

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель:
доктор химических наук
Бушув Марк Борисович

Официальные оппоненты:
доктор химических наук, старший научный сотрудник
Шелковников Владимир Владимирович
ФГБУН Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук,
заведующий лабораторией органических светочувствительных материалов

доктор физико-математических наук, доцент
Чайковская Ольга Николаевна
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский государственный университет»,
профессор кафедры оптики и спектроскопии

Ведущая организация:
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела и механохимии
Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Защита состоится «18» сентября 2024 г. в 10.00
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01 на базе
ИНХ СО РАН по адресу: просп. Академика Лаврентьева, 3,
Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:
<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovets>

Автореферат разослан 27 июня 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук,
доцент



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Фотоперенос протона (Excited State Intramolecular Proton Transfer, ESIPT) – это фотохимическая реакция, характерная для молекул, содержащих короткую внутримолекулярную водородную связь O-H...N или O-H...O (ESIPT-сайт). Соединения с ESIPT-сайтами способны существовать в двух таутомерных формах, отличающихся положением подвижного протона, и под воздействием квантов света одна форма может переходить в другую. Фотофизические свойства ESIPT-активных систем нетривиальны и обладают рядом особенностей, не характерных для классических люминофоров. Соединения с ESIPT-сайтами способны проявлять двойную и множественную эмиссию, связанную с излучательными переходами в обеих формах молекулы, а также люминесценцию с большим Stokesовым сдвигом, обусловленным поглощением света одной формой соединения и эмиссией другой формы. В отличие от большинства классических люминофоров, фотолюминесценция ESIPT-активных систем чувствительна к влиянию различных физических факторов, таких как pH, полярность среды, температура, длина волны возбуждающего света. Эти особенности люминофоров с ESIPT-сайтами делают их перспективной платформой для целого ряда практических приложений.

Степень разработанности темы исследования

Благодаря нетривиальности фотолюминесцентных свойств ESIPT-активных соединений, 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. Основную часть ESIPT-активных соединений представляют собой производные 2-(2'-гидроксифенил)бензимидазола и 2-(2'-гидроксифенил)бензоксазола. 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 на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола и (2-гидроксифенил)пиримидина.

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 ESИPT-люминофоров с требуемыми фотофизическими и фотохимическими свойствами.

Целью диссертационной работы является установление механизмов фотопереноса протона, поглощения и фотолюминесценции ESИPT-активных комплексов цинка(II) с лигандами на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола и (2-гидроксифенил)пиримидина, а также самих ESИPT-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 воспроизвести экспериментальные фотофизические свойства исследуемых люминофоров с фотопереносом протона.
2. Задача расчёта электронных свойств изучаемых ESИPT-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 ESIPT-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 ESIPT-активных соединений на основе имидазола. В этих соединениях имидазольный фрагмент впервые выступает в качестве донора протона, а не акцептора.

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

Во-вторых, новизну представляют выбранные методы расчётно-теоретического исследования. Согласно литературным данным, подавляющее большинство экспериментальных фотофизических исследований ESIPT-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 PCM и SMD. Реализация методов квантовой химии для характеристики фотолюминесцентных свойств ESIPT-активных 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 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

ESIPT-активных люминофоров излучают из состояния S_2 с нарушением одного из фундаментальных правил фотофизики – правила Каша. Исключения из этого правила известны всего для нескольких десятков систем.

Теоретическая и практическая значимость работы

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

Учитывая практически полное отсутствие данных о механизмах возбуждения и эмиссии ESIPT-активных координационных соединений, знания о фундаментальных процессах, связанных с заселением и релаксацией их 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 ESIPT-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/ММ) 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. Установление механизмов поглощения, возбуждения и люминесценции проводилось на основании сравнительного анализа расчётно-теоретических и экспериментальных данных.

Положения, выносимые на защиту:

- Выбор наиболее подходящих уровней теории для квантовохимических расчетов электронных свойств ESIPT-активных соединений на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола и (2-гидроксифенил)пиримидина на основании сравнительного анализа расчётно-теоретических и экспериментальных данных;
- Механизмы поглощения, возбуждения и эмиссии ESIPT-активных органических соединений 1-гидрокси-5-метил-2,4-ди(пиридин-2-ил)-1*H*-имидазола (**HL^p**), 1-гидрокси-5-метил-4-(пиридин-2-ил)-2-(хиолин-2-ил)-1*H*-имидазола (**HL^q**), 1-гидрокси-5-метил-4-[(2,2'-бипиридин)-6-ил]-2-(пиридин-2-ил)-1*H*-имидазола (**HL^b**), 4-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-(2-гидроксифенил)пиримидина (**HL**) и 2(2-гидроксифенил)-4-(1*H*-пиразол-1-ил)-6-метилпиримидина (**HL^h**), ESIPT-активных комплексов цинка(II) [**Zn(HL^p)X₂**], [**Zn(HL^q)X₂**], [**Zn(HL^b)X₂**] (X = Cl, Br, I) и [**Zn(HL)Cl₂**], а также ESIPT-неактивного комплекса [**Zn₂L^hCl₂**] и ESIPT-неактивных ионных соединений (**(H₂L^h)Br** и (**H₂L^h)₄[ZnCl₄]₂·3H₂O**);
- Влияние различных химических факторов (структурная модификация протонодонорной или протоноакцепторной частей молекулы, координация лиганда к катионам Zn²⁺, протонирование/депротонирование) и физических факторов (температура, длина волны возбуждающего света, агрегатное состояние) на процесс ESIPT, на количество и энергию наблюдаемых полос фотолуминесценции.

