

Химия

Научная статья

УДК: 544.252.2:544.18:544.164

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К СОЗДАНИЮ МЕЗОГЕННЫХ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ(III) С ИНТЕНСИВНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ

Ксения Андреевна Романова*, Юрий Геннадьевич Галяметдинов

*Казанский национальный исследовательский
технологический университет, Казань, Россия*

ИНФОРМАЦИЯ

История статьи:

Поступила 25.09.2023

Одобрена 25.10.2023

Принята 8.11.2023

Ключевые слова:

биядерные комплексы
европия,
жидкие кристаллы,
анизометрия,
квантово-химическое
моделирование,
полиэдры Вороного–
Дирихле

АННОТАЦИЯ

Статья содержит данные по применению квантово-химических методов для моделирования мезогенных биядерных комплексов европия(III) (Eu(III)) с замещенными β-дикетонами и основаниями Льюиса с возможностью предсказания проявления ими жидкокристаллических (ЖК) свойств. Рассмотрены взаимосвязи между геометрическими параметрами молекул комплексов, особенностями строения их координационных полиэдров и вероятностью наличия у них мезофаз. По рассчитанным параметрам полиэдров Вороного–Дирихле были изучены особенности строения первой координационной сферы комплексов Eu(III) и проведено сравнение с данными для моноядерных комплексов. С использованием рассчитанных энергий возбужденных состояний лигандов произведена оценка эффективности люминесценции комплексов. Результаты квантово-химического моделирования являются рекомендациями к подбору лигандного окружения для синтеза ЖК биядерных комплексов Eu(III).

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.4.19

Для цитирования:

Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г. Квантово-химические подходы к созданию мезогенных биядерных комплексов европия(III) с интенсивной люминесценцией // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2023. Т. 23, № 4. С. 19–30.

*Адрес для переписки: ksenuya@mail.ru

© Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г., 2023

Chemistry

Research Article

**QUANTUM-CHEMICAL APPROACHES TO CREATION OF MESOGENIC BINUCLEAR
EUROPIUM(III) COMPLEXES WITH INTENSIVE LUMINESCENCE**

Kseniya A. Romanova*, Yuriy G. Galyametdinov

Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

ARTICLE INFO:

Article history:

Received 25 September 2023

Approved 25 October 2023

Accepted 8 November 2023

Key words:

binuclear europium
complexes,
liquid crystals,
anisometry,
quantum-chemical simulation,
Voronoi–Dirichlet polyhedra

ABSTRACT

This article contains data on the application of quantum-chemical methods for simulation of mesogenic binuclear complexes of europium(III) (Eu(III)) with substituted β -diketones and Lewis bases along with the possibility of prediction of their liquid crystalline (LC) properties. The relationships between geometric parameters of the complexes' molecules, the structural features of their coordination polyhedra and the probability of mesophase behavior were considered. According to the calculated parameters of Voronoi-Dirichlet polyhedra, the structural features of the first coordination sphere of Eu(III) complexes were studied and compared with the data for mononuclear complexes. Using the calculated energies of the ligands' excited states, the luminescence efficiency of the complexes was estimated. The results of quantum-chemical simulations provide recommendations for selection of ligand environment for the synthesis of LC binuclear Eu(III) complexes.

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.4.19

For citation:

Romanova K. A., Galyametdinov Yu. G. Quantum-chemical approaches to creation of mesogenic binuclear europium(III) complexes with intensive luminescence. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2023, **23** (4), 19–30 (in Russ.).

*Corresponding author: ksenuya@mail.ru

© Romanova K. A., Galyametdinov Yu. G., 2023

Введение

Применение комплексов лантаноидов (Ln) является популярной темой исследований не только из-за их особых фотофизических свойств, но и вследствие примечательного магнитного поведения, обусловленного уникальными f -электронными конфигурациями ионов Ln(III). В рамках люминесцентных свойств они обычно демонстрируют специфическое для Ln(III) мономатическое излучение, значительные времена жизни, большие стоксовые сдвиги и узкие полосы излучения, что делает их особенно привлекательными для применения в устройствах отображения информации, перестраиваемых лазерах, люминесцентных биозондах и эффективных молекулярных фотопреобразующих устройствах [1, 2]. Значительные усилия в основном сосредотачивают на изучении соединений на основе ионов европия(III) (Eu(III)) и тербия(III), излучающих в видимом диапазоне, тогда как другие аналоги, содержащие ионы неодима(III), эрбия(III) и иттербия(III), демонстрируют люминесцентные свойства в ближнем инфракрасном диапазоне. Однако получить интенсивную люминесценцию при прямом фотовозбуждении ионов Ln(III) достаточно трудно из-за их очень низких молярных коэффициентов поглощения, обусловленных запрещенными f - f переходами. Основной способ повышения чувствительности к излучению ионов Ln(III) заключается в использовании органических хромофоров в качестве «антенны» для накопления света, тем самым косвенно возбуждая излучение ионов Ln(III).

В последнее десятилетие существенно возрос интерес к различным биядерным комплексам Ln(III), включая гетеробиметаллические соединения, биядерные комплексы Ln(III) с переходными металлами и гомобиметаллические комплексы Ln(III). При этом отмечают несколько причин для объединения металлоцентров посредством мостиковых лигандов. Попытки улучшить люминесцентные свойства монометаллических комплексов Ln(III) за счет объединения нескольких металлических центров привели к появлению интересных по своему поведению соединений. Ряд комплексов были синтезированы в качестве моделей более сложных материалов для изучения магнитных взаимодействий между металлическими центрами [3]. Биядерные комплексы Ln(III) рассматривали в ка-

честве предшественников светодиодов на полимерной основе и светоизлучающих слоев в электролюминесцентных устройствах [4]. В особых случаях подобные комплексы предполагалось использовать в качестве катализаторов полимеризации этилена, изопрена и др. [5].

Термостабильные жидкокристаллические (ЖК) комплексы Ln(III) помимо эффективных излучательных свойств отличаются способностью к легкой ориентации под действием даже слабых внешних электрических и магнитных полей [6–8]. Ряд данных соединений обладает нематической мезофазой, которая характеризуется наименьшей вязкостью и, как следствие, большей ориентирующей способностью. Наличие мезофазы открывает возможности управления эффективностью их люминесценции. Наличие иона Ln(III) придает комплексам не только люминесцентные свойства, но и повышенную анизотропию магнитной восприимчивости [9].

