

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Институт химии

Кафедра квантовой химии

Направление подготовки *Химия 04.03.01*

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

«Квантовохимическое исследование фосфоресценции биядерных комплексов платины на основе 3,6-дитиенилпиридазина»

Студент IV курса:

Павловский В.В.

Уровень/ступень образования:

бакалавриат

Заведующий кафедрой:

Доктор физ.-мат. наук, профессор

Эварестов Роберт Александрович

Научный руководитель:

к.х.н., доцент Порсев Виталий Вениаминович

Санкт-Петербург

2018

Содержание

Введение	3
1. Литературный обзор	5
1.1 Обзор комплексов, используемых для биовизуализации	5
1.2 Преимущества комплексов платины и особенности их люминесценции	10
2. Цели и задачи дипломной работы	16
3. Объекты исследования	17
4. Описание метода расчета	18
4.1 Теоретические основы метода функционала плотности (DFT)	18
4.2 Описание временно-зависимого расширения DFT (TD DFT)	21
4.3 Методы анализа спектров: орбитальный и DCT анализ	25
5. Методика расчета	26
6. Результаты и обсуждения	27
6.1 Выбор оптимального функционала и сравнение с экспериментом	27
6.2 Анализ спектральных переходов комплексов 1 и 2	30
6.3 Влияние замены S на Se и O на спектральные характеристики	33
6.4 Влияние заместителей в тиофеновом кольце на спектральные характеристики	34
Выводы	43
Благодарности	44
Список литературы	45

Введение

В современной медицине остро стоит проблема визуализации доставки лекарств к органу-мишени. Сейчас для диагностики транспорта лекарств часто применяют конфокальную люминесцентную микроскопию [1]. Это мощный метод исследования, обладающий высоким пространственным разрешением и большим контрастом, что позволяет реконструировать 3D изображения исследуемых объектов. Посредством люминесцентной конфокальной микроскопии можно изучать органеллы внутри клетки, причем для каждой органеллы можно подобрать свой люминофор, селективно с ней связывающийся и излучающий в определенном диапазоне волн [2] (рис. 1).

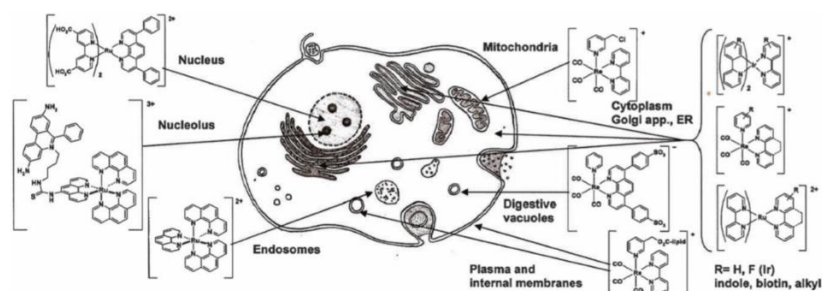


Рис. 1. Локализация комплексов d^6 металлов в клетке [2].

Люминофоры, используемые для биовизуализации, должны обладать рядом свойств [3]. Они должны быть стабильными, растворимыми и нетоксичными в пределах применяемых концентраций. Люминофоры должны быть способны внедряться в клетку, проходя через мембранный барьер, и локализоваться строго в определенной органелле.

Существуют и фотофизические требования для люминофоров. Их люминесценция не должна гаситься прилежащими тканями; другими словами, люминесцентный сигнал должен лежать в окне прозрачности изучаемых клеток. Для срезов тканей многоклеточных животных окно прозрачности находится в диапазоне 650-950 нм (красная и ближняя ИК область) [4]. Также люминесценция потенциальных люминофоров должна обладать значительным стоксовым сдвигом, чтобы препятствовать самопоглощению соседними молекулами люминофора и исключить автолюминесценцию биоорганических молекул (например, ДНК). Более того, будущие люминесцентные вещества должны быть стабильны по отношению к кислороду. Наконец, для эффективного детектирования люминесценции путем увеличения соотношения сигнала-шум (тушения автолюминесценции) необходимо, чтобы время жизни возбужденных состояний было значительно – не меньше 100 нс.

В настоящее время в качестве люминофоров для конфокальной микроскопии используют органические и металлоорганические люминофоры, квантовые точки и лантанидные комплексы. Каждые из этих классов веществ обладают своими преимуществами и недостатками. Так, органические и металлоорганические люминофоры обычно обладают высокими коэффициентами экстинкции и квантовыми выходами, но малыми стоксовыми сдвигами и короткими временами жизни люминесценции. Обычно молекулы этих люминофоров содержат систему гетероциклических конденсированных ароматических колец и имеют химическое сродство к пептидам, образуя флуоресцентные комплексы с последними, которые светятся зеленым светом. Подобные пептидные комплексы дают обширную информацию о структуре и конформации белков.

Квантовые точки [4] представляют из себя наночастицы из полупроводников и имеют большие времена жизни по сравнению с обычными люминофорами. Энергию люминесценции квантовых точек можно регулировать путем изменения их размера и структуры. Однако в области биовизуализации квантовые точки нашли малое применение вследствие их токсичности, поскольку часто содержат в своем составе такие элементы как Cd, As, Se.

Лантанидные комплексы [5] потенциально могут быть лучшими люминофорами для конфокальной микроскопии, поскольку имеют очень длинное время жизни люминесценции в совокупности с сильной чувствительностью к локальному окружению. Это связано с экранированием 4f-орбиталей, которое приводит к почти атомным спектральным характеристикам с узкими спектральными линиями, чрезвычайно чувствительными к окружающей среде. Однако изучение люминесцентных свойств лантаноидных ионов затруднено вследствие их нестабильности в свободном виде и склонности к образованию комплексов в водных растворах с макроциклическими лигандами, которые сами являются хромофорами и, возможно, люминофорами. Более того, соединения лантаноидов токсичны.

Таким образом, биологически безопасными люминофорами являются только органические и металлоорганические соединения. В современной литературе можно найти множество упоминаний о конкретных люминесцентных комплексах, синтезированных в рамках работ по биовизуализации. К их рассмотрению мы сейчас и переходим.

1. Литературный обзор

1.1 Обзор комплексов, используемых для биовизуализации

F. L. Thorp-Greenwood в своем обзоре [6], посвященном применению металлоорганических комплексов во флуоресцентной клеточной микроскопии, отметила, что на сегодняшний день используются два типа лигандов: на основе 2-фенилпиридина (комплексы с Ir, Rh, Pt) и карбонильные (CO, в основном октаэдрические комплексы Re с внедренными пиридиновыми и хинолиновыми фрагментами). Имеются также сведения о синтезе аминокарбеновых комплексов золота.

V. Fernandez-Moreira, F. L. Thorp-Greenwood и M. P. Coogan выпустили обзорную статью [2], в которой подробно описали комплексы переходных d^6 металлов (Ir(III), Re(I) и Ru(II)), используемых для биовизуализации. В качестве лигандов в комплексах этих металлов обычно берут лиганды сильного поля, содержащие пиридиновое кольцо. Такие комплексы обладают низкой скоростью лигандного обмена в организме (а потому безопасны при введении в живую ткань) и всеми вышеперечисленными фотофизическими свойствами, необходимыми для люминофоров (в первую очередь, значительным стоксовым сдвигом и большим временем жизни люминесценции, несмотря на органическую природу лигандов). Более того, некоторые комплексы имеют центрированный на лиганде возбужденный уровень, отвечающий за люминесценцию, и поэтому длина волны их излучения легко подвергается тюнингу путем варьирования электрон-донорных и электрон-акцепторных заместителей в ароматических и гетероароматических кольцах. Чаще всего люминесценция носит триплетный характер, то есть является фосфоресценцией, что объясняет большое время жизни люминесценции.

По характеру спектральных переходов различают возбуждения, при которых происходит перенос заряда с металла на лиганд (metal to ligand charge transfer, MLCT), внутри лиганда (ligand centered, LC) и между разными лигандами (ligand to ligand charge transfer, LL'CT).

Хелатные комплексы с d^6 переходными металлами на основе пиридина способны селективно связываться с такими биологически важными молекулами, как биотин (витамин H), олигонуклеотиды, пептиды. Так, иридиевые и родиевые комплексы типа $[(C^N)_2M(L^L)]^+$ (где C^N представляет собой металлоорганический

лиганд на основе 2-фенилпиридина, $M = Rh, Ir$, а $L^{\wedge}L$ - хелатный лиганд с двумя донорными гетероатомами, например, *bi*py - 2,2'-бипиридин) [7] способны селективно связываться с эстрадиолом [8] (рис. 2) и имеют смешанную MLCT/ 3IL природу люминесценции (то есть при фотовозбуждении наблюдается перенос заряда с металла на лиганд (MLCT) или внутри лиганда (3IL), во втором случае переход триплетный, то есть имеет место фосфоресценция) с максимумом в красноволновой области (500-700 нм).

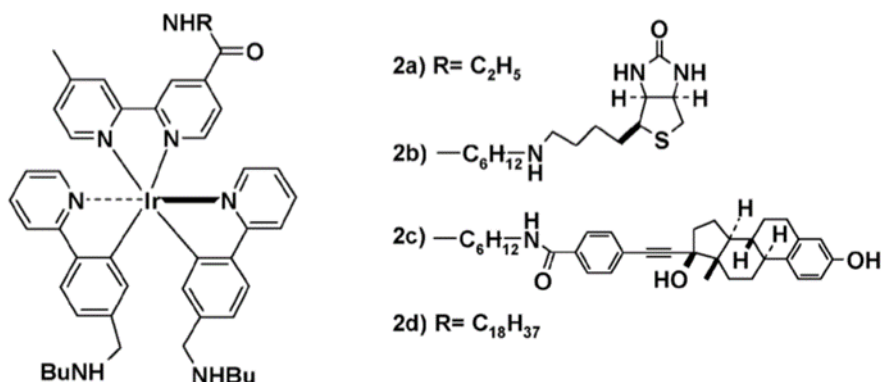


Рис. 2. Люминесцентные комплексы Ir и его конденсация с эстрадиолом [8].

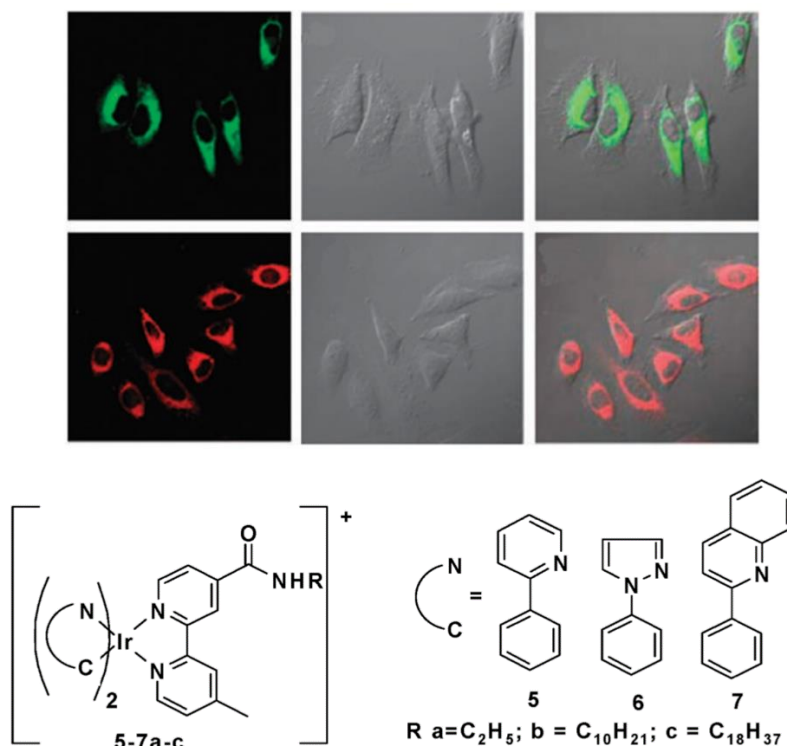


Рис. 3. Конфокальная люминесценция клеток с Ir люминофорами [9].

Различные заместители в пиридиновых кольцах позволяют не только смещать максимумы излучения, но и влиять на липофильность молекулы, что дает возможность создавать дополнительные гидрофобные связи люминофора с биомолекулами [9].

Опыты по внедрению вышеперечисленных комплексов Ir в живую клетку показали их интенсивную люминесценцию (рис. 3) со значительным стоксовым сдвигом, малую токсичность и неспецифическую локализацию в цитоплазме и различных органоидах.

Люминесцентные трикарбонильные комплексы Re(I) обычно содержат в своем координационном окружении bipy или phen (1,10-фенантролин), которые и дают ^3LC фосфоресценцию с возбужденного уровня, центрированного на азотсодержащем фрагменте. Так, нейтральные комплексы $[\text{ReX}(\text{bipy})(\text{CO})_3]$ ($\text{X} = \text{Cl}/\text{Br}$) характеризуются пиком испускания 370 нм со стоксовым сдвигом 20 нм, временем жизни порядка нс и квантовым выходом в районе 0,1 %. Катионные же комплексы вида $[\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3(\text{L})]^+$ (рис. 4) имеют повышенный квантовый выход (до 80 %, в норме 0,1-10 %) и большие времена жизни (порядка мкс) [10]. Также синтезированы комплексы Re(I) с изохинолиновыми и аминокарбеновыми фрагментами.

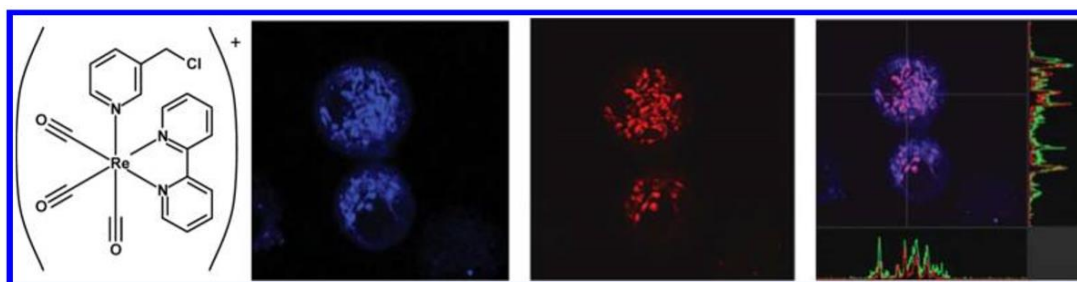


Рис. 4. Типичный комплекс Re вида $[\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3(\text{L})]^+$ и примеры биовизуализации [10].

Фосфоресценция комплексов вида $[\text{ReX}(\text{bipy})(\text{CO})_3]$ была успешно исследована *in vivo* на примере простейшего *Spironucleus vortens*. Более того, Re может выступать радиометкой, что позволяет объединить флуоресцентный и радиоанализ (PET) (рис. 5).