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 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. 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 ESIPT-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 пунктам 1, 4, 10 и 11 паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки, физико-математические науки).

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 выполнялась в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте 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) и гранта Фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС» № 22-1-5-126-1 (руководитель Н.А. Шеховцов).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* обоснована актуальность работы, изложены научная новизна, практическая значимость работы, степень разработанности темы исследования и методы диссертационного исследования, сформулирована цель работы и определены задачи для её достижения, а также представлены положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации посвящена литературному обзору по соединениям, способным проявлять фотоперенос протона. Первый раздел этой главы представляет историю исследования процесса ESИРТ, начиная с открытия этого процесса Альбертом Веллером в 50-х годах XX века и его первых исследований в этой области. Во втором разделе показаны наиболее распространённые на данный момент ESИРТ-активные органические остовы. Далее, в третьем разделе рассмотрены наиболее показательные и яркие примеры того, как

различные физические и химические факторы влияют на процесс ESIPT и на фотоломинесцентные свойства исследуемых соединений. В четвёртом разделе представлены примеры использования ESIPT-люминофоров в качестве сенсоров для детекции различных аналитов за счёт химического взаимодействия ESIPT-сайта $O-H \cdots X$ ($X = O, N$) молекулы с функциональными группами этих аналитов. Отдельно выделены примеры ESIPT-активных соединений, реакция которых с аналитами не затрагивает ESIPT-сайт и, следовательно, не приводит к депротонированию. Заключительный раздел литературного обзора посвящён теоретическим методам, при помощи которых исследователи изучают электронные свойства ESIPT-активных молекул, включающим как статические квантовохимические методы, так и квантово-классические методы молекулярной динамики и методы квантовой динамики.

Во **второй главе** сформулирована идея дизайна бифункциональных ESIPT-активных соединений и редких примеров комплексных соединений, способных проявлять ESIPT, представлены объекты диссертационного исследования, подробно описана методология квантовохимических расчётов.

Третья глава диссертации посвящена полученным результатам и их обсуждению. Эта глава содержит три раздела, первый из которых посвящён соединениям на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола, второй – соединениям на основе 4-(1*H*-пиразол-1-ил)-6-(2-гидроксифенил)пиримидина, третий – соединениям на основе 4-(1*H*-пиразол-1-ил)-2-(2-гидроксифенил)пиримидина. В каждом разделе представлен подробный квантовохимический анализ фотофизических и фотохимических свойств изучаемых соединений.

Идея дизайна бифункциональных ESIPT-активных соединений

Подавляющее большинство органических ESIPT-активных соединений, известных на данный момент, являются монофункциональными в том смысле, что они имеют лишь единственный ESIPT-сайт и не содержат иных сайтов, способных придать молекуле новый функционал (рисунк 1). В свете этого связывание ионов металлов такими молекулами сопряжено с их депротонированием и



исчезновением процесса ESIPT в молекуле комплекса, поскольку координация происходит через ESIPT-активный сайт.

Подход, развиваемый в нашей научной группе, нацелен на дизайн и исследование бифункциональных ESIPT-активных люминофоров. В данных люминофорах, помимо ESIPT-активных сайтов, создается дополнительный *N,N*-сайт, обеспечивающий координацию ионов металлов без затрагивания ESIPT-сайта (рисунок 2). Создание такого сайта обеспечивается введением дополнительных азотсодержащих гетероциклов в состав молекулы. Такой подход существенно расширяет возможности воздействия на ESIPT-активную систему и делает возможным связывание ионов металлов через дополнительный сайт. В свою очередь, это позволяет сохранить процесс ESIPT 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 ESIPT-флуорофоров, в то время как всего около 20 работ посвящено исследованию комплексных соединений, способных проявлять перенос протона, что подтверждает исключительную новизну предложенного нами подхода.

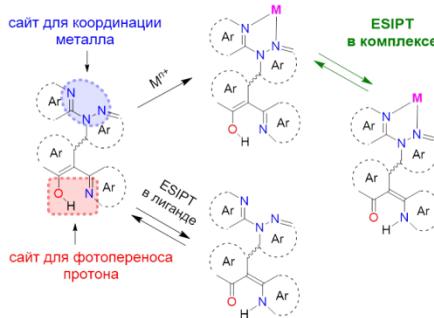


Рисунок 2. Фотоперенос протона и координация металла в бифункциональных ESIPT-люминофорах.

