с  $S_1$ ) ведёт к безбарьерной релаксации в кето-форму и далее – к безызлучательной деактивации в основное состояние. В случае **HL** на кривой  $T_1$  имеется минимум в кето-форме –  $T_1^K$  (O...H 1.871 Å), однако рассчитанная длина волны перехода  $T_1^K \rightarrow S_0$  ( $\lambda_{\text{расч}} = 1574$  нм) сильно завышена в сравнении с экспериментальной полосой эмиссии (500-700 нм). На кривой  $T_2$  у обоих соединений находится единственный энергетический минимум  $T_2^K$  (**HL**: O...H 1.870 Å, **[Zn(HL)Cl<sub>2</sub>]**: O...H 1.898 Å), и вычисленная длина волны фосфоресценции  $T_2^K \rightarrow S_0$  (**HL**:  $\lambda_{\text{расч}} = 574$  нм, **[Zn(HL)Cl<sub>2</sub>]**:  $\lambda_{\text{расч}} = 653$  нм) хорошо сходится с экспериментальными данными. Учитывая большие энергетические зазоры  $T_2-T_1$  (**HL**: 1.1 эВ, **[Zn(HL)Cl<sub>2</sub>]**: 1.2 эВ), приводящие к резкому уменьшению скорости внутренней конверсии  $T_2^K \rightarrow T_1^K$  по сравнению с классическими люминофорами, можно резюмировать, что **HL** и **[Zn(HL)Cl<sub>2</sub>]** проявляют не только анти-Кашевскую флуоресценцию из состояния  $S_2$ , но и анти-Кашевскую фосфоресценцию из состояния  $T_2$ .

Сочетание анти-Кашевской флуоресценции и анти-Кашевской фосфоресценции в одном и том же соединении является уникальным явлением, и, по литературным данным на начало 2024 года, **HL** и **[Zn(HL)Cl<sub>2</sub>]** – это единственные ESIPT-люминофоры, излучающие свет одновременно из уровней  $S_2$  и  $T_2$  [5]. С целью перепроверки результатов расчётов и во избежание неверной интерпретации механизмов люминесценции методом TDDFT, вычисление длин волн переходов  $S_1^K \rightarrow S_0$ ,  $S_2^K \rightarrow S_0$ ,  $T_1^K \rightarrow S_0$  и  $T_2^K \rightarrow S_0$  для обоих соединений проведено также методами *ab initio*, не связанными с теорией функционала плотности – методом самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF) и пост-CASSCF методом NEVPT2. В отличие от методов DFT и TDDFT, методы CASSCF и NEVPT2 не относятся к так называемым black-box методам и требуют тщательного и осознанного подбора многих расчётных параметров, таких как число электронов и орбиталей в активном пространстве, количество электронных состояний, взятых для усреднения. Для сравнения проведены расчёты в активном пространстве, состоящем из 12 электронов и 13 орбиталей, с усреднением по трём,

четырёх и пяти состояниям. Как и в случае метода TDDFT, вычисленные методами CASSCF и NEVPT2 длины волн фосфоресценции  $T_1^K \rightarrow S_0$  ( $\lambda_{\text{расч}} = 1177\text{-}1723$  нм) сильно завышены по сравнению с экспериментальными данными (таблица 3.5). Несмотря на то, что рассчитанные методами CASSCF длины волн флуоресценции  $S_1^K \rightarrow S_0$  заметно меньше, чем при расчёте методом TDDFT, они всё ещё существенно превышают экспериментальный максимум полосы флуоресценции. Напротив, вычисленные длины волн флуоресценции  $S_2^K \rightarrow S_0$  и фосфоресценции  $T_2^K \rightarrow S_0$  хорошо сходятся с положением полосы флуоресценции и с вычислениями методом TDDFT (таблица 3.5). Введение поправки SC-NEVPT2 в большинстве случаев позволяет получить длину волны эмиссии, более близкую к экспериментальному максимуму полосы. Независимое подтверждение результатов TDDFT-расчётов методами *ab initio* дополнительно обосновывает гипотезу о флуоресценции и фосфоресценции **HL** и **[Zn(HL)Cl<sub>2</sub>]** против правила Каши.

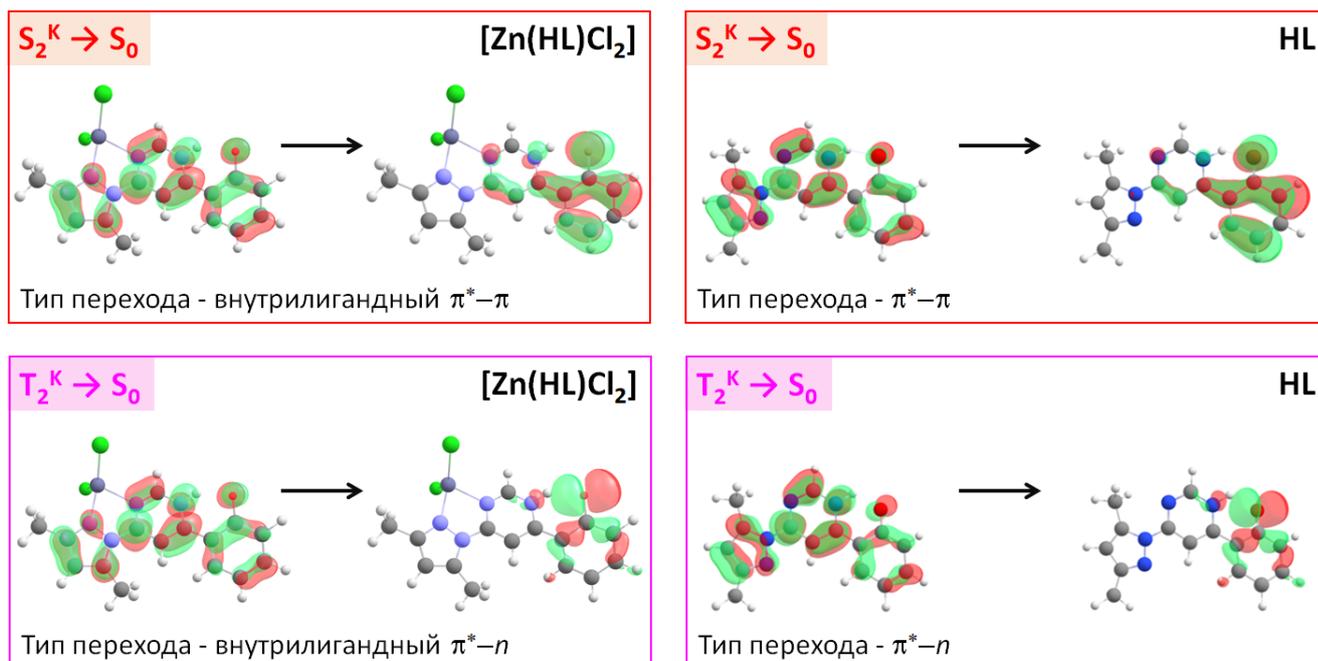
**Таблица 3.5.** Длины волн переходов  $S_1^K \rightarrow S_0$ ,  $S_2^K \rightarrow S_0$ ,  $T_1^K \rightarrow S_0$  и  $T_2^K \rightarrow S_0$ , рассчитанные разными методами (DFT, CASSCF и NEVPT2) для лиганда **HL** и комплекса **[Zn(HL)Cl<sub>2</sub>]**, а также их сравнение с максимумами полос эмиссии в экспериментальных спектрах.

Соединение	Переход	Метод расчёта	$\lambda_{\text{эксп}}$ , nm	$\lambda_{\text{расч}}$ , nm	f
<b>[Zn(HL)Cl<sub>2</sub>]</b>	$S_1^K \rightarrow S_0$	TDDFT, QM/MM, B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d)	565	1077	0.0068
		SA3-CASSCF(12,13)/ def2-SVP		876	0.0350
		SA3-CASSCF(12,13)/ def2-SVP + SC-NEVPT2		762	0.0402
		SA4-CASSCF(12,13)/ def2-SVP		1075	0.0267
		SA4-CASSCF(12,13)/ def2-SVP + SC-NEVPT2		757	0.0379
		SA5-CASSCF(12,13)/ def2-SVP		1020	0.0025
		SA5-CASSCF(12,13)/ def2-SVP + SC-NEVPT2		774	0.0555
		TDDFT, QM/MM B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d)		591	0.1329
		SA3-CASSCF(12,13)/ def2-SVP		568	0.2693

	$S_2^K \rightarrow S_0$	SA3-CASSCF(12,13)/ def2-SVP + SC-NEVPT2	640	572	0.2674	
		SA4-CASSCF(12,13)/ def2-SVP		649	0.2220	
		SA4-CASSCF(12,13)/ def2-SVP + SC-NEVPT2		607	0.2373	
		SA5-CASSCF(12,13)/ def2-SVP		664	0.1744	
		SA5-CASSCF(12,13)/ def2-SVP + SC-NEVPT2		595	0.1948	
	$T_1^K \rightarrow S_0$	SA3-CASSCF(12,13)/ def2-SVP	640	1723	0.0000	
		SA3-CASSCF(12,13)/ def2-SVP + SC-NEVPT2		1684	0.0000	
	$T_2^K \rightarrow S_0$	TDDFT, QM/MM, B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d)	640	653	0.0000	
		SA4-CASSCF(12,13)/ def2-SVP		562	0.0000	
		SA4-CASSCF(12,13)/ def2-SVP + SC-NEVPT2		681	0.0000	
		SA5-CASSCF(12,13)/ def2-SVP		535	0.0000	
		SA5-CASSCF(12,13)/ def2-SVP + SC-NEVPT2		676	0.0000	
	<b>HL</b>	$S_1^K \rightarrow S_0$	TDDFT, QM/MM, B3LYP/6-31G(d)	540	967	0.0088
			SA3-CASSCF(12,13)/ def2-SVP		638	0.0291
			SA3-CASSCF(12,13)/ def2-SVP + SC-NEVPT2		663	0.0280
SA4-CASSCF(12,13)/ def2-SVP			772		0.0345	
SA4-CASSCF(12,13)/ def2-SVP + SC-NEVPT2			657		0.0405	
SA5-CASSCF(12,13)/ def2-SVP			741		0.0322	
SA5-CASSCF(12,13)/ def2-SVP + SC-NEVPT2			661		0.0362	

	$S_2^K \rightarrow S_0$	TDDFT, QM/MM, B3LYP/6-31G(d)	580	518	0.1516
		SA3-CASSCF(12,13)/ def2-SVP		471	0.3961
		SA3-CASSCF(12,13)/ def2-SVP + SC-NEVPT2		511	0.3653
		SA4-CASSCF(12,13)/ def2-SVP		478	0.3822
		SA4-CASSCF(12,13)/ def2-SVP + SC-NEVPT2		523	0.3490
		SA5-CASSCF(12,13)/ def2-SVP		506	0.4703
		SA5-CASSCF(12,13)/ def2-SVP + SC-NEVPT2		555	0.4289
		TDDFT, QM/MM, B3LYP/6-31G(d)		1574	0.0000
		SA3-CASSCF(12,13)/ def2-SVP		1177	0.0000
		SA3-CASSCF(12,13)/ def2-SVP + SC-NEVPT2		1686	0.0000
	$T_2^K \rightarrow S_0$	TDDFT, QM/MM, B3LYP/6-31G(d)	580	574	0.0000
		SA4-CASSCF(12,13)/ def2-SVP		698	0.0000
		SA4-CASSCF(12,13)/ def2-SVP + SC-NEVPT2		668	0.0000
		SA5-CASSCF(12,13)/ def2-SVP		726	0.0000
		SA5-CASSCF(12,13)/ def2-SVP + SC-NEVPT2		699	0.0000

Анализ молекулярных орбиталей, участвующих в процессах эмиссии  $S_2^K \rightarrow S_0$  и  $T_2^K \rightarrow S_0$ , показывает, что флуоресценция связана с внутрилигандным переносом заряда с  $\pi^*$ -орбитали, расположенной на пиразольном и пиримидиновом фрагментах, на  $\pi$ -орбиталь, расположенную на гидроксифенильном фрагменте ( $\pi^*$ - $\pi$  переход, *рисунок 3.54*). Напротив, механизм фосфоресценции – внутрилигандный перенос заряда с  $\pi^*$ -орбитали, электронная плотность которой примерно одинаково распределена по всей молекуле лиганда, на неподелённую электронную пару атома кислорода ( $\pi^*$ - $n$  переход).



**Рисунок 3.54.** Молекулярные орбитали, ответственные за наблюдаемую флуоресценцию и фосфоресценцию комплекса  $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$  (слева) и лиганда **HL** (справа) в твёрдом состоянии.

### 3.2.3.6. Термически активированная замедленная флуоресценция

Помимо флуоресценции и фосфоресценции, **HL** и  $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$  проявляют ещё один механизм излучательной релаксации – ТАЗФ. Так как флуоресценция и фосфоресценция связаны с состояниями  $S_2$  и  $T_2$ , соответственно, то ТАЗФ должен проходить по маршруту  $T_2 \rightarrow S_2 \rightarrow S_0$ . С теоретической точки зрения, необходимым условием ТАЗФ является эффективное заселение возбуждённого синглетного уровня из нижележащего возбуждённого триплетного уровня, то есть заселение уровня  $S_2$  из  $T_2$ . Константа этого процесса (константа обратной интеркомбинационной конверсии,  $k_{risc}$ ) прямо пропорциональна матричному элементу спин-орбитального взаимодействия между этими состояниями и обратно пропорциональна энергетическому зазору:  $k_{risc} \sim \frac{\langle S_i | H_{SO} | T_j \rangle}{\Delta E_{ij}}$ . Энергетический зазор между триплетным и синглетными уровнями эффективных ТАЗФ-люминофоров обычно не превышает 0.2 эВ. В случае **HL** и  $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$  данный зазор меньше 0.1 эВ в широком диапазоне расстояний  $\text{O} \cdots \text{H}$  (от 1.45 до 2.00 Å, рисунок 3.50). Как можно видеть на рисунке 3.50, имеются даже точки пересечения кривых  $S_2$  и  $T_2$ , в которых обратная интеркомбинационная конверсия наиболее эффективна, в соответствии с представленной выше формулой.

По одному из фундаментальных правил фотохимии – правилу Эль-Сайеда – скорость интеркомбинационной конверсии между двумя возбуждёнными уровнями с разной мультиплетностью относительно высока, если переход между ними включает изменение типа

молекулярной орбитали, и относительно низка, если при переходе между этими уровнями не происходит изменения типа молекулярной орбитали. Например, интеркомбинационная конверсия между синглетом и триплетом, оба из которых образованы  $\pi$ - $\pi^*$  переходами или  $n$ - $\pi^*$  переходами, имеет гораздо меньшую скорость, чем интеркомбинационная конверсия из синглета, образованного  $\pi$ - $\pi^*$  переходом, в триплет, образованный  $n$ - $\pi^*$  переходом, и наоборот. В случае **HL** и **[Zn(HL)Cl<sub>2</sub>]** переход  $T_2$ - $S_2$  происходит как раз с изменением типа молекулярной орбитали – ( $n$ - $\pi^*$ )  $\rightarrow$  ( $\pi$ - $\pi^*$ ), поэтому между  $S_2$  и  $T_2$  ожидается эффективное спин-орбитальное взаимодействие. Согласно расчётам в программе ADF, матричные элементы  $\langle S_2 | H_{SO} | T_2 \rangle$  составляют 15.57 и 16.11 см<sup>-1</sup> для комплекса **[Zn(HL)Cl<sub>2</sub>]** и лиганда **HL**, соответственно. Данные величины матричных элементов можно считать большими, поскольку для внутрелигандных переходов, не вовлекающих орбитали тяжёлых атомов металлов или галогенов, матричные элементы обычно околонулевые. Значит, для эффективной ТАЗФ в случае **HL** и **[Zn(HL)Cl<sub>2</sub>]** соблюдены оба необходимых условия: маленький энергетический зазор  $S_2$ - $T_2$  и эффективное спин-орбитальное взаимодействие  $S_2$  и  $T_2$ . Зная матричный элемент  $\langle S_2 | H_{SO} | T_2 \rangle$ , энергетический зазор  $\Delta E_{ij}$  и энергию реорганизации  $\lambda$ , численное значение константы обратной интеркомбинационной конверсии вычисляется по уравнению Маркуса:

$$k_{risc} = \frac{2\pi \langle S_2 | H_{SO} | T_2 \rangle^2}{3\hbar \sqrt{4\pi\lambda k_B T}} e^{-\left(\frac{\Delta E_{ST} + \lambda}{4\lambda k_B T}\right)^2}. \text{ Данное значение составляет } 2.37 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1} \text{ для } [\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2] \text{ и } 1.08 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1} \text{ для } \text{HL}. \text{ Константы такого порядка величины действительно характерны для типичных ТАЗФ-люминофоров, что теоретически подтверждает реализуемость ТАЗФ для двух рассматриваемых соединений.}$$

Учитывая наличие ТАЗФ в **[Zn(HL)Cl<sub>2</sub>]** и **HL**, нарушение правила Каши в этих двух соединениях можно аргументировать новым типом доказательства – доказательством «от противного», которое обычно применяют скорее в математических науках, а не в квантовой химии, но которое, тем не менее, удачно дополняет наши прямые аргументы в пользу ТАЗФ по пути  $T_2 \rightarrow S_2 \rightarrow S_0$ . Если бы люминесцирующими состояниями **[Zn(HL)Cl<sub>2</sub>]** и **HL** были  $S_1$  и  $T_1$ , то ТАЗФ проходила бы по пути  $T_1 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$ . Однако, как видно по кривым  $S_1$  и  $T_1$  на рисунке 3.50, зазор  $S_1$ - $T_1$  составляет 0.6 и 0.5 эВ в случае **[Zn(HL)Cl<sub>2</sub>]** и **HL**, соответственно. Такая большая величина энергетического зазора не позволяет заселить  $S_1$  из нижележащего триплета  $T_1$ , поэтому эффективная ТАЗФ по пути  $T_1 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$  невозможна, следовательно,  $S_1$  и  $T_1$  не могут являться люминесцирующими состояниями. Напротив, очень малый зазор  $S_2$ - $T_2$  благоприятствует ТАЗФ, которая наблюдается в эксперименте, значит, люминесцирующими состояниями являются именно  $S_2$  и  $T_2$ .