Предварительная оценка эффективности люминесценции и наличия ЖК-свойств у комплексов Ln(III) может быть выполнена с применением квантово-химических методов моделирования, которые позволяют эффективно решить данные задачи с меньшими затратами, чем при непосредственном синтезе веществ [10–12]. Теоретические подходы позволяют также подобрать эффективные компоненты для создания полифункциональных материалов на основе соединений Ln(III) и при их комбинировании с оптоэлектронными свойствами наночастиц и ЖК-полимеров [13–16].

Экспериментально было подобрано, что β -дикетоны представляют собой эффективные «антенны» лиганды для сенсibilизации ионов Ln(III) благодаря ряду свойств. В первую очередь это небольшой энергетический зазор между низшим синглетным и триплетным возбужденными состояниями, что обеспечивает эффективную передачу энергии ионам Ln(III). Они также обладают высоким сродством к ионам Ln(III) и образуют с ними устойчивые комплексы для практического применения. Поэтому в данной работе представлены результаты квантово-химического моделирования ряда мезогенных биядерных комплексов Eu(III) с различными замещенными β -дикетонами, придающими ЖК-свойства моноядерным комплексам Eu(III) [8–13], и 2,2'-бипиримидином (Bpm) в качестве мостикового лиганда.

Методика моделирования

На первом этапе работы оптимизация геометрии лигандов, координационных полиэдров и моноядерных комплексов Eu(III) проводилась методом теории функционала плотности в программе *Priroda 06* [17, 18] с использованием обменно-корреляционного функционала PBE [19]. Расчеты осуществлялись в газовой фазе для изолированных молекул без учета симметрии с использованием релятивистских базисных наборов *rLII* для Eu(III) и *rLI* [20] для остальных атомов, которые являются аналогами базисных наборов Даннинга *cc-pVDZ* и *cc-pCVDZ*, соответственно.

Далее на основе оптимизированных геометрий моноядерных комплексов были сформированы начальные геометрии биядерных комплексов Eu(III). Рассматриваемые в статье биядерные комплексы Eu(III) содержат до 704 атомов, поэтому на следующем этапе с целью сокращения вычислительного времени оптимизация геометрии биядерных комплексов проводилась с использованием полуэмпирического метода *RMI* и модели *Sparkle* [21, 22], специально разработанной для моделирования равновесной геометрии комплексов Ln(III), в программе *MOPAC2016* [23]. Как показывают результаты расчетов комплексов Ln(III) схожего строения [24], метод *RMI* в комбинации с моделью *Sparkle* лучше других способен предсказывать расстояния между ионами Ln(III) и другими атомами в их соединениях, что делает его подходящим инструментом для изучения люминесцентных комплексов Ln(III).

Для определения типов координационных полиэдров комплексов была использована про-

грамма *SHAPE* [25–27], осуществляющая расчет наименьших отклонений заданного набора положений атомов в оптимизированной геометрии комплекса от вершин идеальных эталонных многогранников. Для анализа и расчета параметров полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) был использован структурно-топологический программный пакет *ToposPro V. 5.3.3.4* [28].

Расчет энергий низших возбужденных состояний лигандов был осуществлен для комплексов гадолиния(III) (Gd(III)) с соответствующими лигандами с использованием метода *TDDFT* и функционала *PBE0* в программе *Firefly v. 8.2.0* [29, 30]. Учет релятивистских эффектов для иона Gd(III) был реализован с помощью скалярного квазирелятивистского *4f-in-core* псевдопотенциала *ECP53MWB* с соответствующим базисным набором [31, 32], для остальных атомов был использован базис *6-31G(d,p)*. Экспериментальные значения энергий триплетных возбужденных состояний были определены по спектрам фосфоресценции комплексов Gd(III), отличающихся четкой полосой фосфоресценции лигандов [33–35].

Результаты и их обсуждение

В данной работе в качестве лигандного окружения ионов Eu(III) были выбраны замещенные β -дикетоны (рис. 1), ранее использовавшиеся в мезогенных комплексах Eu(III) и определявшие проявление ими ЖК-свойств [6–12]. В качестве мостикового лиганда, связывающего координационные центры ионов Eu(III), был выбран наиболее часто встречающийся при синтезе биядерных комплексов Ln(III) лиганд – 2,2'-бипиримидин (Bpm).

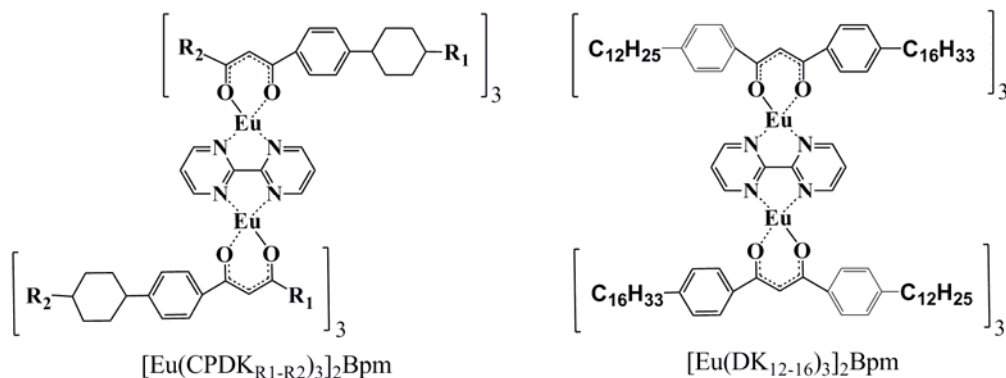


Рис. 1. Структурные формулы изученных мезогенных биядерных комплексов Eu(III), где $R_1, R_2 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n = 1 \div 8$

Fig. 1. Chemical structures of the studied mesogenic binuclear Eu(III) complexes, where $R_1, R_2 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n = 1 \div 8$

Координационное число иона Eu(III) в рассмотренных биядерных комплексах составляет восемь и соответствует связям иона с шестью атомами кислорода от трех β -дикетонов и двумя атомами азота от лиганда Bpm (рис. 1). Для проведения расчетов стартовая геометрия координационных полиэдров комплексов была заимствована из экспериментальных данных рентгеноструктурного анализа Кембриджской базы [36] для комплексов с Bpm и β -дикетонами [37, 38]. После оптимизации геометрии модельных соединений лиганды в них были замещены на β -дикетоны с соответствующими заместителями. Согласно результатам предыдущих расчетов схожих ЖК-комплексов Eu(III) [8, 10–13], в данной работе для моделирования были

выбраны изомеры с меньшими стерическими затруднениями при перекрестном расположении заместителей в лигандах.