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

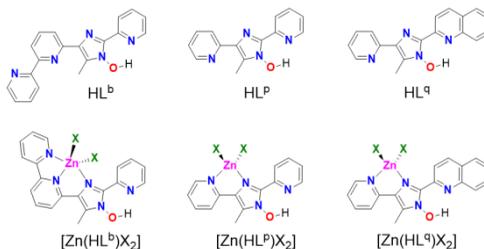


Рисунок 3. Структурные формулы соединений на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола.

органических ESIPT-активных соединений на основе имидазола: HL^b , HL^p и HL^q (рисунки 3). 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 $[\text{Zn}(\text{HL}^b)_2]$, $[\text{Zn}(\text{HL}^p)_2]$ и $[\text{Zn}(\text{HL}^q)_2]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), которые также способны проявлять фотоперенос протона (рисунки 3).

В твёрдом состоянии HL^p флуоресцирует в жёлто-зелёной области спектра, $\lambda_{\text{макс}} = 537$ нм при 77 К (рисунки 4). Спектр поглощения представляет собой широкую полосу с максимумом при 329 нм. Спектр возбуждения эмиссии не совпадает со спектром поглощения и имеет максимум при 460 нм.

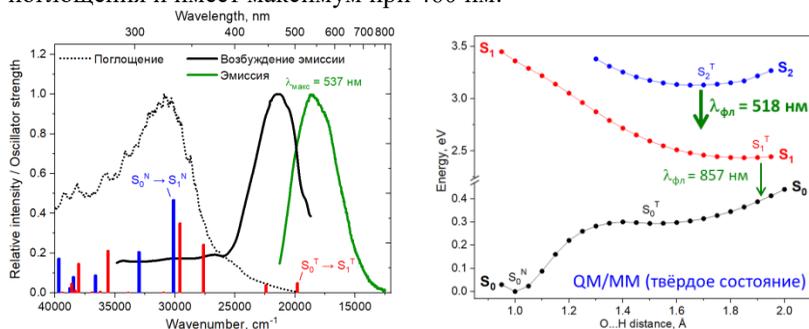


Рисунок 4. Слева: экспериментальные спектры поглощения, возбуждения и эмиссии HL^p в твёрдом состоянии; рассчитанные синглет-синглетные переходы с глобальных энергетических минимумов S_0^N (синим) и S_0^T (красным). Справа: кривые зависимости потенциальной энергии электронных состояний молекулы HL^p от расстояния $\text{O}\cdots\text{H}$.

Для теоретического описания процесса переноса протона и механизмов поглощения и люминесценции используются кривые зависимости потенциальной энергии электронных состояний молекулы от расстояния $\text{O}\cdots\text{H}$ (рисунки 4). На кривой энергии основного состояния HL^p имеется два минимума S_0^N и S_0^T , которые соответствуют нормальной форме $\text{HL}^p\text{-N}$ с подвижным протоном у атома кислорода и таутомерной форме $\text{HL}^p\text{-T}$ с подвижным протоном у атома азота. Поглощение молекулой квантов света может происходить как из S_0^N , так и из S_0^T . 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 классических флуорофорах возбуждение квантом света ведёт к заселению множества возбуждённых синглетных состояний и быстрой внутренней конверсии в состояние S_1 , с которого происходит люминесценция $S_1 \rightarrow S_0$ и, соответственно, возврат системы в основное состояние. В этом случае люминесценция происходит с соблюдением одного из фундаментальных правил фотофизики – правила Каши, согласно которому для органических молекул в конденсированной фазе люминесценция всегда происходит с низшего возбуждённого уровня данной мультиплетности (S_1 или T_1). В случае **HL**^P рассчитанная длина волны флуоресценции $S_1^T \rightarrow S_0$ (857 нм) оказалась сильно завышенной по сравнению с экспериментальным максимумом полосы флуоресценции. Напротив, вычисленная длина волны эмиссии со второго возбуждённого синглетного состояния $S_2^T \rightarrow S_0$ (518 нм) замечательно сходится с положением полосы эмиссии, указывая на то, что флуоресценция **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. Классические люминофоры характеризуются плотным расположением возбуждённых уровней, иными словами, небольшими энергетическими зазорами $S_n - S_{n-1}$, $n \geq 2$. Согласно закону энергетических зазоров (англ. 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 большими характеристичными временами.

Анализ взаимного расположения возбуждённых уровней показывает, что энергетический зазор $S_2 - S_1$ в случае **HL**^P составляет 0.7 эВ (рисунки 4 и 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 приводит 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 HL^P люминесцирует напрямую из второго возбуждённого синглетного состояния S_2^T .

Расчитанная сила осцилятора перехода $S_2^T \rightarrow S_0$ (0.0625) в несколько раз превосходит силу осцилятора 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 . Существенное отличие спектров поглощения и возбуждения HL^P

является ещё одним фактором, указывающим на нарушение правила Каша. Подробное обоснование данного фактора представлено в тексте диссертационной работы.