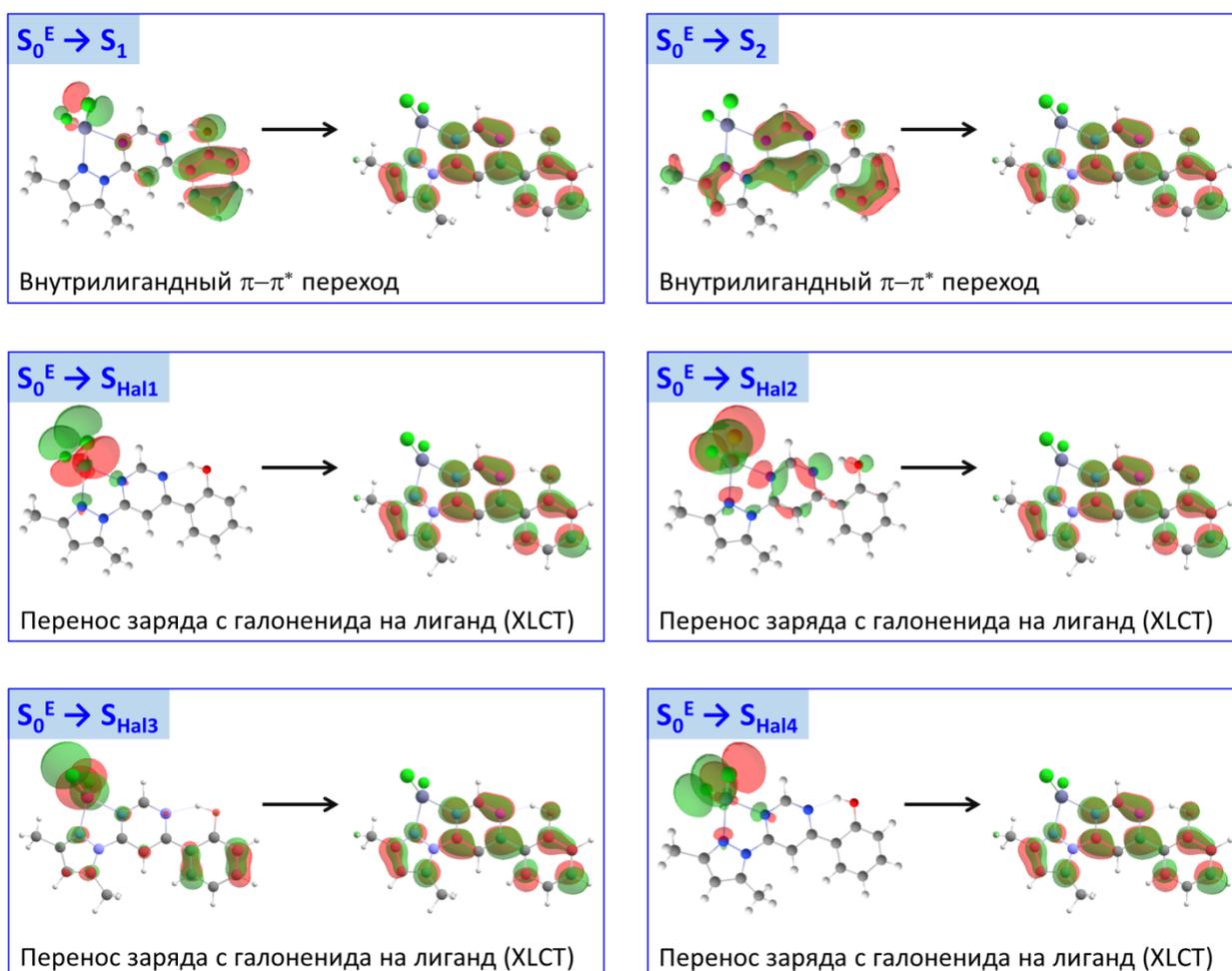
### 3.2.3.7. Причина отличия фотолюминесцентных свойств лиганда и комплекса

Представленные выше процессы флуоресценции  $S_2^K \rightarrow S_0$ , фосфоресценции  $T_2^K \rightarrow S_0$  и ТАЗФ  $T_2^K \rightarrow S_2^K \rightarrow S_0$  – это исключительно внутрелигандные переходы. Электронная плотность на молекулярных орбиталях, ответственных за эти переходы, абсолютно идентична для лиганда **HL** и комплекса  $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$ , а p-орбитали галогенид-анионов и d-орбитали цинка никак не участвуют в механизмах эмиссии комплекса. В результате  $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$  и **HL** проявляют одинаковые механизмы эмиссии. Тем не менее, как указано ранее, фотолюминесцентные свойства этих двух соединений отличаются по нескольким аспектам: i) люминесценция комплекса возбуждается преимущественно в видимой области (*рисунок 3.47*), а лиганда – в ультрафиолетовой (*рисунок 3.48*), ii) спектр эмиссии комплекса зависит от длины волны возбуждающего света, а спектр эмиссии лиганда – не зависит, iii) фосфоресценция вносит заметный вклад в общую эмиссию комплекса, в то время как лиганд проявляет преимущественно флуоресценцию, а фосфоресценцию лиганда можно подтвердить только лишь по наличию длительных времён жизни в кинетике затухания эмиссии. Причина всех этих различий в фотофизике  $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$  и **HL** кроется не в механизмах люминесценции, а в механизмах возбуждения, то есть в путях заселения люминесцирующих состояний, которые существенно отличаются для лиганда и комплекса.

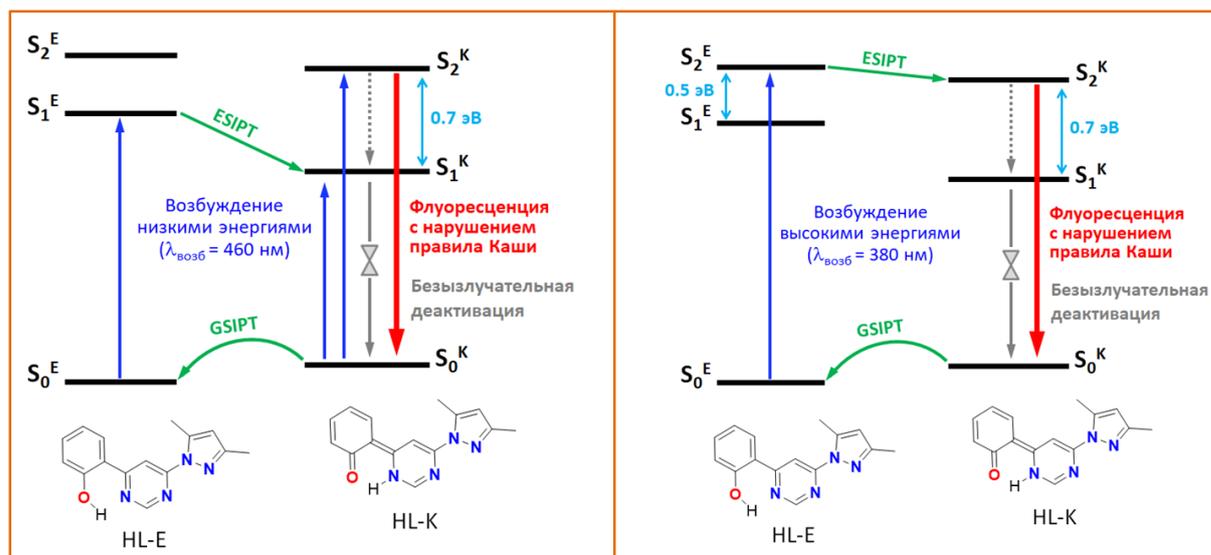
Координация **HL** к катионам  $\text{Zn}^{2+}$  ведёт к появлению дополнительных молекулярных орбиталей в комплексе  $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$ , расположенных главным образом на p-орбиталях хлорид-анионов (*рисунок 3.55*), и, следовательно, к новым возбуждённым синглетным уровням  $S_{\text{Hal}}$ , заселение которых происходит при переносе заряда с p-орбиталей хлорид-анионов на  $\pi^*$ -орбиталь лиганда. Как проиллюстрировано на кривых потенциальной энергии на *рисунок 3.50*, в кето-форме эти новые синглетные состояния  $S_{\text{Hal},n}$  ( $n = 1-4$ ) расположены выше по энергии, чем люминесцирующие уровни  $S_2$  и  $T_2$ , поэтому в механизмах эмиссии комплекса  $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$  они никак не задействованы. Напротив, в енольной форме, которая является наиболее стабильной формой в основном состоянии, уровни  $S_{\text{Hal},n}$  расположены между уровнями  $S_1$  и  $S_2$ . Именно наличие уровней  $S_{\text{Hal},n}$  в енольной форме у комплекса и их отсутствие у лиганда служит первопричиной отличия фотофизических свойств **HL** и  $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$ .

Рассмотрим последовательность фотофизических и фотохимических процессов, которые реализуются для каждого из этих двух соединений при возбуждении низкими ( $\lambda_{\text{возб}} = 460$  нм, видимая область) и высокими ( $\lambda_{\text{возб}} = 380$  нм, ультрафиолетовая область) энергиями, причём сначала для удобства ограничимся обсуждением лишь синглетных уровней. При возбуждении **HL** низкими энергиями в енольной форме происходит i) заселение уровня  $S_1^E$ , ii) процесс ESIPТ

$S_1^E \rightarrow S_1^K$ , iii) безызлучательная релаксация  $S_0/S_1$  (рисунок 3.56 слева). В это же время в кето-форме происходит i) заселение уровня  $S_2^K$ , ii) флуоресценция  $S_2^K \rightarrow S_0$  (внутренняя конверсия  $S_2^K \rightarrow S_1^K$  малоэффективна из-за большого энергетического зазора  $S_2-S_1$  0.7 эВ). Если возбуждать **HL** высокими энергиями, то в енольной форме происходит i) заселение  $S_2^E$ , ii) процесс ESIPT  $S_2^E \rightarrow S_2^K$  (внутренняя конверсия  $S_2^E \rightarrow S_1^E$  малоэффективна из-за большого энергетического зазора  $S_2-S_1$  0.5 эВ), iii) флуоресценция  $S_2^K \rightarrow S_0$ , а в кето-форме происходит i) заселение высоколежащих синглетов  $S_n^K$  ( $n > 2$ ), ii) быстрая внутренняя конверсия  $S_n^K \rightarrow S_2^K$ , iii) флуоресценция  $S_2^K \rightarrow S_0$  (рисунок 3.56 справа). Значит, какой бы длиной волны мы ни возбуждали молекулу **HL**, в итоге мы должны наблюдать флуоресценцию  $S_2^K \rightarrow S_0$ . Так как большинство молекул находится в самом стабильном минимуме  $S_0^E$  енольной формы, то основной вклад в спектр возбуждения вносит именно возбуждение молекул в енольной форме, происходящее в ультрафиолетовой области. В этом смысле хорошее совпадение экспериментального спектра поглощения (диффузного отражения) со спектром возбуждения представляется логичным.

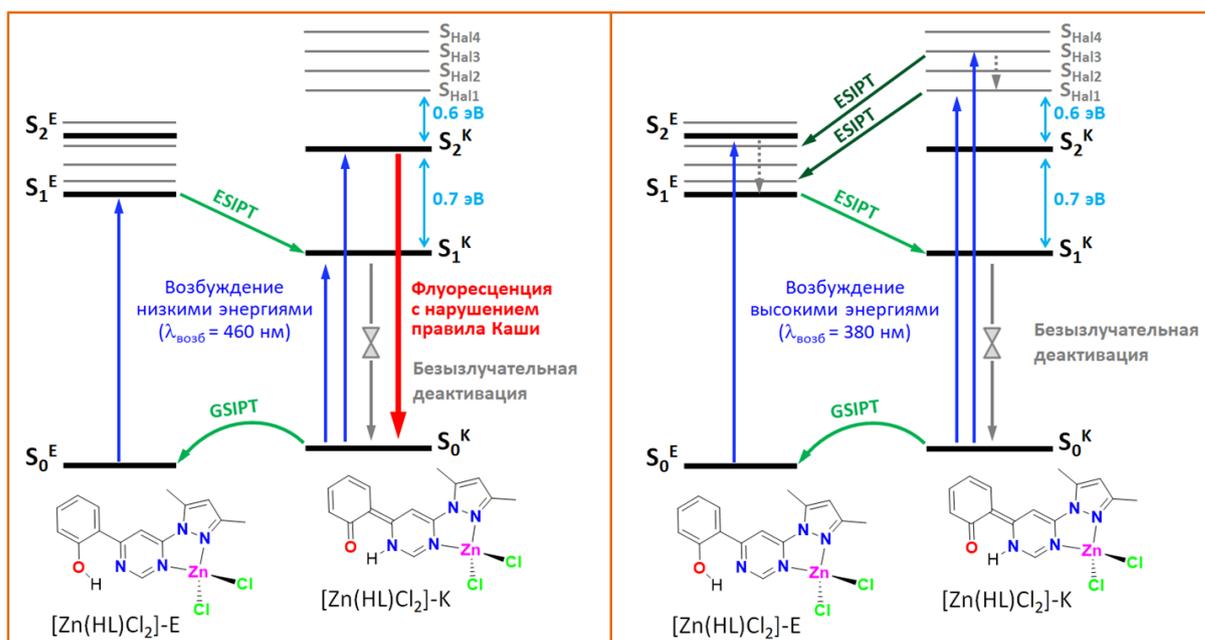


**Рисунок 3.55.** Молекулярные орбитали, ответственные за возбуждение комплекса  $[Zn(HL)Cl_2]$  в твёрдом состоянии.



**Рисунок 3.56.** Сравнение фотофизических и фотохимических процессов, происходящих в лиганде **HL** при возбуждении низкими ( $\lambda_{\text{возб}} = 460$  нм) и высокими ( $\lambda_{\text{возб}} = 380$  нм) энергиями (на схеме показаны только синглетные уровни).

Далее рассмотрим фотоциклы, происходящие для  $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$  при возбуждении высокими и низкими энергиями. При возбуждении низкими энергиями все процессы аналогичны тем, что были у **HL** (рисунок 3.57 слева). Иными словами, при возбуждении комплекса в видимой области ( $\lambda_{\text{возб}} = 460$  нм) происходит флуоресценция  $S_2^K \rightarrow S_0$ . Однако возбуждение высокими энергиями ( $\lambda_{\text{возб}} = 380$  нм) ведёт к иной последовательности процессов (рисунок 3.57 справа). В енольной форме i) заселяется уровень  $S_2^E$ , ii) ES IPT по пути  $S_2^E \rightarrow S_2^K$  не происходит, так как из-за близкого расположения по энергии уровней  $S_2^E$ ,  $S_{\text{Hal}3}$ ,  $S_{\text{Hal}2}$ ,  $S_{\text{Hal}1}$  и  $S_1^E$  (между двумя соседними уровнями энергетический зазор не более 0.15 эВ) происходит сверхбыстрая внутренняя конверсия по пути  $S_2^E \rightarrow S_{\text{Hal}3} \rightarrow S_{\text{Hal}2} \rightarrow S_{\text{Hal}1} \rightarrow S_1^E$ , в соответствии с законом энергетических зазоров. После этого происходит iii) процесс ES IPT  $S_1^E \rightarrow S_1^K$  и iv) безызлучательная релаксация  $S_0/S_1$ . При возбуждении кето-формы высокими энергиями i) заселяются уровни  $S_{\text{Hal},n}$  ( $n=1-4$ ). Внутренней конверсии  $S_{\text{Hal},n}^K \rightarrow S_2^K$  не происходит из-за большого энергетического зазора между группой уровней  $S_{\text{Hal},n}$  и  $S_2$  (0.6 эВ), вместо этого происходят ii) процессы ES IPT  $S_{\text{Hal},n}^K \rightarrow S_{\text{Hal},n}^E$  и iii) сверхбыстрая внутренняя конверсия по пути  $S_{\text{Hal}4}^E \rightarrow S_{\text{Hal}3}^E \rightarrow S_{\text{Hal}2}^E \rightarrow S_{\text{Hal}1}^E \rightarrow S_1^E$ . Далее iv) совершается процесс ES IPT  $S_1^E \rightarrow S_1^K$ , за которым следует v) безызлучательная релаксация  $S_0/S_1$ . Резюмируя вышесказанное, возбуждение комплекса  $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$  высокими энергиями в ультрафиолетовой области не приводит к флуоресценции, и это объясняет тот экспериментальный факт, что, в отличие от **HL**, флуоресценция  $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$  возбуждается только низкими энергиями в видимой области.