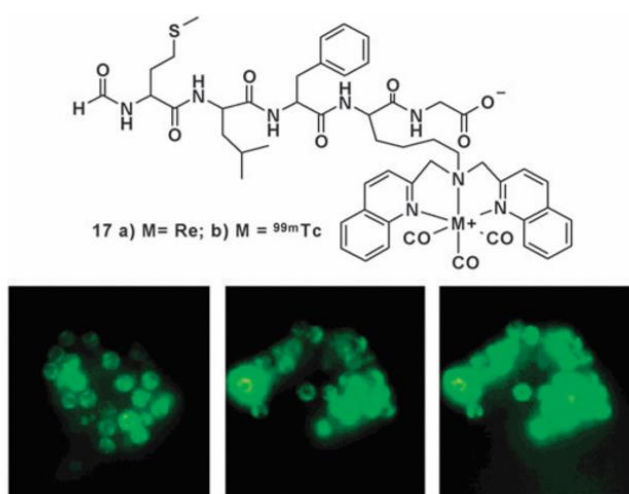


Рис. 5. Лейкоциты в методе флуоресцентной микроскопии [11].

Октаэдрические комплексы Ru содержат в своем составе до трех азотсодержащих фрагментов. Чаще всего в качестве хелатного лиганда выступает *biru* или *rhen*. Люминесцентный переход, вклад в который вносят все три атома азота, имеет ³MLCT природу и пик эмиссии в районе 450-610 нм [12]. Время жизни возбужденных состояний – 0,6-6 мкс, квантовый выход – 0,1-0,6 %. Описанные люминесцентные комплексы Ru имеют многочисленные применения в области биологии: они могут выступать в роли антираковых агентов (рис. 6), одновременно тормозя пролиферацию раковых клеток и маркируя их, кислородных сенсоров (например, [Ru(*biru*)₃]²⁺) [13], связываться с молекулами ДНК и белков [14].

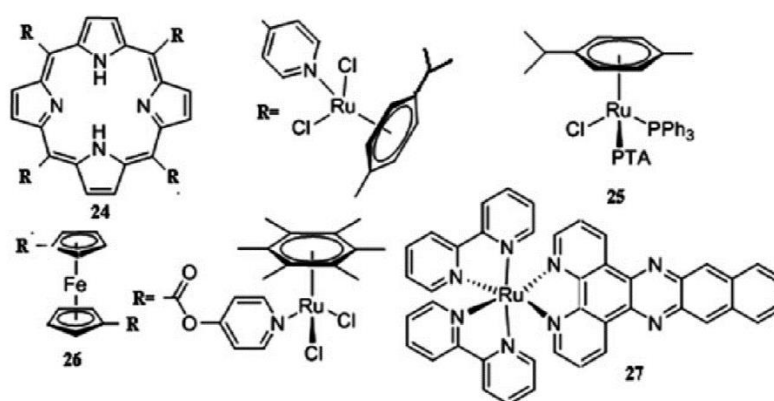


Рис. 6. Антираковые люминесцентные комплексы Ru [12].

Имеются немногочисленные сведения [15] о попытках применения карбеновых димерных комплексов золота состава Au₂L₂ (L- гетероциклический карбеновый NHC – фрагмент) в люминесцентной клеточной микроскопии. Данные достаточно экзотические комплексы вызывают интерес по двум причинам. Во-первых, люминесценция Au₂L₂ имеет MMLCT характер за счет наличия дополнительных взаимодействий Au-Au, причем при отсутствии этих взаимодействий (например, при большом расстоянии между атомами золота) комплекс не люминесцирует. Так, в криптандоподобном комплексе (рис. 7) с мостиковой метиленовой группой люминесценция наблюдается, а в случае с бензильным мостиком – нет. Во-вторых, описанные комплексы могут оказывать терапевтический эффект в митохондриях.

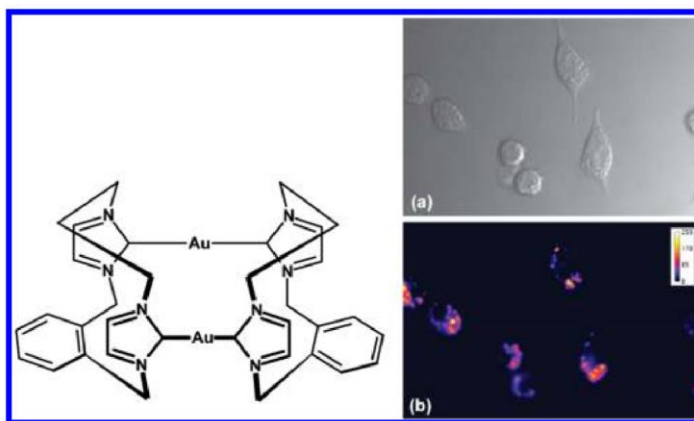


Рис. 7. Димерный карбеновый комплекс Au и его люминесцентное окрашивание в лизосомах [15].

Как видно из вышеописанных примеров, большинство комплексов имеют триплетный характер люминесценции (т.е. фосфоресцируют), что позволяет добиться долгого времени жизни порядка мкс, большого стоксова сдвига и значительной интенсивности. В качестве центрального атома в интенсивно фосфоресцирующих комплексах часто используется платина. Главное преимущество платиновых комплексов заключается в эффективном излучении в окне прозрачности биологических тканей (красная и ближняя ИК области спектра), а также в возможности тонкой настройки спектров эмиссии путем варьирования заместителей. В литературе уже имеются сведения о применении соединений Pt в клеточной спектроскопии. Так, группа Коо at al. [16] исследовала комплексы Pt состава $[M(C-N-N)_3X]^+$ и $[M(N-C-N)_3X]^+$ с тридентантными лигандами (рис. 8) и выяснила, что пик эмиссии приходится на 500-520 нм, причем для данного комплекса наблюдается двухфотонный переход. Аналогичные комплексы изучала группа Р. Wu at al. [17], которая пришла к выводам, что данные комплексы окрашивают белки и поэтому могут использоваться в аналитическом определении белков методом спектрофотометрии, помимо применения в клеточной флуоресцентной микроскопии.

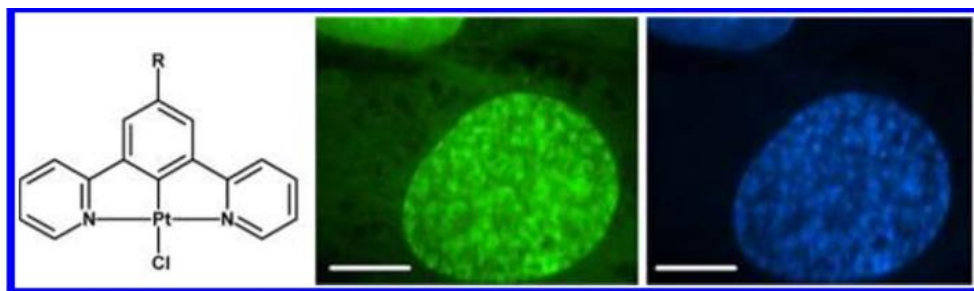


Рис. 8. Комплекс $[Pt(N-C-N)_3X]^+$ и его люминесценция в цитоплазме и ядре [18].

1.2 Преимущества комплексов платины и особенности их люминесценции

Поскольку в рамках данной работы исследуются именно комплексы Pt, остановимся подробно на особенностях их люминесценции.

Pt, являясь металлом третьего переходного ряда, имеет большую константу спин-орбитального взаимодействия [19]. Благодаря этому в платиновых комплексах снимается запрет на синглет-триплетный переход, и наблюдаемая люминесценция является фосфоресценцией. За счет большого значения константы скорости фосфоресценции в комплексах Pt время жизни возбужденных состояний становится значительным, и мы можем наблюдать триплетное излучение в течении микросекунд, что достаточно для его визуализации.

Однако стоит иметь в виду, что релаксация из возбужденного состояния может происходить и нерadiационным путем, что сильно снижает интенсивность спектральных линий. Двухвалентный ион платины имеет электронную конфигурацию d^8 , при которой высшая орбиталь $d_{x^2-y^2}$ на схеме МО является вакантной и антисвязывающей, поскольку лежит высоко по энергии относительно занятых орбиталей (рис. 9).

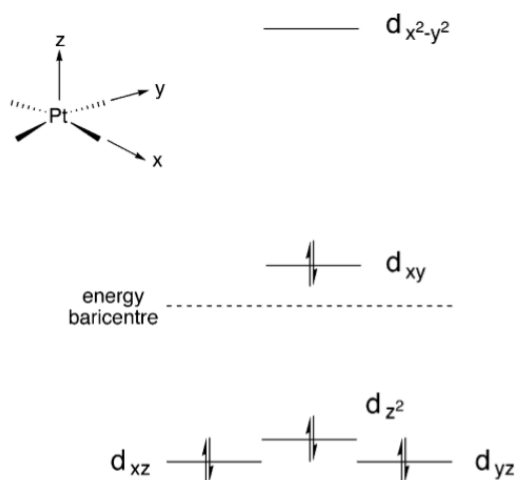


Рис. 9. Диаграмма МО орбиталей для Pt^{2+} [19].

Если эта орбиталь оказывается заселена при возбуждении светом (при снятии спектра поглощения), то молекула платинового комплекса будет подвергаться значительным искажениям при формировании возбужденного состояния. Мы можем представить это в упрощенном виде в терминах поверхностей потенциальной энергии основного и d-d возбужденного состояний. Поверхность возбужденного состояния имеет энергетический минимум, который заметно смещен по ядерным координатам по сравнению с минимумом основного состояния (рис. 10). Поэтому сценарий

вертикальной франк-кондоновской люминесценции из точки окончания возбуждения является неблагоприятным из-за тепловой доступности изоэнергетической точки пересечения поверхностей двух состояний, откуда происходит неизлучательная внутренняя конверсия. Последствия этого эффекта выражаются в том, что комплексы платины с простыми неорганическими лигандами (например, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, PtCl_4^{2-}) в жидком растворе являются слабо люминесцирующими или не люминесцируют вовсе.

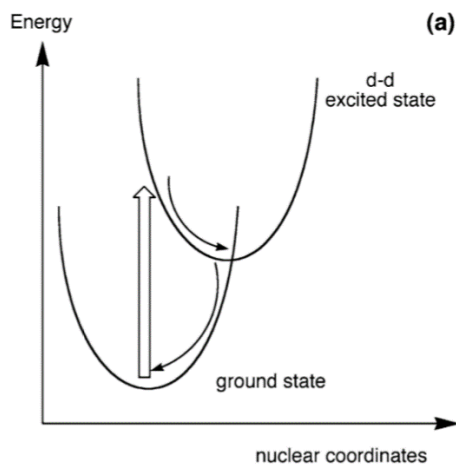


Рис. 10. Иллюстрация поверхностей потенциальной энергии основного и возбужденного d-d состояний [19].

Чтобы повысить эффективность люминесценции, в координационную сферу платины вводят конденсированные ароматические гетеролиганды, которые формируют центрированные на лиганде (LC, $\pi-\pi^*$ или $n-\pi^*$) или образованные путем обратной π -дативной связи (MLCT, $d-\pi^*$) возбужденные состояния. Разрыхляющая π -орбиталь лиганда в таких комплексах является вакантной и выступает в качестве возбужденного уровня при поглощении света комплексом (рис. 11).

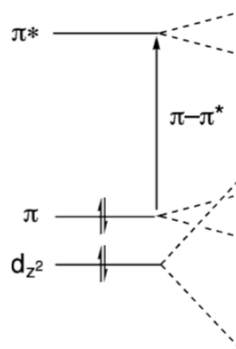


Рис. 11. Часть схемы МО комплекса Pt с π^* уровнем лиганда [19].

Возврат в основное состояние осуществляется, в отличие от d-d состояния, радиационным путем. Минимум поверхности, соответствующей MLCT или LC

переходу, лежит ниже по энергии, чем минимум, отвечающей d-d переходу, поэтому релаксация с MLCT или LC уровня оказывается более вероятна и протекает быстрее. Однако расстояние ΔE между двумя минимумами кривых d-d и π - π^* переходов незначительно и обычно по порядку величины равно энергии тепловых колебаний (кТ). Поэтому хорошо люминесцирующими оказываются комплексы, в которых величина ΔE велика (рис. 12). К ним относятся комплексы с лигандами сильного поля – цианид-ионами, ацетеленид-ионами и т.д.

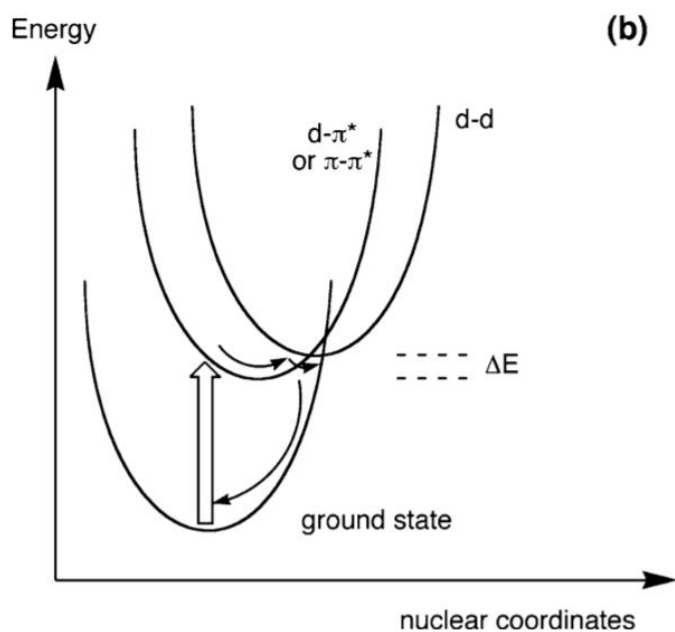


Рис. 12. Иллюстрация поверхностей потенциальной энергии основного, возбужденного d-d и лигандного d- π^* или π - π^* состояний [19].

Стоит отметить, что в случае комплексов с лигандами сильного поля (например, $\text{Pt}(\text{bpy})(\text{CN})_2$), возможно образование эксимеров – короткоживущих димерных или гетеродимерных молекул в электронном возбужденном состоянии. Эксимеры появляются только при высоких концентрациях люминофора и способны значительно изменять энергию излучения, тем самым сдвигая максимум люминесценции. Так, комплекс $\text{Pt}(\text{dpphen})(\text{CN})_2$ (dpphen = 4,7-дифенилил-1,10-фенантролин) проявляет зеленую эмиссию при 520 нм в растворе CH_2Cl_2 с $C=10^{-5}$ моль/л, однако при увеличении концентрации люминесцирует уже в красной области при 615 нм, что свидетельствует об образовании эксимеров [20].

Для целей биовизуализации многие лиганды сильного поля не подходят в силу токсичности (например, CN^-). Наиболее безопасными для организма считаются гетероциклические соединения, которые часто входят в состав биомолекул.

Таким образом, для получения сильно люминесцирующего комплекса платины необходимо выбрать органический гетеролиганд, содержащий ароматическую конденсированную систему. В данной работе в качестве объектов исследования были выбраны биядерные металлорганические (содержащие связь C-Pt) комплексы платины, содержащие лиганды с 3,6-дитиенилпиридазиновым фрагментом (рис. 14).

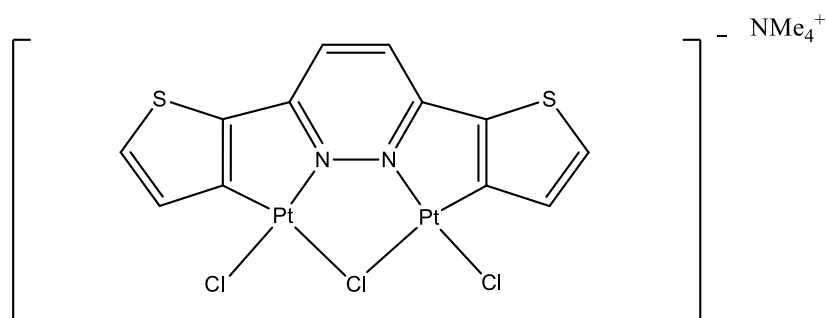


Рис. 14. Пример комплекса, взятого для исследования в ВКР.