Координационные полиэдры у оптимизированных геометрий биядерных комплексов Eu(III) с β -дикетонами CPDK_{3-n}, CPDK_{5-n} и DK₁₂₋₁₆ представляют собой слегка искаженный додекаэдр. Для комплексов с CPDK_{8-n}, согласно расчетам в программе *SHAPE*, оказался ближе полиэдр – тригональная призма, что может быть вызвано стерическим перекрытием более длинных алкильных заместителей в лигандах. На рисунке 2 представлены некоторые из полученных в результате расчетов оптимизированных геометрий биядерных комплексов Eu(III) .

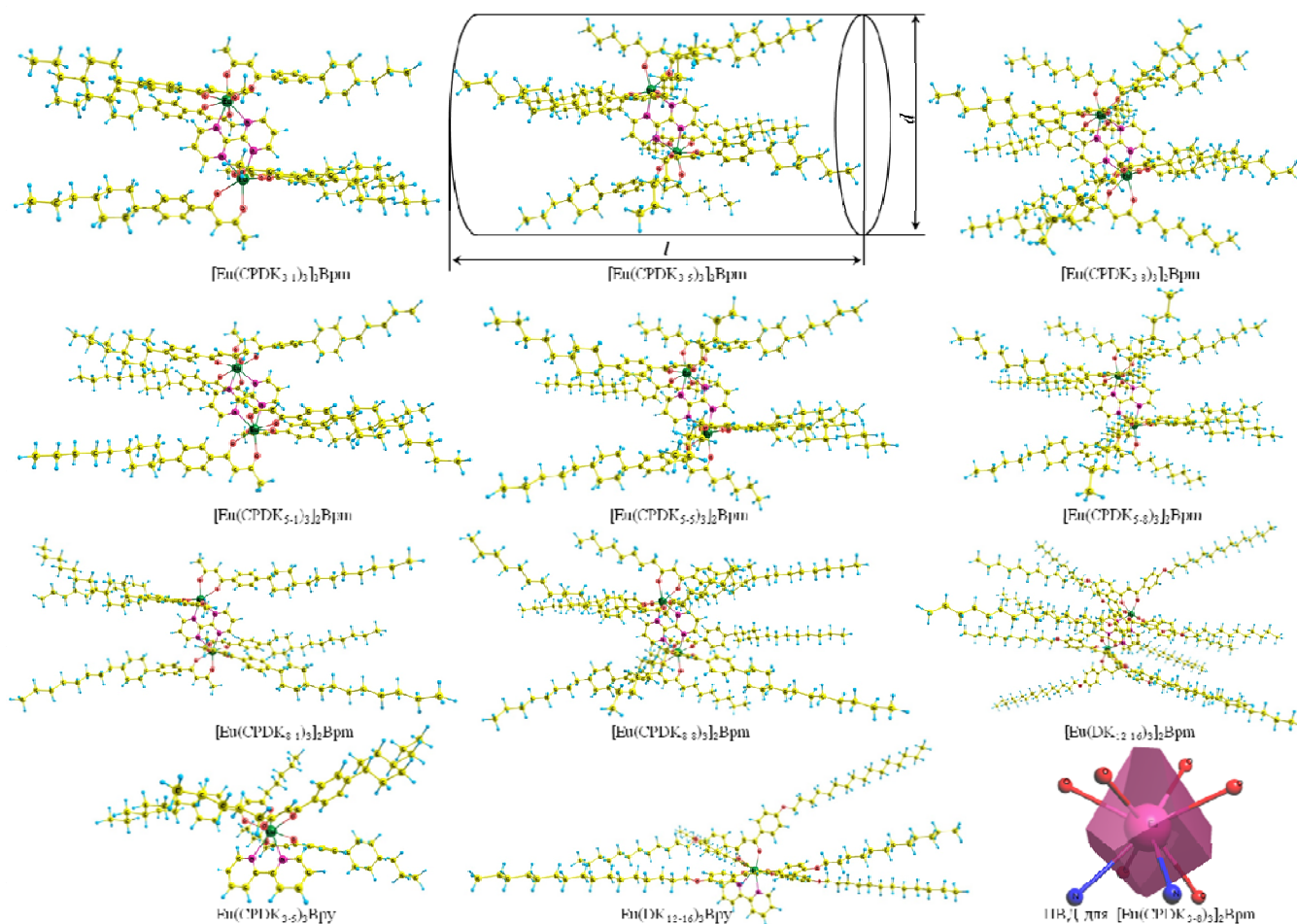


Рис. 2. Оптимизированные геометрии некоторых из изученных мезогенных биядерных комплексов Eu(III)

Fig. 2. Optimized structures of some mesogenic binuclear Eu(III) complexes

Геометрические параметры полученных в ходе оптимизации молекул мезогенных биядерных комплексов Eu(III) приведены в табл. 1 в сравнении с модельными и моноядерными комплексами со схожим лигандным окружением. Длины связей и углы в координационной сфере ионов Eu(III) сопоставимы со значениями у модельных соединений и ЖК-комплексов Eu(III) близкого строения [8, 10–13]. Длины связей –Eu–O– практически не отличаются у биядерных комплексов и составляют порядка 2,44 Å в сравнении с 2,34–2,36 Å у модельных соединений и 2,51–2,59 Å у моноядерных комплексов. Длины связей –Eu–N– находятся в диапазоне 2,55–2,61 Å, тогда как для модельных комплексов составляют 2,61–2,68 Å. У моноядер-

ных комплексов Eu(III) значения чуть больше 2,73–2,80 Å. Длины связей –C–O– в β-дикетонах у рассмотренных комплексов, включая модельные соединения, не представлены в таблице, так как не отличаются друг от друга и составляют 1,26–1,27 Å. Средние величины углов в координационном центре у мезогенных комплексов совпадают с модельными соединениями в пределах 5 градусов. Наибольшая разница порядка 10 градусов была замечена в значениях углов OEuO, которые у мезогенных комплексов значительно меньше. Это может быть вызвано присутствием объемных заместителей в β-дикетонах мезогенных комплексов, вызывающих сжатие лиганда из-за влияния таких же заместителей от соседних лигандов.