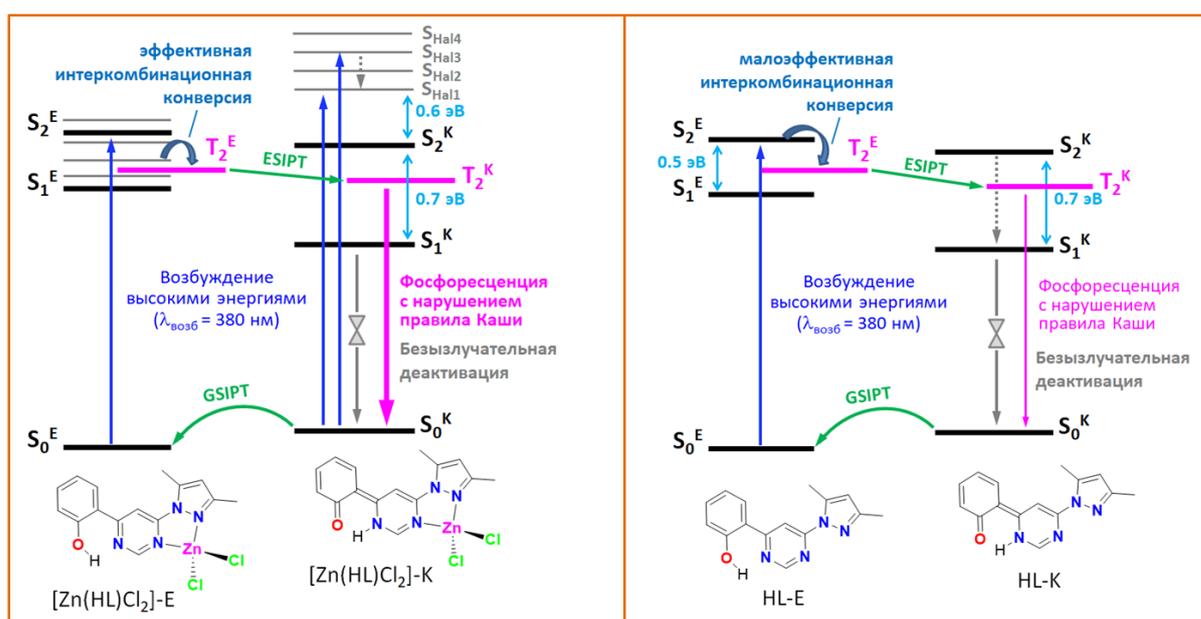


**Рисунок 3.57.** Сравнение фотофизических и фотохимических процессов, происходящих в комплексе  $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$  при возбуждении низкими ( $\lambda_{\text{возб}} = 460 \text{ нм}$ ) и высокими ( $\lambda_{\text{возб}} = 380 \text{ нм}$ ) энергиями (на схеме показаны только синглетные уровни).

Теперь дополним схемы электронных уровней люминесцирующим триплетным уровнем  $T_2$  (рисунок 3.58). Для наблюдения фосфоресценции необходимо, чтобы произошло спин-запрещённое заселение уровня  $T_2$  из возбуждённых синглетных состояний (процесс прямой интеркомбинационной конверсии). Скорость интеркомбинационной конверсии зависит от двух факторов: i) матричного элемента спин-орбитального взаимодействия между синглетом и триплетом и ii) от энергетического зазора между ними:  $k_{isc} \sim \frac{\langle S_i | H_{SO} | T_2 \rangle}{\Delta E_{ij}}$ . В енольной форме комплекса уровни  $S_{\text{Hal}1}$  и  $S_{\text{Hal}2}$  расположены очень близко к  $T_2^E$  (зазоры менее 0.1 эВ, рисунок 3.58 слева). По закону Эль-Сайеда, спин-орбитальное взаимодействие между синглетами  $S_{\text{Hal},n}$  и триплетом  $T_2^E$  должно быть весьма эффективным, так как синглеты  $S_{\text{Hal},n}$  и триплет  $T_2^E$  образованы переходами разной природы ( $S_{\text{Hal},n}$  – перенос заряда с галогенид-анионов на лиганд,  $T_2^E$  – внутрелигандный  $\pi$ - $\pi^*$  переход), и это действительно подтверждается расчётом матричных элементов, которые достигают  $235 \text{ см}^{-1}$  (таблица 3.6). Поскольку оба вышеуказанных фактора благоприятствуют высокой скорости интеркомбинационной конверсии  $k_{isc}$ , заселение  $T_2$  в случае  $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$  должно быть эффективным.

Иная ситуация имеет место для лиганда **HL**: возле  $T_2^E$  нет близкорасположенных синглетных уровней, как у  $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$ , поэтому заселение  $T_2^E$  может происходить либо с  $S_1^E$ , либо с  $S_2^E$  (рисунок 3.58 справа). В енольной форме все эти уровни ( $S_1^E$ ,  $S_2^E$  и  $T_2^E$ ) образованы внутрелигандными  $\pi$ - $\pi^*$  переходами, поэтому по закону Эль-Сайеда интеркомбинационная

конверсия  $S_1^E \rightarrow T_2^E$  и  $S_2^E \rightarrow T_2^E$  не столь эффективна, как у комплекса: матричные элементы  $\langle S_i | H_{SO} | T_j \rangle$  не превышают  $3 \text{ см}^{-1}$  (таблица 3.7). В итоге малоэффективное заселение состояния  $T_2$  в случае **HL** и его высокоэффективное заселение в случае  $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$  позволяет объяснить тот факт, что только у комплекса  $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$  фосфоресценция проявляется в виде отчётливой, отдельной полосы, возбуждаемой высокими энергиями в ультрафиолетовой области. В спектре эмиссии лиганда нет отчётливой полосы фосфоресценции, и о наличии этого канала излучательной релаксации можно судить только по длительным временам жизни в микро- и миллисекундном диапазоне.



**Рисунок 3.58.** Сравнение фотофизических и фотохимических процессов, происходящих в комплексе  $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$  (слева) и лиганде **HL** (справа) при возбуждении высокими энергиями (с участием триплетных уровней).

**Таблица 3.6.** Матричные элементы спин-орбитального взаимодействия  $\langle S_i | H_{SO} | T_j \rangle$ , рассчитанные для основного состояния енольной формы  $S_0^E$  комплекса  $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$ .

$\langle S_i   H_{SO}   T_j \rangle$ , $\text{см}^{-1}$	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$	$T_5$
$S_0$	2,97	<b>8,91</b>	19,15	16,07	2,7
$S_{\text{Hal}1}$	27,88	<b>92,15</b>	191,53	144,16	16,15
$S_{\text{Hal}2}$	36,84	<b>56,38</b>	48,77	121,9	34,77
$S_{\text{Hal}3}$	23,22	<b>49,69</b>	60,21	204,36	33,45
$S_{\text{Hal}4}$	14,53	<b>235,2</b>	41,48	17,28	36,69
$S_1$	2,15	<b>1,51</b>	0,64	3,1	20,45
$S_2$	4,84	<b>14,92</b>	19,31	17,36	1,11

**Таблица 3.7.** Матричные элементы спин-орбитального взаимодействия  $\langle S_i | H_{SO} | T_j \rangle$ , рассчитанные для основного состояния енольной формы  $S_0^E$  лиганда **HL**.

$\langle S_i   H_{SO}   T_j \rangle$ , см <sup>-1</sup>	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>	T <sub>5</sub>
S <sub>0</sub>	0,28	<b>0,79</b>	1,05	1,74	0,51
S <sub>Hal1</sub>	0,09	<b>0,3</b>	0,12	0,29	0,38
S <sub>Hal2</sub>	0,26	<b>0,21</b>	0,19	0,14	0,54
S <sub>Hal3</sub>	0,48	<b>0,07</b>	0,47	0,1	0,09
S <sub>Hal4</sub>	0,29	<b>0,37</b>	0,52	0,49	0,29
S <sub>1</sub>	10,68	<b>2,53</b>	1,46	6,21	3,59
S <sub>2</sub>	0,79	<b>0,13</b>	0,19	0,12	0,51

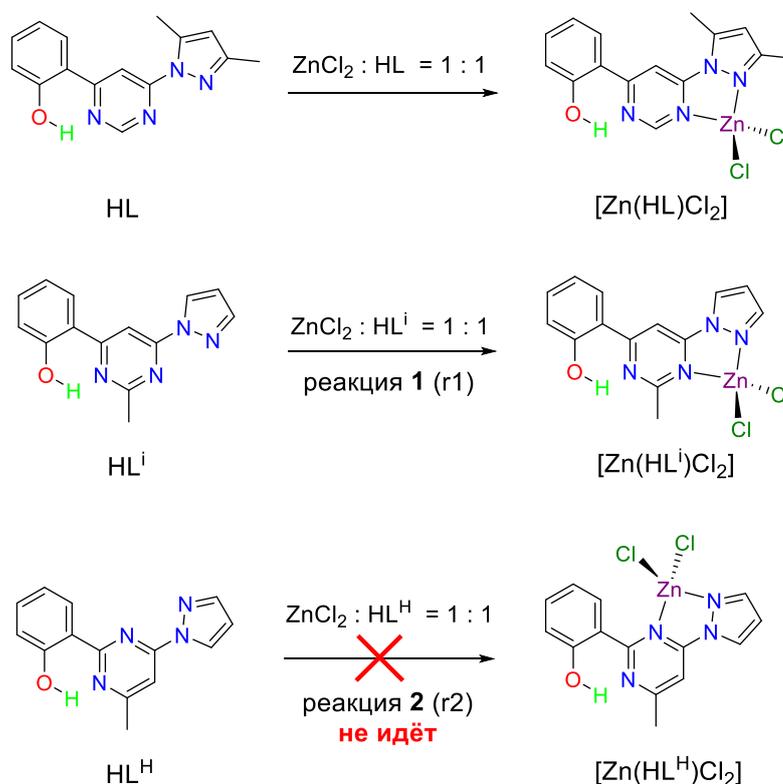
### 3.3. Соединения на основе 4-(1H-пиразол-1-ил)-2-(2-гидроксифенил)пиримидина

#### 3.3.1. Отличие в реакционной способности **HL** и **HL<sup>H</sup>** по отношению к ионам **Zn<sup>2+</sup>**

По аналогии с **HL**, дизайн соединения **HL<sup>H</sup>** был проведён таким образом, чтобы **HL<sup>H</sup>** мог выступать в качестве лиганда при синтезе ESIPT-активного комплекса цинка(II). Ожидалось, что **HL<sup>H</sup>** будет способен координироваться к катиону **Zn<sup>2+</sup>** своим *N,N*-сайтом без затрагивания ESIPT-сайта O-H...N, и в результате будет получен комплекс **[Zn(HL<sup>H</sup>)Cl<sub>2</sub>]**, способный проявлять фотоперенос протона. Однако, несмотря на то, что реакция **HL** с **ZnCl<sub>2</sub>** в растворе проходит быстро и при комнатной температуре с получением комплекса **[Zn(HL)Cl<sub>2</sub>]**, реакция **HL<sup>H</sup>** с **ZnCl<sub>2</sub>** с выделением комплекса **[Zn(HL<sup>H</sup>)Cl<sub>2</sub>]** не идёт ни на нагревании, ни при варьировании соотношения реагентов, ни при изменении растворителя (рисунки 3.59). Для выяснения причин такой разной реакционной способности **HL** и **HL<sup>H</sup>** с катионами **Zn<sup>2+</sup>** были проведены квантовохимические расчёты: оптимизированы геометрии реагентов и продуктов и определена разница между энергиями Гиббса реакций **1** и **2** [6]. Так как **HL** и **HL<sup>H</sup>** отличаются количеством метильных групп и, следовательно, числом атомов, то сравнить энергии этих двух соединений, а также комплексов цинка(II) с этими соединениями напрямую не удастся. Вместо **HL** для симуляции термодинамики реакции с **ZnCl<sub>2</sub>** было взято модельное соединение **HL<sup>i</sup>**, являющееся структурным изомером **HL<sup>H</sup>**. Замена положения и числа метильных групп при переходе от **HL** к **HL<sup>i</sup>** не должна привести к резкому изменению реакционной способности по отношению к **ZnCl<sub>2</sub>**, потому что метильные группы не вызывают каких-либо стерических затруднений при координации лигандов к **Zn<sup>2+</sup>**, как будет показано в следующем абзаце.

Анализ оптимизированных геометрий свободных лигандов **HL<sup>i</sup>** и **HL<sup>H</sup>** показывает, что оба лиганда являются «плоскими» в том смысле, что двугранные углы между соседними ароматическими фрагментами (гидроксифенил – пиримидин и пиримидин – пиразол)

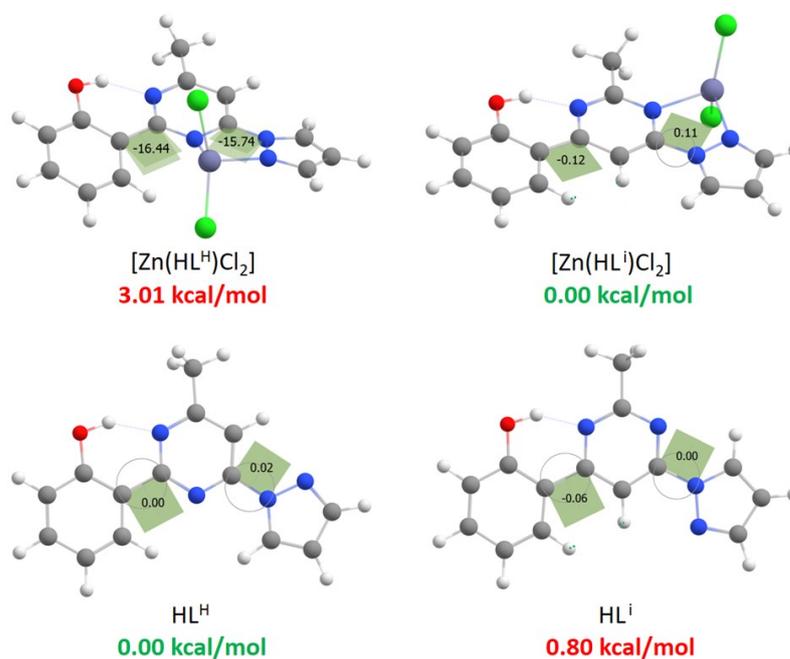
составляют  $0^\circ$  (рисунок 3.60). Относительные энергии  $\text{HL}^i$  и  $\text{HL}^H$  близки:  $\text{HL}^H$  термодинамически стабильнее  $\text{HL}^i$  всего на 0.80 ккал/моль. В то же время промоделированный комплекс  $[\text{Zn}(\text{HL}^i)\text{Cl}_2]$  стабильнее комплекса  $[\text{Zn}(\text{HL}^H)\text{Cl}_2]$  на 3.01 ккал/моль. Координация  $\text{HL}^i$  к ионам  $\text{Zn}^{2+}$  не привела к искажению геометрии лиганда: двугранные углы остались равными  $0^\circ$ . Напротив, координация  $\text{HL}^H$  к  $\text{Zn}^{2+}$  повлекла за собой искажение геометрии лиганда и увеличение двугранных углов между соседними ароматическими фрагментами до  $16^\circ$  (рисунок 3.60). Причина такой существенной разницы в энергии комплексов цинка(II) заключается именно в искажении геометрии лиганда в случае  $[\text{Zn}(\text{HL}^H)\text{Cl}_2]$ , которая дестабилизировала молекулу комплекса.



**Рисунок 3.59.** Взаимодействие  $\text{HL}$ ,  $\text{HL}^H$  и модельного соединения  $\text{HL}^i$  с  $\text{ZnCl}_2$ .

Зная относительные энергии лигандов  $\text{HL}^i$  и  $\text{HL}^H$  и комплексов  $[\text{Zn}(\text{HL}^i)\text{Cl}_2]$  и  $[\text{Zn}(\text{HL}^H)\text{Cl}_2]$ , можно вычислить разницу в энергиях Гиббса реакций **1** и **2** ( $\Delta_{r1}G^\circ - \Delta_{r2}G^\circ$ ) по формулам, представленным ниже. Стоит отметить, что нельзя определить абсолютные значения  $\Delta_{r1}G^\circ$  и  $\Delta_{r2}G^\circ$  из-за неопределённости в том, как следует рассчитывать  $\Delta_f G_{\text{ZnCl}_2}^\circ$ , ведь в растворе  $\text{ZnCl}_2$  может существовать в виде ионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$ , а для корректного описания ионов требуется применять иные расчётно-теоретические методы. Тем не менее, при вычислении разницы в энергиях Гиббса реакций **1** и **2** член  $\Delta_f G_{\text{ZnCl}_2}^\circ$  сокращается, и в выражении для  $\Delta_{r1}G^\circ - \Delta_{r2}G^\circ$  остаются лишь разницы в относительных энергиях лигандов и комплексов.

Реакция **1** термодинамически выгоднее реакции **2** на 3.81 ккал/моль. Это может объяснять то, почему комплексообразование **HL** с  $\text{ZnCl}_2$  проходит быстро и успешно, а комплексообразование  $\text{HL}^{\text{H}}$  с  $\text{ZnCl}_2$  не проходит вовсе.



**Рисунок 3.60.** Оптимизированные геометрии лигандов  $\text{HL}^{\text{i}}$  и  $\text{HL}^{\text{H}}$  и комплексов  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{i}})\text{Cl}_2]$  и  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{H}})\text{Cl}_2]$  с их относительными энергиями Гиббса. На структурах показаны двугранные углы между соседними ароматическими фрагментами.

$$\Delta_{r1}G^\circ = \Delta_f G^\circ_{[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{i}})\text{Cl}_2]} - (\Delta_f G^\circ_{\text{HL}^{\text{i}}} + \Delta_f G^\circ_{\text{ZnCl}_2})$$

$$\Delta_{r2}G^\circ = \Delta_f G^\circ_{[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{H}})\text{Cl}_2]} - (\Delta_f G^\circ_{\text{HL}^{\text{H}}} + \Delta_f G^\circ_{\text{ZnCl}_2})$$

$$\Delta_{r1}G^\circ - \Delta_{r2}G^\circ = (\Delta_f G^\circ_{[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{i}})\text{Cl}_2]} - \Delta_f G^\circ_{[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{H}})\text{Cl}_2]}) - (\Delta_f G^\circ_{\text{HL}^{\text{i}}} - \Delta_f G^\circ_{\text{HL}^{\text{H}}}) = -3.81 \text{ ккал/моль}$$

Несмотря на неудачу в попытке выделить ESIPT-активный комплекс  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{H}})\text{Cl}_2]$ , с соединением  $\text{HL}^{\text{H}}$  по реакциям, показанным на *рисунке 2.5*, удалось получить комплекс  $[\text{Zn}_2\text{L}^{\text{H}}_2\text{Cl}_2]$ , в котором лиганд депротонирован, а также ионные соединения  $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})_4[\text{ZnCl}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})\text{Br}$ , в которых лиганд находится в протонированной форме. По причине отсутствия короткой внутримолекулярной водородной связи  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$ , все синтезированные соединения являются ESIPT-неактивными. В следующем разделе приведена полная характеристика их фотофизических свойств.