Выбранные металлорганические биядерные комплексы обладают рядом преимуществ по сравнению с чисто органическими комплексами. Во-первых, они более устойчивы за счет образования пятичленного (чаще всего) хелатного цикла и сильной донорной способности карбаниона при сохранении π -акцепторной способности гетероароматического фрагмента. Во-вторых, деактивирующий $d-d^*$ уровень металлорганических лигандов обычно лежит выше по энергии, чем в аналогичных координационных соединениях, что обеспечивает защиту от тушения люминесценции. Это особенно хорошо проявляется в тиенильных комплексах Pt, люминесцирующих при комнатной температуре. Так, группа U. Maeder at al. [21] выяснила, что энергетическая щель между эмиссионным $^3\text{MLCT}$ и деактивирующим $d-d^*$ уровнями в комплексе $\text{cis-Pt}(\text{thpy})_2$ ($\text{thpyH} = 2$ -(2-тиенил)пиридин) имеет размер 3700 см^{-1} и блокирует неизлучательный путь релаксации уже при комнатной температуре. В-третьих, биядерные комплексы платины с металлоорганическими лигандами, содержащими мостиковый галогенид-ион, достаточно легко синтезировать по реакции: $\text{K}_2\text{PtCl}_4 + \text{N}^+\text{CH} \rightarrow (\text{N}^+\text{C})\text{Pt}(\mu\text{-Cl})_2\text{Pt}(\text{N}^+\text{C})$, а затем модифицировать замещением N^+C фрагмента на необходимый [22].

Поскольку в задачи данной работы входит анализ сдвига максимумов длин волн поглощения и эмиссии при введении в пиридазиновое и тиофеновое кольцо различных заместителей, имеет смысл остановиться подробнее на имеющихся в литературе описаниях влияния заместителей на спектральные характеристики комплексов.

Имеются сообщения о том, что эмиссией можно управлять, варьируя заместители в фенильных кольцах у лиганда, если возбужденный уровень имеет $^3\text{MLCT}$ характер. Так, внедрение акцепторных заместителей типа CF_3 в орто и пара положения фенильных колец ppy (ppy - 2-фенилпиридинато) стабилизирует НОМО (высшую занятую молекулярную орбиталь, ВЗМО) и дает голубой сдвиг в спектре. Такой же эффект дает и введение донорных заместителей в пиридиновое кольцо, которые повышают энергию LUMO (низшую свободную молекулярную орбиталь, НСМО) (рис. 15) [22].

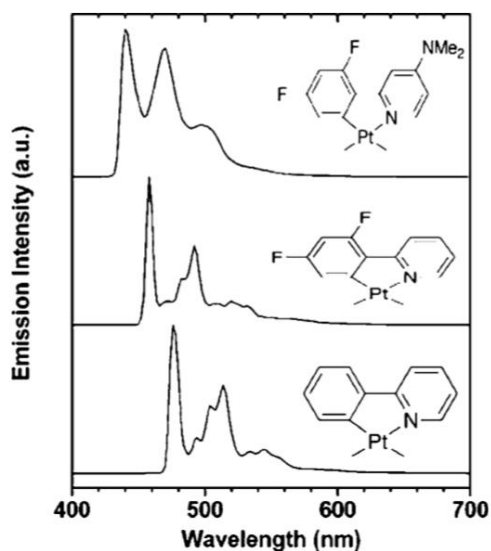


Рис. 15. Зависимость спектра излучения от электронных эффектов заместителей [22].

Наличие длинной сопряженной π -системы или более поляризуемых атомов (S) тоже может вызвать изменение энергии люминесценции, сопровождающееся сдвигом в красноволновую область, за счет понижения энергии $^3\text{MLCT}$ уровня. Такой сдвиг наблюдается в ряду комплексов 2-фенилбензотиазол, 2-фенилхинолин, 2-(2-бензотиазол)-пиридин (рис. 16) [22].

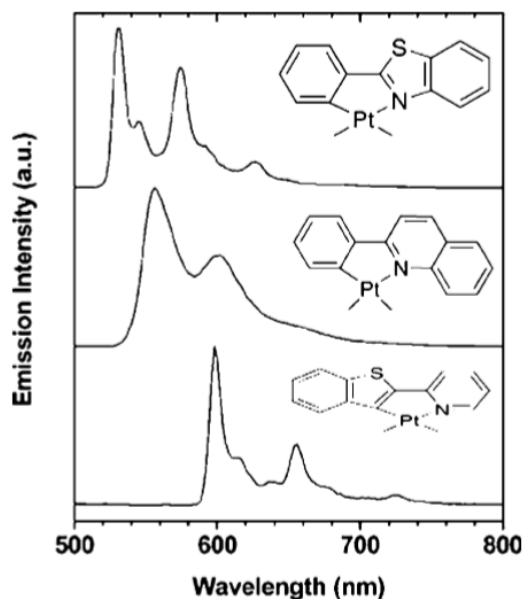


Рис. 16. Зависимость спектра излучения от длины сопряженной цепи и наличия гетероатомов в ней [22].

В некоторых случаях на спектр молекулы может влиять ее геометрическое строение (цис-транс изомерия), что было показано на примере дикетонатного комплекса $Pt(N^{\wedge}C)(O^{\wedge}O)$ ($O^{\wedge}O$ = ацетилацетонат (acac), $C^{\wedge}N$ = 4-стирил-2-фенилпиридин с различными заместителями в пара-положении фенильного кольца). Энергия эмиссии цис-формы оказалась на 4400 см^{-1} больше [23].

Также на длину волны излучения может влиять количество металлоцентров. Известно, что в биядерных комплексах Pt могут проявляться особые ауорофильные взаимодействия Pt-Pt, которые смещают спектр эмиссии в длинноволновую область. Однако такие взаимодействия имеют место только в твердой фазе, поэтому в рамках данной работы не рассматриваются.

Большинство вышперечисленных особенностей спектров люминесценции может учесть теоретическое моделирование. Более того, оно может помочь объяснить природу люминесценции (ее характер и тип центрирования на определенных атомах) и учесть влияние электронных и геометрических эффектов на спектры фосфоресценции путем анализа заселенности и энергий переходов. Это позволяет в дальнейшем вести целенаправленный синтез молекул с заданными люминесцентными свойствами.

2. Цели и задачи дипломной работы

Таким образом, **целью** настоящей работы является квантово-химический расчет спектров флуоресценции биядерных комплексов платины на основе 3,6-дифенилпиридазина.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Выбор подходящего функционала для расчета путем сравнения расчетных спектров поглощения с экспериментальными.
2. Получение электронных спектров комплексов Pt методом TD DFT.
3. Анализ природы люминесценции и определение люминофорных фрагментов
4. Исследование зависимости длины волны максимумов поглощения и излучения от электронного эффекта заместителя и его положения в тиофеновом кольце.

3. Объекты исследования

В рамках данной работы в качестве объектов исследования были выбраны тетрадентатные биядерные комплексы Pt на основе 3,6-ди(тиен-2-ил)пиридазина (рис. 17), существующие в виде аниона в соли тетраметиламмония. Комплекс **1** ($R_i = H$ ($i = 1-3$), $A=S$) и комплекс **2** ($R_1=CH_3$, $R_i=H$ ($i=2-3$), $A=S$) были синтезированы группой профессора Туника С.П. на кафедре неорганической химии СПбГУ. Эти соединения имеют систему π -связей с гетероатомом S, которая способствует люминесценции за счет относительно легкого возбуждения π -электронов и наличия поляризуемого атома S. Более того, прочная связь Pt-C, характерная для металлоорганических соединений, обеспечивает стабильность молекулы, а наличие гетероатомов в пиридазиновом кольце (N) повышает вероятность возникновения переходов с переносом заряда (с S на N). Концевые атомы хлора добавляют спектральные переходы LL'CT природы, а сама биядерная структура является более простой для получения в синтетическом плане, чем моноядерная.

Также в процессе работы изучались спектральные характеристики аналогичных комплексов, содержащих вместо S ее аналоги - O, Se, а также различные (донорные и акцепторные) заместители в пиридазиновом и тиофеновом кольцах.

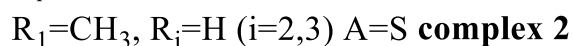
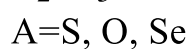
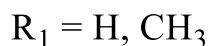
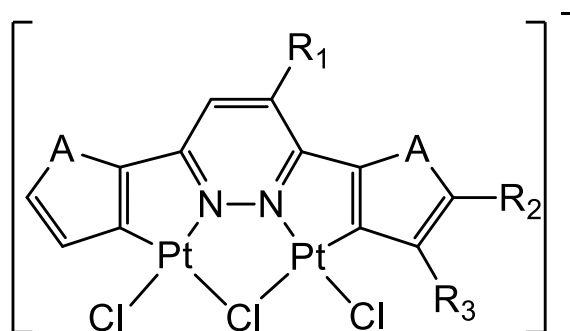


Рис. 17. Объекты исследования.

4. Описание метода расчета

Квантово-химический расчет исследуемых комплексов проводился методом теории функционала плотности во временно-зависимом расширении (TD DFT) в функционале миннесотовского типа (M06). Рассмотрим кратко основы данного метода и особенности миннесотовских функционалов.

4.1 Теоретические основы метода функционала плотности (DFT)

Метод теории функционала плотности (DFT) базируется на утверждении, что все электронные свойства системы можно описать при помощи функции электронной плотности (в общем случае – матрицы плотности). Это значительно облегчает расчет, поскольку электронная плотность зависит только от трех пространственных координат, тогда как многоэлектронная волновая функция, традиционно используемая в расчетах на основе метода Хартри-Фока, зависит от $3N$ пространственных и N спиновых координат, где N – число электронов. Более того, метод DFT позволяет учесть электронную корреляцию частиц с противоположными спином.

Электронная плотность $n(\vec{r})$ записывается следующим образом:

$$n(\vec{r}) = N \int d^3 r_2 \int d^3 r_3 \dots \int d^3 r_N \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

Теоретическое обоснование метода DFT дают две теоремы Хоэнберга-Кона [24]. Первая из них доказывает основную идею DFT и утверждает, что электронная плотность основного состояния $n_0(\vec{r})$ однозначно описывает это состояние, т.е. однозначно определяет волновую функцию основного состояния $\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ любой электронной системы посредством существования однозначного функционала полной энергии от $n_0(\vec{r})$ ($\Psi_0 = \Psi_0[n_0(\vec{r})]$). Тогда и все физические наблюдаемые также являются функционалами от n_0 . Вторая теорема представляет собой применение вариационного принципа и говорит о том, что энергия электронной подсистемы, записанная в виде функционала от электронной плотности, имеет минимум, равный энергии основного состояния.

Поскольку волновая функция является решением стационарного уравнения Шредингера в приближении Борна-Оппенгеймера (при фиксированных ядрах), а электронная энергия основного состояния является собственным значением волновой функции,

$$H\Psi = [T + V + U]\Psi = \left[\sum_i^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i^N V(\vec{r}_i) + \sum_{i<j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right] \Psi = E\Psi,$$

то энергия тоже является функционалом от $n_0(\vec{r})$ и может быть записана по вариационному принципу как минимальное среднее значение на собственных волновых функциях через матричный элемент гамильтониана.

$$E_0 = E[n_0] = \langle \Psi_0[n_0] | T + V + U | \Psi_0[n_0] \rangle.$$

Сам же гамильтониан при этом делится на три операторные части. Две из них, T и U , обозначающие кинетическую энергию электронов и энергию межэлектронного взаимодействия соответственно, имеют одинаковые функционалы от электронной плотности для любой системы, тогда как внешний потенциал V зависит от вида рассматриваемой системы и может быть выражен через плотность частиц:

$$V[n] = \int V(\vec{r})n(\vec{r}) d^3r$$

Для нахождения значения электронной энергии E путем решения задачи на собственные значения необходимо сделать переход к одночастичной системе с модельным гамильтонианом $H=T_s+V_s$, где T_s обозначает кинетическую энергию свободных электронов, а V_s - эффективный внешний потенциал для электронной подсистемы. Очевидно, что для равенства реальной и модельной (в одночастичном приближении) электронных плотностей нужно потребовать, чтобы $V_s=V+U+(T-T_s)$. Составляя задачу на собственные значения для модельного гамильтониана, мы получаем уравнения Кона-Шема [25]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r})$$

Эффективный потенциал V_s выражается следующим образом:

$$V_s = V + \int \frac{e^2 n_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + V_{XC}[n_s(\vec{r})]$$

Другими словами, потенциал V_s разделяется на три слагаемых. Первое отвечает за действие внешних полей, второе – за кулоновское отталкивание (т.н. член Хартри), а третье включает в себя все многочастичные взаимодействия и носит название обменно-корреляционного функционала. $V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(r)}$ по определению.

Решениями уравнений Кона-Шема являются орбитали Кона-Шема, по которым можно восстановить электронную плотность исходной многочастичной системы:

$$n(\vec{r}) \stackrel{\text{def}}{=} n_s(\vec{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\vec{r})|^2.$$

Эти уравнения решаются итеративным путем и являются псевдо-задачей на собственные значения, поскольку эффективный одноэлектронный потенциал V_s зависит от $n_s(\vec{r})$, тогда как орбитали Кона-Шема сами определяют электронную плотность $n(\vec{r})$. Изначально берется начальное приближение для $n(\vec{r})$ из сторонних источников, формируется потенциал V_s , на основе которого решаются уравнения Кона-Шема. Далее из полученных орбиталей определяется новая электронная плотность $n_1(\vec{r})$, которая уточняет потенциал V_s , и вся процедура повторяется необходимое количество раз до достижения предела сходимости.

Сегодня метод функционала плотности является основным для расчета самых разных свойств молекул. Однако, метод DFT, несмотря на свое быстрое действие, не имеет строго доказанного теоретического выражения для гамильтониана, поскольку для обменно-корреляционного функционала V_{xc} не известно точное аналитическое выражение, за исключением частного случая газа свободных электронов. Поэтому систематическое улучшение точности расчета в методах DFT, в отличие от Хартри-Фока, невозможно. Также невозможно оценить погрешность расчёта, не сравнивая его результаты с другими подходами или с результатами экспериментов. Тем не менее, существует множество приближений для расчета обменно-корреляционной энергии с достаточной точностью: приближение локальной плотности LDA (функционал в данной точке определяется только плотностью в этой точке), приближение обобщенного градиента GGA (учитывается градиент плотности в рассматриваемой точке) и другие методы.

В настоящее время в химии широко используются гибридные функционалы, в которых обменная энергия рассчитывается с учетом точного результата, полученного методом Хартри-Фока. Это позволяет избежать некоторых специфических недостатков чистой теории DFT, например, занижении энергий переходов с переносом заряда [26]. Такое занижение энергии возникает потому, что все функционалы в DFT, наследующие LDA (в основе которой лежит модель Ферми однородного электронного газа) недооценивают энергозатраты по переносу заряда внутри молекулы.