Таблица 1. Геометрические параметры и характеристики ПВД изученных и модельных комплексов Eu(III)

Table 1. Geometric parameters and some characteristics of Voronoi–Dirichlet polyhedra (VDP) of the studied and model Eu(III) complexes

Комплекс	Eu–O	Eu–N	OEuO	NEuN	NEuO	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l/d</i>	<i>V</i> _{VDP}	<i>R</i>	<i>G</i> ₃
[Eu(CPDK ₃₋₁) ₃] ₂ Bpm	2,44	2,56	61,3	63,7	72,6	31,43	15,89	1,98	12,97	1,457	0,0819
[Eu(CPDK ₃₋₅) ₃] ₂ Bpm	2,44	2,56	61,7	63,8	69,7	31,51	17,81	1,77	12,98	1,458	0,0820
[Eu(CPDK ₃₋₈) ₃] ₂ Bpm	2,44	2,61	61,5	62,4	70,9	31,76	18,02	1,76	13,00	1,459	0,0820
Eu(CPDK ₃₋₅) ₃ Bpy	2,59	2,80	67,7	58,4	75,0	29,54	12,43	2,38	15,53	1,548	0,0817
[Eu(CPDK ₅₋₁) ₃] ₂ Bpm	2,44	2,56	61,3	63,8	72,6	36,83	17,52	2,10	12,99	1,458	0,0819
[Eu(CPDK ₅₋₂) ₃] ₂ Bpm	2,44	2,56	61,3	63,8	72,6	35,87	16,12	2,23	12,97	1,457	0,0819
[Eu(CPDK ₅₋₃) ₃] ₂ Bpm	2,44	2,56	61,3	63,8	72,7	35,93	17,52	2,05	12,97	1,457	0,0820
[Eu(CPDK ₅₋₄) ₃] ₂ Bpm	2,45	2,56	61,7	63,8	71,2	35,92	18,03	1,99	12,98	1,457	0,0819
[Eu(CPDK ₅₋₅) ₃] ₂ Bpm	2,44	2,56	61,6	63,8	71,1	37,24	20,10	1,85	12,98	1,458	0,0819
[Eu(CPDK ₅₋₆) ₃] ₂ Bpm	2,44	2,55	61,6	63,8	71,0	35,99	19,07	1,89	12,98	1,458	0,0820
[Eu(CPDK ₅₋₇) ₃] ₂ Bpm	2,44	2,55	61,7	63,8	71,1	36,02	21,41	1,68	12,98	1,458	0,0820
[Eu(CPDK ₅₋₈) ₃] ₂ Bpm	2,43	2,56	61,6	63,8	71,0	36,11	23,15	1,56	12,98	1,458	0,0820
[Eu(CPDK ₈₋₁) ₃] ₂ Bpm	2,44	2,56	61,4	63,8	71,9	41,32	17,92	2,31	13,00	1,459	0,0822
[Eu(CPDK ₈₋₅) ₃] ₂ Bpm	2,44	2,56	61,5	63,8	70,5	41,67	19,46	2,14	12,99	1,458	0,0810
[Eu(CPDK ₈₋₈) ₃] ₂ Bpm	2,44	2,56	61,5	63,8	69,8	41,71	21,37	1,95	13,01	1,459	0,0821
[Eu(DK ₁₂₋₁₆) ₃] ₂ Bpm	2,44	2,56	61,6	63,7	69,7	50,46	41,29	1,22	12,93	1,456	0,0817
Eu(DK ₁₂₋₁₆) ₃ Bpy	2,51	2,73	59,8	67,2	74,4	47,34	32,66	1,45	14,18	1,502	0,0812
[Eu(NTA) ₃] ₂ Bpm [37]	2,36	2,61	71,6	62,4	73,4	24,41	18,78	1,30	11,80	1,412	0,0813
[Eu(DBM) ₃] ₂ Bpm [38]	2,34	2,68	71,8	60,4	72,9	21,35	14,80	1,44	11,92	1,417	0,0819

Примечание: Длины связей приведены в Å, углы в градусах; OEuO – усредненное значение углов между ионом Eu(III) и атомами O в одном β-дикетоне; NEuO – усредненное значение углов между атомами N, Eu(III) и ближайшим атомом O; *l* и *d* – длина молекулы и диаметр фигуры вращения относительно ее длинной оси, соответственно, Å; *V*_{VDP} – объем ПВД, Å³; *R* – радиус сферических доменов, Å; *G*₃ – нормированный второй момент инерции; Bpm – 2,2'-бипиримидин; Bpy – 2,2'-бипиридин, NTA – 4,4,4-трифтор-1-(2-нафтил)-1,3-бутандион, DBM – 1,3-дифенил-1,3-пропандион

Согласно экспериментальным данным, в биядерных комплексах Eu(III) с Bpm и схожими β -дикетонами (DBM и TTA (4,4,4-трифтор-1-(2-тиенил)-1,3-бутандион)) расстояние между ионами Eu(III) может составлять 7,011 [38] и 6,804 Å [39]. Экспериментальный структурный анализ мостикового биметаллического комплекса $[\text{Tb}(\text{TTA})_3]_2\text{Bpm}$ [40] показал, что Bpm в комплексе располагается не строго планарно, а под небольшим торсионным углом, сохраняя при этом связь между ионами Tb(III) и атомами азота лиганда Bpm . Расстояние между ионами Tb(III) , соединенными через мостиковый лиганд Bpm , при этом составляло 6,7596 Å. В рассчитанных мезогенных биядерных комплексах Eu(III) среднее расстояние между ионами Eu(III) составило близкую величину – 6,82 Å.

Параметр анизотропии геометрии или анизотропии позволяет предсказывать проявление ЖК-свойств у мезогенных моноядерных комплексов Ln(III) до проведения их синтеза на основе рассчитанных геометрий их молекул. Рассчитывается он через отношение l/d , где l и d – длина молекулы и диаметр фигуры вращения относительно ее длинной оси (рис. 2). В случае ЖК моноядерных комплексов Eu(III) со схожими замещенными β -дикетонами и основаниями Льюиса значение анизотропии геометрии может варьироваться в пределах от 3,5 до 2,5 [8, 10–13]. У рассмотренных в данной работе биядерных комплексов Eu(III) величины анизотропии находятся в промежутке от 1,22 до 2,31 (табл. 1). Наименьшее значение соответствует комплексу $[\text{Eu}(\text{DK}_{12-16})_3]_2\text{Bpm}$ с β -дикетоном DK_{12-16} с длинными алкильными заместителями, наличие которых дает прирост не только в длине, но и в ширине молекулы. Ранее изученные моноядерные комплексы Eu(III) с данным лигандом также отличались наименьшей величиной анизотропии среди других комплексов [10, 11].