Конические пересечения служат эффективным каналом безызлучательной релаксации ESIPT-люминофоров. Методом CASSCF для HL^P найдено коническое пересечение потенциальных поверхностей 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^P , находящихся в состоянии S_1 , быстро переходит в основное состояние S_0 через коническое пересечение S_0/S_1 (рисунок 5).

В дихлорметане полоса флуоресценции HL^P расположена в ультрафиолетовой области ($\lambda_{\text{макс}} = 385$ нм) и значительно сдвинута в высокоэнергетическую область по сравнению с полосой эмиссии в твёрдом состоянии (рисунок 6). Существенным отличием между кривыми зависимости потенциальной энергии электронных состояний от расстояния O...H для раствора и твёрдого состояния является то, что в состоянии S_1 в растворе появляется второй минимум S_1^N , соответствующий нормальной форме, в результате чего процесс ESIPT $S_1^N \rightarrow S_1^T$ приобретает небольшой энергетический барьер (0.02 эВ, рисунок 6).

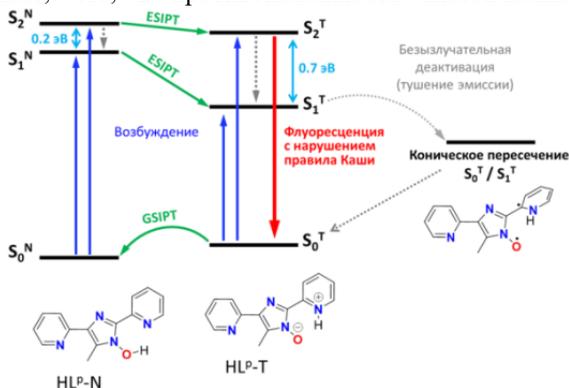


Рисунок 5. Упрощённая схема фотофизических процессов, характерных для HL^P в твёрдом состоянии.

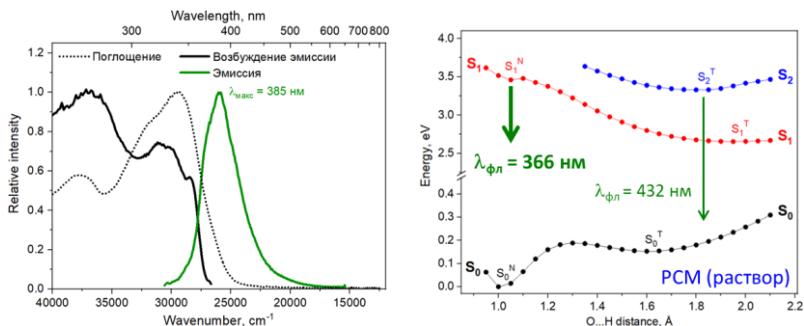


Рисунок 6. Слева: экспериментальные спектры поглощения, возбуждения и эмиссии HL^P в дихлорметане. Справа: кривые зависимости потенциальной энергии электронных состояний молекулы HL^P от расстояния $\text{O}\cdots\text{H}$ в растворе.

Наличие минимума S_1^N в растворе и его отсутствие в твёрдом состоянии обусловлено различиями в расстоянии $\text{O}\cdots\text{N}$, которое обратно пропорционально энергии внутримолекулярной водородной связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$. При малых расстояниях $\text{O}\cdots\text{N}$ наблюдается заметное отличие в расстояниях $\text{O}\cdots\text{N}$ при расчётах методами PCM и QM/MM. Так, при длине связи $\text{O}\cdots\text{H}$ 1.0 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 (рисунок 7). 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 небольшого энергии активации. Появление нового минимума S_1^N вносит существенный вклад в изменение механизма люминесценции при переходе от твёрдого состояния к раствору. Согласно расчётам, длина волны флуоресценции нормальной формы $S_1^N \rightarrow S_0$ (366 нм) отлично сходится с экспериментальным максимумом полосы эмиссии (385 нм). Флуоресценция $S_2^T \rightarrow S_0$ (432 нм) против правила Каши вносит минорный вклад в наблюдаемую полосу эмиссии, а именно в её низкоэнергетическое плечо при 450-500 нм.

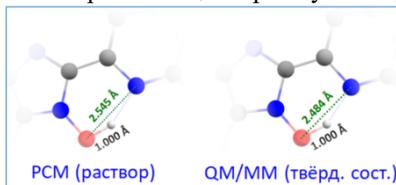


Рисунок 7. ESIPТ-сайт молекулы HL^P в состоянии S_1 при длине связи $\text{O}-\text{H}$ 1.0 Å.

Все три комплекса $[\text{Zn}(\text{HL}^P)\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) флуоресцируют в сине-зелёной области спектра в твёрдом состоянии (рисунок 8).