В рамках данной работы для расчета были выбраны гибридные функционалы миннесотовской группы как одни из самых передовых (т.к. включают вычисление второй производной) и апробированных на множестве классов соединений, включая комплексы переходных металлов с органическими лигандами. Конкретный миннесотовский функционал был определен в процессе сравнения рассчитанных спектров поглощения с экспериментальными.

Так называемые миннесотовские функционалы созданы группой D. Truhlar в университете Миннесоты (США) [27]. Они представляют собой обобщенно-градиентные функционалы (GGA) второго порядка (то есть включающие вычисление лапласиана в точке). Эти функционалы отличаются широкой областью применимости по отношению как к элементам главных подгрупп, так и к переходным металлам, и разнообразием решаемых задач с хорошим согласием результатов расчетов с экспериментом (оптимизация геометрии, расчет колебательных частот, поиск возбужденных состояний и переходов между ними и т.д.).

Некоторые из Миннесотовских функционалов гибридные. В зависимости от вида конкретного функционала доля обменной энергии Хартри-Фока различается от 27 до 100 %. Отмечается, что при увеличении доли обменной энергии Хартри-Фока в функционале E_{xc} увеличивается точность расчета энергий переходов из возбужденных состояний с переносом заряда. Это связано с отмеченной выше некорректной оценкой энергозатрат переноса заряда в методах DFT, базирующихся на LDA.

4.2 Описание временно-зависимого расширения DFT (TD DFT)

Метод DFT изначально был сформулирован для основного электронного состояния. Для поиска возбужденных состояний в рамках данной работы использовался метод TD DFT – временно-зависимое расширение DFT.

Основная идея TD DFT аналогична стандартному методу DFT: утверждается, что все свойства системы можно описать посредством электронной плотности, которая зависит от трех пространственных координат, поскольку существует однозначное соответствие между волновой функцией и электронной плотностью. Для определения этой электронной плотности необходимо создать модельный эффективный потенциал для невзаимодействующих электронов, который будет давать ту же электронную плотность, что и реальная система. Однако в TD DFT значение эффективного

потенциала в любой момент времени зависит от эволюции электронной плотности в прошлом.

Теоретическое обоснование метода TD DFT дается теоремой Рунге и Гросса [28], которая является временным аналогом теоремы Хоэнберга-Кона. Теорема Рунге и Гросса доказывает существование взаимно-однозначного отображения внешнего временно-зависимого потенциала на электронную плотность.

Стоит отметить, что в выводе TD DFT не используется принцип минимума энергии, поскольку энергия не является сохраняющейся величиной. Однако в TD DFT применяется понятие квантового действия $A[\Psi]$ в обозначениях Дирака:

$$A[\Phi] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Phi(t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) | \Phi(t) \rangle$$

Если приравнять производную этого выражения к нулю (то есть найти стационарную точку функционала $A[\Psi]$), то мы получим временно-зависимое уравнение Шредингера:

$$\hat{H}_s(t) |\Phi(t)\rangle = i \frac{\partial}{\partial t} |\Phi(t)\rangle$$

Верно и обратное: на точных волновых функциях, являющихся решением уравнения Шредингера, квантовое действие всегда равно нулю. В этом утверждении и заключается принцип стационарного действия в квантовой механике.

Для решения временно-зависимого уравнения Шредингера формируется модельный гамильтониан, слагаемые которого имеют тот же смысл, что и в основной теории DFT:

$$\hat{H}_s(t) = \hat{T} + \hat{V}_s(t),$$

Далее путем раскрытия \hat{T} в явном виде через лапласиан записывается уравнение для нахождения орбиталей Кона-Шема (временно-зависимых), которые определяют электронную плотность аналогично методу DFT:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}, t) \right) \phi_i(\mathbf{r}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(\mathbf{r}, t)$$

Где внешний потенциал v_s состоит из трех вкладов (внешнего, описывающего взаимодействие электронов с ядром, кулоновского и обменно-корреляционного), как в оригинальной теории DFT:

$$v_s(\mathbf{r}, t) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + v_J(\mathbf{r}, t) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}, t).$$

Однако V_{xc} здесь не является частной производной функционала энергии по электронной плотности, как в традиционном DFT, а выражается как функциональная производная квантового действия по электронной плотности:

$$v_{\text{xc}}(\mathbf{r}, t) = \left. \frac{\delta \tilde{\mathcal{A}}_{\text{xc}}}{\delta n(\mathbf{r}, \tau)} \right|_{n(\mathbf{r}, t)}$$

По орбиталиям Кона-Шема можно восстановить электронную плотность:

$$\rho_s(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^{N_b} f_i(t) |\phi_i(\mathbf{r}, t)|^2,$$

где, в отличие от традиционного DFT, появляется новая переменная – числа заполнения $f_i(t)$, а суммирование производится по всем N_b орбиталиям.

В случае слабых возмущений внешних полей (при наложении электрического или магнитного поля, без применения лазеров), когда основное (равновесное) состояние электронной системы полностью не разрушается, нет необходимости решать полные временно-зависимые уравнения Кона-Шема. В таком случае применяется метод линейного отклика, который подходит в том числе для описания оптических спектров. Линейным откликом оператора физической величины обычно называют поправку первого порядка теории возмущения к этому оператору. Преимущество такого подхода заключается в том, что, в первом приближении, вариация системы зависит только от волновой функции основного состояния, к которой применимы все выражения стандартной теории DFT.

Накладывая слабое возмущение на модельную и реальную системы и ограничиваясь членом первого порядка, от которого электронная плотность зависит линейно, получаем:

$$\begin{aligned} H'(t) &= H + \delta V^{\text{ext}}(t) \\ H'_{KS}[\rho](t) &= H_{KS}[\rho] + \delta V_H[\rho](t) + \delta V_{\text{xc}}[\rho](t) + \delta V^{\text{ext}}(t) \end{aligned}$$

Где V_H – потенциал Хартри, описывающий кулоновское взаимодействие.

Тогда линейный отклик электронной плотности приобретает вид:

$$\begin{aligned}\delta\rho(\mathbf{r}t) &= \chi(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t')\delta V^{ext}(\mathbf{r}'t') \\ \delta\rho(\mathbf{r}t) &= \chi_{KS}(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t')\delta V^{eff}[\rho](\mathbf{r}'t')\end{aligned}$$

Где χ – линейная функция плотность-плотность, а эффективный потенциал определяется традиционно как

$$\delta V^{eff}[\rho](t) = \delta V^{ext}(t) + \delta V_H[\rho](t) + \delta V_{xc}[\rho](t)$$

Раскрывая обменно-корреляционный и Хартри функционалы через вариации электронной плотности:

$$\delta V_H[\rho](\mathbf{r}) = \frac{\delta V_H[\rho]}{\delta\rho}\delta\rho = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}\delta\rho(\mathbf{r}')$$

$$\delta V_{xc}[\rho](\mathbf{r}) = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta\rho}\delta\rho = f_{xc}(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t')\delta\rho(\mathbf{r}')$$

и приравнявая линейные отклики электронной плотности модельной и реальной систем, в итоге получаем уравнение Дайсона [29] – основное уравнение в методе линейного отклика TD DFT:

$$\chi(\mathbf{r}_1t_1, \mathbf{r}_2t_2) = \chi_{KS}(\mathbf{r}_1t_1, \mathbf{r}_2t_2) + \chi_{KS}(\mathbf{r}_1t_1, \mathbf{r}'_2t'_2) \left(\frac{1}{|\mathbf{r}'_2 - \mathbf{r}'_1|} + f_{xc}(\mathbf{r}'_2t'_2, \mathbf{r}'_1t'_1) \right) \chi(\mathbf{r}'_1t'_1, \mathbf{r}_2t_2)$$

Это уравнение позволяет, зная функцию плотность-плотность χ_{KS} для модельной системы невзаимодействующих электронов (модели Кона-Шема, KS) и обменно-корреляционную функцию f_{xc} , найти функцию плотность-плотность для реальной системы χ итерационным путем. Из χ , в свою очередь, можно определить энергии возбуждения (что является целью данной работы), поскольку она имеет вид, аналогичный χ_{KS} (так как уравнение решается методом самосогласованного поля):

$$\chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{jk} (f_k - f_j) \frac{\varphi_j(\mathbf{r})\varphi_j^*(\mathbf{r}')\varphi_k(\mathbf{r}')\varphi_k^*(\mathbf{r})}{\omega - (\epsilon_j - \epsilon_k) + i\eta}$$

Где f_k и f_j – числа заполнения k -й и j -й орбитали соответственно, а ϵ_j и ϵ_k – их энергии.

4.3 Методы анализа спектров: орбитальный и DCT анализ

Спектры поглощения и излучения исследовали при помощи двух основных методов: *орбитального и DCT анализа*.

Орбитальный анализ заключается в изучении формы и типа молекулярных орбиталей для определения характера перехода ($n-\pi^*$, $\pi-\pi^*$) и локализации электронного переноса (LC – центрированный на лиганде электронный перенос или MLCT/LL'CT – перенос заряда с металла на лиганд или с лиганда на лиганд соответственно). Также принимается во внимание симметрия распределения электронной плотности. Важно отметить, что сами орбитали строятся с точностью до унитарного преобразования, зависят от базиса и метода расчета и не имеют точного физического смысла (хотя из них можно сделать правильные выводы о характерах спектральных переходов).

Под *DCT анализом* подразумевается построение специального вектора переноса заряда, который показывает, откуда и куда (в какую часть молекулы) смещается электронная плотность при каждом спектральном переходе, а также длину такого смещения (которая определяется по длине этого вектора) [30]. DCT вектор позволяет выявить донорные и акцепторные фрагменты молекулы, а также подтвердить несимметричность распределения заряда. Координаты начала и конца DCT вектора представляют из себя координаты барицентров максимального и минимального значений $\Delta\rho$, которые определяются как разность электронной плотности между основным и возбужденным состояниями: $\Delta\rho = \rho_{ex}(r) - \rho_{gs}(r)$. Таким образом, DCT вектор зависит только от распределения электронной плотности в основном и возбужденных состояниях и отражает реальную физическую картину переноса заряда в молекуле.

5. Методика расчета.

Предварительной частью работы являлся выбор функционала, в котором спектры поглощения и излучения были близки к экспериментальным. Сравнение велось только на основе комплекса **1** (без заместителей в пиридазиновом и тиофеновом кольцах). В спектре излучения бралась во внимание длина волны только первого перехода, ответственного за уровень T_1 , в соответствии с правилом Каши (излучение происходит с низшего возбужденного уровня). Длина волны первого эмиссионного перехода рассчитывалась с учетом колебательной энергии при 0 К как разница энергий основного и возбужденного состояний.

Для легких атомов был взят базис гауссовского типа с поляризующими и диффузными функциями 6-311+G*. Для Pt взяли базис, относящийся к Штутгартскому псевдопотенциалу (Stuttgart/Dresden ECP) [31], в котором 60 остоновых электронов были включены в заряд ядра.

Была проведена полная оптимизация геометрии для основного состояния и первого возбужденного триплетного состояний. Все стационарные точки были проверены на мнимые частоты. Использовались стандартные параметры сходимости Gaussian 16 по энергии и геометрии.

При получении спектров применялись следующие расчетные параметры. Расчет проводился в программе Gaussian 16 [32], учитывались первые 40 синглетных возбужденных уровней в спектрах поглощения и первые 20 триплетных уровней после оптимизации возбужденного состояния. В качестве визуализатора использовалась программа Chemcraft [33] версии 1.8.

После определения оптимального функционала производился расчет спектров поглощения и излучения комплексов, аналогичных исходному, с различными заместителями в пиридазиновом и тиофеновом кольцах ($R_1 = \text{H}, \text{CH}_3$; $R_{2-3} = \text{CF}_3, \text{NO}_2, \text{OH}, \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{H}$; R_2 – положение 2 к S, R_3 – положение 3 к S; рис. 17) и с заменой S на Se или O.

6. Результаты и обсуждения

6.1 Выбор оптимального функционала и сравнение с экспериментом

При выборе функционала путем сравнения положений пиков поглощения и излучения были получены следующие данные (табл.1):

Таблица 1. Сравнение функционалов.

метод	M06	M08-HX	M11	MN12SSX	MN15	PBE0	exp
λ_{abs} , нм	424; 470; 547	337; 370; 417	316; 341; 405	458; 504; 533	373; 421; 483	407;454; 533	408; 478; 548
λ_{em} , нм	797	663	775	757	749	826	690;750

Как видно из таблицы, наиболее правдоподобные результаты дает миннесотовский функционал M06. Функционалы миннесотовской группы, отличные от M06, занижают длины волн максимумов поглощения, как и традиционный гибридный функционал PBE0. M06 же изначально создавался для расчета электронных свойств комплексов переходных металлов и апробирован на соединениях с сопряженными π -системами [27]. Поэтому окончательный выбор был сделан в пользу этого функционала.

Далее проводился расчет только в функционале M06. Проведенная оптимизация геометрии первых двух комплексов (**1**- без заместителя, **2**- с одной группой CH_3 в пиридазиновом кольце, рис. 18) в основном синглетном S_0 и возбужденном триплетном T_1 состояниях дала удовлетворительное согласие с экспериментальной геометрией аналогов [34].

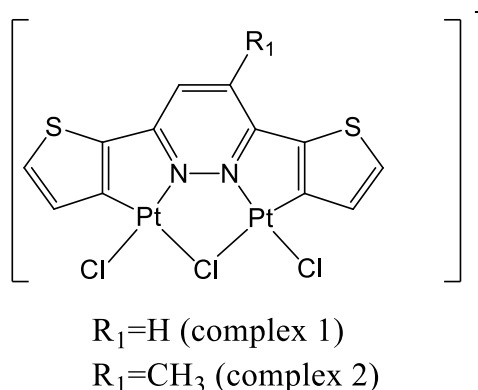


Рис. 18. Структуры комплексов для сравнения с экспериментом.

Были рассчитаны длины волн трех главных максимумов в спектре поглощения комплексов **1** и **2**, полученных экспериментально, и положение первого пика в спектре излучения, отвечающего за переход между оптимизированным триплетным T_1 (opt) и синглетным S_0 состояниями. Также с учетом колебательной структуры основного состояния S_0 были получены положения побочных пиков для первого эмиссионного перехода, находящиеся в согласии с экспериментом. Определение положения побочных пиков основывалось на предположении, что эмиссионный переход происходит с нулевого колебательного уровня T_{1-0} не только на нулевой колебательный уровень S_{0-0} , но и на первый и второй коллективные колебательные уровни основного состояния (S_{0-1} и S_{0-2} соответственно), которые характеризуются главными пиками на колебательном спектре состояния S_0 . Результаты сведены в таблицу 2 вместе с полученными экспериментальными данными. Расчетный колебательный спектр основного состояния S_0 комплекса **1** представлен ниже на рис. 19.

Таблица 2. Максимумы поглощения и излучения для комплексов **1** и **2**.