Наибольшей величиной анизотропии геометрии (2,31) среди рассчитанных биядерных комплексов обладает комплекс $[\text{Eu}(\text{CPDK}_{8-1})_3]_2\text{Bpm}$. Дальнейшее увеличение длины алкильного заместителя в β -дикетоне от CPDK_{8-1} до CPDK_{8-5} и даже CPDK_{8-8} не привело к росту анизотропии вследствие значительного увеличения ширины при схожих длинах молекул. Таким образом, среди рассчитанных молекул биядерные комплексы вида $[\text{Eu}(\text{CPDK}_{R1-R2})_3]_2\text{Bpm}$ с β -дикетонами ряда CPDK_{5-n} и CPDK_{8-n} (рис. 1) больше других могут быть склонны к проявлению ЖК-свойств. При

этом одновременное существенное увеличение длины обоих заместителей в лиганде R_1 и R_2 приведет к большему росту ширины молекулы, чем длины, поэтому более предпочтительным является использование одного длинного заместителя при незначительной длине второго.

Для выявления особенностей координационного окружения ионов Ln(III) применяют подход полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) [41, 42]. В качестве примера на рис. 2 представлен выпуклый многогранник – один из ПВД биядерного мезогенного комплекса $[\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-8})_3]_2\text{Bpm}$. Поверхность многогранника ПВД составлена из плоскостей, перпендикулярно проходящих через середины связей Eu(III) с ближайшими атомами координационной сферы – O- и N-. Так как рассчитанные параметры ПВД для обоих ионов Eu(III) и их полиэдров в составе одного биядерного комплекса оказались практически одинаковыми, в табл. 1 приведены их средние значения. Из числа параметров ПВД выделяют объем ПВД (V_{VDP}), радиус сферических доменов (R) и величину нормированного второго момента инерции G_3 .

Рассчитанные биядерные комплексы Eu(III) имеют близкие объемы ПВД (12–13 Å³) и величины R (табл. 1) вследствие схожего строения лигандного окружения и состава координационной сферы ионов Eu(III) . По величине параметра G_3 можно судить о степени асимметрии в окружении центрального иона и оценить межмолекулярные взаимодействия. При завышенных значениях G_3 можно говорить о значительной асимметрии в расположении лигандов, малые величины характеризуют высокую степень сферичности окружения Eu(III) . Для координационных соединений Ln(III) величины G_3 , как правило, входят в интервал от 0,081 до 0,085, как и в случае рассматриваемых в данной работе биядерных мезогенных комплексов Eu(III) с близкими значениями G_3 порядка 0,082, что позволяет судить о незначительных искажениях координационной оболочки центральных ионов. Для ранее изучавшихся моноядерных ЖК-комплексов Ln(III) были получены схожие значения G_3 [12]. В данной работе значения радиуса R (1,456–1,459) оказались близки к полученным ранее значениям для ЖК-моноядерных комплексов Ln(III) (1,454–1,468), проявлявших смектическую мезофазу, при схожих объемах ПВД порядка 12,86–13,25 Å³.

Эффективность люминесценции комплексов Ln(III), функциональных материалов и устройств на их основе большей частью определяется внутримолекулярным переносом энергии между возбужденными уровнями лигандов и ионов Ln(III). Поэтому на следующем этапе был произведен расчет энергий низших возбужденных состояний лигандов в рассмотренных в биядерных комплексах Eu(III) и оценка эффективности внутримолекулярного переноса энергии при их фотовозбуждении. Рассчитанные значения низших синглетных (S_1) и триплетных (T_1) возбужденных состояний составили: для лиганда Bpm $S_1 = 4,274$ эВ и $T_1 = 2,890$ эВ; для β -дикетонатов вида CPDK_{R1-R2} средние значения $S_1 = 4,022$ эВ и $T_1 = 2,493$ эВ; для β -дикетона DK₁₂₋₁₆ $S_1 = 4,042$ эВ и $T_1 = 2,401$ эВ. Экспериментальные значения триплетных уровней, согласно литературным данным, равны для Bpm 2,988 эВ [34], для CPDK₃₋₅ и DK₁₂₋₁₆ 2,480 и 2,375 эВ, соответственно [35].

Основные каналы внутримолекулярного переноса энергии возбуждения в рассчитанных биядерных комплексах Eu(III) можно проследить по рис. 3. Возбужденные уровни мультиплета 5D_J ($J = 0 \div 4$) иона Eu(III) были взяты из экспериментальных данных [43], так как слабо зависят от лигандного окружения и соответствуют внутренней $4f$ -оболочке, экранированной внешними $5s$ и $5p$ орбиталями.

Согласно результатам моделирования (рис. 3), в случае локализации триплетного воз-

буждения на Bpm (2,890 эВ) перенос энергии осуществляется на 5D_2 (2,667 эВ) подуровень мультиплета иона Eu(III). Подобный ступенчатый механизм переноса энергии не является эффективным и приводит к лишним потерям энергии, так как подразумевает последующие стадии переноса на 5D_1 (2,359 эВ) подуровень и затем на 5D_0 (2,141 эВ). Также при подобном соотношении энергетических уровней лиганда и иона Eu(III) может подключиться канал межлигандного переноса энергии с включением в процесс β -дикетонатов, что является дополнительным фактором снижения эффективности процесса.

Использованный в настоящей работе мостиковый лиганд Bpm действует не только как любой другой лиганд, координирующий центры Eu(III) с помощью своих N,N-бидентатных хелатирующих центров, но и выступает в роли хромофора. Данный лиганд может также координировать разные ионы Ln(III) (например, Eu(III) и Tb(III) [33]) для оптимальной сенсibilизации их люминесценции и приводит к меньшему расстоянию Ln(III) – Ln(III). К примеру, в случае биядерных комплексов с различными ионами Eu(III) и Tb(III) при возбуждении люминесцентный центр Tb(III) действует как антенна для дополнительной накачки иона Eu(III), а ввиду короткого расстояния между ионами Bpm способствует быстрой передаче энергии возбуждения на Eu(III), что приводит к сенсibilизированной люминесценции ионов.

