

УДК 544.18:535.371:547.77:547.785.5
DOI: 10.31040/2222-8349-2026-0-3-37-42

КВАНТОВЫЙ ВЫХОД ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ КАК ФУНКЦИЯ ДЕЛОКАЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В СТИРИЛПИРАЗОЛАХ: DFT КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

© М.Ю. Овчинников, С.А. Грабовский, С.Л. Хурсан, К.Д. Шакиров

Ранее было установлено, что стирилпирозолы обладают интенсивной флуоресценцией в УФ-области спектра с экспериментальным квантовым выходом (ϕ_f) от 0.01 до 0.72. Эффективность эмиссии зависит от природы и положения заместителей. В данной работе методами квантовой химии [DFT, ω B97X-D/6-311+G(d,p)] проведен детальный анализ распределения электронной плотности в ряду замещенных стирилпирозолов. Для комплексной оценки делокализации и ароматичности использован набор геометрических (НОМА/НОМАс), электронных (MCI, EDDB) и магнитных (NICS(0)_{zz}) критериев. Установлено, что высокие значения ϕ_f характерны для структур с пониженной ароматичностью тиазольного цикла и повышенной делокализацией на стирилпирозольном фрагменте (согласно индексам EDDB без учета нелокальных вкладов и NICS(0)_{zz}). При этом общая степень делокализации (EDDB) не коррелирует напрямую с ϕ_f . Полученные зависимости интерпретируются как следствие эффективного включения тиазольного ядра в систему стирилпирозольного сопряжения и носят выраженный «пороговый» характер: при достижении определенных значений делокализации ϕ_f нелинейно возрастает до предельных значений. Таким образом, показано, что эффективная интеграция тиазольного ядра в систему стирилпирозольного сопряжения придает молекулярному остову необходимую ригидность, что минимизирует безызлучательные потери энергии по механизму внутренней конверсии. Полученные результаты обеспечивают фундаментальное понимание механизмов прецизионного управления фотофизическими свойствами комбинированных азольных систем, согласуясь с высокими значениями ϕ_f для соединений с донорными группами в тиазольном ядре и акцепторными – в стирильном фрагментах.

Ключевые слова: стирилпирозолы, DFT расчеты, NICS, EDDB, квантовый выход флуоресценции, электронная делокализация, внутренняя конверсия.

Введение. В последнее время значительное внимание исследователей сосредоточено на разработке эффективных методов получения полизамещенных комбинированных гетероциклических систем. В частности, были предложены оригинальные синтетические подходы к созданию стирил- и изоксазолилпирозолов, сопряженных с бензо[*d*]тиазольным фрагментом [1, 2]. Интерес к данным структурам обусловлен не только их уникальными фотофизическими характеристиками, но и потенциальной биологической активностью: производные пиразола и бензотиазола широко известны как фарма-

кофорные блоки, обладающие противомикробным, противоопухолевым и противовоспалительным действием. Детальное изучение кристаллической структуры полученных соединений методами рентгеноструктурного анализа подтвердило их планарное строение, что создает предпосылки для эффективного электронного сопряжения между гетероциклическими ядрами [2].

Ранее авторами был проведен комплексный анализ люминесцентных свойств ряда стирилпирозолов (рис. 1) с привлечением широкого спектра теоретических методов. Было установлено, что эффективность флуоресценции

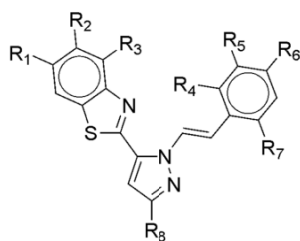
ОВЧИННИКОВ Михаил Юрьевич – к.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
e-mail: MYuOvchinnikov@gmail.com

ГРАБОВСКИЙ Станислав Анатольевич – к.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
e-mail: Stas_G@anrb.ru

ХУРСАН Сергей Леонидович – д.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
e-mail: KhursanSL@gmail.com

ШАКИРОВ Кирилл Дмитриевич, Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
e-mail: ShKD@mail.ru

данных систем определяется характером распределения граничных молекулярных орбиталей. В частности, обнаружена значимая корреляция экспериментально определенного квантового выхода (Φ_f) с энергетическим зазором между двумя высшими занятыми молекулярными орбиталями ($\Delta E_{\text{ВЗМО/ВЗМО-1}}$). Показано, что ВЗМО локализована преимущественно на стирилпиразольном фрагменте, тогда как ВЗМО-1 – на тиазольнопиразольном дескрипторе. Сокращение энергетического интервала между этими орбиталями способствует росту Φ_f . Анализ диагностических параметров Λ (мера перекрывания электрона и дырки) [3], а также Δr (расстояние между центроидами электрона и дырки) [4] подтвердил, что в исследуемой выборке электронно-дырочная пара локализуется преимущественно на стирилпиразольном фрагменте. При этом бензотиазольный заместитель выполняет роль структурного анкера, обеспечивающего необходимую жесткость системы, что эффективно подавляет процессы внутренней конверсии.