	1, calc	1, exp	2, calc	2, exp
λ_{abs} , нм	424; 470; 547	408; 478; 548	420; 464; 536	401; 468; 563
Λ_{em} , нм	797; 902; 1069	690; 750; 840	800; 906; 1070	681; 739; 830

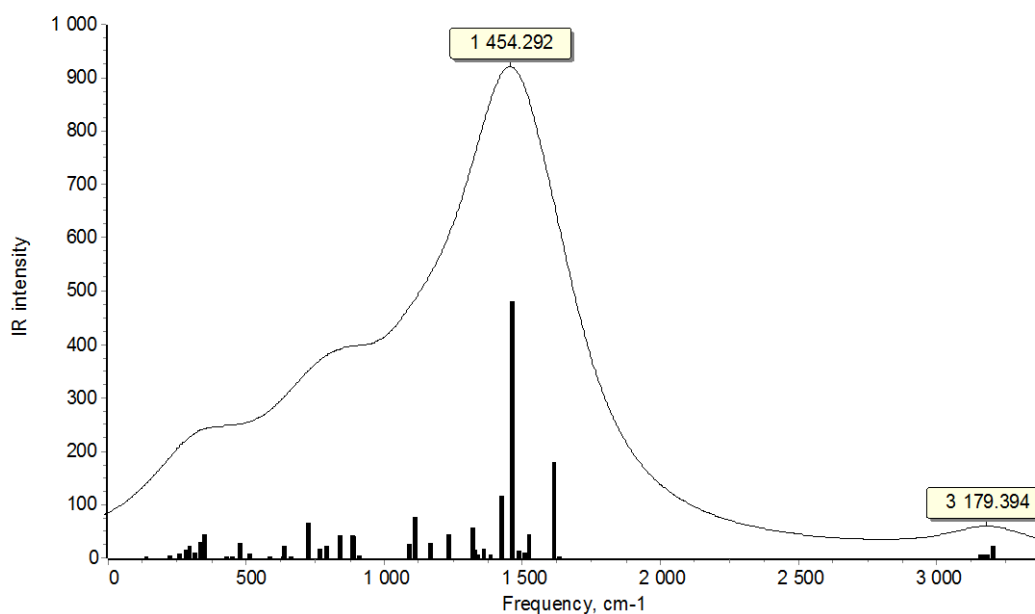


Рис. 19. Расчетный колебательный спектр основного состояния S_0 комплекса **1**.

На рис. 20 и 21 представлены расчетные и экспериментальные спектры абсорбции и эмиссии комплексов **1** и **2**, на которых указаны максимумы поглощения и излучения в виде вертикальных линий с учетом относительных интенсивностей. На спектрах обоих комплексов отмечен только первый эмиссионный переход (без учета колебательной структуры), который имеет максимальную интенсивность для лучшей визуализации спектра (в действительности переходы, ответственные за фосфоресценцию, имеют нулевую расчетную интенсивность из-за квантового запрета на триплет-синглетный переход). Интенсивность всех переходов была нормализована по отношению к главному абсорбционному переходу.

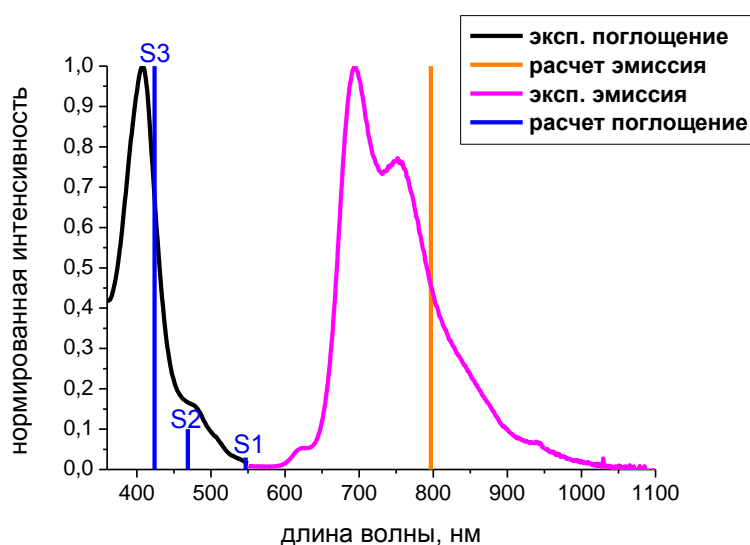


Рис. 20. Спектр поглощения и излучения для комплекса **1**.

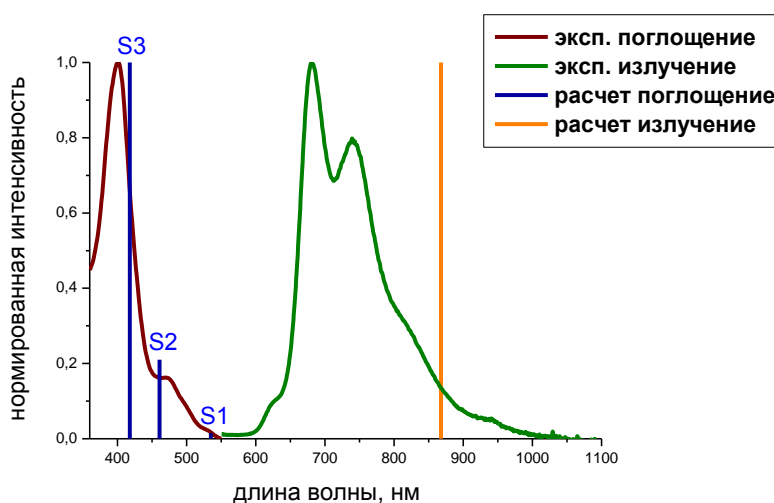


Рис. 21. Спектр поглощения и излучения для комплекса **2**.

Для наглядности расположения возбужденных уровней и представления кривых потенциальной энергии, отвечающих за триплетное и синглетное состояния, на рис. 22 представлена видоизмененная диаграмма Яблонского для комплекса **1**.

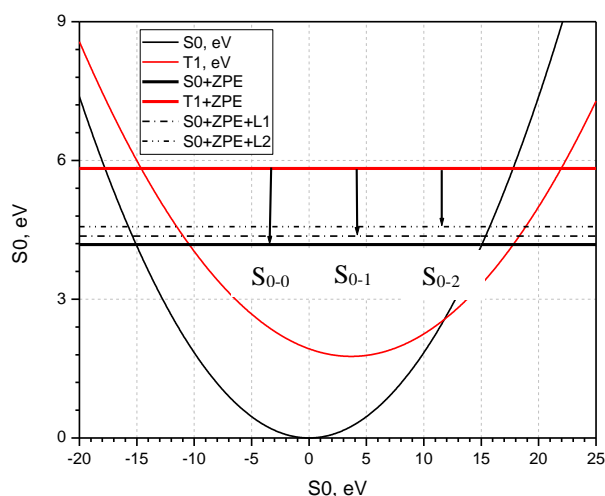


Рис. 22. Диаграмма Яблонского для комплекса **1**.

6.2 Анализ спектральных переходов комплексов **1** и **2**

Переходы в спектре поглощения комплекса **1** описываются четырьмя орбиталями: HOMO-2, HOMO, LUMO и LUMO+1 (рис. 23). Первый переход S_0-S_1 является HOMO \rightarrow LUMO переходом, а каждый из переходов S_0-S_2 и S_0-S_3 описывается двумя парами орбиталей HOMO-2 \rightarrow LUMO и HOMO \rightarrow LUMO+1.

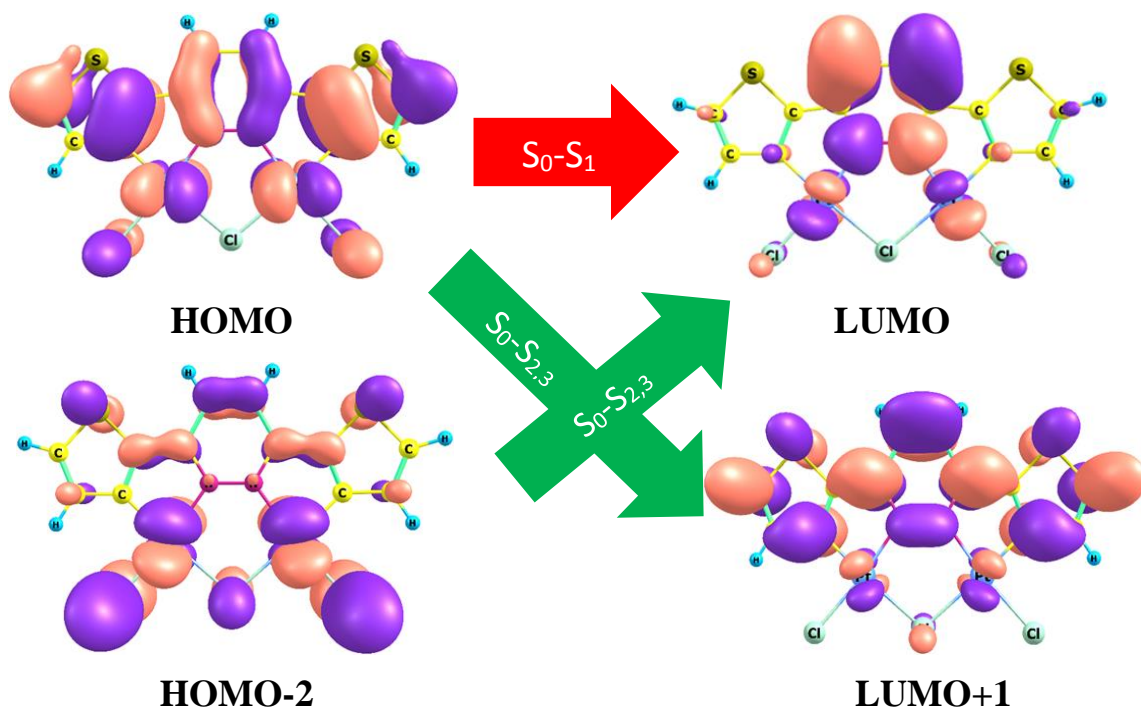


Рис. 23 Орбитали комплекса **1**, задействованные в спектре поглощения.

Анализ орбиталей позволяет сделать вывод о характере спектральных переходов. Возбуждение S_0-S_1 имеет $\pi - \pi^*$ характер. Электронная плотность переходит с тиофенового на пиридазиновое кольцо, то есть данный переход имеет LC тип (основной и возбужденный уровни центрированы на лигандах). Переходы S_0-S_2 и S_0-S_3 имеют смешанный MLCT и LL'CT тип, поскольку описывают переход электронной плотности с d-орбиталей Pt и p-орбиталей Cl на π^* орбитали пиридазинового кольца. Другими словами, переходы S_0-S_2 и S_0-S_3 обладают смешанным $n, \pi - \pi^*$ характером.

DCT анализ абсорбционных переходов, приведенный на рис. 24, показывает увеличение длины вектора переноса заряда при фотовозбуждении на более высокие электронные уровни (S_2 , S_3 и т.д.). Этот факт соответствует увеличению среднего расстояния, на которое перемещается заряд внутри молекулы, и свидетельствует о вовлечении атомов Cl и Pt в перенос заряда (что подтверждается появлением MLCT и LL'CT типов переходов при описании второго и третьего абсорбционного максимума).

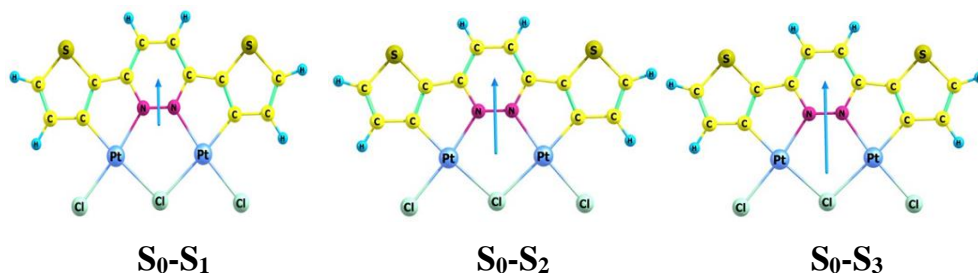


Рис. 24. DCT анализ абсорбционных переходов комплекса **1**.

Первый эмиссионный пик характеризуется LUMO и HOMO орбиталями (рис. 25). Характер и тип перехода идентичен возбуждению S_0-S_1 , однако распределение электронной плотности в LUMO в триплетной геометрии несимметрично. Этот вывод подтверждают экспериментальные данные по геометрии комплексов-аналогов **1** в триплетном состоянии [34].

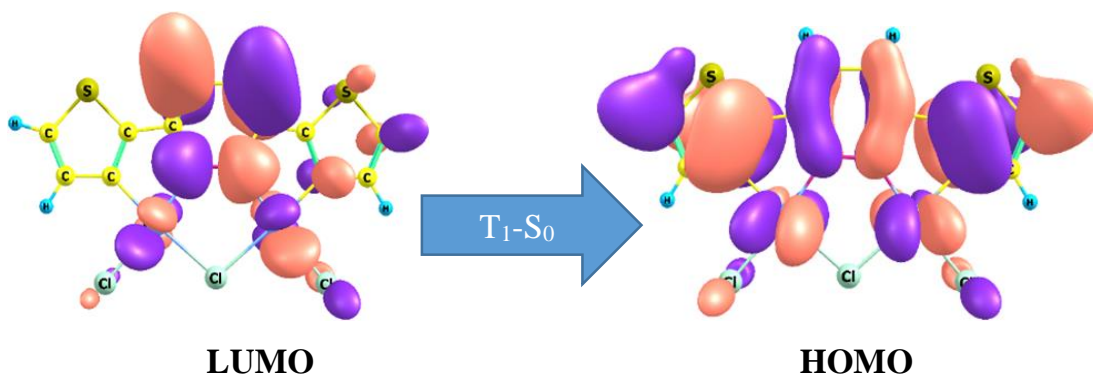
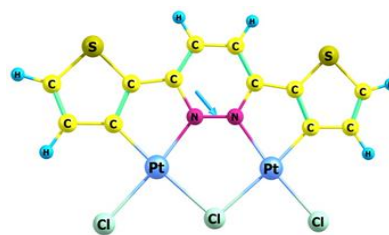


Рис. 25. Орбитали комплекса **1**, задействованные в эмиссии с $T_1(\text{opt})$ уровня.

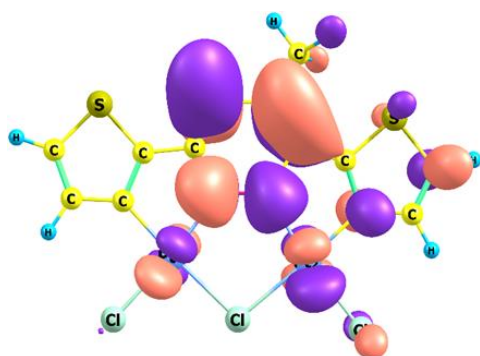
В эмиссионном спектральном переходе положение DCT вектора также отражает несимметричность переноса заряда (рис. 26).



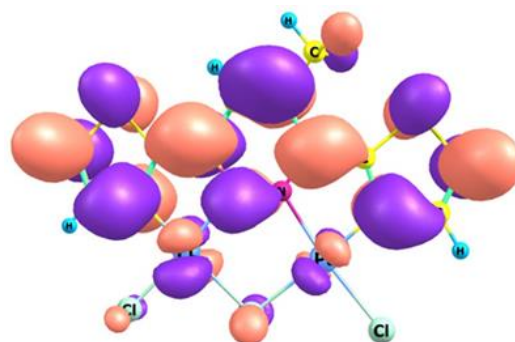
T₁-S₀

Рис. 26. DCT анализ первого эмиссионного перехода комплекса **1**.