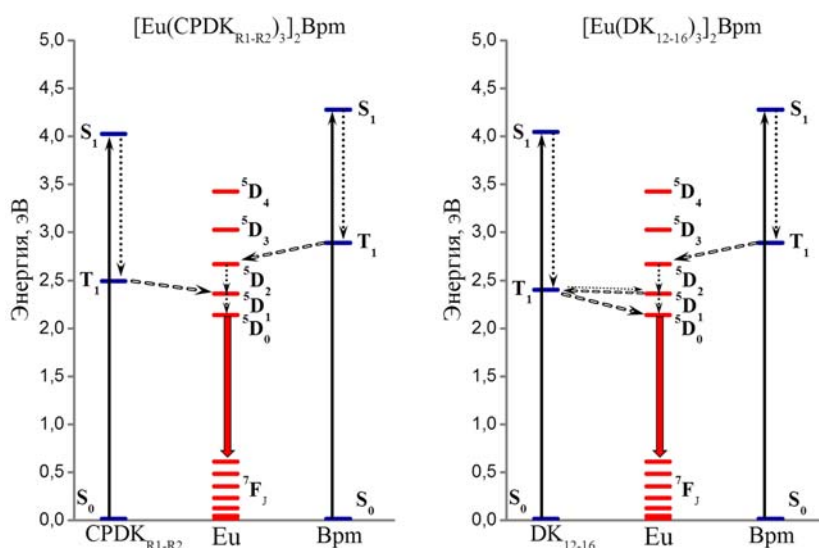


Рис. 3. Рассчитанные положения низших триплетных и синглетных возбужденных уровней в биядерных комплексах Eu(III) относительно экспериментальных 5D_J мультиплетов иона Eu(III)

Fig. 3. Calculated values of the lowest triplet and singlet excited states in binuclear Eu(III) complexes relatively to the experimental 5D_J multiplets of Eu(III) ion

Насыщенные алкильные радикалы существенным образом не влияют на поглощательную способность лигандов, поэтому β -дикетоны вида $\text{CPDK}_{\text{R1-R2}}$ обладают схожим фотофизическим поведением. Триплетные уровни β -дикетонов $\text{CPDK}_{\text{R1-R2}}$ (2,493 эВ) находятся в резонансе с $^5\text{D}_1$ подуровнем мультиплета иона Eu(III) и участвуют в более выгодном переносе энергии, в отличие от β -дикетона DK_{12-16} . Рассчитанный триплетный уровень DK_{12-16} (2,401 эВ) расположен слишком близко к $^5\text{D}_1$ (2,359 эВ) подуровню мультиплета Eu(III) , а по экспериментальным данным находится энергетически еще ниже в районе 2,375 эВ. При близком положении возбужденных состояний лиганда и иона Eu(III) велика вероятность обратного, а не прямого переноса и энергетических потерь. К примеру, экспериментально было установлено, что для осуществления эффективного переноса энергии на Eu(III) различие в энергиях между триплетным уровнем лиганда и резонансным $^5\text{D}_0$ уровнем иона Eu(III) должно составлять от 0,310 до 0,434 эВ [44], тогда как при меньшей разнице усиливается обратный перенос.

С учетом погрешностей экспериментальных измерений и расчетных методик уровень триплета DK_{12-16} может быть расположен еще ниже, что приведет к менее выгодному резонансу с $^5\text{D}_0$ подуровнем мультиплета Eu(III) . Подобное положение триплетного уровня DK_{12-16} между $^5\text{D}_1$ и $^5\text{D}_0$ уровнями может привести к слабой люминесценции включающего данный лиганд биядерного мезогенного комплекса Eu(III) . Более выгодным является положение триплета, когда перенос происходит не напрямую на излучающий уровень иона, а на уровень выше, как у других β -дикетонов вида $\text{CPDK}_{\text{R1-R2}}$. При резонансном переносе велик вклад обратного переноса, так как процесс фосфоресценции центрального иона относительно медленный и за это время ион успевает отдать избыточную энергию обратно лиганду. При переносе энергии на более высокий $^5\text{D}_1$ уровень с обратным переносом одновременно конкурирует процесс безызлучательной релаксации возбужденного иона, что вызвано маленькими энергетическими щелями между подуровнями $^5\text{D}_1$ мультиплета. В случае Eu(III) это переход $^5\text{D}_1 \rightarrow ^5\text{D}_0$. После релаксации резонанс между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем Eu(III) нарушается и обратный перенос становится невозможным.

Выводы

Проведенное в данной работе квантово-химическое моделирование мезогенных биядерных комплексов Eu(III) с замещенным β -дикетонами ($\text{CPDK}_{\text{R1-R1}}$, DK_{12-16}) и 2,2'-бипиримидином (Bpm) позволило изучить взаимосвязь между их молекулярным строением, анизотропией геометрии, возможным проявлением ЖК-свойств и эффективностью люминесценции. Биядерные комплексы вида $[\text{Eu}(\text{CPDK}_{\text{R1-R2}})_3]_2\text{Bpm}$ с β -дикетонами $\text{CPDK}_{5-\text{n}}$ и $\text{CPDK}_{8-\text{n}}$ больше других могут быть склонны к формированию мезофаз, так как их показатели анизотропии геометрии оказались ближе к пороговому значению 2,5, определяющему проявление ЖК-свойств у моноядерных мезогенных комплексов Eu(III) со схожим лигандным окружением. Наибольший вклад в параметр анизотропии вносят длинные алкильные заместители в β -дикетонах, и одновременное существенное увеличение длины обоих заместителей в лиганде R_1 и R_2 приводит к большему росту ширины молекулы, чем длины, поэтому более предпочтительным является использование одного длинного заместителя при незначительной длине второго (CPDK_{5-1} и CPDK_{8-1}).

Рассчитанные параметры полиэдров Вороного–Дирихле позволили проанализировать особенности строения первой координационной сферы комплексов Eu(III) , на основе их сравнения с данными для моноядерных ЖК-комплексов Eu(III) была произведена оценка возможности проявления комплексами ЖК-свойств. На основе рассчитанных энергий низших возбужденных состояний в комплексах Eu(III) были установлены основные каналы внутримолекулярного переноса энергии и произведена оценка эффективности их люминесценции. Полученные в работе данные квантово-химического моделирования могут стать рекомендациями к подбору лигандного окружения для синтеза ЖК биядерных комплексов Eu(III) с замещенным β -дикетонами и основаниями Льюиса.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00.

Тема исследования «Создание научных основ получения новых мультифункциональных материалов широкого спектра применения». Исследование проведено с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Нanomатериалы и нанотехнологии» Казанского национального исследовательского технологического университета при финансовой поддержке проекта Минобрнауки России в рамках гранта № 075-15-2021-699. Квантово-химические расчеты были проведены с использованием суперкомпьютеров МВС-10П и МВС-100К «Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН».