№	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	Φ_f
1	H	H	H	H	H	H	H	H	0.080
2	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	0.160
3	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H	0.530
4	H	Bz	H	H	H	H	H	H	0.270
5	OCH ₃	H	H	H	H	H	H	H	0.700
6	H	H	H	H	H	OCH ₃	H	H	0.029
7	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	H	H	0.040
8	H	H	H	H	H	Br	H	H	0.080
9	H	H	H	H	H	Cl	H	Ph	0.500
10	H	H	H	H	H	H	H	2-1,3-диоксоланол	0.070
11	H	H	H	H	H	F	H	Ph	0.280
12	H	H	H	H	H	OCH ₃	H	Ph	0.030
13	H	H	H	H	H	H	F	Ph	0.570
14	H	H	H	F	H	H	F	H	0.380
15	H	H	H	H	H	H	H	CF ₃	0.016

Рис. 1. Строение стирилпиразолов и их квантовый выход флуоресценции (Φ_f)

Таким образом, если предыдущие исследования позволили выявить главным образом феноменологические зависимости «структура – свойство» в ряду родственных соединений, то фундаментальный вопрос о механизмах реализации этих зависимостей остается не до конца изученным. Настоящая работа направлена на детальное исследование того, «как именно» структурные особенности модулируют фотофи-

зический отклик. С этой целью в рамках теории функционала плотности (DFT) проведен глубокий анализ распределения электронной плотности в молекулах стирилпиразолов. Основное внимание уделено оценке электронной делокализации с использованием различных критериев ароматичности (геометрических, магнитных и электронных), что позволяет по-новому взглянуть на взаимосвязь между жесткостью молекулярного остова и эффективностью излучательного перехода.

Методическая часть. Все квантово-химические расчеты выполнены в программном пакете Gaussian 09 (Rev. C.01) [5] для газовой фазы при стандартных условиях (1 атм, 298.15 К). Визуализация молекулярных структур и первичная обработка данных осуществлялись в программе Chemcraft 1.8 (сборка 688b) [6]. Оптимизация геометрических параметров и расчет равновесной частоты колебаний (гармоническое приближение) были выполнены с использованием метода теории функционала плотности. В расчетах был применен базисный набор тройного валентного расщепления Попла, дополненный поляризационными функциями *d*- и *p*-типа, а также набором диффузных функций [6-311+G(d,p) (5D,7F)] [7, 8]. Единичные расчеты для магнитных критериев ароматичности (делокализации) проводили в базисном наборе, включающем к описанным выше поляризационные функции *f*-типа [6-311+G(3df,2p) (5D,7F)]. Структуры с геометрической и электронной конфигурацией основного (S_0) состояния соответствуют минимумам на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), что подтверждается набором строго положительных частот колебаний, обнаруженных при расчете матрицы Гессе. Для повышения уровня точности и улучшения сходимости структур, характеризующих пологий ППЭ, с точки зрения геометрических параметров использовали сетку интегрирования, имеющую 175 радиальных оболочек и 974 угловых точки [9]. Для всех структур использовали ограниченную волновую функцию для закрытых электронных оболочек (ограниченные уравнения Кона–Шэма, RRHO приближение).

Выбор функционала ранее осуществляли на основе соответствия расчетных и экспериментально определенных максимумов оптического поглощения в УФ-области спектра (~250–330 нм) и флуоресценции (~360–400 нм). Наилучшее соответствие расчета и эксперимента

наблюдается для двух дальнедействующих гибридных функционалов – CAM-B3LYP [10] и ω B97X-D [11]. Основной цикл DFT-расчетов в настоящей работе выполнен с помощью ω B97X-D функционала ввиду корректного учета дисперсионных взаимодействий.