Схожесть фотофизических свойств этих комплексов говорит о незначительной роли галогенид-аниона в механизмах поглощения и эмиссии, что подтверждено квантовохимическими расчётами: все каналы эмиссии комплексов по своей природе являются внутрiligандными, то есть в механизмах эмиссии напрямую не участвуют d-орбитали металла и p-орбитали галогенид-анионов. Согласно расчётам, комплексы $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{X}_2]$ люминесцируют по правилу Каши из состояния S_1^{T} , в противоположность свободному лиганду HL^{P} , демонстрирующему эмиссию против правила Каши из состояния S_2^{T} . Это следует из следующих фактов: i) рассчитанные длины волн эмиссии $S_1^{\text{T}} \rightarrow S_0$ комплексов $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{X}_2]$ хорошо сходятся с положением экспериментальных полос эмиссии; ii) при переходе от лиганда HL^{P} к комплексам $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{X}_2]$ энергетический зазор S_2-S_1 уменьшается с 0.7 эВ до 0.5 эВ, значит, процесс внутренней конверсии $S_2^{\text{T}} \rightarrow S_1^{\text{T}}$ у комплексов имеет большую константу скорости, чем у лиганда, что обуславливает смену механизма флуоресценции при координации HL^{P} к ионам Zn^{2+} ; iii) в отличие от HL^{P} , спектры поглощения и возбуждения $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{X}_2]$ схожи между собой и расположены преимущественно в УФ-области, что указывает на соблюдение правила Каши.

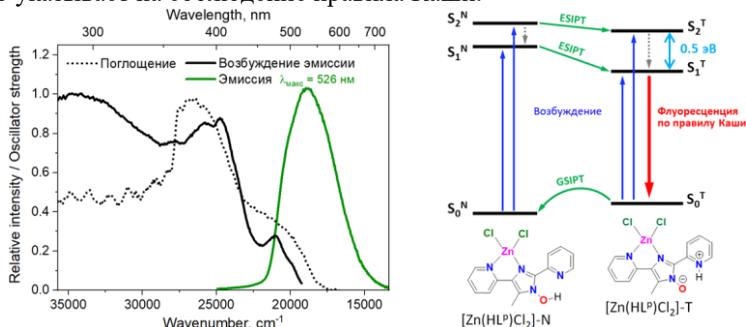
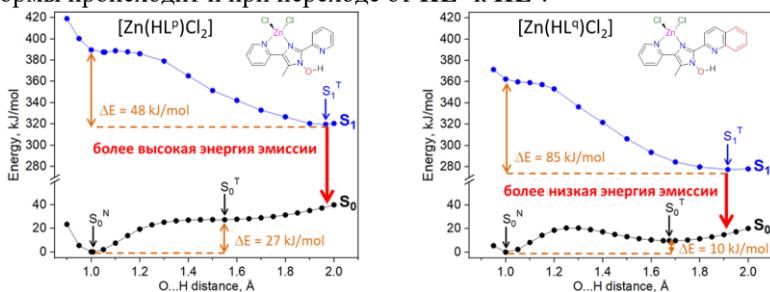


Рисунок 8. Слева: экспериментальные спектры поглощения, возбуждения и эмиссии $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{Cl}_2]$ в дихлорметане. Справа: упрощённая схема фотофизических и фотохимических процессов, характерных для $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{Cl}_2]$ в твёрдом состоянии.

По аналогии с HL^{P} и $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), детальный квантовохимический анализ механизмов поглощения и люминесценции проведён также для других соединений этой серии ($\text{HL}^{\text{b/q}}$ и $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{b/q}})\text{X}_2]$). Согласно результатам расчётов, все свободные лиганды $\text{HL}^{\text{p/b/q}}$ флуоресцируют против правила Каши из состояния S_2 , а все комплексы цинка(II) с этими лигандами – в соответствии с правилом Каши из состояния S_1 .

При замене протоноакцепторного пиридинового заместителя на хинолиновый заместитель, то есть при переходе от HL^{P} и $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{X}_2]$ к HL^{Q} и $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{Q}})\text{X}_2]$, в твёрдом состоянии происходит существенное смещение полос флуоресценции в красную область. Так, лиганд и комплексы с пиридиновым заместителем люминесцируют в жёлто-зелёной области спектра, а лиганд и комплексы с хинолиновым заместителем – в оранжевой области. 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 (рисунок 9). Расширение сопряжённой π -системы протоноакцепторной части молекулы при переходе от $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{Cl}_2]$ к $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{Q}})\text{Cl}_2]$ приводит к стабилизации таутомерной формы относительно нормальной формы как в состоянии S_0 , так и в состоянии S_1 . Поскольку таутомерная форма стабилизируется более существенно именно в возбуждённом состоянии, вычисленная энергия эмиссии $\text{S}_1^{\text{T}} \rightarrow \text{S}_0$ меньше для комплекса $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{Q}})\text{Cl}_2]$, что согласуется с экспериментальными спектрами флуоресценции. Аналогичная стабилизация таутомерной формы происходит и при переходе от HL^{P} к HL^{Q} .