Acknowledgments: the work was performed using the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the state task for delivery of state services (performing works) of 9.12.2022 № 075-01508-23-00. Topic of research: “Development of Scientific Foundations for Synthesis of Novel Multifunctional Materials with a Broad Scope of Application”. This study was carried out using the equipment of the Center for Collective Use “Nanomaterials and Nanotechnology” of the Kazan National Research Technological University with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under agreement № 075-15-2021-699. Quantum chemical calculations were carried out using supercomputers MVS-10P and MVS-100K of the Interdepartmental Supercomputer Center of the Russian Academy of Sciences.

Список источников / References

- Hayashi J., Shoji S., Kitagawa Y., Hasegawa Y. Amorphous lanthanide complexes for organic luminescent materials. *Coord. Chem. Rev.*, 2022, **467**, 214607 (9 p.). DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214607.
- Nehra K., Dalal A., Hooda A., Bhagwan S., Saini R.K., Mari B., Kumar S., Singh D. Lanthanides β -diketonate complexes as energy-efficient emissive materials: A review. *Mol. Struct.*, 2022, **1249**, 131531 (24 p.). DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.131531.
- Pandya S., Yu J., Parker D. Engineering emissive europium and terbium complexes for molecular imaging and sensing. *Dalton Trans.*, 2006, **35** (23), 2757–2766. DOI: 10.1039/B514637B.
- Jenson T.B., Scopelliti R., Bünzli J.-C.G. Tuning the self-assembly of lanthanide triple stranded heterobimetallic helicates by ligand design. *Dalton Trans.*, 2008, **37** (8), 1027–1036. DOI: 10.1039/b715672c.
- Martin E., Dubois P., Jérôme R. Controlled ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone promoted by “in situ” formed yttrium alkoxides. *Macromolecules*, 2000, **33** (5), 1530–1535. DOI: 10.1021/ma991045r.
- Knyazev A.A., Karyakin M.E., Krupin A.S., Galyametdinov Y.G. Influence of β -diketone structure on optical properties of formed by Eu(III) adducts photo-stable transparent films with effective luminescence. *Dyes and Pigments*, 2022, **201**, 110233 (9 p.). DOI: 10.1016/j.dyepig.2022.110233.
- Bobrovsky A., Shibaev V., Krupin A., Knyazev A., Galyametdinov Y. Electrooptical switching and photopatterning of luminescence in nematic liquid crystals doped with mesogenic europium complex. *Mol. Liq.*, 2023, **384**, 122159 (7 p.). DOI: 10.1016/j.molliq.2023.122159.
- Knyazev A.A., Krupin A.S., Molostova E.Yu., Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Influence of structural anisotropy on mesogeneity of Eu(III) adducts and optical properties of vitrified films formed on their base. *Inorg. Chem.*, 2015, **54** (18), 8987–8993. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01617.
- Knyazev A.A., Krupin A.S., Kovshik A.P., Galyametdinov Y.G. Effect of magnetic and electric field on the orientation of rare-earth-containing nematics. *Inorg. Chem.*, 2020, **60** (2), 660–670. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c02500.
- Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г. Теоретическое моделирование структуры и фотофизических свойств некоторых лантаноид-содержащих металломезогенов // *Жидк. крист. и практич. использ.* 2016. Т. 16, № 2. С. 80–89. [Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Theoretical simulation of structure and photophysical properties of some lanthanide-containing metallomesogens. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2016, **16** (2), 80–89. (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2016.2.80].
- Romanova K.A., Kremleva A.V., Galyametdinov Yu.G. *Ab initio* molecular dynamics study of the structure and supramolecular organization in mesogenic lanthanum(III) complexes with β -diketones and Lewis bases. *Int. J. Quantum Chem.*, 2020, **121** (7), e26569. DOI: 10.1002/qua.26569.
- Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г. Особенности координационных полиэдров и жидкокристаллических свойств комплексов лантаноидов(III) по данным квантово-химического моделирования // *Жидк. крист. и практич. использ.* 2022. Т. 22, № 1. С. 16–26. [Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Peculiarities of coordination polyhedra and liquid-crystalline properties of lanthanide(III) complexes according to quantum-chemical simulation. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2022, **22** (1), 16–26 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2022.1.16].

13. Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г. Эффективность люминесценции мезогенных комплексов европия(III) и их композитов с полимерами по данным квантово-химического моделирования // *Жидк. крист. и практич. использ.* 2022. Т. 22, № 4. С. 6–15. [Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Luminescence efficiency of mesogenic europium(III) complexes and their composites with polymers according to quantum-chemical simulation. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2022, **22** (4), 6–15 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2022.4.6].
14. Романова К. А., Кремлева А. В., Галяметдинов Ю. Г. Квантово-химическое исследование роли жидкокристаллических полимеров в создании материалов на основе полупроводниковых квантовых точек для оптоэлектроники // *Жидк. крист. и практич. использ.* 2019. Т. 17, № 2. С. 15–24. [Romanova K.A., Kremleva A.V., Galyametdinov Yu.G. Quantum-chemical study of liquid crystalline polymers for development of optoelectronic materials with semiconductor quantum dots. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2019, **17** (2), 15–24 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2019.2.15].
15. Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г. Теоретическое исследование особенностей свойств квантовых точек «ядро/оболочка/оболочка» CdSe/CdS/ZnS и CdSe/ZnSe/ZnS // *Вестник технологического университета*. 2017. Т. 20, № 18. С. 9–11. [Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Theoretical study of the properties of CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnSe/ZnS «core/shell/shell» quantum dots. *Herald of Technological University*, 2017, **20** (18), 9–11 (in Russ.)].
16. Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г. Моделирование квантовых состояний квантовых точек «ядро/оболочка» CdSe/CdS и CdSe/ZnS // *Вестник технологического университета*. 2017. Т. 20, № 19. С. 15–17. [Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Simulation of the quantum states of CdSe/CdS and CdSe/ZnS «core/shell» quantum dots. *Herald of Technological University*, 2017, **20** (19), 15–17 (in Russ.)].
17. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **281** (1–3), 151–156. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)01206-2.
18. Laikov D.N. PRIRODA. Electronic Structure Code, Version 6. 2006.
19. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77** (18), 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
20. Laikov D.N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **416** (1–3), 116–120. DOI: 10.1016/j.cplett.2005.09.046.
21. Freire R.O., Simas A.M. The lanthanide contraction within the sparkle model. *Int. J. Quantum Chem.*, 2011, **111** (7–8), 1734–1739. DOI: 10.1002/qua.22878.
22. Rocha G.B., Freire R.O., da Costa N.B., de Sá G.F., Simas A.M. Sparkle model for AM1 calculation of lanthanide complexes: improved parameters for europium. *Inorg. Chem.*, 2004, **43** (7), 2346–2354. DOI: 10.1021/ic034882p.
23. Stewart J.J.P. MOPAC2016: Stewart Computational Chemistry. Colorado Springs, CO, USA. 2016.
24. Filho M.A.M., Dutra J.D.L., Rocha G.B., Freire R.O., Simas A.M. Sparkle/RM1 parameters for the semiempirical quantum chemical calculation of lanthanide complexes. *RSC Adv.*, 2013, **3** (37), 16747–16755. DOI: 10.1039/c3ra41406j.
25. Llunell M., Casanova D., Cirera J., Alemany P., Alvarez S. *SHAPE program* for the stereochemical analysis of molecule fragments by means of continuous shape measures and associated tools. University of Barcelona, Spain. 2013.
26. Pinsky M., Avnir D. Continuous symmetry measures. 5. The classical polyhedra. *Inorg. Chem.*, 1998, **37** (21), 5575–5582. DOI: 10.1021/ic9804925.
27. Casanova D., Cirera J., Llunell M., Alemany P., Avnir D., Alvarez S. Minimal distortion pathways in polyhedral rearrangements. *Am. Chem. Soc.*, 2004, **126** (6), 1755–1763. DOI: 10.1021/ja036479n.
28. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro. *Crystal Growth & Design*, 2014, **14** (7), 3576–3586. DOI: 10.1021/cg500498k.
29. Granovsky A.A. Firefly computational chemistry program, version 8, 2009. Available at: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
30. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system. *Comput. Chem.*, 1993, **14** (11), 1347–1363. DOI: 10.1002/jcc.540141112.
31. Dolg M., Stoll H., Savin A., Preuss H. Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements. *Theoretica Chimica Acta*, 1989, **75** (3), 173–194. DOI: 10.1007/BF00528565.
32. Dolg M., Stoll H., Preuss H. A combination of quasirelativistic pseudopotential and ligand field calculations for lanthanoid compounds. *Theoretica Chimica Acta*, 1993, **85** (6), 441–450. DOI: 10.1007/BF01112983.
33. Romanova K.A., Freidzon A.Ya., Bagaturyants A.A., Galyametdinov Yu.G. *Ab initio* study of energy

- transfer pathways in dinuclear lanthanide complex of europium(III) and terbium(III) ions. *Phys. Chem. A*, 2014, **118** (47), 11244–11252.
DOI: 10.1021/jp509492e.
34. Irfanullah M., Iftikhar K.A Comparative Study of ¹H NMR and sensitized visible light emission of an extended series of dinuclear lanthanide complexes. *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2011, **224** (1), 91–101.
DOI: 10.1016/j.jphotochem.2011.09.011.
 35. Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Safiullin G.M., Lobkov V.S., Salikhov K.M., Knyazev A.A., Galyametdinov Yu.G. Laser control and temperature switching of luminescence intensity in photostable transparent film based on terbium(III) β-diketonate complex. *Opt. Mater.*, 2014, **37**, 593–597.
DOI: 10.1016/j.optmat.2014.07.027.
 36. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallographica B*, 2016, **72** (2), 171–179.
DOI: 10.1107/S2052520616003954.
 37. Fernandes J.A., Ferreira R.A.S., Pillinger M., Carlos L.D., Jepsen J., Hazell A., Ribeiro-Claro P., Gonçalves I.S. Investigation of europium(III) and gadolinium(III) complexes with naphthoyltrifluoroacetone and bidentate heterocyclic amines. *Luminescence*, 2005, **113** (1), 50–63.
DOI: 10.1016/j.jlumin.2004.08.052.
 38. Jang H., Shin C.-H., Jung B.-J., Kim D.-H., Shim H.-K., Do Y. Synthesis and characterization of dinuclear europium complexes showing pure red electroluminescence. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, (4), 718–725.
DOI: 10.1002/ejic.200500438.
 39. Swavey S., Krause J.A., Collins D., D’Cunha D., Fratini A. X-ray structure and temperature dependent luminescent properties of two bimetallic europium complexes. *Polyhedron*, 2008, **27** (3), 1061–1069.
DOI: 10.1016/j.poly.2007.12.001.
 40. Kirschbaum K., Fratini A., Swavey S. The twinned crystal structure of μ-2,2'-bi-pyrimidine-1κ2N1, N1':2κ2N3, N3'-bis-{tris-[4,4,4-tri-fluoro-1-(2-thienyl) butane-1,3-dionato-κ2O,O']terbium(III)} ethyl acetate solvate. *Acta Crystallographica*, 2006, **62** (5), m186-m187. **DOI:** 10.1107/S0108270106008389.
 41. Blatova O.A., Blatov V.A., Serezhkin V.N. Analysis of lanthanide π complexes in terms of Voronoi–Dirichlet polyhedra. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2000, **26** (12), 847–856.
DOI: 10.1023/A:1026622824058.
 42. Vologzhanina A.V., Pushkin D.V., Serezhkin V.N. LnO_n coordination polyhedra (Ln = La–Lu) in crystal structures. *Acta Crystallographica B*, 2006, **62** (5), 754–760. **DOI:** 10.1107/S0108768106018726.
 43. Carnall W.T., Fields P.R., Rajnak K. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr³⁺, Nd³⁺, Pm³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Tm³⁺. *Chem. Phys.*, 1968, **49** (10), 4424–4442.
DOI: 10.1063/1.1669893.
 44. Latva M., Takalo H., Mikkala V.-M., Matachescu C., Rodriguez-Ubis J.C., Kankare J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. *Luminescence*, 1997, **75** (2), 149–169.
DOI: 10.1016/S0022-2313(97)00113-0.

Вклад авторов:

Авторы сделали эквивалентный вклад в эту статью.

Contribution of the authors:

The authors contributed equally to this article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interests.

Романова К. А. – orcid: 0000-0002-7654-3779

Галяметдинов Ю. Г. – orcid: 0000-0002-9128-0700

Поступила 25.09.2023, одобрена 25.10.2023, принята 8.11.2023

Received 25.09.2023, approved 25.10.2023, accepted 8.11.2023