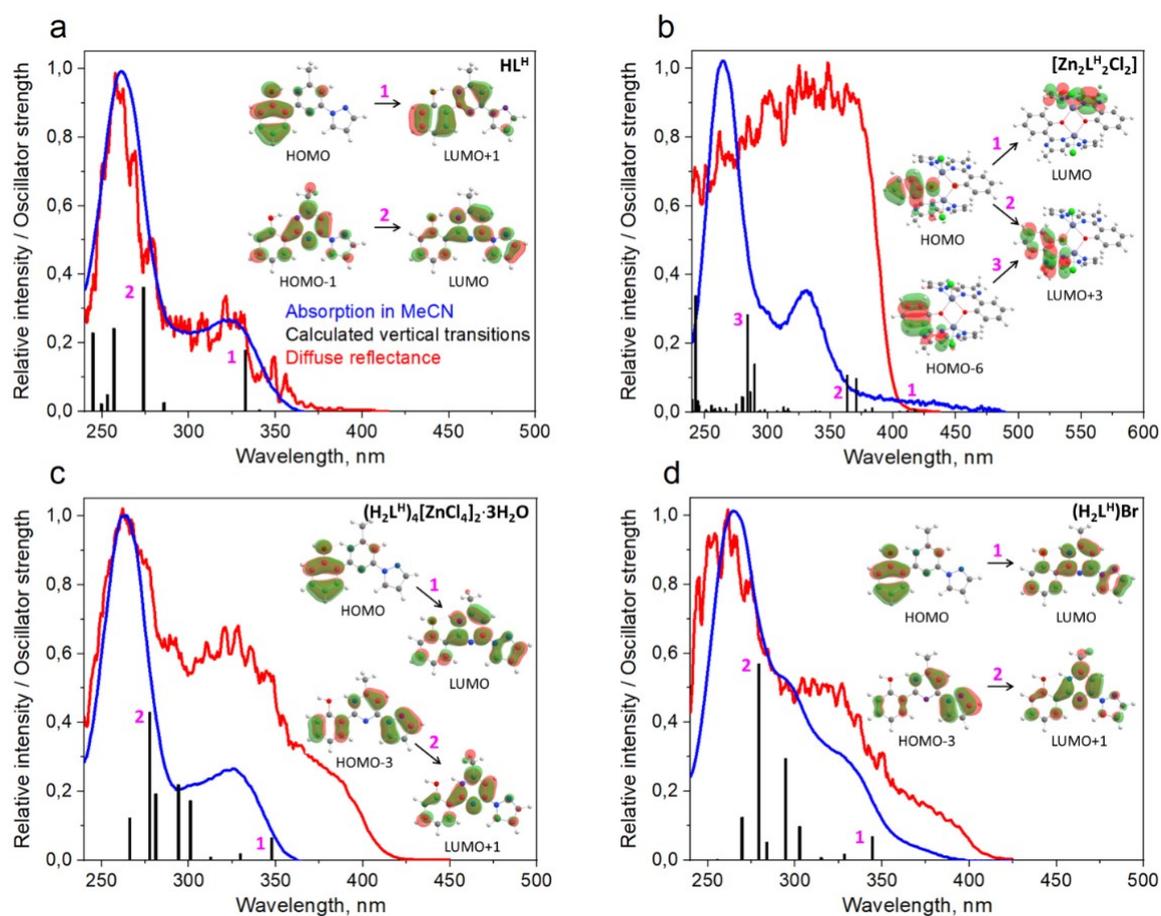
### 3.3.2. Фотофизические свойства $HL^H$ , а также ионных и комплексных соединений на его основе

#### 3.3.2.1. Поглощение в ацетонитриле

В ацетонитриле соединения  $HL^H$ ,  $[Zn_2L^H_2Cl_2]$ ,  $(H_2L^H)_4[ZnCl_4]_2 \cdot 3H_2O$  и  $(H_2L^H)Br$  поглощают в ультрафиолетовой области (*рисунок 3.61*) [6]. Спектр поглощения  $HL^H$  состоит из двух полос: самая интенсивная высокоэнергетическая полоса расположена при 240-280 нм и имеет максимум при 261 нм, а низкоэнергетическая полоса расположена при 280-370 нм с максимумом при 324 нм. Спектр диффузного отражения  $HL^H$  в твёрдом состоянии идеально сходится со спектром поглощения в ацетонитриле. Это означает, что механизмы поглощения  $HL^H$  в разных агрегатных состояниях идентичны друг другу. Спектр поглощения, рассчитанный методом TDDFT на геометрии наиболее стабильного минимума  $S_0^E$  в енольной форме (O...H 0.996 Å), хорошо коррелирует с экспериментальным спектром. Переход  $S_0^E \rightarrow S_2$  ( $\lambda_{расч} = 333$  нм,  $f = 0.1774$ , **1** на *рисунке 3.61*) образует низкоэнергетическую полосу поглощения и соответствует частичному переносу заряда с протонодонорного гидроксифенильного фрагмента на протоноакцепторный пиримидиновый гетероцикл, в то время как переход  $S_0^E \rightarrow S_4$  ( $\lambda_{расч} = 273$  нм,  $f = 0.3621$ , **2** на *рисунке 3.61*) ответственен за высокоэнергетическую полосу и имеет локальный характер.

Спектр поглощения комплекса  $[Zn_2L^H_2Cl_2]$  в ацетонитриле схож со спектром поглощения  $HL^H$ : две полосы имеют максимумы при 264 и 331 нм (*рисунок 3.61*). В отличие от свободного лиганда, низкоэнергетическая полоса поглощения комплекса содержит хвост в видимой области при 370-490 нм. Несмотря на расположение спектра диффузного отражения  $[Zn_2L^H_2Cl_2]$  в ультрафиолетовой области, он не повторяет форму растворного спектра поглощения, как у  $HL^H$ . Согласно расчётам, группа синглет-синглетных поглощений  $S_0^E \rightarrow S_n$  ( $n = 1-5$ ) при 380-420 нм соответствует переносу электронной плотности с одного лиганда в структуре  $[Zn_2L^H_2Cl_2]$  на другой. Силы осцилляторы этих переходов малы ( $f < 0.01$ ), так как перенос заряда осуществляется на большое расстояние, и участвующие в нём молекулярные орбитали не перекрываются (например, как в переходе **1** на *рисунке 3.61*). Тем не менее, именно переходы  $S_0^E \rightarrow S_n$  ( $n = 1-5$ ) ответственны за появление хвоста при 370-490 нм в спектре поглощения комплекса  $[Zn_2L^H_2Cl_2]$ . Поглощения  $S_0^E \rightarrow S_6$  ( $\lambda_{расч} = 371$  нм,  $f = 0.0978$ ) и  $S_0^E \rightarrow S_7$  ( $\lambda_{расч} = 363$  нм,  $f = 0.1079$ , **2** на *рисунке 3.61*) образуют низкоэнергетическую полосу эмиссии, а переход  $S_0^E \rightarrow S_{18}$  ( $\lambda_{расч} = 284$  нм,  $f = 0.2835$ , **3** на *рисунке 3.61*) вносит основной вклад в высокоэнергетическую полосу.

По аналогии с  $\text{HL}^{\text{H}}$  и  $[\text{Zn}_2\text{L}^{\text{H}}_2\text{Cl}_2]$ , в растворных спектрах поглощения и в спектрах диффузного отражения  $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})_4[\text{ZnCl}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})\text{Br}$  можно выделить две полосы, располагающиеся при 250-300 нм и 300-400 нм. Рассчитанные низкоэнергетические синглет-синглетные поглощения этих соединений, как правило, обусловлены переносом заряда с гидроксифенильного фрагмента на пириридиновый, а высокоэнергетические поглощения, наоборот, имеют локальный характер.

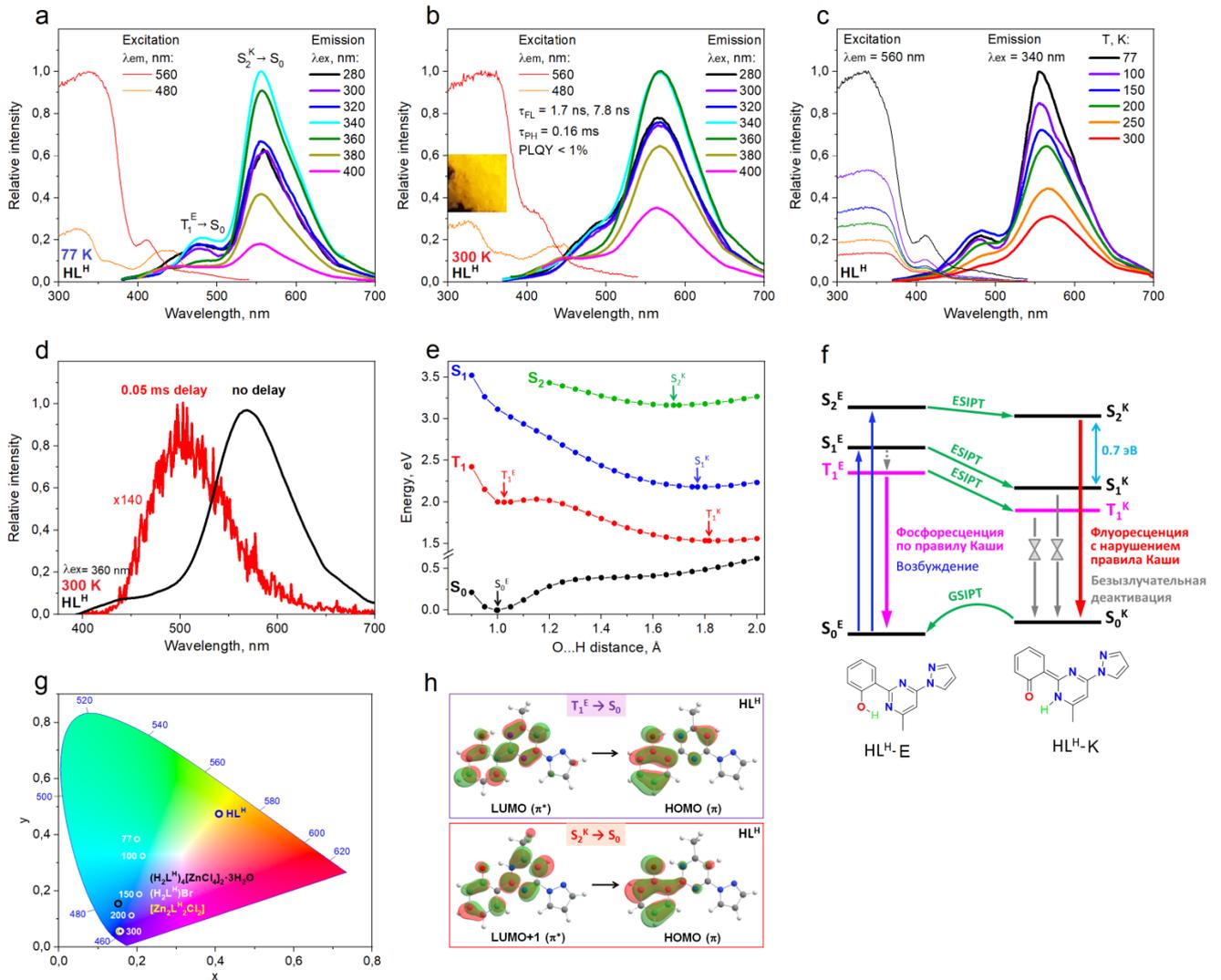


**Рисунок 3.61.** Спектры поглощения в ацетонитриле (синим) и диффузного отражения в твёрдом состоянии (красным) соединений  $\text{H}_2\text{L}^{\text{H}}$  (a),  $[\text{Zn}_2\text{L}^{\text{H}}_2\text{Cl}_2]$  (b),  $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})_4[\text{ZnCl}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (c) и  $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})\text{Br}$  (d). Вертикальные полосы показывают энергию и силу осциллятора рассчитанных синглет-синглетных переходов с глобальных энергетических минимумов основного состояния этих соединений.

### 3.3.2.2. Экспериментальные спектры люминесценции лиганда $\text{HL}^{\text{H}}$ в твёрдом состоянии

В твёрдом состоянии  $\text{HL}^{\text{H}}$  люминесцирует в жёлто-оранжевой области спектра (рисунок 3.62). Спектр люминесценции слабо зависит от длины волны возбуждающего света и состоит из слабой высокоэнергетической полосы при 400-500 нм и интенсивной низкоэнергетической полосы при 500-700 нм. Интенсивность эмиссии растёт при понижении

температуры с 300 К до 77 К как результат уменьшения доли безызлучательных процессов, связанных с колебаниями молекулы, однако положение полосы и цвет эмиссии остаются неизменными.



**Рисунок 3.62.** Спектры возбуждения и эмиссии  $HL^H$  в твёрдом состоянии при 77 К (a) и при 300 К (b); температурная зависимость спектров возбуждения и эмиссии  $HL^H$  (c); сравнение спектра люминесценции  $HL^H$  без задержки и с задержкой детекции 0.05 мс при 300 К и  $\lambda_{возб} = 360$  нм (d); кривые зависимости энергии электронных состояний  $HL^H$  от расстояния O...H (e); упрощённая схема фотофизических и фотохимических процессов, характерных для  $HL^H$  в твёрдом состоянии (f); диаграмма цветности эмиссии соединений  $HL^H$ ,  $[Zn_2L^H_2Cl_2]$ ,  $(H_2L^H)_4[ZnCl_4]_2 \cdot 3H_2O$  и  $(H_2L^H)Br$  (g); молекулярные орбитали, ответственные за излучательные переходы  $T_1^E \rightarrow S_0$  и  $S_2^K \rightarrow S_0$  в  $HL^H$  (h).

Для  $HL^H$  были обнаружены как наносекундные ( $\tau = 1.7$  нс, 7.8 нс), так и миллисекундные ( $\tau = 0.16$  мс) времена жизни возбуждённых состояний, что свидетельствует о

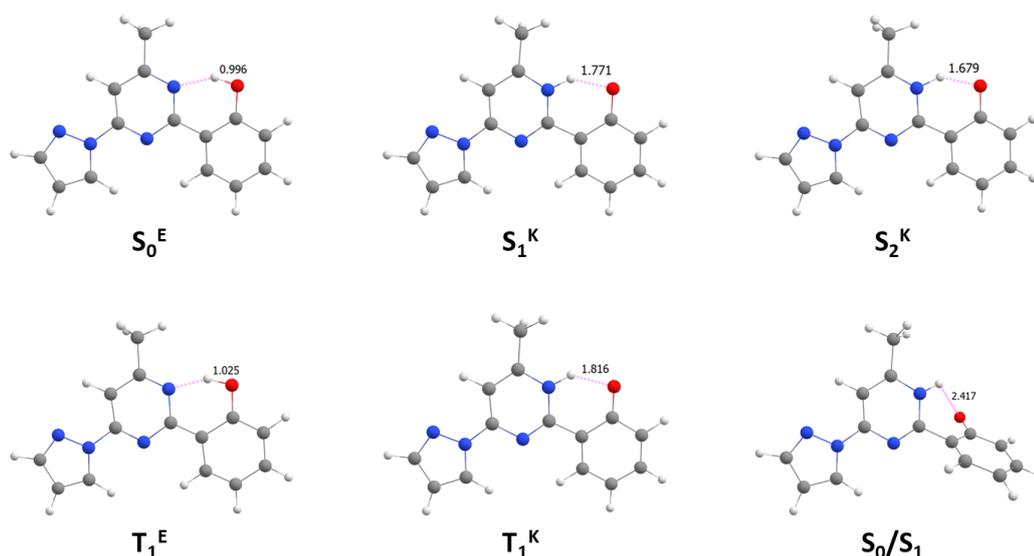
существовании каналов спин-разрешённого излучения (флуоресценции) и спин-запрещённого излучения (фосфоресценции). Для выяснения того, какая из двух полос эмиссии относится к флуоресценции, а какая – к фосфоресценции, был записан спектр люминесценции  $\mathbf{HL}^H$  с задержкой детекции 0.05 мс и проведено его сравнение со спектром без задержки детекции. Как показано на *рисунке 3.62*, в спектре с задержкой детекции проявляется лишь одна полоса с максимумом при 500 нм. Это значит, что низкоэнергетическая полоса относится к фосфоресценции с миллисекундными временами жизни, а высокоэнергетическая полоса – к флуоресценции с наносекундными временами жизни. Интересно отметить, что в классических люминофорах полоса фосфоресценции, наоборот, всегда имеет более низкую энергию, чем полоса флуоресценции. Обе полосы люминесценции возбуждаются преимущественно в ультрафиолетовой области, в результате чего стоксов сдвиг эмиссии достигает 200 нм. Квантовый выход эмиссии  $\mathbf{HL}^H$  – менее 1% при 300 К.