Делокализация положительного заряда в «таутомерной» форме:

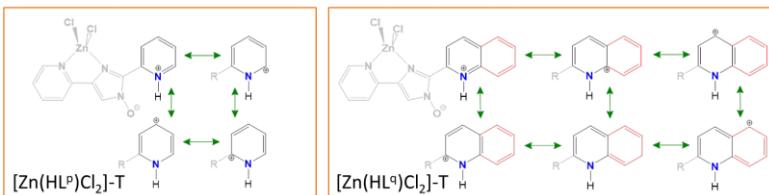


Рисунок 9. Сверху: сравнение кривых зависимости потенциальной энергии электронных состояний молекул $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{P}})\text{Cl}_2]$ и $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{Q}})\text{Cl}_2]$ от расстояния $\text{O}\cdots\text{H}$ в твёрдом состоянии. Снизу: делокализация положительного заряда в таутомерной форме.

Стабилизацию таутомерной формы для HL^{Q} и $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{Q}})\text{Cl}_2]$ можно связать с эффективной делокализацией положительного заряда

на атомах углерода протоноакцепторного хинолинового заместителя (б резонансных структур, *рисунок 9*). Положительный заряд не может быть делокализован столь же эффективно на атомах углерода пиридинового заместителя у HL^p и $[\text{Zn}(\text{HL}^p)\text{Cl}_2]$. Следовательно, в случае HL^q и комплексов цинка(II) с этим лигандом протон более склонен к процессу ESIPT и к переходу в «таутомерную» форму, чем в случае HL^p и $[\text{Zn}(\text{HL}^p)\text{Cl}_2]$, что ведёт к бóльшей стабилизации таутомерной формы для ESIPT-систем с хинолиновым заместителем.

Установлено, что расширение π -системы протонодонорной части молекулы (при переходе от $\text{HL}^p / [\text{Zn}(\text{HL}^p)\text{Cl}_2]$ к $\text{HL}^b / [\text{Zn}(\text{HL}^b)\text{Cl}_2]$) не приводит к существенному изменению положения полосы эмиссии, поскольку в обоих случаях протоноакцепторным заместителем является пиридиновый гетероцикл.

Соединения на основе 4-(1*H*-пирозол-1-ил)-*n*-(2-гидроксифенил)пиримидина ($n = 2, 6$)

В нашей научной группе синтезировано и охарактеризовано экспериментальными методами ESIPT-активное соединение **HL** (*рисунок 10*). Наличие *N,N*-сайта в структуре позволяет **HL** координироваться к ионам металлов без депротонирования ESIPT-сайта. По реакции **HL** с ZnCl_2 получен комплекс $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$, который также демонстрирует фотоперенос протона (*рисунок 10*). Согласно экспериментальным



Рисунок 10. Структурные формулы соединений **HL** и $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$.

данным, фотофизика этих соединений сочетает в себе сразу три механизма излучательной релаксации: флуоресценцию, фосфоресценцию и термически активированную замедленную флуоресценцию (ТАЗФ).

По данным расчётов, соединения **HL** и $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$ проявляют в твёрдом состоянии уникальное сочетание флуоресценции против правила Каши ($S_2 \rightarrow S_0$) и фосфоресценции против правила Каши ($T_2 \rightarrow S_0$), причём в обоих механизмах излучающей формой является кето-форма. Аргументация в пользу флуоресценции **HL** и $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$ с уровня S_2 аналогична таковой для лигандов $\text{HL}^{b/q/p}$: 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 через коническое пересечение S_0/S_1 . В отличие от производных 1-гидрокси-1*H*-имидазола, представленных выше, при координации ионов Zn^{2+} к **HL** механизмы люминесценции не изменяются.

Эффективная интеркомбинационная конверсия между состояниями S_2 и T_2 , возникающая из-за их близости по энергии (рисунк 11) 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. Координация **HL** к катионам Zn^{2+} ведёт к появлению дополнительных молекулярных орбиталей в комплексе $[Zn(HL)Cl_2]$, расположенных главным образом на *p*-орбиталях хлорид анионов, и, следовательно, к новым возбуждённым синглетным уровням $S_{Hal,n}$, заселение которых происходит при переносе заряда с *p*-орбиталей хлорид-анионов на π^* -орбитали лиганда. По правилу Эль-Сайеда, спин-орбитальное взаимодействие между синглетами $S_{Hal,n}$ и триплетом T_2 весьма эффективно, так как эти уровни образованы переходами разной природы. В результате, наличие дополнительных уровней $S_{Hal,n}$ у $[Zn(HL)Cl_2]$ способствует тому, что, в отличие от **HL**, этот комплекс проявляет более выраженную полосу фосфоресценции (рисунк 12), а его спектр эмиссии зависит от длины волны возбуждающего света.

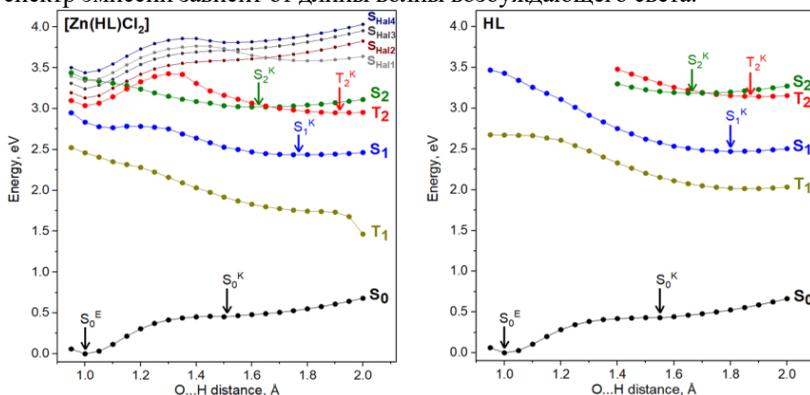


Рисунок 11. Кривые зависимости потенциальной энергии электронных состояний молекул $[Zn(HL)Cl_2]$ и **HL** от расстояния $O \cdots H$ в твёрдом состоянии.