В комплексе **2** спектральные переходы (и абсорбционные, и эмиссионный) имеют аналогичную природу, однако наблюдается несимметричность в распределении электронной плотности в орбиталях уже в синглетном состоянии за счет слабого донорного эффекта метильной группы (рис. 27, на примере вакантных орбиталей).



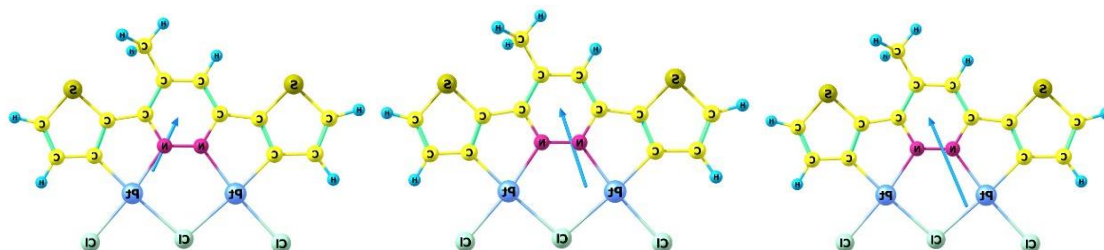
LUMO



LUMO+1

Рис. 27. Вакантные орбитали комплекса **2** в синглетном состоянии.

Эта несимметричность подтверждается данными DCT анализа, причем по направлению DCT вектора можно также сделать вывод об одинаковой природе второго и третьего возбуждений (рис. 28). DCT вектор эмиссии аналогичен комплексу **1**.



S₀-S₁

S₀-S₂

S₀-S₃

Рис. 28. DCT анализ переходов в спектре поглощения комплекса **2**.

7.3 Влияние замены S на Se и O на спектральные характеристики

Результаты расчетов спектральных характеристик комплексов с атомами-аналогами S без заместителей и с метильными заместителями в пиридазиновом кольце приведены в таблице 3 ниже (структуру комплексов см. на рис. 17):

Таблица 3. Длины волн поглощения и излучения для комплексов с атомами-аналогами S.

Структура	$\lambda_{\text{abs, нм, } S_0 \rightarrow S_1}$	$\lambda_{\text{abs, нм, } S_0 \rightarrow S_2}$	$\lambda_{\text{abs, нм, } S_0 \rightarrow S_3}$	$\lambda_{\text{em, нм, } T_1 \rightarrow S_0}$
A=O	567	465	420	861
<u>A=S</u>	<u>547</u>	<u>470</u>	<u>424</u>	<u>797</u>
A=Se	548	475	426	825
R ₁ =CH ₃ , A=O	545	459	414	836
<u>R₁=CH₃, A=S</u>	<u>536</u>	<u>464</u>	<u>420</u>	<u>800</u>
R ₁ =CH ₃ , A=Se	540	471	424	824

Из значений длин волн можно заключить, что при замене S на Se и O максимум эмиссии сдвигается в длинноволновую область, при этом спектр поглощения существенно не меняется. Та же картина наблюдается и при наличии метильной группы в пиридазиновом кольце. Что касается задействованных в спектральных переходах орбиталей, то они остаются прежними по виду (как в комплексах **1** и **2**). DCT векторы, характеризующие абсорбционные переходы, также аналогичны. DCT векторы, описывающие фосфоресценцию в комплексах с Se и O, показывают малый перенос заряда, симметричный для O и не симметричный для Se (рис.26, на примере комплексов-аналогов **1**). В случае комплексов с кислородом DCT вектор эмиссии смещен к мостиковому атому хлора и имеет иную направленность по сравнению с комплексом с селеном.

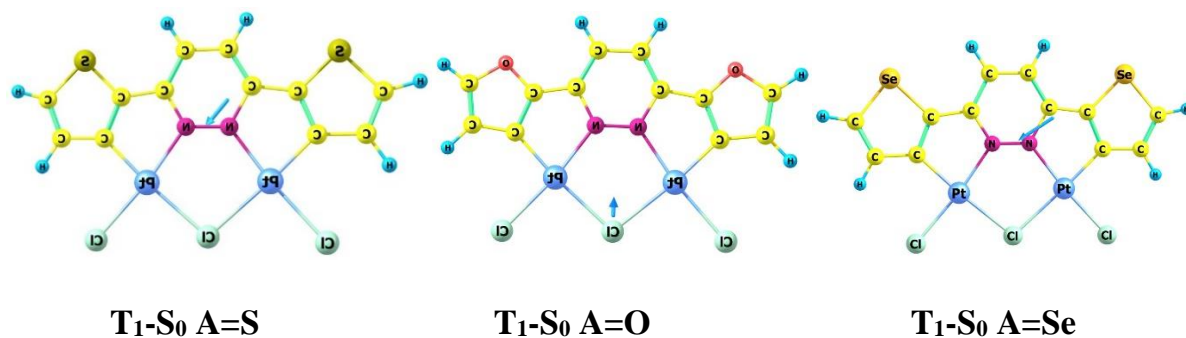


Рис. 29. DCT-анализ фосфоресценции комплексов с S, O и Se.

7.4 Влияние заместителей в тиофеновом кольце на спектральные характеристики

Добавление различных заместителей в тиофеновое кольцо заметно влияет на значения длин волн, количество и природу главных спектральных переходов (табл. 4).

Таблица 4. Длины волн поглощения и излучения для комплексов с заместителями в тиофеновом кольце.

Структура	λ_{abs} , нм, $S_0 \rightarrow S_1$	λ_{abs} , нм, $S_0 \rightarrow S_1'$	λ_{abs} , нм, $S_0 \rightarrow S_2$	λ_{abs} , нм, $S_0 \rightarrow S_3$	λ_{em} , нм, $T_1 \rightarrow S_0$
КОМПЛЕКС 1	<u>540</u>	=	<u>470</u>	<u>424</u>	<u>797</u>
$R_2=CF_3$	547	541	479	433	821
$R_2=NO_2$	588	537	481	442	972
$R_2=OH$	559	527	467	421	845
$R_2=N(CH_3)_2$	573	525	472	421	883
$R_3=CF_3$	549	528	473	435	782
$R_3=NO_2$	550	532	476	436	785
$R_3=OH$	544	542	474	436	790
$R_3=N(CH_3)_2$	546	545	481	424	799

В исследуемых комплексах в спектре поглощения наблюдается новый пик, характеризующийся переходом S_0-S_1' . Он обладает интенсивностью, для некоторых структур превышающей высоту первого пика (S_0-S_1). Такая картина наблюдается, например, в комплексе с NO_2 группой в положении 3 к S (комплекс 3), структура и расчетный спектр поглощения которого приведены на рис. 30. Поэтому для комплексов с заместителями корректнее говорить о четырех возбужденных состояниях, проявляющихся в спектре поглощения.

Как видно из полученных спектральных данных, при введении заместителя в положение 2 к S наблюдается батохромный сдвиг эмиссии, а при введении заместителя в положение 3 к S – слабый гипсохромный. Спектр поглощения остается приблизительно одинаковым (за исключением комплекса с NO_2 группой в положении 2). В литературе упоминаются закономерности фосфоресценции в аналогичных комплексах с заместителями в тиофеновом кольце, где сдвиг длины волны излучения

зависит от электронной природы заместителя. Так, группа Zhang et al. [35] на примере плоскокватратных комплексов Pt с двумя лигандами, содержащими пиридиновое и тиофеновое кольца, указала на сдвиг эмиссии в длинноволновую область при введении акцепторных заместителей (CF_3 , NO_2 , COOH) в тиофеновое кольцо в положение 2 к S. Также в статье этих авторов имеется информация о самом большом батохромном сдвиге спектра эмиссии при наличии в структуре комплекса NO_2 группы в положении 2 по отношению к S.

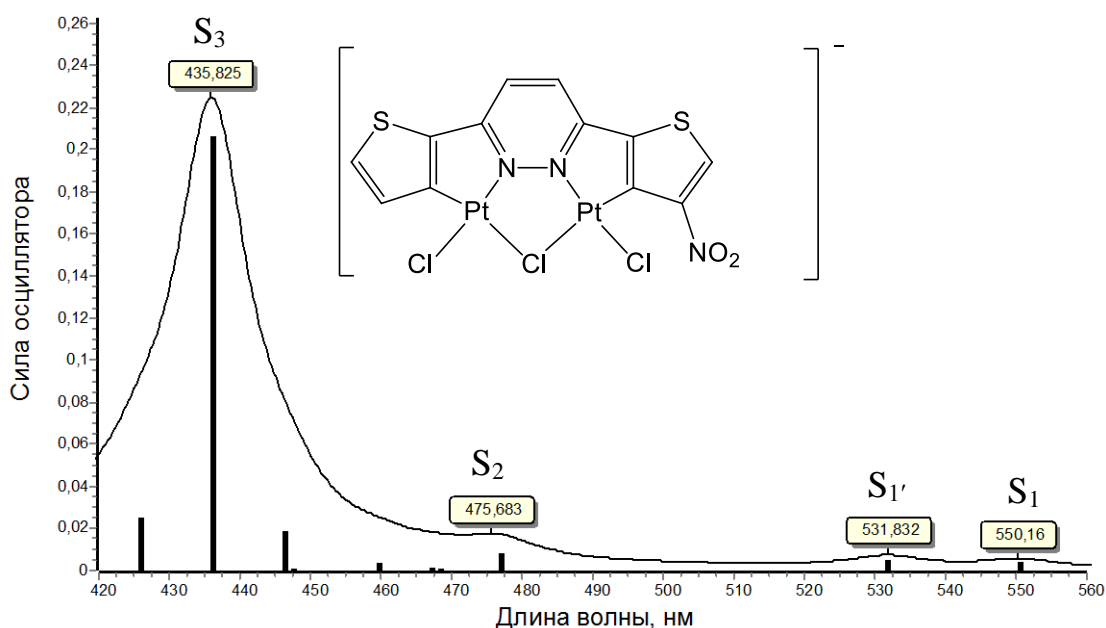


Рис. 30. Структура и расчетный спектр поглощения комплекса **3**.

На рис. 31 представлены орбитали комплекса **3**, задействованные в абсорбционных переходах. Орбитали, участвующие в двух основных переходах (S_0-S_1 , S_0-S_2), аналогичны орбиталям комплекса **1** (однако имеют несимметричное распределение электронной плотности) и подобны для всех рассматриваемых структур, за исключением комплекса с NO_2 в положении 2 к S и комплекса с $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ в положении 3 к S. В упомянутых двух комплексах наиболее сильно проявляется электронный эффект заместителя, поэтому характеристика спектральных переходов этих комплексов будет рассмотрена отдельно ниже.

Третий спектральный переход S_0-S_3 , соответствующий самому интенсивному пику, описывается разными орбиталями в зависимости от конкретной структуры комплекса. Так, для комплексов, имеющих акцепторный заместитель в положении 3,

характерно участие НОМО-1 орбитали в переходе S_0-S_3 , тогда как в комплексах с донорными заместителями этот переход описывается с привлечением более низколежащих по энергии занятых орбиталей. Однако всегда переход S_0-S_3 имеет $n,\pi - \pi^*$ характер и смешанный MLCT и LL'CT тип (за исключением упомянутых выше комплексов с наиболее сильным электронным влиянием заместителя).

Дополнительный переход $S_0-S_{1'}$ описывается НОМО-1 – LUMO орбиталями. Этот переход является несимметричным и обладает $n,\pi - \pi^*$ характером, так как описывает перенос заряда от атомов Cl и Pt на органический лиганд. Другими словами, переход $S_0-S_{1'}$ имеет MLCT и LL'CT тип.

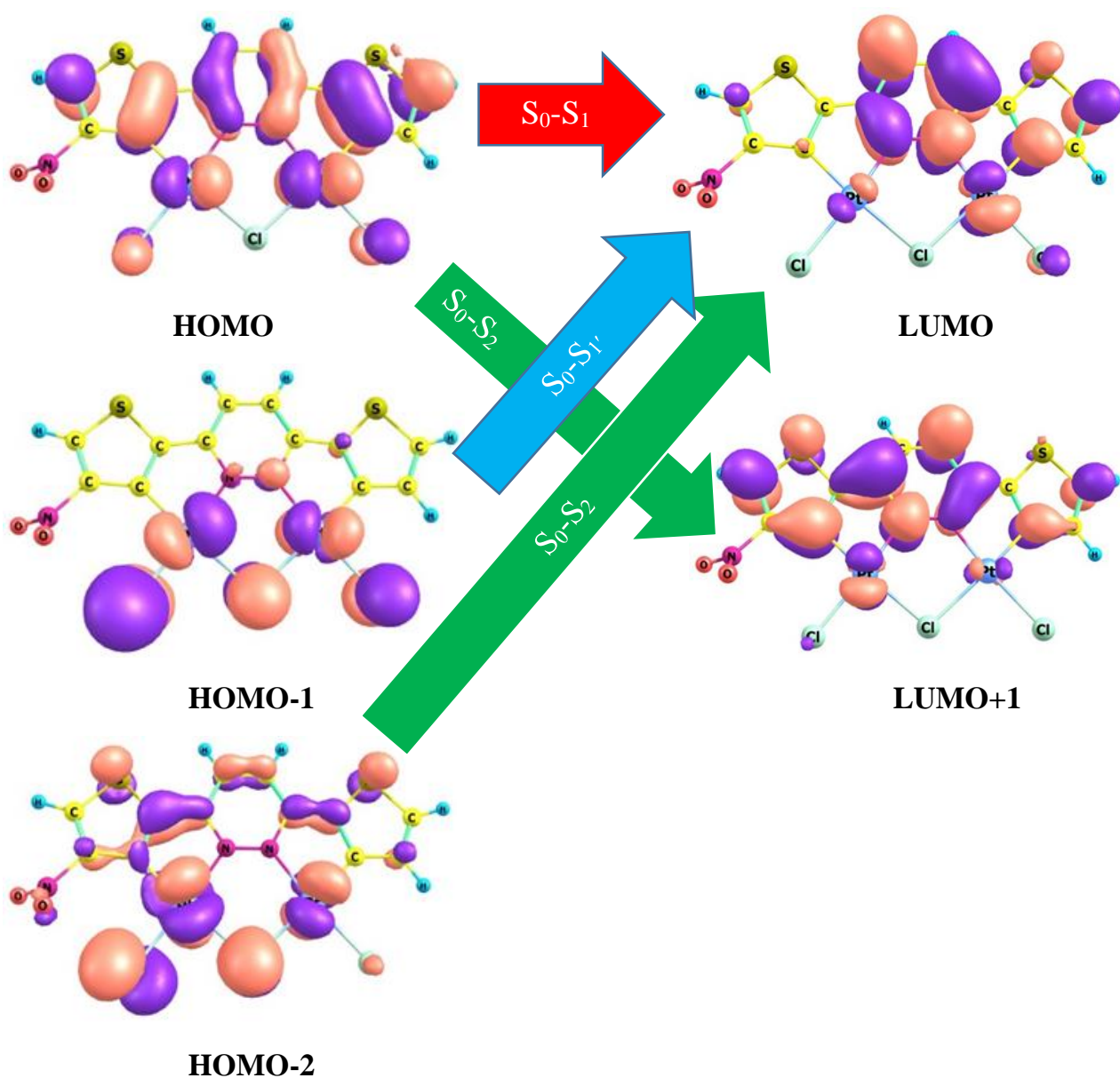


Рис. 31. Орбитали комплекса **3**.