### 3.3.2.3. Анти-Каиевская флуоресценция лиганда $\mathbf{HL}^H$

Проведена оптимизация геометрии возбуждённых состояний  $\mathbf{HL}^H$  с целью установления механизмов флуоресценции и фосфоресценции. Энергии возбуждённых состояний были просканированы вдоль расстояния  $O\cdots H$ , служащего координатой фотореакции ESIPT. Согласно кривым зависимости потенциальной энергии состояний  $S_1$  и  $S_2$  от расстояния  $O\cdots H$ , после поглощения кванта света в енольной форме ( $S_0^E \rightarrow S_1$  и  $S_0^E \rightarrow S_2$ ) процессы ESIPT  $S_1^E \rightarrow S_1^K$  и  $S_2^E \rightarrow S_2^K$  проходят безбарьерно и ведут к заселению минимумов кето-формы  $S_1^K$  ( $O\cdots H$  1.771 Å) и  $S_2^K$  ( $O\cdots H$  1.679 Å, *рисунки 3.62* и *3.63*). Как в случае других рассмотренных в данной работе органических ESIPT-активных молекул  $\mathbf{HL}^{b/q/p}$  и  $\mathbf{HL}$ , вычисленная длина волны перехода  $S_1^K \rightarrow S_0$  соединения  $\mathbf{HL}^H$  располагается в инфракрасной области ( $\lambda_{расч} = 1115$  нм) и сильно превышает экспериментальный максимум полосы флуоресценции (569 нм), а сам переход имеет очень маленькую силу осциллятора ( $f = 0.0060$ ). Отсутствие люминесценции с уровня  $S_1$  можно обосновать наличием конического пересечения  $S_0/S_1$ , в оптимизированной геометрии которого водородная связь  $O\cdots H-N$  разорвана, а гидроксифенильный заместитель повернут относительно пиримидинового гетероцикла на  $61^\circ$ . Как неоднократно упоминалось ранее, подобные конические пересечения служат эффективным каналом тушения флуоресценции  $S_1^K \rightarrow S_0$  многих ESIPT-люминофоров, в том числе описанных выше систем  $\mathbf{HL}^{b/q/p}$  и  $\mathbf{HL}$ .

Напротив, рассчитанная длина волны перехода  $S_2^K \rightarrow S_0$  ( $\lambda_{расч} = 508$  нм) неплохо сходится с экспериментальными данными, а сам переход имеет высокую силу осциллятора ( $f = 0.1510$ ). Учитывая большой энергетический зазор  $S_2-S_1$  (около 1.0 эВ, *рисунок 3.62*),

характерный для систем с анти-Кашевской эмиссией, можно сделать вывод о том, что  $\mathbf{HL}^H$  флуоресцирует против правила Каша из состояния  $S_2$ . Флуоресценция  $\mathbf{HL}^H$  соответствует переходу  $LUMO+1 \rightarrow HOMO$ , представляющему перенос заряда с  $\pi^*$ -орбитали протонакцепторного пиримидинового цикла на  $\pi$ -орбиталь протондонорного гидроксифенильного фрагмента.



**Рисунок 3.63.** Оптимизированные методом QM/MM геометрии  $S_0^E$ ,  $S_1^K$ ,  $S_2^K$ ,  $T_1^E$ ,  $T_1^K$  и конического пересечения  $S_0/S_1$  молекулы  $\mathbf{HL}^H$  с указанием расстояния  $O \cdots H$ .

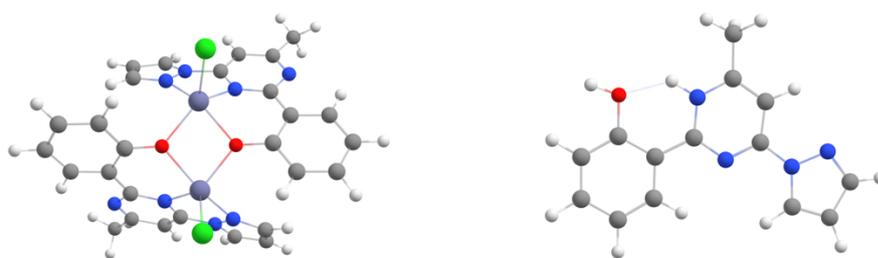
#### 3.3.2.4. Фосфоресценция лиганда $\mathbf{HL}^H$

Первое триплетное возбуждённое состояние  $\mathbf{HL}^H$  может быть заселено путём интеркомбинационной конверсии с вышележащего синглета  $S_1$ . В отличие от кривых энергии состояний  $S_1$  и  $S_2$ , на кривой энергии состояния  $T_1$  находятся два минимума  $T_1^E$  ( $O \cdots H$  1.025 Å) и  $T_1^K$  ( $O \cdots H$  1.816 Å, *рисунок 3.62*). Минимум кето-формы  $T_1^K$  энергетически стабильнее минимума  $T_1^E$  на 0.5 эВ, а процесс  $T_1^E \rightarrow T_1^K$  имеет энергетический барьер 0.04 эВ. По аналогии с переходом  $S_1^K \rightarrow S_0$ , переход  $T_1^K \rightarrow S_0$  вычислен в инфракрасной области ( $\lambda_{расч} = 1242$  нм), значит, он не может быть приписан экспериментальной полосе фосфоресценции при 400-500 нм и, судя по всему, в кето-форме состояние  $T_1$  деактивируется в  $S_0$  без излучения кванта света. В то же время, переход с минимума енольной формы ( $T_1^E \rightarrow S_0$ ,  $\lambda_{расч} = 522$  нм) отлично коррелирует с положением полосы фосфоресценции. Это означает, что  $\mathbf{HL}^H$  фосфоресцирует по правилу Каша из состояния  $T_1$ , с фосфоресценция представляет собой перенос электронной плотности с  $LUMO$  ( $\pi^*$ ) на  $HOMO$  ( $\pi$ ).

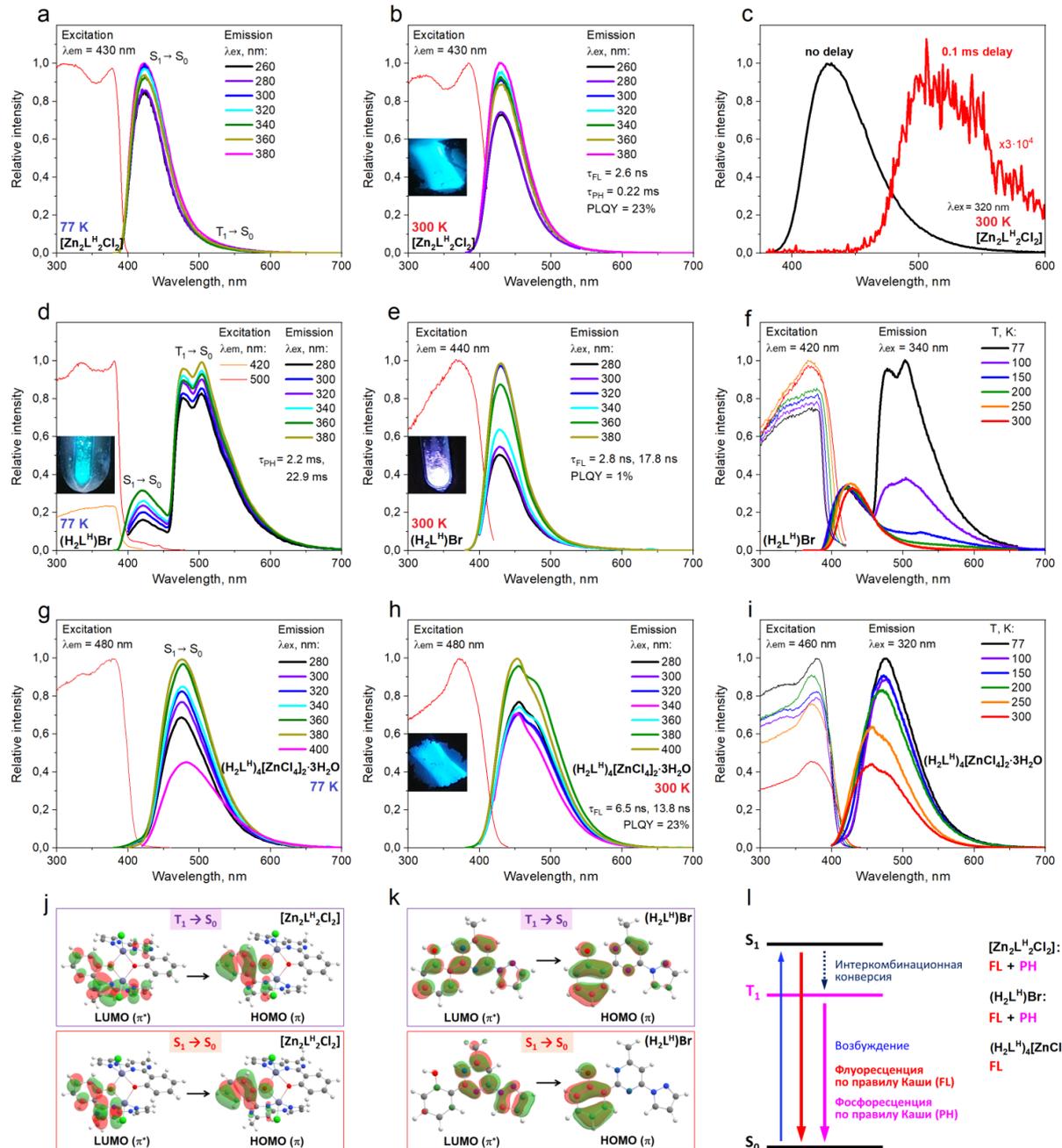
### 3.3.2.5. Люминесценция соединений $[Zn_2L^H_2Cl_2]$ , $(H_2L^H)Br$ и $(H_2L^H)_4[ZnCl_4]_2 \cdot 3H_2O$

Комплекс  $[Zn_2L^H_2Cl_2]$  излучает в синей области в твёрдом состоянии (рисунок 3.65). Единственная полоса эмиссии находится при 380-500 нм ( $\lambda_{\text{макс}} = 425$  нм) и содержит плечо в низкоэнергетической области при 500-600 нм. Спектр эмиссии не зависит от температуры и длины волны возбуждающего света. Возбуждение люминесценции полностью локализовано в ультрафиолетовой области, а стоков сдвиг составляет всего 45 нм. Такое весомое уменьшение стокового сдвига при переходе от  $HL^H$  к  $[Zn_2L^H_2Cl_2]$  (с 200 нм до 45 нм) говорит о том, что возбуждение светом комплекса  $[Zn_2L^H_2Cl_2]$  не ведёт к такой значительной структурной реорганизации, как у  $HL^H$ . Кинетика затухания люминесценции содержит как относительно короткие ( $\tau = 2.6$  нс), так и относительно длинные ( $\tau = 0.22$  мс) времена жизни возбуждённых состояний. Спектр эмиссии с задержкой показывает, что низкоэнергетическое плечо при 500-600 нм относится к фосфоресценции, а основная полоса при 380-500 нм – к флуоресценции. Квантовый выход эмиссии  $[Zn_2L^H_2Cl_2]$  (23%) на порядок больше, чем у лиганда.

Оптимизированные геометрии первого возбуждённого синглетного ( $S_1$ ) и триплетного ( $T_1$ ) состояний комплекса  $[Zn_2L^H_2Cl_2]$  в целом схожи с геометрией  $S_0$  (рисунок 3.64), что подтверждает малую структурную реорганизацию молекулы при возбуждении квантом света и объясняет малый стоков сдвиг эмиссии. Флуоресценция  $S_1 \rightarrow S_0$  рассчитана при 442 нм и соответствует внутрилигандному переносу заряда с LUMO ( $\pi^*$ ), локализованной на пиримидиновом и гидроксифенильном фрагментах, на НОМО ( $\pi$ , рисунок 3.65), расположенную исключительно на гидроксифенильном заместителе. Вычисленная длина волны перехода  $T_1 \rightarrow S_0$  – 563 нм. Фосфоресценция также обусловлена переносом заряда с LUMO ( $\pi^*$ ) на НОМО ( $\pi$ ), при этом доля переноса заряда больше, чем при переходе  $S_1 \rightarrow S_0$ . Учитывая хорошую сходимость расчётных величин длин волн эмиссии с экспериментальными данными, можно заключить, что  $[Zn_2L^H_2Cl_2]$  флуоресцирует по правилу Каши из состояния  $S_1$  и фосфоресцирует по правилу Каши из состояния  $T_1$ .



**Рисунок 3.64.** Оптимизированные методом QM/MM геометрии основного состояния молекулы  $[Zn_2L^H_2Cl_2]$  (слева) и катиона  $(H_2L^H)^+$  в ионном соединении  $(H_2L^H)Br$  (справа).



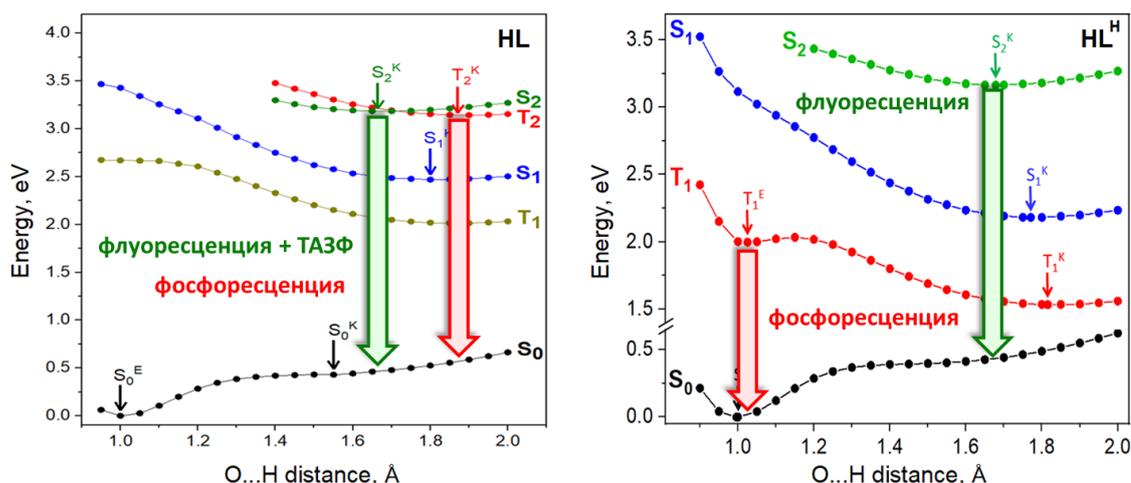
**Рисунок 3.65.** Спектры возбуждения и эмиссии  $[\text{Zn}_2\text{L}^{\text{H}}_2\text{Cl}_2]$  в твёрдом состоянии при 77 К (а) и при 300 К (б); сравнение спектра люминесценции  $[\text{Zn}_2\text{L}^{\text{H}}_2\text{Cl}_2]$  без задержки и с задержкой детекции 0.1 мс при 300 К и  $\lambda_{\text{возб}} = 320$  нм (с); спектры возбуждения и эмиссии  $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})\text{Br}$  в твёрдом состоянии при 77 К (д) и при 300 К (е); температурная зависимость спектров возбуждения и эмиссии  $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})\text{Br}$  (ф); спектры возбуждения и эмиссии  $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})_4[\text{ZnCl}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в твёрдом состоянии при 77 К (г) и при 300 К (х); температурная зависимость спектров возбуждения и эмиссии  $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})_4[\text{ZnCl}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (и); молекулярные орбитали, ответственные за излучательные переходы  $T_1 \rightarrow S_0$  и  $S_1 \rightarrow S_0$  в  $[\text{Zn}_2\text{L}^{\text{H}}_2\text{Cl}_2]$  (j) и  $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})\text{Br}$  (к); упрощённая схема фотофизических процессов, характерных для  $[\text{Zn}_2\text{L}^{\text{H}}_2\text{Cl}_2]$ ,  $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})\text{Br}$  и  $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})_4[\text{ZnCl}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в твёрдом состоянии (l).

Ионное соединение  $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})\text{Br}$  проявляет термохромизм люминесценции в твёрдом состоянии (рисунк 3.65). При 300 К в спектре эмиссии видна одна полоса в волновом диапазоне 380-500 нм с максимумом при 430 нм. Данная полоса относится к флуоресценции, так как для неё были найдены только наносекундные времена жизни возбуждённых состояний ( $\tau = 2.8, 17.8$  нс). Квантовый выход эмиссии – 1% при 300 К. При уменьшении температуры с 300 К до 77 К интенсивность полосы флуоресценции не изменяется. При  $T < 200$  К в спектре эмиссии появляется вторая полоса при 450-650 нм с колебательной структурой ( $\lambda_{\text{макс}1} = 477$  нм,  $\lambda_{\text{макс}2} = 504$  нм). Миллисекундные времена жизни ( $\tau = 2.2, 22.9$  мс) говорят о том, что эта полоса является полосой фосфоресценции. При 100 К полосы флуоресценции и фосфоресценции имеют одинаковую интенсивность, а при 77 К полоса фосфоресценции превосходит по интенсивности полосу флуоресценции в 3 раза. Благодаря такой зависимости спектра эмиссии от температуры, цвет излучения меняется с фиолетового при 300 К на небесно-голубой при 77 К. Предположительно, появление полосы фосфоресценции связано с внешним эффектом тяжёлого аниона  $\text{Br}^-$  (от англ. external heavy atom effect), увеличивающего скорость интеркомбинационной конверсии и, как следствие, вероятность заселения триплетных уровней при низких температурах. Этот же эффект может влиять на тушение люминесценции через триплетные состояния и приводить к низкому квантовому выходу эмиссии. Обе полосы люминесценции возбуждаются в ультрафиолетовой области. Рассчитанные для катиона  $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})^+$  длины волн переходов  $S_1 \rightarrow S_0$  ( $\lambda_{\text{расч}} = 478$  нм) и  $T_1 \rightarrow S_0$  ( $\lambda_{\text{расч}} = 514$  нм) коррелируют с экспериментальными максимумами соответствующих полос. Как флуоресценция, так и фосфоресценция обусловлены переносом электронной плотности с LUMO ( $\pi^*$ ) на НОМО ( $\pi$ ).