Тензор ЯМР-экранирования рассчитывали с использованием калибровочно-инвариантных атомных орбиталей (GIAO) [12]. В рамках метода ядерно-независимых химических сдвигов (NICS(0)_{zz}) [13–14] расчеты проводили для геометрического центра ароматических ядер (магнитный критерий ароматичности). Коррекцию нормали тензора ЯМР-экранирования делали с использованием программы Multiwfn [15, 16]. Также с использованием multiwfn рассчитывали геометрические (модель ароматичности гармонического осциллятора, HOMA [17] и HOMAc [18]) и электронные (многоцентровой индекс, MCI [19]) критерии ароматичности.

Особое внимание уделено анализу электронной плотности делокализованных связей (EDDB) [20, 21], позволяющему проводить сепарацию σ - и π -вкладов в общей системе сопряжения как для циклических, так и для линейных фрагментов молекул.

Результаты и их обсуждение. Как было обнаружено экспериментально [2] для изучаемых стирилпиразолов (рис. 1), времена жизни S_1 -возбужденного состояния варьируются в достаточно узком диапазоне ($\tau = 1.2\text{--}3.5$ нс), что указывает на сопоставимые значения силы осциллятора (f). В этой связи закономерно ожидать прямой связи между разбросом значений f в весьма диапазоне широком (0.01–0.72) и вариативностью значения константы скорости безызлучательной дезактивации. Основным каналом диссипации энергии возбужденного состояния следует рассматривать колебательную релаксацию стирилпиразольного остова, ввиду преимущественной локализации на нем «электрона» и «дырки». Вариативность объясняется избыточной лабильностью каркаса в ряде производных, препятствующей реализации высокого потенциала излучательного перехода. Дополнительным доводом в пользу решающей роли внутренней конверсии является планаризация практически всех структур при переходе в S_1 -состояние, сопровождающаяся «ароматизацией» мостика между пиразольным циклом и винильной группой. Сопряжение/ароматизация традиционно рассматривалась в качестве фактора, «консервирующе-

го» молекулярную подвижность, то есть благоприятствующего более высоким значениям f . В этой связи нами был рассмотрен широкий спектр индексов ароматичности с целью выявления закономерности между положением и природой заместителей и f . На рис. 2, а, б представлены геометрический (HOMA/HOMAc) и электронный (MCI) критерии ароматичности. Как видно из рисунка, прямая корреляция между индексами HOMA/HOMAc или MCI и величиной f отсутствует. Это имеет важное значение: геометрический и электронный многоцентровой критерии отражают преимущественно локальную ароматичность отдельных циклов, тогда как фотофизический отклик определяется эффективностью их электронного сопряжения в едином ансамбле. Напротив, магнитный критерий (NICS(0)_{zz}, тиазольное ядро) и электронный дескриптор EDDB₃ (без учета нелокальных вкладов) оказались чувствительными к перераспределению электронной плотности (рис. 2, в, г). Корреляция с понижением ароматичности тиазольного кольца (NICS), уменьшением делокализации на тиазолилпиразольном и ее ростом на стирилпиразольном фрагментах (EDDB₃) свидетельствует о частичной потере «ароматической индивидуальности» тиазола в пользу формирования протяженной квазиароматической системы сопряжения. Выбор фрагментов продиктован областью локализации ВЗМО и ВЗМО-1. Такая перестройка структуры обеспечивает необходимую ригидность остова, подавляя вращательные колебания и способствуя росту вероятности излучательной дезактивации. Примечательно, что галогензамещенные производные формируют обособленную последовательность на графиках зависимостей (рис. 2, г). Для этих структур высокие значения достигаются при более низких индексах делокализации.

Подобно зависимости f от энергетического зазора $\Delta E_{\text{ВЗМО}/\text{ВЗМО-1}}$, представленные корреляции носят «пороговый» характер: при достижении определенных значений делокализации f нелинейно возрастает до предельных 0.72. Факт резкого увеличения квантового выхода при достижении определенного значения делокализации может быть интерпретирован с позиции дискретно меняющегося распределения электронной плотности под действием заместителей и изменения конформационного барьера по связи между пиразолом и стиролом под их влиянием.