Для комплексов с заместителями DCT вектор самого интенсивного абсорбционного перехода S_0-S_3 подобен таковому в комплексе **1** с учетом несимметричности из-за электронного эффекта заместителей. В комплексах с заместителями в положении 2 (рис. 32) CF_3 группа в возбужденном состоянии проявляет более акцепторный характер, а в комплексах с заместителями в положении 3 (рис. 33) – более донорный характер по сравнению с другими группами. Вероятно, такое особенное поведение CF_3 группы вызвано отсутствием у нее π -орбитали.

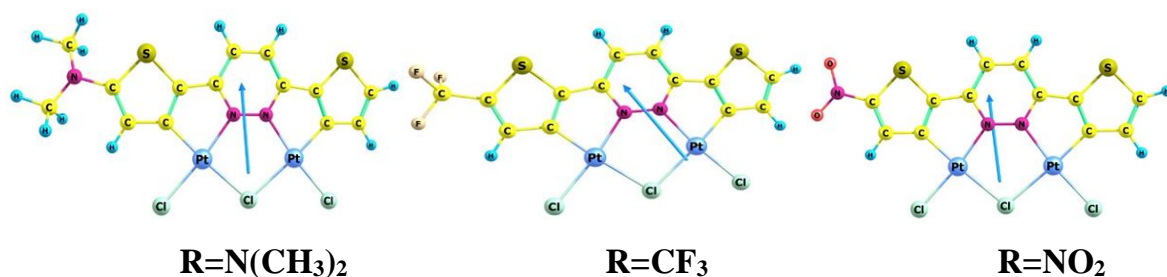


Рис. 32. DCT анализ возбуждения S_0-S_3 комплексов с различными заместителями в положении 2 к S.

В случае введения заместителей любой природы в положение 3 по отношению к S длина и положение DCT вектора значительно не меняется (рис. 33, на примере перехода S_0-S_3). Другими словами, заместитель в положении 3 мало влияет на перенос заряда внутри молекулы в результате фотовозбуждений.

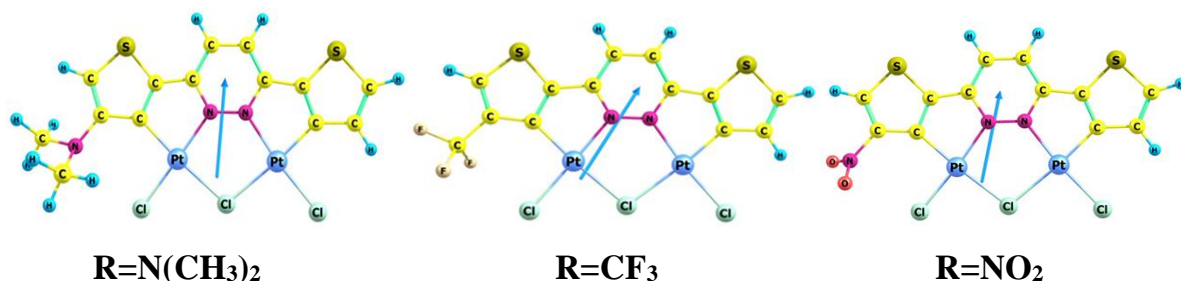


Рис. 33. DCT анализ возбуждения S_0-S_3 комплексов с различными заместителями в положении 3 к S.

Отдельно следует рассмотреть орбитали и переходы в возбужденные состояния двух комплексов, упомянутых выше. Сперва опишем комплекс с NO_2 -группой в положении 2 к S (комплекс **4**). Расчетный спектр и структура этого комплекса представлены на рис. 34.

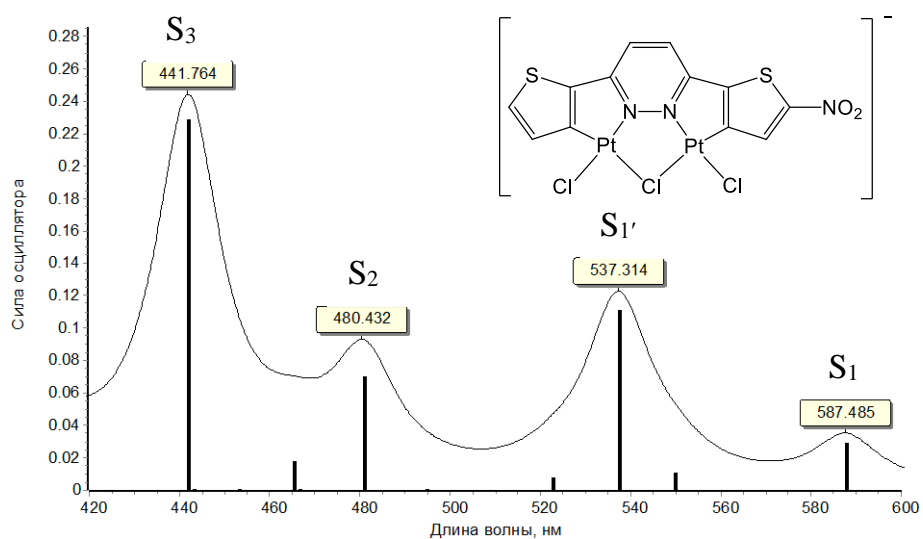


Рис. 34. Расчетный спектр и структура комплекса 4.

Рассмотрим орбитали, задействованные в спектральных переходах, ответственных за данные пики (рис. 35).

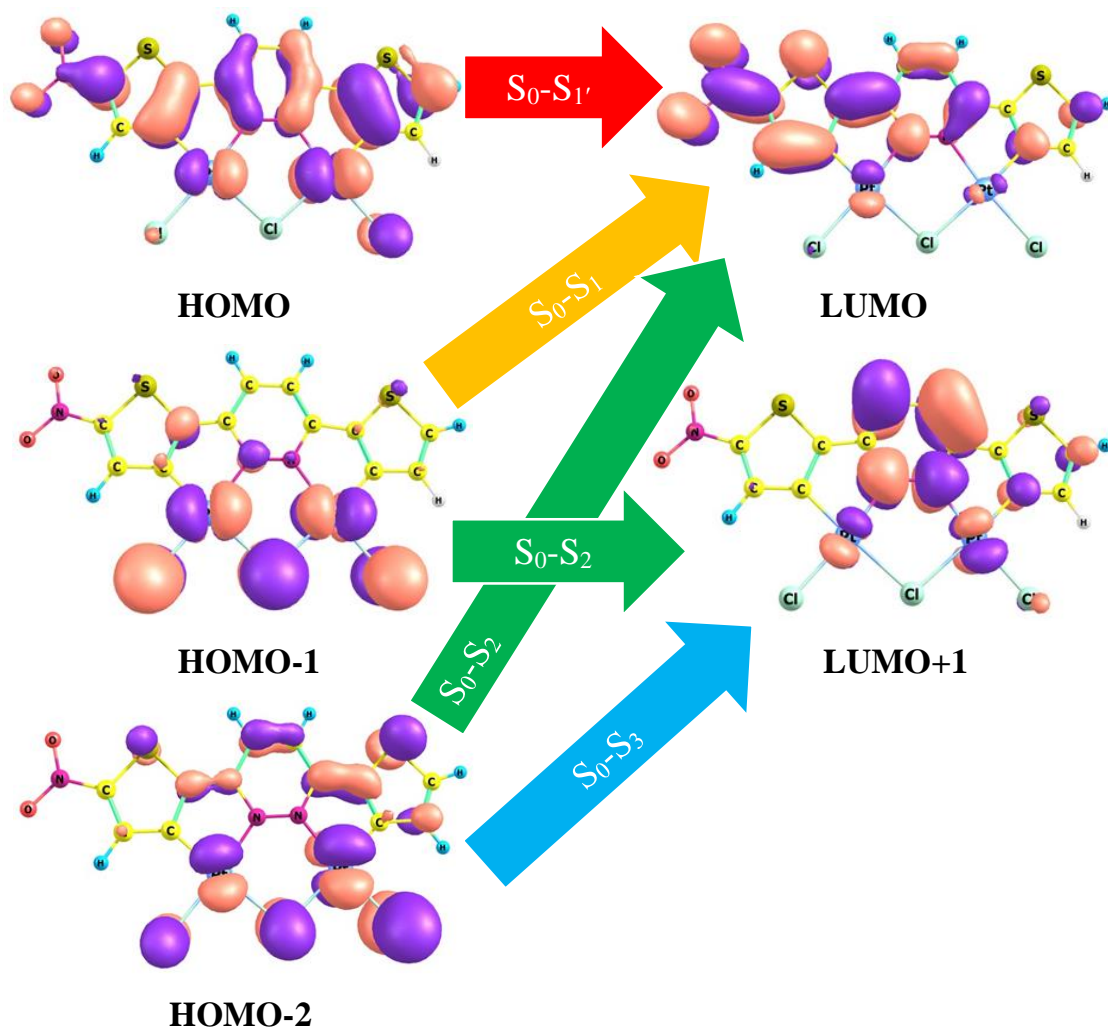


Рис. 35. Орбитали комплекса 4.

Из представленных данных видно, что пара НОМО-LUMO имеет другой вид (по сравнению с видом этой же пары орбиталей в комплексе **3**) за счет перемещения значительной части электронной плотности на NO₂ группу вследствие ее акцепторного характера. Более того, LUMO+1 по своей форме аналогична LUMO в комплексе **3**, т.е. порядок орбиталей поменялся из-за введения заместителя в новое положение.

Проанализируем переходы, характерные для спектра поглощения данного комплекса. За переход S_0-S_1 , сопоставленный с пиком на 587 нм, отвечают НОМО-1 и LUMO орбитали. Электронная плотность в процессе возбуждения переходит с атомов Cl и Pt на NO₂ группу и прилегающее к ней тиофеновое кольцо. Данный переход обладает π, π^* характером и смешанным MLCT и LL'CT типом.

Переход S_0-S_1' , характеризующий второй пик на 537 нм, является НОМО-LUMO переходом. Он имеет π, π^* характер и LC тип, поскольку заряд переносится в пределах одного лиганда с пиридазинового и правого (дальнего по отношению к NO₂) тиофенового кольца на акцепторную NO₂ группу и прилегающее к ней тиофеновое кольцо.

Переход S_0-S_2 , ответственный за третий пик (481 нм), образуется путем перехода электрона с НОМО-1 на LUMO+1 и с НОМО-2 на LUMO. При этом электронная плотность переходит с атомов Cl, Pt на NO₂ группу и прилегающее к ней тиофеновое кольцо (LUMO) и на пиридазиновое кольцо (LUMO+1). Таким образом, исследуемый переход имеет π, π^* характер и смешанный MLCT и LL'CT тип с преобладанием последнего.

Последний переход, S_0-S_3 , описывающий самый интенсивный пик (442 нм), является НОМО-2 – LUMO+1 переходом. В нем заряд перемещается главным образом с концевых атомов Cl на пиридазиновое кольцо. Данный переход обладает LL'CT типом и носит π, π^* характер.

Теперь охарактеризуем спектральные переходы в комплексе с N(CH₃)₂ группой в тиофеновом кольце в положении 3 к S (комплекс **5**). Расчетный спектр поглощения и структура комплекса **5** представлены ниже (рис. 36).

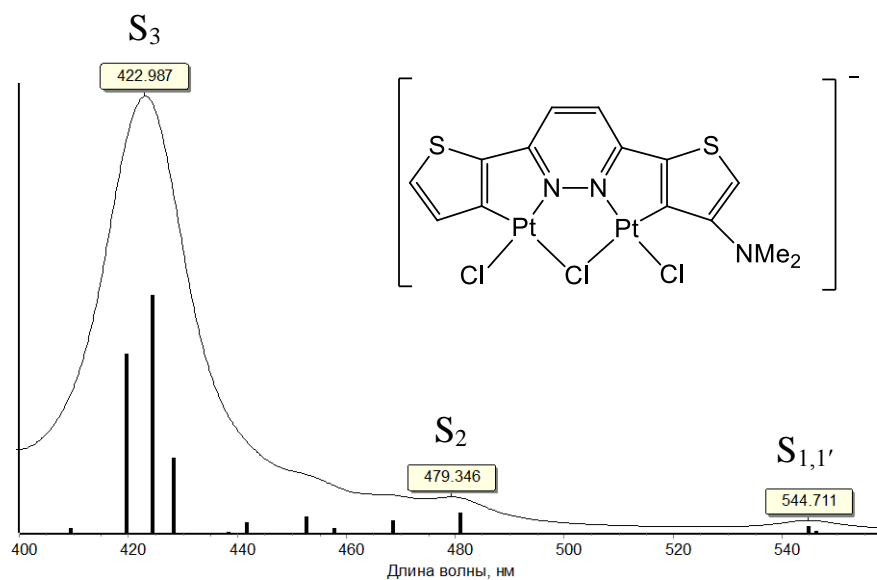


Рис. 36. Расчетный спектр комплекса **5**.