Полоса флуоресценции другого ионного соединения  $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})_4[\text{ZnCl}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  сдвинута на 25 нм в низкоэнергетическую область по отношению к полосе флуоресценции  $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})\text{Br}$ :  $\lambda_{\text{макс}} = 455$  нм,  $\tau = 6.5, 13.8$  нс, квантовый выход 23% при 300 К (рисунк 3.65). При снижении температуры с 300 К до 77 К интенсивность флуоресценции удваивается, а полоса эмиссии немного смещается в длинноволновую область:  $\lambda_{\text{макс}} = 475$  нм при 77 К. Однако, в отличие от  $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})\text{Br}$ , ионное соединение  $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})_4[\text{ZnCl}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  не фосфоресцирует даже при низких температурах. Отсутствие фосфоресценции и резкое увеличение квантового выхода при переходе от  $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})\text{Br}$  к  $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})_4[\text{ZnCl}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  можно связать с отсутствием тяжёлых бромид-анионов в последнем соединении и, следовательно, с недостаточной для эффективного заселения триплетов скоростью интеркомбинационной конверсии. Механизм люминесценции  $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})_4[\text{ZnCl}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  аналогичен таковому для  $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})\text{Br}$ , так как в обоих случаях за люминесценцию ответственен один и тот же катион  $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})^+$ .

### 3.3.3. Влияние изомерии лиганда на смену механизма эмиссии

Согласно квантовохимическим расчётам, **HL** и **HL<sup>H</sup>** разделяют общий механизм эмиссии – флуоресценцию кето-формы  $S_2^K \rightarrow S_0$  с нарушением правила Каши, что связано с i) большим энергетическим зазором  $S_2-S_1$ , который ведёт к уменьшению скорости внутренней конверсии  $S_2^K \rightarrow S_1^K$  (которая обычно протекает очень быстро для классических ESIPT-люминофоров) и ii) эффективной безызлучательной деактивацией состояния  $S_1$  через коническое пересечение  $S_0/S_1$ . Тем не менее, как показано на *рисунке 3.66*, изомерия лиганда влияет на форму кривых энергии возбуждённых состояний и на их взаимное расположение, в результате чего фотолюминесцентные свойства **HL** и **HL<sup>H</sup>** имеют не только сходства, но и отличия. В случае **HL** на кривой  $T_1$  имеется только один минимум в кето-форме  $T_1^K$ , а у **HL<sup>H</sup>** появляется второй минимум в енольной форме  $T_1^E$ . Оба соединения не фосфоресцируют в кето-форме, так как рассчитанная длина волны перехода  $T_1^K \rightarrow S_0$  находится в инфракрасной области ( $\lambda_{\text{расч}} > 1100$  нм), и состояние  $T_1$  в кето-форме, вероятно, деактивируется в  $S_0$  без излучения кванта света. Напротив, в енольной форме **HL<sup>H</sup>** демонстрирует фосфоресценцию  $T_1^E \rightarrow S_0$ . Так как у **HL** нет минимума  $T_1^E$  в енольной форме, **HL** не может фосфоресцировать из состояния  $T_1$ . Вместо этого, по данным расчётов, **HL** проявляет фосфоресценцию из второго возбуждённого триплетного состояния в кето-форме,  $T_2^K \rightarrow S_0$ , а близкое по энергии расположение и пересечение кривых  $S_2$  и  $T_2$  приводит к эффективному заселению состояния  $S_2$  из  $T_2$  и ТАЗФ по пути  $T_2^K \rightarrow S_2^K \rightarrow S_0$ . Таким образом, **HL** и **HL<sup>H</sup>** имеют одинаковые механизмы флуоресценции ( $S_2^K \rightarrow S_0$ ), но отличаются механизмами фосфоресценции ( $T_1^E \rightarrow S_0$  у **HL<sup>H</sup>** и  $T_2^K \rightarrow S_0$  у **HL**).



**Рисунок 3.66.** Сравнение кривых зависимости энергии электронных состояний **HL** и **HL<sup>H</sup>** от расстояния O...H.

## Заключение

В результате данной работы путём сравнительного анализа данных, полученных расчётно-теоретическими и экспериментальными методами анализа, установлены механизмы поглощения и люминесценции ряда ESИPT-активных соединений на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола и (2-гидроксифенил)пиримидина, а также ESИPT-активных комплексов цинка(II) с этими соединениями. Выбранные уровни теории квантовохимических расчётов, учитывающие окружение молекул в рассматриваемой среде (в растворе – модель РСМ, в твёрдом состоянии – модель QM/MM), воспроизводят экспериментальные спектры поглощения и длины волн эмиссии и позволяют описать природу всех фотохимических и фотофизических процессов, характерных для исследуемых соединений.

Вычисления подтверждают, что выбранная стратегия дизайна ESИPT-активных комплексов цинка(II), основанная на создании в молекуле дополнительного *N,N*-сайта для связывания катиона металла вдобавок к ESИPT-сайту O-H...N, оказалась успешной: по ряду стерических и электронных факторов все рассмотренные лиганды предпочитают связываться с ионами  $Zn^{2+}$  именно своим *N,N*-сайтом с образованием наиболее стабильной *N,N*-формы комплекса, проявляющей фотоперенос протона. Успешная реализация данной стратегии позволяет избежать депротонирования лиганда при попытке получения комплексов цинка(II), которое влечёт за собой потерю ESИPT-сайта, и приводит к получению очень редких представителей координационных соединений, способных демонстрировать ESИPT.

Согласно результатам расчётов, в возбуждённых состояниях «таутомерная» (N-гидрокси или кето-) форма энергетически стабильнее «нормальной» (N-оксидной или енольной) формы, благодаря чему возбуждение квантами света чаще всего ведёт к безбарьерному процессу ESИPT и люминесценции «таутомерной» (кето-) формы. Установлено, что в твёрдом состоянии все ESИPT-активные лиганды – производные 1-гидрокси-1*H*-имидазола  $HL^{p/q/b}$  флуоресцируют из состояния  $S_2$  с нарушением одного из фундаментальных правил фотофизики – правила Каши, о чём свидетельствуют следующие факты: i) рассчитанная длина волны флуоресценции  $S_1 \rightarrow S_0$  завышена по сравнению с экспериментальным положением полосы эмиссии, в то время как рассчитанная длина волны флуоресценции  $S_2 \rightarrow S_0$  хорошо сходится с экспериментом; ii) сила осциллятора перехода  $S_2 \rightarrow S_0$  в несколько раз превышает таковую для перехода  $S_1 \rightarrow S_0$ ; iii) большой энергетический зазор  $S_2 - S_1$  препятствует эффективной внутренней конверсии  $S_2 \rightarrow S_1$ , в соответствии с законом энергетических зазоров. Вышеуказанные соединения не флуоресцируют из состояния  $S_1$  по причине безызлучательной деактивации в основное состояние через энергетически достижимое коническое пересечение  $S_0/S_1$ . На основании

расчётов для  $\text{HL}^{\text{p/q/b}}$  показано, что значительное отличие спектра возбуждения от спектра диффузного отражения любого ESIPT-люминофора возможно только в том случае, когда этот люминофор проявляет эмиссию против правила Каши из состояния  $S_2$ . В отличие от свободных лигандов, в твёрдом состоянии ESIPT-активные комплексы  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{p/q/b}})\text{X}_2]$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) флуоресцируют по правилу Каши из состояния  $S_1$ , что связано с уменьшением энергетического зазора  $S_2 - S_1$  и, следовательно, с увеличением скорости внутренней конверсии  $S_2 \rightarrow S_1$  при переходе от лигандов к комплексам. Несмотря на смену люминесцирующего состояния, эмиссия комплексов по своей природе остаётся внутрилигандной.

На примере вышеуказанных соединений исследовано влияние ряда факторов на процесс ESIPT и на наблюдаемую эмиссию. Обнаружено, что при расширении сопряжённой  $\pi$ -системы протоноакцепторной части молекулы (при переходе от  $\text{HL}^{\text{p}} / [\text{Zn}(\text{HL}^{\text{p}})\text{Cl}_2]$  к  $\text{HL}^{\text{q}} / [\text{Zn}(\text{HL}^{\text{q}})\text{Cl}_2]$ ) полоса люминесценции весомо смещается в длинноволновую область, однако расширение  $\pi$ -системы протонодонорной части молекулы (при переходе от  $\text{HL}^{\text{p}} / [\text{Zn}(\text{HL}^{\text{p}})\text{Cl}_2]$  к  $\text{HL}^{\text{b}} / [\text{Zn}(\text{HL}^{\text{b}})\text{Cl}_2]$ ) не приводит к существенному изменению положения полосы эмиссии. Вычисления показали, что модификация именно протоноакцепторной части молекулы способна повлиять на эффективность фотопереноса протона и, соответственно, на энергию флуоресценции. Небольшое смещение полосы флуоресценции в высокоэнергетическую область при переходе от свободных лигандов  $\text{HL}^{\text{p/q/b}}$  к комплексам  $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{p/q/b}})\text{X}_2]$  связано с перераспределением зарядов в молекуле лиганда при её координации к ионам  $\text{Zn}^{2+}$ . По сравнению с твёрдым состоянием, в растворе  $\text{HL}^{\text{p}}$  и  $\text{HL}^{\text{q}}$  флуоресцируют по правилу Каши, однако  $\text{HL}^{\text{b}}$  люминесцирует против правила Каши в обоих агрегатных состояниях.

По данным расчётов, соединения  $\text{HL}$  и  $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$  на основе (2-гидроксифенил)пиримидина проявляют в твёрдом состоянии уникальное сочетание анти-Кашевской флуоресценции  $S_2 \rightarrow S_0$  и анти-Кашевской фосфоресценции  $T_2 \rightarrow S_0$ , причём в обоих механизмах излучающей формой является кето-форма. Эффективная интеркомбинационная конверсия между состояниями  $S_2$  и  $T_2$ , возникающая из-за их близости по энергии и из-за высоких значений матричных элементов  $\langle S_2 | H_{SO} | T_2 \rangle$ , обеспечивает ТАЗФ по пути  $T_2 \rightarrow S_2 \rightarrow S_0$  в обоих соединениях. Несмотря на то, что  $S_2 \rightarrow S_0$  и  $T_2 \rightarrow S_0$  являются внутрилигандными  $\pi^*$ - $\pi$  и  $\pi^*$ - $n$  переходами, соответственно, наличие дополнительных галоген-центрированных синглетных уровней  $S_{\text{Hal},n}$  у  $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$  способствует тому, что, в отличие от  $\text{HL}$ , этот комплекс проявляет более выраженную полосу фосфоресценции, а его спектр эмиссии зависит от длины волны возбуждающего света.

Схожий по структуре с **HL** лиганд – производное (2-гидроксифенил)пиримидина **HL<sup>H</sup>** также демонстрирует флуоресценцию кето-формы из состояния  $S_2$  с нарушением правила Каши, но отличается от **HL** механизмом фосфоресценции: наличие минимума енольной формы на кривой потенциальной энергии состояния  $T_1$  приводит к фосфоресценции по правилу Каши  $T_1 \rightarrow S_0$ . Комплекс с депротонированной формой лиганда,  $[Zn_2L^H_2Cl_2]$ , и ионные соединения с протонированной формой лиганда,  $(H_2L^H)Br$  и  $(H_2L^H)_4[ZnCl_4]_2 \cdot 3H_2O$ , не могут проявлять ESИPT из-за отсутствия внутримолекулярной водородной связи  $O-H \cdots N$ , что выражается в резком уменьшении их стоксова сдвига эмиссии по сравнению со стоксовым сдвигом эмиссии **HL<sup>H</sup>**, а также в смене механизма эмиссии с анти-Кашевской флуоресценции в случае **HL<sup>H</sup>** на флуоресценцию по правилу Каши в случае  $[Zn_2L^H_2Cl_2]$ ,  $(H_2L^H)Br$  и  $(H_2L^H)_4[ZnCl_4]_2 \cdot 3H_2O$ . За счёт внешнего эффекта тяжёлого аниона  $Br^-$ ,  $(H_2L^H)Br$  проявляет термохромизм люминесценции.

Учитывая практически полное отсутствие литературных данных по изучению механизмов фотофизических и фотохимических свойств ESИPT-активных координационных соединений, представленная работа вносит значительный вклад в фундаментальные исследования мирового уровня на стыке координационной, органической, физической и теоретической химии и материаловедения. Данные о влиянии различных физических и химических факторов на процесс ESИPT и на наблюдаемую фотолюминесценцию в перспективе способствуют разработке стратегии направленного дизайна ESИPT-люминофоров с требуемыми фотофизическими свойствами, которые могут находить применение в ряде практических приложений.

### Основные результаты и выводы

1. Установлены уровни теории для квантовохимических расчётов фотофизических и фотохимических свойств ESIPT-активных соединений на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола и (2-гидроксифенил)пиримидина, приводящие к адекватному описанию экспериментальных фотофизических данных.
2. Путём сравнительного анализа расчётных и экспериментальных данных установлены механизмы поглощения, возбуждения и эмиссии ESIPT-активных органических соединений  $\text{HL}^{p/q/b}$ ,  $\text{HL}$  и  $\text{HL}^{\text{H}}$ , ESIPT-активных комплексов цинка(II)  $[\text{Zn}(\text{HL}^{p/q/b})\text{X}_2]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) и  $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$ , а также ESIPT-неактивного комплекса  $[\text{Zn}_2\text{L}^{\text{H}}_2\text{Cl}_2]$  и ESIPT-неактивных ионных соединений  $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})\text{Br}$  и  $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})_4[\text{ZnCl}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .
3. Открыто новое семейство ESIPT-люминофоров – производных 1-гидрокси-1*H*-имидазола ( $\text{HL}^{p/q/b}$ ), флуоресцирующих в твёрдом состоянии из  $\text{S}_2$  с нарушением одного из фундаментальных правил фотофизики – правила Каши. В качестве причин данного явления можно выделить большой энергетический зазор  $\text{S}_2\text{--}\text{S}_1$ , препятствующий эффективной внутренней конверсии  $\text{S}_2 \rightarrow \text{S}_1$ , а также эффективную деактивацию молекул в состоянии  $\text{S}_1$  через коническое пересечение  $\text{S}_0/\text{S}_1$ . Уменьшение энергетического зазора  $\text{S}_2\text{--}\text{S}_1$  при переходе от лигандов  $\text{HL}^{p/q/b}$  к комплексам  $[\text{Zn}(\text{HL}^{p/q/b})\text{X}_2]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) приводит к смене механизма эмиссии в твёрдом состоянии с анти-Кашевской флуоресценции  $\text{S}_2 \rightarrow \text{S}_0$  на флуоресценцию по правилу Каши  $\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_0$ .
4. Установлено, что модификация протоноакцепторной части молекулы ESIPT-флуорофора на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола способна влиять на эффективность процесса ESIPT и на положение полосы флуоресценции, в то время как модификация протонодонорной части не оказывает на это существенного влияния. Переход от твёрдого состояния к раствору способствует значительному изменению кривых потенциальной энергии возбуждённых электронных состояний молекулы и может приводить к смене механизма эмиссии.
5. Показано, что соединения на основе (2-гидроксифенил)пиримидина  $\text{HL}$  и  $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$  демонстрируют уникальное сочетание анти-Кашевской флуоресценции  $\text{S}_2 \rightarrow \text{S}_0$ , анти-Кашевской фосфоресценции  $\text{T}_2 \rightarrow \text{S}_0$  и ТАЗФ по пути  $\text{T}_2 \rightarrow \text{S}_2 \rightarrow \text{S}_0$ , что независимо подтверждено вычислениями по методам TDDFT и CASSCF+NEVPT2.
6. Обнаружено, что протонирование либо депротонирование молекулы лиганда  $\text{HL}^{\text{H}}$ , влекущее за собой потерю ESIPT-сайта  $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ , приводит к резкому уменьшению стока сдвига эмиссии и смене механизма эмиссии с анти-Кашевской флуоресценции в случае  $\text{HL}^{\text{H}}$  на флуоресценцию по правилу Каши в случае  $[\text{Zn}_2\text{L}^{\text{H}}_2\text{Cl}_2]$ ,  $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})\text{Br}$  и  $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})_4[\text{ZnCl}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

## Список литературы

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-1*H*-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)-1*H*-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  $\pi$ conjugation of a proton acceptor moiety in ESIPT-capable zinc(II) complexes with 1-hydroxy-1*H*-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-1*H*-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.
7. Weller A. Quantitative untersuchungen der fluoreszenzumwandlung bei naphtholen // *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1952. – Vol. 56. – P. 662-668.
8. Weller A. Über die Fluoreszenz der Salizylsäure und verwandter Verbindungen // *Naturwissenschaften* – 1955. – Vol. 42. – P. 175–176.
9. Weller A. Innermolekularer Protonenübergang Im Angeregten Zustand // *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1956. – Vol. 60. – P. 1144–1147.