Сочетание флуоресценции и фосфоресценции против правила Каша в одном и том же соединении является уникальным явлением, и, по литературным данным на начало 2024 года, **HL** и $[Zn(HL)Cl_2]$ – это единственные ESIPT-люминофоры, излучающие свет одновременно из уровней S_2 и T_2 . Механизмы люминесценции, установленные методом TDDFT, были подтверждены методами CASSCF и NEVPT2.

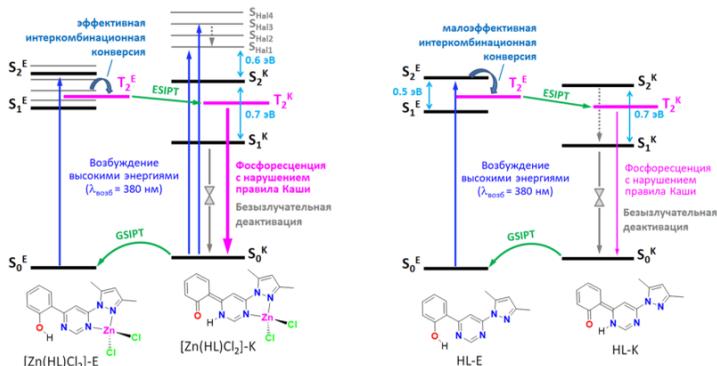


Рисунок 12. Упрощённая схема электронных уровней $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$ и HL , показывающая, что за счёт наличия дополнительных синглетных уровней $S_{\text{Hal},n}$ эффективность заселения триплетных уровней у комплекса выше, чем у лиганда.

Исследовано то, какое влияние на механизмы люминесценции оказывает депротонирование и протонирование лиганда. Для теоретического исследования выбрано соединение – производное 4-(1*H*-пиразол-1-ил)-2-(2-гидроксифенил)пиримидина **HL^H**,

комплексное соединение на его основе $[\text{Zn}_2\text{L}^{\text{H}}_2\text{Cl}_2]$, в котором **HL^H** находится в депротонированной форме, а также ионные соединения $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})_4[\text{ZnCl}_4]_2$ и $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})\text{Br}$, в которых **HL^H** находится в протонированной форме (рисунк 13). По аналогии с рассмотренными ранее органическими лигандами, **HL^H** демонстрирует флуоресценцию кето-формы из состояния S_2 с нарушением правила Каши (рисунк 14). Вдобавок, наличие минимума енольной формы на кривой потенциальной энергии состояния T_1 приводит к фосфоресценции по правилу Каши $T_1 \rightarrow S_0$. Комплекс $[\text{Zn}_2\text{L}^{\text{H}}_2\text{Cl}_2]$ и ионные соединения $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})\text{Br}$ и $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})_4[\text{ZnCl}_4]_2$ не могут проявлять ESIPT из-за отсутствия внутримолекулярной водородной связи O-H...N, что выражается в резком уменьшении их стоксова сдвига эмиссии по сравнению со стоксовым сдвигом эмиссии **HL^H**. В отличие от **HL^H**, эти три соединения флуоресцируют по правилу Каши

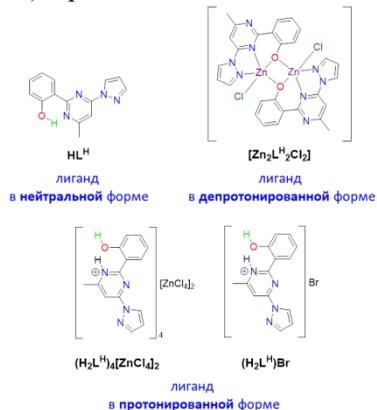


Рисунок 13. Структурные формулы соединений **HL^H**, $[\text{Zn}_2\text{L}^{\text{H}}_2\text{Cl}_2]$, $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})\text{Br}$ и $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})_4[\text{ZnCl}_4]_2$.

из состояния S_1 (рисунок 14). За счёт внешнего эффекта тяжёлого аниона Br^- , $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})\text{Br}$ проявляет термохромизм люминесценции.