Первый пик характеризует два близлежащих перехода S_0-S_1 и $S_0-S_{1'}$. За четыре главных спектральных перехода отвечают следующие орбитали (рис. 37):

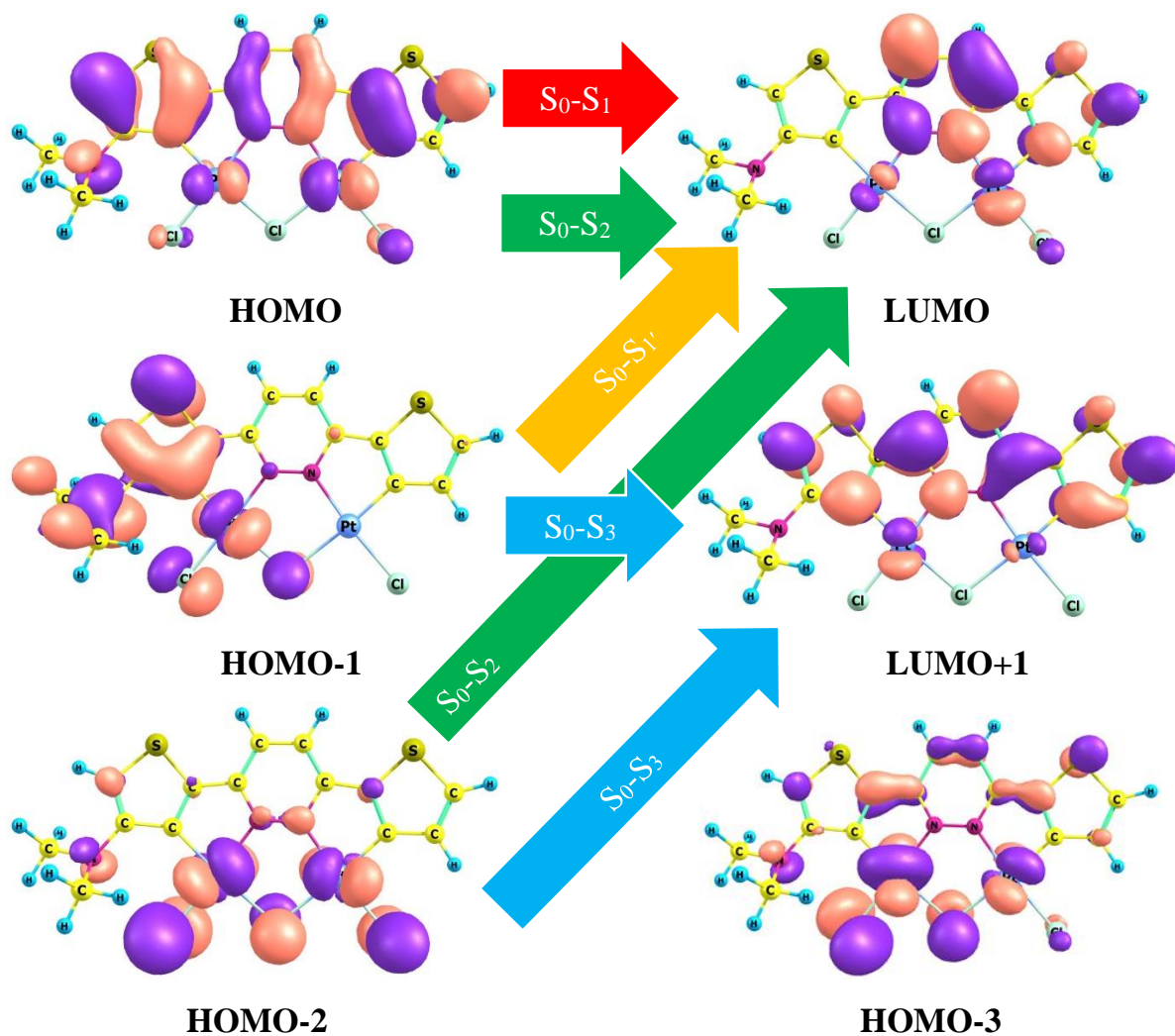


Рис. 37. Орбитали комплекса **5**.

Охарактеризуем каждый переход подробно. Первый переход S_0-S_1 , отвечающий пику на 546 нм, является НОМО-LUMO переходом. Он несимметричный и полностью аналогичен первому переходу в типичных комплексах с заместителями (LC тип, $\pi-\pi^*$ характер, переход электронной плотности с тиофенового на пиридазиновое кольцо). В данном комплексе этот переход имеет сравнительно малую интенсивность.

Переход S_0-S_1' , соответствующий пику на 545 нм, – НОМО-1-LUMO. Электронная плотность при возбуждении переходит с атомов Cl, N(CH₃)₂ группы и прилегающего тиофенового кольца на пиридазиновое и тиофеновое (без заместителя) кольца. Таким образом, этот переход обладает LL'CT типом и носит $\pi-\pi^*$ характер. Видно заметное участие заместителя в переносе электронной плотности.

Переход S_0-S_2 (480 нм) описывается двумя парами орбиталей: НОМО-2-LUMO и в меньшей степени НОМО-LUMO. Первая пара орбиталей характеризует перенос электронной плотности с атомов Cl и Pt на пиридазиновое кольцо и тиофеновое кольцо без заместителя, поэтому описывает переход смешанного MLCT и LL'CT типа и $n,\pi-\pi^*$ характера. Задействованные орбитали во второй паре являются такими же, как в переходе S_0-S_1 . Таким образом, переход S_0-S_2 имеет смешанный LC, MLCT и LL'CT тип и $n,\pi-\pi^*$ характер.

Последний, самый интенсивный, переход S_0-S_3 формируется из четырех основных пар орбиталей: НОМО-1-LUMO+1, НОМО-2 – LUMO+1, НОМО-3 – LUMO и НОМО-2 – LUMO (по убыванию вклада, на рис. 37 переход между двумя последними парами орбиталей опущен для упрощения рисунка). Поскольку задействованы оказываются все спектрально значимые занятые (кроме НОМО) и вакантные орбитали, включая новую орбиталь НОМО-3 (в предыдущих переходах не участвовавшую) с повышенным зарядом на атоме Pt, данный переход обладает смешанным MLCT и LL'CT типом и $n,\pi-\pi^*$ характером.

Таким образом, комплексы с NO₂-группой в положении 2 к S и с N(CH₃)₂ в положении 3 к S обладают принципиально отличными от типичных комплексов орбиталями, участвующими в спектральных переходах.

Что касается *спектра эмиссии* комплексов с заместителями в тиофеновом кольце, то при любом положении любого заместителя первый эмиссионный переход является LUMO-НОМО переходом. Орбитали, задействованные в первом эмиссионном переходе, имеют в триплетном состоянии форму, близкую к форме

описанных выше орбиталей в синглетном состоянии, характерных для спектра поглощения. Однако несимметричность распределения электронной плотности в молекуле в триплетном состоянии обычно выражена более сильно.

Проведенный DCT анализ эмиссионного перехода для комплексов с заместителями в положении 2 по отношению к S подтверждает сильный батохромный сдвиг при наличии NO₂ группы в тиофеновом кольце (комплекс 4). Действительно, как можно видеть на рис. 38, длина DCT вектора в комплексе 4 заметно больше по сравнению с остальными комплексами, что указывает на значительный перенос заряда внутри молекулы при излучении света.

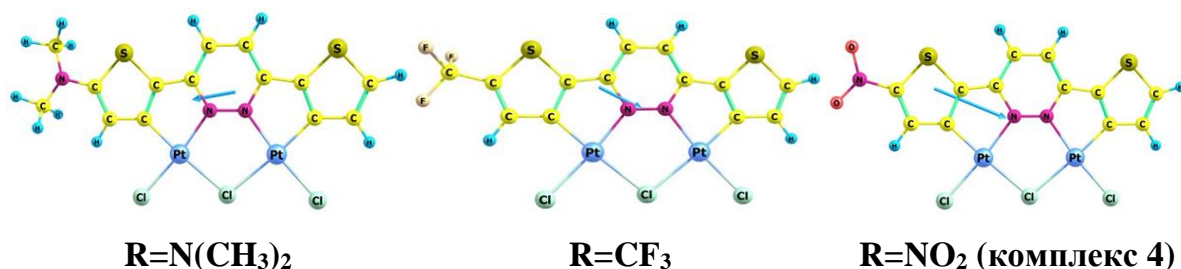


Рис. 38. DCT анализ перехода T_1-S_0 в комплексах с различными заместителями в положении 2 к S.

В случае комплексов с заместителями в положении 3 к S длина и положение DCT вектора оказываются подобными для различных заместителей (рис. 39). Это означает, что эмиссия вызывает приблизительно одинаковый перенос заряда в молекуле для комплексов с любыми группами в положении 3 и имеет схожую длину волны для этих комплексов, что подтверждается расчетными данными (782, 785 и 799 нм для комплексов с CF₃, NO₂ и N(CH₃)₂ группами соответственно).

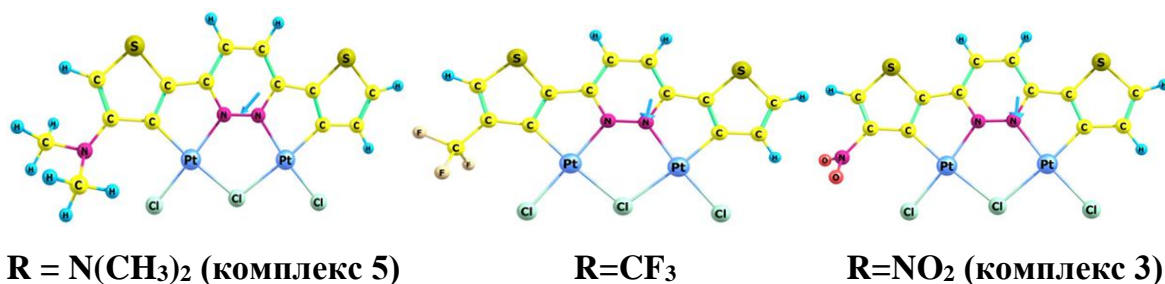


Рис. 39. DCT анализ перехода T_1-S_0 в комплексах с различными заместителями в положении 3 к S.

Выводы

1. В результате проделанной работы было выяснено, что за первый абсорбционный пик чаще всего отвечает центрированный на лиганде (Ligand Centered, LC) и обладающий π - π^* характером НОМО-LUMO переход, который описывает перенос электронной плотности с тиофенового на пиридазиновое кольцо. Главный же пик обычно имеет n, π - π^* характер и смешанный MLCT и LL'CT тип, то есть характеризует перенос заряда от металла (Pt) или другого лиганда (Cl) на гетероароматический лиганд. Фосфоресценция описывается несимметричным LUMO-НОМО переходом, имеющим тот же характер и тип, что и первый абсорбционный переход.

2. При замене S на O и Se имеет место сдвиг спектра фосфоресценции в длинноволновую область при незначительном изменении спектра поглощения.

3. Анализ спектров комплексов с заместителями показал, что при введении заместителей любой электронной природы в положение 2 по отношению к S наблюдается батохромный сдвиг эмиссии, а в положение 3 – слабый гипсохромный сдвиг, при этом спектр поглощения существенно не меняется.

4. Качественная картина пиков и природа спектральных переходов одинакова для всех комплексов с заместителями, за исключением двух соединений, в которых сильнее всего проявляется электронный эффект заместителя – комплекса **4** с акцепторной NO₂ группой в положении 2 и комплекса **5** с донорной NMe₂ группой в положении 3.

Результаты данной работы были представлены в виде стендового доклада на конференции Ломоносов 2018 в МГУ в апреле 2018 года. Доклад был отмечен призовым местом.

Благодарности

Расчеты были выполнены на кафедре квантовой химии Института химии СПбГУ с использованием оборудования ресурсного центра «Вычислительный центр СПбГУ».

Выражаю искреннюю благодарность сотрудникам кафедры квантовой химии Института химии СПбГУ и в особенности моему научному руководителю, к.х.н. Порсеву Виталию Вениаминовичу, д.х.н. Тунику Сергею Павловичу, а также руководителю кафедры квантовой химии д.ф.-м.н. Эварестову Роберту Александровичу за неоценимую помощь в выполнении выпускной квалификационной работы.

Список литературы

1. Handbook of Biological Confocal Microscopy, ed. J. B. Pawlet, *Springer*, New York, **2006**.
2. V. Fernández-Moreira, F. L. Thorp-Greenwood and M. P. Coogan, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, pp 186-202.
3. Principles of Fluorescence Spectroscopy, ed. J. R. Lakowicz, *Springer*, New York, **2006**.
4. X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir and S. Weiss, *Science*, **2005**, 307, pp 538-544.
5. C. P. Montgomery, B. S. Murray, E. J. New, R. Pal and D. Parker, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 42 (7), pp 925-937.
6. F. L. Thorp-Greenwood, *Organometallics*, **2012**, 31 (16), pp 5686–5692.
7. M. S. Lowry, W. R. Hudson, R. A. Pascal and S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126 (43), pp 14129-14135.
8. K. K.-W. Lo, K. Y. Zhang, C.-K. Chung and K. Y. Kwok, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, pp 7110-7120.
9. K. K.-W. Lo, P.-K. Lee and J. S.-Y. Lau, *Organometallics*, **2008**, 27, pp 2998-3006.
10. A. J. Amoroso, R. J. Arthur, M. P. Coogan, J. B. Court, V. Fernández-Moreira, A. J. Hayes, D. Lloyd, C. Millet, S. J. A. Pope, *New J. Chem.* **2008**, 32, pp 1097-1102.
11. K. A. Stephenson, S. R. Banerjee, T. Besanger, O. O. Sogbein, M. K. Levadala, N. McFarlane, J. A. Lemon, D. R. Boreham, K. P. Maresca, J. D. Brennan, J. W. Babich, J. Zubieta and J. F. Valliant, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, pp 8598-8599.
12. M. Auzias, B. Therrien, G. Suss-Fink, P. Stepnicka, W. H. Ang and P. J. Dyson, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, pp 578-583.
13. H. C. Gerritsen, R. Sanders, A. Draaijer, C. Ince and Y. K. Levine, *J. Fluoresc.*, **1997**, 7, pp 11-15.
14. M. C. Demeunynck, W. D. Bailly and W. D. Wilson, Small molecule DNA and RNA Binders: From Synthesis to Nuclei Acid Complexes, *Wiley VCH*, Weinheim, 2002.
15. P.J. Barnard, L.E. Wedlock, M. V. Baker, S. J. B. Price, D. A. Joyce, B. W. Skelton, J. H. Steer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, pp 5966-5970.

16. C. K. Koo, K. L. Wong, C. W. Y. Man, Y. W. Lam, L. K.-Y. So, H.-L. Tam, S.-W. Tsao, K.-W. Cheah, K.-C. Lau†, Y.-Y. Yang, J.-C. Chen and M. H.-W. Lam, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48 (3), pp 872-878.
17. P. Wu, E. L. M. Wong, D. L. Ma, G. S. M. Tong, K. M. Ng, C. M. Che, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, pp 3652-3656.
18. S. W. Botchway, M. Charnley, J. W. Haycock, A. W. Parker, D. L. Rochester, J. A. Weinstein, and J. A. G. Williams, *G. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2008**, 105 (42), pp 16071-16076.
19. J. A. G. Williams, Photochem. Photophysics Coord. Compd. II, *Springer*, Berlin, **2007**, pp. 205–268.
20. H. Kunkely, A. Vogler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112 (14), pp 5625-5627.
21. F. Barigelletti, D. Sandrini, M. Maestri, V. Balzani, A. V. Zelewsky, L. Chassot, P. Jolliet, U. Maeder, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27 (20), pp 3644-3647.
22. J. Brooks, Y. Babayan, S. Lamansky, P. I. Djurovich, I. Tsyba, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, pp 3055-3066.
23. B. Yin, F. Niemeyer, J. A. G. Williams, J. Jiang, A. Boucekkine, L. Toupet, H. Le Bozec and V. Guerschais, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, pp 8584-8596.
24. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **1964**, 136, pp B864-B871.
25. W. Kohn, L. Sham, *J. Phys. Rev.*, **1965**, 140, pp A1133-A1138.
26. A. Dreuw, M. Head-Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126 (12), pp 4007–4016.
27. Y. Zhao and D.G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.*, **2006**, 120, pp 215–241.
28. E. Runge; E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, 52 (12), pp 997–1000.
29. C. Ullrich, Time-Dependent Density-Functional Theory: Concepts and Applications (Oxford Graduate Texts), *Oxford University Press*, **2012**.
30. C. Adamo, T. Le Bahers, M. Savarese, L. Wilbraham, G. García, R. Fukuda, M. Ehara, N. Rega, I. Ciofini, *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, 304–305, pp 166–178.
31. D. Andrae, U. Haussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta*, **1990**, 77, pp 123–141.
32. Gaussian 16, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young,

F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT, **2016**.

33. Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations, <http://www.chemcraftprog.com>.

34. D.D. Zhukovsky, V.V. Sizov, G.L. Starova, S.P. Tunik, E.V. Grachova, *J. Organomet. Chem.*, **2017**, pp 1-8.

35. X.-N. Li, Z.-J. Wu, H.-J. Zhang, *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, 23, pp 181-189.