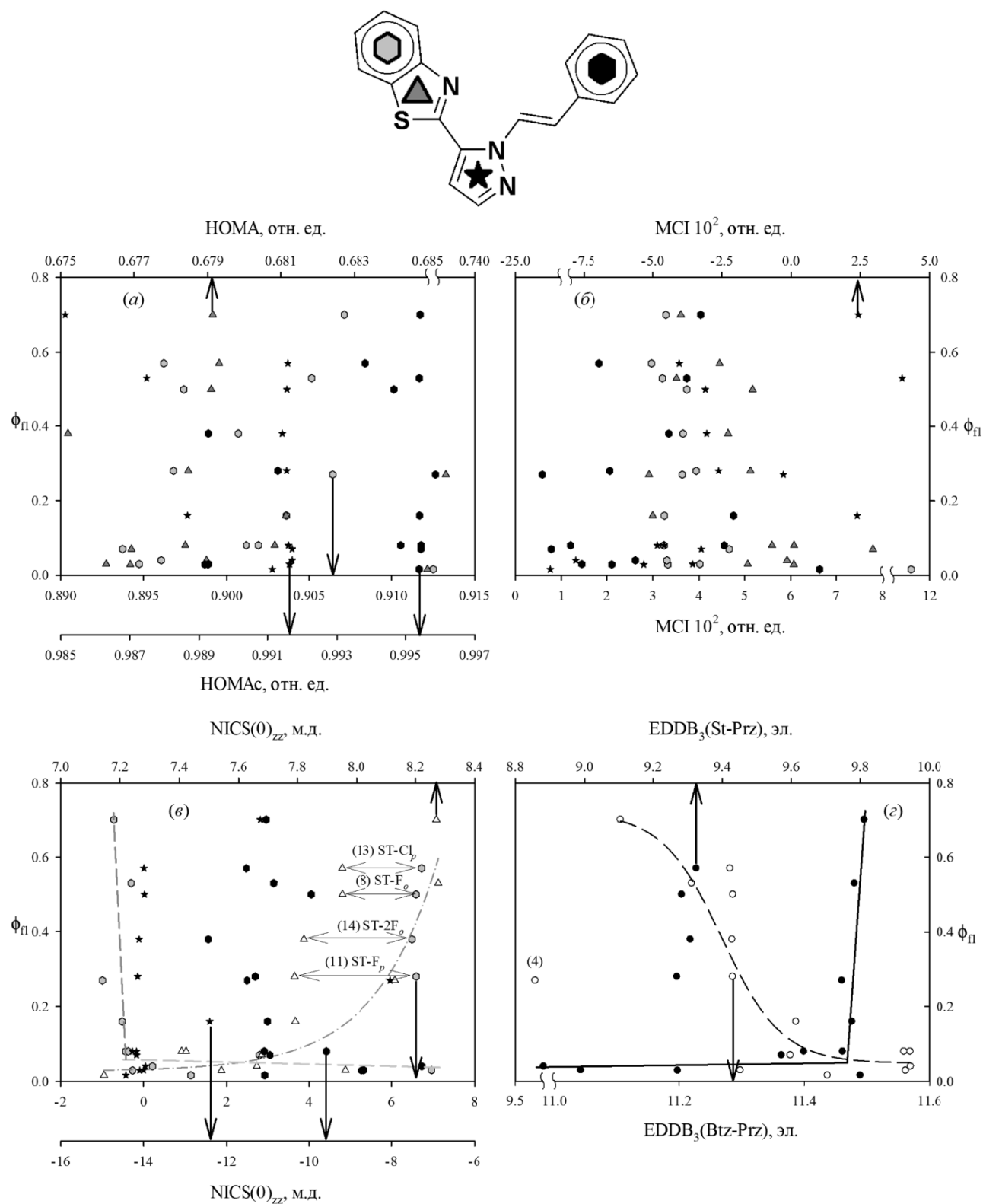


Рис. 2. Зависимость ϕ_P от индексов: а – НОМА/НОМАс; б – МСІ; в – NICS(0)_{zz}; г – EDDB₃ (без учета нелокальных эффектов). ωB97X-D/6-311+G(3df,2p)

Заключение. Проведенное исследование подтверждает, что стирилпиразольная система является не только перспективной основой для разработки высокоэффективных люминофоров и биологически активных соединений, но и ценным модельным объектом для фундаментального изучения взаимосвязи между распределением электронной плотности и спектрально-люминесцентными характеристиками. Несмотря на то, что данные соединения классифицируются как системы с локализованным электронным переходом (Local excitations = LE), они проявляют исключительную чувствительность к электронным эффектам заместителей, способным радикально трансформировать профиль делокализации в молекуле.