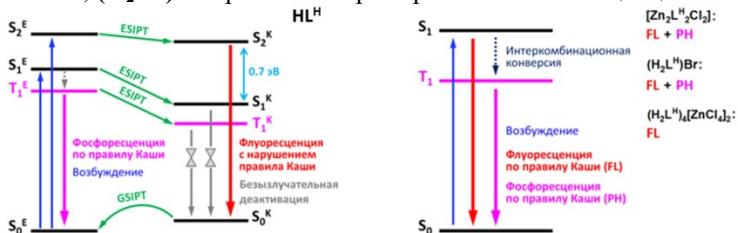


Рисунок 14. Упрощённая схема фотофизических и фотохимических процессов, характерных для HL^{H} , $[\text{Zn}_2\text{L}^{\text{H}}_2\text{Cl}_2]$, $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})\text{Br}$ и $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})_4[\text{ZnCl}_4]_2$ в твёрдом состоянии.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлены уровни теории для квантовохимических расчётов фотофизических и фотохимических свойств ES IPT-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 ES IPT-активных органических соединений $\text{HL}^{\text{p/q/b}}$, HL и HL^{H} , ES IPT-активных комплексов цинка(II) $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{p/q/b}})\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$, а также ES IPT-неактивного комплекса $[\text{Zn}_2\text{L}^{\text{H}}_2\text{Cl}_2]$ и ES IPT-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 ES IPT-люминофоров – производных 1-гидрокси-1*H*-имидазола ($\text{HL}^{\text{p/q/b}}$), флуоресцирующих в твёрдом состоянии из S_2 с нарушением одного из фундаментальных правил фотофизики – правила Каша. В качестве причин данного явления можно выделить большой энергетический зазор S_2 – S_1 , препятствующий эффективной внутренней конверсии $S_2 \rightarrow S_1$, а также эффективную деактивацию молекул в состоянии S_1 через коническое пересечение S_0/S_1 . Уменьшение энергетического зазора S_2 – S_1 при переходе от лигандов $\text{HL}^{\text{p/q/b}}$ к комплексам $[\text{Zn}(\text{HL}^{\text{p/q/b}})\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) приводит к смене механизма эмиссии в твёрдом состоянии с флуоресценции против правила Каша $S_2 \rightarrow S_0$ на флуоресценцию по правилу Каша $S_1 \rightarrow S_0$.

4. Установлено, что модификация протоноакцепторной части молекулы ES IPT-флуорофора на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола способна влиять на эффективность процесса ES IPT 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 **HL** и $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$ демонстрируют уникальное сочетание флуоресценции против правила Каша $S_2 \rightarrow S_0$, фосфоресценции против правила Каша $T_2 \rightarrow S_0$ и ТАЗФ по пути $T_2 \rightarrow S_2 \rightarrow S_0$, что независимо подтверждено вычислениями по методам TDDFT и CASSCF+NEVPT2.

6. Обнаружено, что протонирование либо депротонирование молекулы лиганда HL^{H} , влекущее за собой потерю ESIPT-сайта $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$, приводит к резкому уменьшению стока сдвига эмиссии и смене механизма эмиссии с флуоресценции против правила Каша в случае HL^{H} на флуоресценцию по правилу Каша в случае $[\text{Zn}_2\text{L}^{\text{H}}_2\text{Cl}_2]$, $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})\text{Br}$ и $(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})_4[\text{ZnCl}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Основное содержание работы изложено в следующих работах:

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 π -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. Shekhovtsov N., Nikolaenkova E., Plyusnin V., Vorobyova S., Berezin A., Tikhonov A., Bushuev M. ES IPT-capable zinc(II) complexes with 1-hydroxy-1*H*-imidazole-based ligands: molecular design and non-trivial emission properties // *The 31st International Conference on Photochemistry*. – Sapporo, Japan, 2023. P26–005.

8. Шеховцов Н. А., Николаенкова Е. Б., Воробьёва С. Н., Плюснин В. Ф., Виноградова К. А., Берёзин А. С., Тихонов А. Я., Бушуев М. Б. Фотоперенос протона и механизмы люминесценции в комплексах цинка(II) с 1-гидрокси-1*H*-имидазолами // *XV Симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение»*. – Новосибирск, 2023. С. 298.

9. Shekhovtsov N., Vinogradova K., Vorobyova S., Berezin A., Plyusnin V., Naumov D., Pervukhina N., Nikolaenkova E., Tikhonov A., Bushuev M. ES IPT-capable Zinc(II) Complexes with a 1-Hydroxy-1*H*-imidazole Ligand: Phototautomerization and Excitation Wavelength Dependent Emission // *The 25th IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry*. – Hiroshima, Japan, 2022. R7c.

10. Шеховцов Н. А. Исследование механизмов люминесценции соединений на основе имидазола, демонстрирующих фотоперенос протона: влияние агрегатного состояния, расширения π -системы лиганда и координации ионов цинка(II) // *XXIV Международная научно-практическая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке»*. – Томск, 2023. Том 1, стр. 470–471.

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 Гурлауэну и Венсану Роберу – 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. Кривопалову (НИОХ СО РАН) и д.х.н. А.Я. Тихонову (НИОХ СО РАН) за синтез и физико-химическую характеристику ES IPT-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 ES IPT-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.

ШЕХОВЦОВ Никита Александрович

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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Изд. Лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 19.06.2024 г.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 104

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090