10. Vander Donckt E. Acid-base properties of excited states // *Progr. Reaction Kinet.* – 1970. – Vol. 5. – P. 273-299.
11. Schulman S.G., Winefordner J.D. Influence of pH in fluorescence and phosphorescence spectrometric analysis // *Talanta* – 1970. – Vol. 17. – P. 607-616.
12. Winefordner I.D., Schulman S.G., Sanders L.B. The Influence Of The Nitro Group On The Dissociations Of Some Aromatic Acids And Bases In Their Lowest Excited Triplet States // *Photochem. Photobiol.* – 1971. – Vol. 13. – P. 381-386.
13. Ireland J-F., Wyatt P.A.H. Acid-Base Properties of Electronically Excited States of Organic Molecules // *Adv. Phys. Org. Chem.* – 1976. – Vol. 12. – P. 131-221.
14. Klopffer W. Intramolecular proton transfer in electronically excited molecules // *Adv. Photochem.* – 1977. – Vol. 10. – P. 311–358.
15. Sengupta P. K., Kasha M. Excited state proton-transfer spectroscopy of 3 hydroxyflavone and quercetin // *Chem. Phys. Lett.* – 1979. – Vol. 68. – P. 382-385.
16. Shizuka H. Excited-state proton-transfer reactions and proton-induced quenching of aromatic compounds // *Acc. Chem. Res.* – 1985. – Vol. 18, No. 5. – P. 141–147.
17. Kasha M. Proton-transfer spectroscopy. Perturbation of the tautomerization potential // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* – 1986. – Vol. 82. – P. 2379-2392.
18. Formosinho S. J., Amaut L. G. Excited-state proton transfer reactions II. Intramolecular reactions // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* – 1993. – Vol. 75. – P. 21-48.
19. Chen L., Fu P.-Y., Wang H.-P., Pan M. Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) for Optical Sensing in Solid State // *Adv. Opt. Mater.* – 2021. – Vol. 9. – 2001952.
20. Sedgwick A. C., Wu L., Han H. H., Bull S. D., He X. P., James T. D., Sessler J. L., Tang B. Z., Tian H., Yoon J. Excited-state intramolecular proton-transfer (ESIPT) based fluorescence sensors and imaging agents // *Chem. Soc. Rev.* – 2018. – Vol. 47. – P. 8842–8880.
21. Padalkar V. S., Seki S. Excited-state intramolecular proton-transfer (ESIPT)-inspired solid state emitters // *Chem. Soc. Rev.* – 2016. – Vol. 45. – P. 169-202.
22. Stoerkler T., Pariat T., Laurent A. D., Jacquemin D., Ulrich G., Massue J. Excited-State Intramolecular Proton Transfer Dyes with Dual-State Emission Properties: Concept, Examples and Applications // *Molecules* – 2022. – Vol. 27, No. 8. – 2443.
23. Mengeş N. Heterocyclic molecules with ESIPT emission: synthetic approaches, molecular diversities, and application strategies // *Turk. J. Chem.* – 2023. – Vol. 47, No. 5. – Article 5.
24. Mishra V. R., Ghanavatkar C. W., Sekar N. Towards NIR-Active Hydroxybenzazole (HBX)-Based ESIPT Motifs: A Recent Research Trend // *Chemistry Select* – 2020. – Vol. 5. – P. 2103-2113.

25. Benelhadj K., Massue J., Retailleau P., Ulrich G., Ziessel R. 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzimidazole and 9, 10-phenanthroimidazole chelates and borate complexes: solution-and solid-state emitters // *Org. Lett.* – 2013. – Vol. 15. – P. 2918–2921.
26. Furukawa K., Yamamoto N., Nakabayashi T., Ohta N., Amimoto K., Sekiya H. Changes in the electric dipole moments and molecular polarizabilities of enol and keto forms of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole along the proton transfer reaction path in a PMMA film // *Chem. Phys. Lett.* – 2012. – Vol. 539-540. – P. 45–49.
27. Park S., Kwon O.-H., Kim S., Park S., Choi M.-G., Cha M., Park S. Y., Jang D.-J. Imidazole-Based Excited-State Intramolecular Proton-Transfer Materials: Synthesis and Amplified Spontaneous Emission from a Large Single Crystal // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127. – P. 10070–10074.
28. Yao D., Zhao S., Guo J., Zhang Z., Zhang H., Liu Y., Wang Y. Hydroxyphenyl-benzothiazole based full color organic emitting materials generated by facile molecular modification // *J. Mater. Chem.* – 2011. – Vol. 21. – P. 3568-3570.
29. Ma J., Zhao J., Yang P., Huang D., Zhang C., Li Q. New excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) dyes based on naphthalimide and observation of long-lived triplet excited states // *Chem. Commun.* – 2012. – No. 48. – P. 9720-9722.
30. Al-Soufi W., Grellmann K. H., Nickel B. Keto-enol tautomerization of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole and 2-(2'-hydroxy-4'-methylphenyl)benzoxazole in the triplet state: hydrogen tunneling and isotope effects. Transient absorption kinetics // *J. Phys. Chem.* – 1991. – Vol. 95. – P. 10503–10509.
31. Muhlfordt A., Even U., Ernsting N. Zero-kinetic-energy photoelectron spectroscopy and excited-state intramolecular proton transfer in a 'double' benzoxazole // *Chem. Phys. Lett.* – 1996. – Vol. 263. – P. 178–184.
32. Irgibaeva I. S., Birilzhaniva D. A., Barashkov N. N. Research of electronic absorption spectra of benzazols derivatives by ab initio calculations // *Int. J. Quantum Chem.* – 2008. – Vol. 108. – P. 2700–2710.
33. Massue J., Ulrich G., Ziessel R. Effect of 3,5-Disubstitution on the Optical Properties of Luminescent 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzoxazoles and Their Borate Complexes // *Eur. J. Org. Chem.* – 2013. – 2013. – P. 5701–5709.
34. Daengngern R., Kungwan N. Dynamics simulations of photoinduced proton transfer reactions of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole in the gas phase and its hydrated clusters // *Chem. Phys. Lett.* – 2014. – Vol. 609. – P. 147–154.

35. Chipem F. A. S., Krishnamoorthy G. Temperature Effect on Dual Fluorescence of 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzimidazole and Its Nitrogen Substituted Analogues // *J. Phys. Chem. B* – 2013. – Vol. 117. – P. 14079–14088.
36. Douhal A., Amat-Guerri F., Lillo M., Acuna A. Proton transfer spectroscopy of 2-(2'-hydroxyphenyl)imidazole and 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole dyes // *J. Photochem. Photobiol. A* – 1994. – Vol. 78. – P. 127–138.
37. Randino C., Ziolek M., Gelabert R., Organero J. A., Gil M., Moreno M., Lluch J. M., Douhal A. Photo-deactivation pathways of a double H-bonded photochromic Schiff base investigated by combined theoretical calculations and experimental time-resolved studies // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 13. – P. 14960–14972.
38. Presti D., Labat F., Pedone A., Frisch M. J., Hratchian H. P., Ciofini I., Menziani M. C., Adamo C. Computational Protocol for Modeling Thermochromic Molecular Crystals: Salicylidene Aniline As a Case Study // *J. Chem. Theory Comput.* – 2014. – Vol. 10. – P. 5577–5585.
39. Jankowska J., Rode M. F., Sadlej J., Sobolewski A. L. Excited-State Intramolecular Proton Transfer: Photoswitching in Salicylidene Methylamine Derivatives // *ChemPhysChem* – 2014. – Vol. 15. – P. 1643–1652.
40. Itoh M., Tokumura K., Tanimoto Y., Okada Y., Takeuchi H., Obi K., Tanaka I. Time-resolved and steady-state fluorescence studies of the excited-state proton transfer in 3-hydroxyflavone and 3-hydroxychromone // *J. Am. Chem. Soc.* – 1982. – Vol. 104. – P. 4146–4150.
41. Chou P. T., Martinez M. L., Clements J. H. Reversal of excitation behavior of proton-transfer vs. charge-transfer by dielectric perturbation of electronic manifolds // *J. Phys. Chem.* – 1993. – Vol. 97. – P. 2618–2622.
42. Parada G.A., Markle T.F., Glover S.D., Hammarström L., Ott S., Zietz B. Control over Excited State Intramolecular Proton Transfer and Photoinduced Tautomerization: Influence of the Hydrogen-Bond Geometry // *Chem. Eur. J.* – 2015. – Vol. 21. – P. 6362–6366.
43. Furukawa K., Yamamoto N., Hino K., Sekiya H. Excited-state intramolecular proton transfer and conformational relaxation in 4'-N,N-dimethylamino-3-hydroxyflavone doped in acetonitrile crystals // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – Vol. 18. – P. 28564-28575.
44. Chuang W.-T., Hsieh C.-C., Lai C.-H., Lai C.-H., Shih C.-W., Chen K.-Y., Hung W.-Y., Hsu Y.-H., Chou P.-T. Excited-State Intramolecular Proton Transfer Molecules Bearing o-Hydroxy Analogues of Green Fluorescent Protein Chromophore // *J. Org. Chem.* – 2011. – Vol. 76. – P. 8189–8202.
45. Mutai T., Sawatani H., Shida T., Shono H., Araki K. Tuning of Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) Fluorescence of Imidazo[1,2-a]pyridine in Rigid Matrices by Substitution Effect // *J. Org. Chem.* – 2013. – Vol. 78, No. 6. – P. 2482–2489.

46. Chen K.Y., Tsai H.Y., Lin W.C., Chu H.H., Weng Y.C., Chan C.C. ESIPT fluorescent dyes with adjustable optical properties: substituent and conjugation effects // *J. Lumin.* – 2014. – Vol. 154. – P. 168–177.
47. Zeng G., Liang Z., Jiang X., Quan T., Chen T. An ESIPT-Dependent AIE Fluorophore Based on HBT Derivative: Substituent Positional Impact on Aggregated Luminescence and its Application for Hydrogen Peroxide Detection // *Chem. Eur. J.* – 2022. – Vol. 28. – e202103241.
48. Li X., Wang Q., Song L., Zhao J., Jin B. Effects of substitution and conjugation on ESIPT behavior of schiff base derivatives // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2022. – Vol. 279. – 121377.
49. Qiao T., Shi W., Zhuang H., Zhao G., Xin X., Li Y. Effects of substitution and conjugation on photophysical properties of ESIPT-based fluorophores with the core of 4-aminophthalimide // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2024. – Vol. 309. – 123802.
50. Ding S., Xu A., Sun A., Xia Y., Liu Y. Substituent effect on ESIPT and hydrogen bond mechanism of N-(8-Quinoly) salicylaldehyde: A detailed theoretical exploration // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2021. – Vol. 245. – 118937.
51. Kim S., Seo J., Jung H. K., Kim J. J., Park S. Y. White Luminescence from Polymer Thin Films Containing Excited-State Intramolecular Proton-Transfer Dyes // *Adv. Mater.* – 2005. – Vol. 17. – P. 2077–2082.
52. Park S., Kwon J. E., Kim S. H., Seo J., Chung K., Park S. Y., Jang D. J., Medina B. M., Gierschner J., Park S. Y. A White-Light-Emitting Molecule: Frustrated Energy Transfer between Constituent Emitting Centers // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131. – P. 14043–14049.
53. Tang K. C., Chang M. J., Lin T. Y., Pan H. A., Fang T. C., Chen K. Y., Hung W. Y., Hsu Y. H., Chou P. T. Fine Tuning the Energetics of Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT): White Light Generation in A Single ESIPT System // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 133. – P. 17738–17745.
54. Patil V. S., Padalkar V. S., Phatangare K. R., Gupta V. D., Umape P. G., Sekar N. Synthesis of New ESIPT-Fluorescein: Photophysics of pH Sensitivity and Fluorescence // *J. Phys. Chem. A* – 2012. – Vol. 116. – P. 536–545.
55. Patil V. S., Padalkar V. S., Tathe A. B., Sekar N. ESIPT-inspired benzothiazole fluorescein: Photophysics of microenvironment pH and viscosity // *Dyes Pigm.* – 2013. – Vol. 98. – P. 507–517.
56. Chan Y. P., Fan L., You Q. H., Chan W. H., Lee A. W. M., Shuang S. M. Ratiometric pH responsive fluorescent probes operative on ESIPT // *Tetrahedron* – 2013. – Vol. 69. – P. 5874–5879.

57. Wang Q. Q., Zhou L. Y., Qiu L. P., Lu D. Q., Wu Y. X., Zhang X. B. An efficient ratiometric fluorescent probe for tracking dynamic changes in lysosomal pH // *Analyst* – 2015. – Vol. 140. – P. 5563–5569.
58. Singh N., Kaur N., Mulrooney R. C., Callan J. F. A ratiometric fluorescent probe for magnesium employing excited state intramolecular proton transfer // *Tetrahedron Lett.* – 2008. – Vol. 49. – P. 6690–6692.
59. Xu Y. Q., Pang Y. Zinc binding-induced near-IR emission from excited-state intramolecular proton transfer of a bis(benzoxazole) derivative // *Chem. Commun.* – 2010. – Vol. 46. – P. 4070–4072.
60. Tang L. J., Cai M. J., Zhou P., Zhao J., Zhong K. L., Hou S. H., Bian Y. J. A highly selective and ratiometric fluorescent sensor for relay recognition of zinc(ii) and sulfide ions based on modulation of excited-state intramolecular proton transfer // *RSC Adv.* – 2013. – Vol. 3. – P. 16802–16809.
61. Huo F. J., Wu Q., Kang J., Zhang Y. B., Yin C. X. A specific fluorescent probe for zinc ion based on thymolphthalein and its application in living cells // *Sens. Actuators, B* – 2018. – Vol. 262. – P. 263–269.
62. Maity D., Kumar V., Govindaraju T. Reactive Probes for Ratiometric Detection of Co<sup>2+</sup> and Cu<sup>+</sup> Based on Excited-State Intramolecular Proton Transfer Mechanism // *Org. Lett.* – 2012. – Vol. 14. – P. 6008–6011.
63. Wang J. F., Li Y. B., Patel N. G., Zhang G., Zhou D. M., Pang Y. A single molecular probe for multi-analyte (Cr<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> and Fe<sup>3+</sup>) detection in aqueous medium and its biological application // *Chem. Commun.* – 2014. – Vol. 50. – P. 12258–12261.
64. Santra M., Roy B., Ahn K. H. A “Reactive” Ratiometric Fluorescent Probe for Mercury Species // *Org. Lett.* – 2011. – Vol. 13. – P. 3422–3425.
65. Gu B., Huang L. Y., Mi N. X., Yin P., Zhang Y. Y., Tu X. M., Luo X. B., Luo S. L., Yao S. Z. An ESIPT-based fluorescent probe for highly selective and ratiometric detection of mercury(ii) in solution and in cells // *Analyst* – 2015. – Vol. 140. – P. 2778–2784.
66. Fu P.-Y., Li B.-N., Zhang Q.-S., Mo J.-T., Wang S.-C., Pan M., Su C.-Y. Thermally Activated Fluorescence vs Long Persistent Luminescence in ESIPT-Attributed Coordination Polymer // *J. Am. Chem. Soc.* – 2022. – Vol. 144. – P. 2726–2734.
67. Feng W., Fu G., Huang Y., Zhao Y., Yan H., Lü X. ESIPT-capable Eu<sup>3+</sup>-metallopolymer with colour-tunable emission for selective visual sensing of Zn<sup>2+</sup> ion // *J. Mater. Chem. C* – 2022. – Vol. 10. – P. 1090–1096.
68. Huang P., Liu Y., Karmakar A., Yang Q., Li J., Wu F.-Y., Deng K.-Y. Tuning the excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT)-based luminescence of metal–organic frameworks by

- metal nodes toward versatile photoluminescent applications // *Dalton Trans.* – 2021. – Vol. 50. – P. 6901–6912.
69. Douvali A., Papaefstathiou G. S., Gullo M. P., Barbieri A., Tsipis A. C., Malliakas C. D., Kanatzidis M. G., Papadas I., Armatas G. S., Hatzidimitriou A. G., Lazarides T., Manos M. J. Alkaline Earth Metal Ion/Dihydroxy-Terephthalate MOFs: Structural Diversity and Unusual Luminescent Properties // *Inorg. Chem.* – 2015. – Vol. 54. – P. 5813–5826.
70. Chen L., Yan C., Pan M., Wang H. P., Fan Y. N., Su C. Y. Multi-Mode White Light Emission in a ZnII Coordination Polymer from Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) Ligands // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2016. – No. 17. – P. 2676–2680.
71. Chen L., Ye J. W., Wang H. P., Pan M., Yin S. Y., Wei Z. W., Zhang L. Y., Wu K., Fan Y. N., Su C. Y. Ultrafast Water Sensing and Thermal Imaging by a Metal-Organic Framework with Switchable Luminescence // *Nat. Commun.* – 2017. – Vol. 8. – 15985–15995.
72. Sun S.-S., Zhang J.-H., Wang Z., Yu Y.-Q., Zhu C.-Y., Pan M., Su C.-Y. Anomalous Thermally-Activated NIR Emission of ESIPT Modulated Nd-Complexes for Optical Fiber Sensing Devices // *Chem. Commun.* – 2018. – Vol. 54. – P. 6304–6307.
73. Sun S.-S., Wang Z., Wu X. W., Zhang J.-H., Li C.-J., Yin S.-Y., Chen L., Pan M., Su C.-Y. ESIPT-Modulated Emission of Lanthanide Complexes: Different Energy-Transfer Pathways and Multiple Responses // *Chem. - Eur. J.* – 2018. – Vol. 24. – P. 10091–10098.
74. Jayaramulu K., Kanoo P., George S. J., Maji T. K. Tunable emission from a porous metal-organic framework by employing an excited-state intramolecular proton transfer responsive ligand // *Chem. Commun.* – 2010. – Vol. 46. – P. 7906–7908.
75. Jayaramulu K., Narayanan R. P., George S. J., Maji T. K. Luminescent microporous metal-organic framework with functional lewis basic sites on the pore surface: specific sensing and removal of metal ions // *Inorg. Chem.* – 2012. – Vol. 51. – P. 10089–10091.
76. Kanoo P., Ghosh A. C., Cyriac S. T., Maji T. K. A Metal-Organic Framework with Highly Polar Pore Surfaces: Selective CO<sub>2</sub> Adsorption and Guest-Dependent On/Off Emission Properties // *Chem. - Eur. J.* – 2012. – Vol. 18. – P. 237–244.
77. Douvali A., Tsipis A. C., Eliseeva S. V., Petoud S., Papaefstathiou G. S., Malliakas C. D., Papadas I., Armatas G. S., Margiolaki I., Kanatzidis M. G., Lazarides T., Manos M. J. Turn-On Luminescence Sensing and Real-Time Detection of Traces of Water in Organic Solvents by a Flexible Metal-Organic Framework // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – Vol. 54. – P. 1651–1656.
78. Bhattacharya B., Halder A., Paul L., Chakrabarti S., Ghoshal D. Eye-Catching Dual-Fluorescent Dynamic Metal-Organic Framework Senses Traces of Water: Experimental Findings and Theoretical Correlation // *Chem. - Eur. J.* – 2016. – Vol. 22. – P. 14998–15005.