На основании комплексного анализа магнитных (NICS(0)_{zz}) и электронных (EDDB без учета нелокальных вкладов) дескрипторов, выполненного с применением действующего гибридного функционала ω B97X-D, установлено, что ключевым фактором роста квантового выхода (ϕ_f) является эффективная интеграция тиазольного фрагмента в единую систему стирилпиразольного сопряжения. Введение донорных групп в тиазольное кольцо инициирует перераспределение электронной плотности, ведущее к существенному повышению ригидности углеродного остова. Это, в свою очередь, обеспечивает эффективное подавление безызлучательных потерь, протекающих по механизму внутренней конверсии.

Аналогичная тенденция к росту ϕ_f прослеживается при введении акцепторных заместителей в ароматическое кольцо стирильного фрагмента, причем данный эффект наиболее выражен для фтор- и хлорзамещенных производных. Установлено, что наблюдаемые зависимости носят ярко выраженный «пороговый» характер: достижение критических значений индексов делокализации приводит к нелинейному скачку эффективности люминесценции. Данные выводы полностью коррелируют с выявленной ранее связью ϕ_f с величиной энергетического зазора $\Delta E_{\text{ВЗМО}}/\text{ВЗМО-1}$.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Уфимского Института химии УФИЦ РАН по теме «Кинетическое, спектрально-люминесцентное и теоретическое исследование ключевых интермедиатов в химических и биохимических процессах окисления» (№ госрегистрации 125020601626-9). Расчеты

проведены на оборудовании центра коллективного пользования (ЦКП) «Химия» Уфимского института химии и ЦКП «Агидель» Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

Литература

1. Odin I.S., Gordon K.V., Itakhunov R.N., Gusev D.M., Sokov S.A., Vologzhanina A.V., Grabovskiy S.A., Sosnin I.M., Ukolov A.I., Orlova O.I., Golovanov A.A. Reactions of 5-(Trialkyl)silylpent-1-en-4-yn-3-ones with Hydrazines: Original Synthetic Routes to Luminescent Substances Containing Azole Motifs // *Synth.* 2023. Vol. 56. № 2. P. 243–266.
2. Zatyatskiy E.A., Odin I.S., Gusev D.M., Zaiko A.R., Sokov S.A., Bunev A.S., Vologzhanina A.V., Kayumova R.R., Masyagutova G.A., Khursan S.L., Grabovskiy S.A., Golovanov A.A. Regioselectivity Control in the Reaction of Cross-Conjugated Enynones with Monosubstituted Hydrazines: Original Synthesis of Luminescent 5-Styrylpyrazoles with a 1-Benzo[d]thiazole Ring // *J. Org. Chem.* 2025. Vol. 90. № 47. P. 16870–16884.
3. Peach M.J.G., Benfield P., Helgaker T., Tozer D.J. Excitation Energies in Density Functional Theory: An Evaluation and a Diagnostic Test // *J. Chem. Phys.* 2008. Vol. 128. № 4. P. 044118.
4. Guido C.A., Cortona P., Mennucci B., Adamo C. // On the Metric of Charge Transfer Molecular Excitations: A Simple Chemical Descriptor. *J. Chem. Theory Comput.* 2013. Vol. 9. № 7. P. 3118–3126.
5. Frisch M.J., et al. Gaussian 09, Revision C.01. <http://www.gaussian.com/>
6. Zhurko G.A., Zhurko D.A. Chemcraft 688b win32. <http://www.chemcraftprog.com/>
7. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. // Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set for Correlated Wave Functions. *J. Chem. Phys.* 1980. Vol. 72. № 1. P. 650–654.
8. McLean A.D., Chandler G.S. Contracted Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. I. Second Row Atoms, Z=11–18 // *J. Chem. Phys.* 1980. Vol. 72. № 10. P. 5639–5648.
9. Lebedev V.I., Skorokhodov L. Quadrature Formulas of Orders 41, 47 and 53 for the Sphere // *Rus. Acad. Sci. Dokl. Math.* 1992. Vol. 45. P. 587–592.
10. Yanai T., Tew D.P., Handy N.C. A New Hybrid Exchange–Correlation Functional Using the Coulomb–Attenuating Method (CAM-B3LYP) // *Chem. Phys. Lett.* 2004. Vol. 393. № 1. P. 51–57.
11. Chai J.-D., Head-Gordon M. Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals with Damped Atom–Atom Dispersion Corrections // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008. Vol. 10. № 24. P. 6615–6620.
12. Wolinski K., Hinton J.F., Pulay P. Efficient Implementation of the Gauge-Independent Atomic Orbital Method for NMR Chemical Shift Calculations // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. Vol. 112. № 23. P. 8251–8260.

13. Schleyer P.v.R., Maerker C., Dransfeld A., Jiao H., van Eikema Hommes N.J.R. Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. Vol. 118. № 26. P. 6317–6318.
14. Fallah-Bagher-Shaidaei H., Wannere C.S., Corminboeuf C., Puchta R., Schleyer P.v.R. Which NICS Aromaticity Index for Planar π Rings Is Best? // *Org. Lett.* 2006. Vol. 8. № 5. P. 863–866.
15. Lu T. A Comprehensive Electron Wavefunction Analysis Toolbox for Chemists, Multiwfn // *J. Chem. Phys.* 2024. Vol. 161. № 8. P. 082503.
16. Lu T., Chen F. Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer // *J. Comput. Chem.* 2012. Vol. 33. № 5. P. 580–592.
17. Krygowski T.M. Crystallographic Studies of Inter- and Intramolecular Interactions Reflected in Aromatic Character of π -Electron Systems // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1993. Vol. 33. № 1. P. 70–78.
18. Arpa E.M., Stafström S., Durbeej B. HOMAc: A Parameterization of the Harmonic Oscillator Model of Aromaticity (HOMA) That Includes Antiaromaticity // *J. Org. Chem.* 2025. Vol. 90. № 3. P. 1297–1308.
19. Matito E. An Electronic Aromaticity Index for Large Rings // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. Vol. 18. № 17. P. 11839–11846.
20. Szczepanik D.W. A New Perspective on Quantifying Electron Localization and Delocalization in Molecular Systems. Comput. and Theor // *Chem.* 2016. Vol. 1080. P. 33–37.
21. Szczepanik D.W., Andrzejak M., Dominikowska J., Pawełek B., Krygowski T.M., Szatyłowicz H., Solà M. The Electron Density of Delocalized Bonds (EDDB) Applied for Quantifying Aromaticity // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19. № 42. P. 28970–28981.

FLUORESCENCE QUANTUM YIELD AS A FUNCTION OF ELECTRON DENSITY DELOCALIZATION IN STYRYLPYRAZOLES: DFT QUANTUM CHEMICAL ANALYSIS

© M.Yu. Ovchinnikov, S.A. Grabovskiy, S.L. Khursan, K.D. Shakirov

Ufa Institute of Chemistry – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
69, prospect Oktyabrya, 450054, Ufa, Russian Federation

Styrylpyrazoles were previously found to exhibit intense fluorescence in the UV region with an experimental quantum yield (ϕ_f) ranging from 0.01 to 0.72. The emission efficiency significantly depends on the nature and position of the substituents: introducing donor groups into the thiazole moiety and acceptor groups into the styryl moiety promotes a substantial increase in ϕ_f . In this work, a detailed analysis of the electron density distribution in a series of substituted styrylpyrazoles was performed using quantum chemical methods [DFT, ω B97X-D/6-311+G(d,p)]. A set of geometric (HOMA/HOMAc), electronic (MCI, EDDB), and magnetic (NICS(0)_{zz}) criteria was employed for a comprehensive assessment of delocalization and aromaticity. It was established that high ϕ_f values are characteristic of structures with reduced aromaticity of the thiazole ring and increased delocalization on the styrylpyrazole fragment (according to NICS(0)_{zz} and EDDB excluding non-local contributions). Notably, the overall degree of delocalization (EDDB) does not correlate directly with ϕ_f . The observed dependences are interpreted as a result of the effective incorporation of the thiazole core into the styrylpyrazole conjugation system and exhibit a pronounced "threshold" behavior: upon reaching specific delocalization values, ϕ_f increases non-linearly toward its limiting values. Thus, it is shown that the effective integration of the thiazole core into the styrylpyrazole conjugation system provides the molecular scaffold with the necessary rigidity, minimizing non-radiative energy losses *via* internal conversion. These results provide a fundamental understanding of the mechanisms for the precision control of the photophysical properties in combined azole systems.

Keywords: styrylpyrazoles, DFT calculations, NICS, EDDB, fluorescence quantum yield, electronic delocalization, internal conversion.