79. Li Y.-P., Zhu X.-H., Li S.-N., Jiang Y.-C., Hu M.-C., Zhai Q.-G. Highly Selective and Sensitive Turn-Off–On Fluorescent Probes for Sensing Al<sup>3+</sup> Ions Designed by Regulating the Excited-State Intramolecular Proton Transfer Process in Metal–Organic Frameworks // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2019. – Vol. 11. – P. 11338–11348.
80. Halder A., Bhattacharya B., Haque F., Dinda S., Ghoshal D. Polarity-Induced Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) in a Pair of Supramolecular Isomeric Multifunctional Dynamic Metal–Organic Frameworks // *Chem. - Eur. J.* – 2019. – Vol. 25. – P. 12196–12205.
81. Chen L., Zhang H., Pan M., Wei Z.-W., Wang H.-P., Fan Y.-N., Su C.-Y. An Efficient Visible and Near-Infrared (NIR) Emitting Sm(III) Metal-Organic Framework (Sm-MOF) Sensitized by Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) Ligand // *Chem. Asian J.* – 2016. – Vol. 11. – P. 1765–1769.
82. Smolka R., Yordanov D., Nakashima K., Vala M., Krajčovič J., Weiter M., Georgiev A. Control over rotary motion and multicolour switching in 3-hydroxyphthalimide fluorophores: An interplay between AIE and ESIPT // *Dyes Pigm.* – 2023. – Vol. 215. – 111279.
83. Sakai K., Takahashi S., Kobayashi A., Akutagawa T., Nakamura T., Dosen M., Kato M., Nagashima U. Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) in six-coordinated zinc(II)-quinoxaline complexes with ligand hydrogen bonds: their fluorescent properties sensitive to axial positions // *Dalton Trans.* – 2010. – Vol. 39. – P. 1989–1995.
84. Ebina M., Kondo Y., Iwasa T., Taketsugu T. Low-Lying Excited States of hqxcH and Zn–hqxc Complex: Toward Understanding Intramolecular Proton Transfer Emission // *Inorg. Chem.* – 2019. – Vol. 58. – P. 4686–4698.
85. Kim S., Choi J., Cho D. W., Ahn M., Eom S., Kim J., Wee K.-R., Ihee H. Solvent-modulated proton-coupled electron transfer in an iridium complex with an ESIPT ligand // *Chem. Sci.* – 2022. – Vol. 13. – P. 3809–3818.
86. Jankowska J., Sobolewski A. L. Modern Theoretical Approaches to Modeling the Excited-State Intramolecular Proton Transfer: An Overview // *Molecules* – 2021. – Vol. 26. – 5140.
87. Joshi H. C., Antonov L. Excited-state intramolecular proton transfer: A short introductory review // *Molecules* – 2021. – Vol. 26. – 1475.
88. Hättig C., Weigend F. CC2 Excitation Energy Calculations on Large Molecules Using the Resolution of the Identity Approximation // *J. Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 113. – P. 5154–5161.
89. Hättig C. Geometry optimizations with the coupled-cluster model CC2 using the resolution-of-the-identity approximation // *J. Chem. Phys.* – 2003. – Vol. 118. – P. 7751–7761.
90. Schirmer J., Trofimov A. B. Intermediate state representation approach to physical properties of electronically excited molecules // *J. Chem. Phys.* – 2004. – Vol. 120. – P. 11449–11464.

91. Dreuw A., Wormit M. The algebraic diagrammatic construction scheme for the polarization propagator for the calculation of excited states // *WIREs Comput. Mol. Sci.* – 2015. – Vol. 5. – P. 82–95.
92. Berenbeim J. A., Boldissar S., Owens S., Haggmark M. R., Gate G., Siouri F. M., Cohen T., Rode M. F., Schmidt Patterson C., De Vries M. S. Excited state intramolecular proton transfer in hydroxyanthraquinones: Toward predicting fading of organic red colorants in art // *Sci. Adv.* – 2019. – Vol. 5. – eaaw5227.
93. Barboza C. A., Gawrys P., Banasiewicz M., Suwinska K., Sobolewski A. L. Photophysical transformations induced by chemical substitution to salicylaldehydes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2020. – Vol. 22. – P. 6698–6705.
94. Chrayteh A., Ewels C., Jacquemin D. Dual fluorescence in strap ESIPT systems: A theoretical study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2020. – Vol. 22. – P. 854–863.
95. Louant O., Champagne B., Liégeois V. Investigation of the Electronic Excited-State Equilibrium Geometries of Three Molecules Undergoing ESIPT: A RI-CC2 and TDDFT Study // *J. Phys. Chem. A* – 2018. – Vol. 122. – P. 972–984.
96. Li T. C., Tong P. Q. Time-dependent density-functional theory for multicomponent systems // *Phys. Rev. A* – 1986. – Vol. 34. – P. 529–532.
97. Hirata S., Head-Gordon M. Time-dependent density functional theory within the Tamm–Dancoff approximation // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – Vol. 314. – P. 291–299.
98. Chrayteh A., Ewels C., Jacquemin D. Dual fluorescence in strap ESIPT systems: A theoretical study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2020. – Vol. 22. – P. 854–863.
99. Vivas M. G., Germino J. C., Barboza C. A., Simoni D. D. A., Vazquez P. A., De Boni L., Atvars T. D., Mendonça C. R. Revealing the dynamic of excited state proton transfer of a p-conjugated salicylidene compound: An experimental and theoretical study // *J. Phys. Chem. C* – 2017. – Vol. 121. – P. 1283–1290.
100. Sun C., Li H., Yin H., Li Y., Shi Y. Effects of the cyano substitution at different positions on the ESIPT properties of alizarin: A DFT/TD-DFT investigation // *J. Mol. Liq.* – 2018. – Vol. 269. – P. 650–656.
101. Muriel W. A., Morales-Cueto R., Rodríguez-Córdoba W. Unravelling the solvent polarity effect on the excited state intramolecular proton transfer mechanism of the 1- and 2-salicylideneanthyrlamine: A TD-DFT case study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2019. – Vol. 21. – P. 915–928.
102. De Silva P. Inverted singlet-triplet gaps and their relevance to thermally activated delayed fluorescence // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2019. – Vol. 10. – P. 5674–5679.

103. Liang X., Fang H. Theoretical insights into the directionality of ESIPT behavior of BTHMB molecule with two proton acceptors in solution // *Chem. Phys. Lett.* – 2021. – Vol. 775. – 138670.
104. Savarese M., Raucci U., Fukuda R., Adamo C., Ehara M., Rega N., Ciofini I. Comparing the performance of TD-DFT and SAC-CI methods in the description of excited states potential energy surfaces: An excited state proton transfer reaction as case study // *J. Comput. Chem.* – 2017. – Vol. 38. – P. 1084–1092.
105. Wang L., Wang Y., Zhang Q., Zhao J. Theoretical exploration about the ESIPT mechanism and hydrogen bonding interaction for 2-(3,5-dichloro-2-hydroxy-phenyl)-benzoxazole-6-carboxylic acid // *J. Phys. Org. Chem.* – 2020. – Vol. 33. – e4020.
106. Vérité P. M., Guido C. A., Jacquemin D. First-principles investigation of the double ESIPT process in a thiophene-based dye // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2019. – Vol. 21. – P. 2307–2317.
107. Tasheh N. S., Nkungli N. K., Ghogomu J. N. A DFT and TD-DFT study of ESIPT-mediated NLO switching and UV absorption by 2-(20-hydroxy-50-methylphenyl)benzotriazole // *Theor. Chem. Acc.* – 2019. – Vol. 138. – 100.
108. Naka K., Sato H., Higashi M. Theoretical study of the mechanism of the solvent dependency of ESIPT in HBT // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2021. – Vol. 23. – P. 20080-20085.
109. Laurent A.D., Blondel A., Jacquemin D. Choosing an atomic basis set for TD-DFT, SOPPA, ADC(2), CIS(D), CC2 and EOM-CCSD calculations of low-lying excited states of organic dyes // *Theor. Chem. Acc.* – 2015. – Vol. 134. – 76.
110. Yang Y., Zhao J., Li Y. Theoretical study of the ESIPT process for a new natural product quercetin // *Sci. Rep.* – 2016. – Vol. 6. – 32152.
111. Li Y., Siddique F., Aquino A.J.A., Lischka H. Molecular dynamics simulation of the excited-state proton transfer mechanism in 3-hydroxyflavone using explicit hydration models // *J. Phys. Chem. A* – 2021. – Vol. 125. – P. 5765–5778.
112. Wang H., Gong Q., Wang G., Dang J., Liu F. Deciphering the Mechanism of Aggregation-Induced Emission of a Quinazolinone Derivative Displaying Excited-State Intramolecular Proton-Transfer Properties: A QM, QM/MM, and MD Study // *J. Chem. Theory Comput.* – 2019. – Vol. 15, No. 10. – P. 5440–5447.
113. Mutai T., Shono H., Shigemitsu Y., Araki K. Three-color polymorph-dependent luminescence: crystallographic analysis and theoretical study on excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) luminescence of cyano-substituted imidazo[1,2-a]pyridine // *CrystEngComm* – 2014. – Vol. 16. – P. 3890-3895.

114. Houari Y., Chibani S., Jacquemin D., Laurent A. D. TD-DFT Assessment of the Excited State Intramolecular Proton Transfer in Hydroxyphenylbenzimidazole (HBI) Dyes // *J. Phys. Chem. B* – 2015. – Vol. 119, No. 6. – P. 2180–2192.
115. Jacquemin D. Excited-State Dipole and Quadrupole Moments: TD-DFT versus CC2 // *J. Chem. Theory Comput.* – 2016. – Vol. 12, No. 8. – P. 3993–4003.
116. Azarias C., Budzak S., Laurent A. D., Ulrich G., Jacquemin D. Tuning ESIPT fluorophores into dual emitters // *Chem. Sci.* – 2016. – Vol. 7. – P. 3763–3774.
117. Jankowska J., Barbatti M., Sadlej J., Sobolewski A.L. Tailoring the Schiff base photoswitching—a non-adiabatic molecular dynamics study of substituent effect on excited state proton transfer // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2017. – Vol. 19. – P. 5318–5325.
118. Tuna D., Spörkel L., Barbatti M., Thiel W. Nonadiabatic dynamics simulations of photoexcited urocanic acid // *Chem. Phys.* – 2018. – Vol. 515. – P. 521–534.
119. Pijeu S., Foster D., Hohenstein E.G. Effect of nonplanarity on excited-state proton transfer and internal conversion in salicylideneaniline // *J. Phys. Chem. A* – 2018. – Vol. 122. – P. 5555–5562.
120. Zhao L., Wildman A., Pavošević F., Tully J.C., Hammes-Schiffer S., Li X. Excited state intramolecular proton transfer with nuclear-electronic orbital Ehrenfest dynamics // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2021. – Vol. 12. – P. 3497–3502.
121. Perveaux A., Lorphelin M., Lasorne B., Lauvergnat D. Fast and slow excited-state intramolecular proton transfer in 3-hydroxychromone: A two-state story? // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2017. – Vol. 19. – P. 6579–6593.
122. Anand N., Isukapalli S. V. K., Vennapusa S. R. Excited-state intramolecular proton transfer driven by conical intersection in hydroxychromones // *J. Comput. Chem.* – 2020. – Vol. 41. – P. 1068–1080.
123. Berezin A.S., Vinogradova K.A, Krivopalov V.P, Nikolaenkova E.B., Plyusnin V.F., Kupryakov A.S., Pervukhina N.V., Naumov D.Y., Bushuev M.B. Excitation wavelength-dependent emission and delayed fluorescence in a proton-transfer system // *Chem. – Eur. J.* – 2018. – Vol. 24. – P. 12790–12795.
124. Han J., Cao B., Li Y., Zhou Q., Sun C., Li B., Yin H., Shi Y. The role played by solvent polarity in regulating the competitive mechanism between ESIPT and TICT of coumarin // *Spectrochim. Acta, Part A* – 2020. – Vol. 231. – 118086.
125. Zhao Y., Ding Y., Yang Y., Shi W., Li Y. Fluorescence deactivation mechanism for a new probe detecting phosgene based on ESIPT and TICT // *Org. Chem. Front.* – 2019. – Vol. 6. – P. 597–602.

126. Qi M., Lu Y., Wang Z., Tang Z., Gao Z., Tian J., Fei X., Li Y., Liu J. A theoretical study of the ESIPT mechanism of 3-hydroxyflavone derivatives: solvation effect and the importance of TICT for its dual fluorescence properties // *Org. Chem. Front.* – 2019. – Vol. 6. – P. 3136–3143.
127. Georgiev A., Yordanov D., Ivanova N., Deneva V., Vassilev N., Kamounah F. S., Pittelkow M., Crochet A., Fromm K. M., Antonov L. 7-OH quinoline Schiff bases: are they the long awaited tautomeric bistable switches? // *Dyes Pigm.* – 2021. – Vol. 195. – 109739.
128. Georgiev A., Antonov L. 8-(Pyridin-2-yl)quinolin-7-ol as a platform for conjugated proton cranes: a DFT structural design // *Micromachines* – 2020. – Vol. 11. – 901.
129. Barboza C. A., Morawski O., Olas J., Gawrys P., Banasiewicz M., Suwinska K., Shova S., Kozankiewicz B., Sobolewski A. L. Unravelling the ambiguity of the emission pattern of donor–acceptor salicylaldimines // *J. Mol. Liq.* – 2021. – Vol. 343. – 117532.
130. Beer M., Longuet-Higgins H. C. Anomalous Light Emission of Azulene // *J. Chem. Phys.* – 1955. – Vol. 23, No. 8. – P. 1390–1391.
131. Binsch G., Heilbronner E., Jankow R., Schmidt D. On the Fluorescence Anomaly of Azulene // *Chem. Phys. Lett.* – 1967. – Vol. 1, No. 4. – P. 135–138.
132. Murata S., Iwanaga C., Toda T., Kokubun H. Fluorescence Yields of Azulene Derivatives // *Chem. Phys. Lett.* – 1972. – Vol. 13, No. 2. – P. 101–104.
133. Bearpark M. J., Bernardi F., Clifford S., Olivucci M., Robb M. A., Smith B. R., Vreven T. The Azulene  $S_1$  State Decays via a Conical Intersection: A CASSCF Study with MMVB Dynamics // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – Vol. 118, No. 1. – P. 169–175.
134. Mena L. D., Vera D. M. A., Baumgartner M. T. Impact of benzannulation on ESIPT in 2-(2'-hydroxyphenyl)-oxazoles: a unified perspective in terms of excited-state aromaticity and intramolecular charge transfer // *RSC Adv.* – 2020. – Vol. 10. – P. 39049–39059.

## Благодарности

Автор диссертационной работы выражает глубокую признательность научному руководителю д.х.н. Марку Борисовичу Бушуеву за всестороннюю помощь и поддержку на протяжении всего совместного пути с момента прихода автора в лабораторию в 2017 году. Автор признателен Кристофу Гурлаэну (Christophe Gourlaen) и Венсану Роберу (Vincent Robert) – сотрудникам Лаборатории квантовой химии университета Страсбурга, в которой автор дважды проходил научно-исследовательскую стажировку в 2022 и 2023 годах, за совершенствование навыков проведения квантовохимических расчётов и за обучение новым теоретическим методам. Автор благодарит ССКЦ ИВМиМГ СО РАН за доступ к вычислительным ресурсам центра коллективного пользования.

Автор выражает благодарность коллегам-соавторам за проведение экспериментальной части работы по получению, характеристике и изучению свойств полученных соединений: Е.Б. Николаенковой (НИОХ СО РАН), В.П. Кривопапову (НИОХ СО РАН) и д.х.н. А.Я. Тихонову (НИОХ СО РАН) за синтез и физико-химическую характеристику ESiPT-активных органических соединений, представленных в данной работе; к.ф.-м.н. А.А. Рядуну (ИНХ СО РАН), к.ф.-м.н. А.С. Берёзину (ИНХ СО РАН) и д.х.н., профессору В.Ф. Плюснину (ИХКГ СО РАН) за фотофизические исследования; к.х.н. К.А. Виноградовой (ИНХ СО РАН) и к.х.н. С.Н. Воробьёвой (ИНХ СО РАН) за синтез и характеристику ESiPT-активных комплексов цинка(II); к.х.н. Т.С. Сухих (ИНХ СО РАН), к.х.н. Д.Ю. Наумову (ИНХ СО РАН) и к.х.н. Н.В. Первухиной (ИНХ СО РАН) за проведение рентгеноструктурного анализа.