

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ  
*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего  
образования*  
**«Южный федеральный университет»**

*На правах рукописи*

**ШИРЯЕВА Анастасия Андреевна**

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И  
ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ  
КРИСТАЛЛОВ ДЛЯ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ И  
ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ**

*Специальность*

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация

*на соискание учёной степени*

**кандидата физико-математических наук**

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук  
**Власенко Валерий Григорьевич**

Ростов-на-Дону-2026

## Содержание

|                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Введение.....                                                                                                 | 5  |
| 1 Молекулярные кристаллы и их значение для технологических приложений...                                      | 14 |
| 1.1 Молекулярные кристаллы: строение и свойства .....                                                         | 14 |
| 1.2 Особенности строения и свойства молекулярных кристаллов комплексов металлов оснований Шиффа.....          | 17 |
| 1.3 Применение молекулярных кристаллов комплексов металлов оснований Шиффа в оптоэлектронных устройствах..... | 20 |
| 1.3.1 Комплексы металлов с основаниями Шиффа как эмиттеры для органических светодиодов .....                  | 20 |
| 1.3.2 Комплексы металлов оснований как сенсibilизаторы в солнечных элементах.....                             | 30 |
| 2 Объекты и методы исследования комплексных соединений $3d$ -металлов .....                                   | 37 |
| 2.1 Объекты исследования .....                                                                                | 37 |
| 2.2 Рентгеновская дифракция монокристаллов .....                                                              | 39 |
| 2.3 Анализ межмолекулярных взаимодействий методом поверхности Хиршфельда.....                                 | 41 |
| 2.4 Рентгеновская спектроскопия поглощения .....                                                              | 42 |
| 2.5 Методика изготовления прототипов оптоэлектронных устройств.....                                           | 45 |
| 2.6 Методы исследования термических, электрохимических, оптических и фотоэлектрических свойств .....          | 48 |
| 2.7 Квантово-химическое моделирование .....                                                                   | 50 |
| 2.7.1 Теория функционала плотности .....                                                                      | 50 |
| 2.7.2 Атомные базисные наборы .....                                                                           | 52 |
| 2.7.3 Выбор функционала и базиса для расчетов электронных спектров поглощения соединений $3d$ -металлов.....  | 53 |

|     |                                                                                                                                        |     |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3   | Атомное, электронное строение и оптические свойства комплексов меди(II) с производными $\beta$ -аминовинилкетонов.....                 | 57  |
| 3.1 | Структурная динамика и энергетика таутомерии по данным компьютерного моделирования.....                                                | 57  |
| 3.2 | Локальная атомная структура комплексов меди(II) по данным рентгеновской спектроскопии поглощения.....                                  | 65  |
| 3.3 | Кристаллическая и молекулярная структура комплексов меди(II) .....                                                                     | 68  |
| 3.4 | Электронные спектры поглощения комплексов меди(II) и природа электронных переходов .....                                               | 78  |
| 3.5 | Квантово-химические дескрипторы комплексов меди(II).....                                                                               | 83  |
| 4   | Влияние длины гидроксильного фрагмента на структуру и свойства комплексов цинка(II) и меди(II) оснований Шиффа .....                   | 86  |
| 4.1 | Локальная атомная и электронная структура комплексов цинка(II) и меди(II) по данным рентгеновской спектроскопии поглощения.....        | 86  |
| 4.2 | Кристаллическая структура комплексов цинка(II) и меди(II) основания Шиффа с различной длиной гидроксильного фрагмента .....            | 90  |
| 4.3 | Электронная структура и оптические свойства комплексов цинка(II) в растворе .....                                                      | 99  |
| 4.4 | Твёрдотельная фотофизика комплексов цинка(II): корреляция термических, электрохимических и люминесцентных свойств.....                 | 103 |
| 4.5 | Электролюминесценция и характеристики органических светодиодов на основе комплексов цинка(II).....                                     | 108 |
| 5   | Кристаллическое строение и исследование фотоэлектрических свойств производных глауцина в сенсibilизированных солнечных элементах ..... | 113 |
| 5.1 | Кристаллическая структура и межмолекулярные взаимодействия в комплексах цинка(II) на основе производных глауцина.....                  | 113 |
| 5.2 | Электронное строение и фотофизические свойства комплексов цинка(II) в растворе .....                                                   | 122 |

|                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.3 Фотосенсибилизация и характеристики прототипов солнечных ячеек .... | 126 |
| Заключение .....                                                        | 135 |
| Список цитированной литературы .....                                    | 139 |
| Приложение А. Список публикаций автора по теме диссертации .....        | 160 |
| Приложение Б. Дополнительные материалы .....                            | 165 |
| Приложение В. Перечень используемых в тексте аббревиатур и обозначений. | 177 |

## Введение

**Актуальность темы.** Современные энергетические технологии неразрывно связаны с созданием электронных устройств, выполняющих критически важную функцию преобразования энергии между оптической и электрической формами [1, 2]. К таким устройствам относятся широкий спектр оптоэлектронных, фотоэлектрических и электролюминесцентных приборов, применяемых во всех сферах человеческой деятельности. Обострение глобального энергетического кризиса, связанное с истощением ископаемых топливных ресурсов, ведёт к усилению зависимости от этих технологий. В связи с этим поиск и освоение альтернативных, возобновляемых источников энергии превратились в одну из ключевых задач научно-технического прогресса.

Солнечная энергия, как наиболее доступный и экологически безопасный ресурс, лежит в основе развития фотоэлектрических технологий. Среди них особое место занимают сенсibilизированные красителем солнечные элементы (Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC), отличающиеся относительно низкой стоимостью производства, возможностью создания гибких и полупрозрачных панелей, а также эффективной работой в условиях рассеянного освещения [3 – 8]. Это делает их идеальными для архитектурной интеграции и создания энергонезависимых элементов городской инфраструктуры. Основная проблема которых заключается в увеличении эффективности и уменьшении стоимости производства таких устройств. Рекордные показатели коэффициента полезного действия современных DSSC достигаются благодаря использованию при их изготовлении рутениевых комплексов [1, 5, 7, 8], но эти материалы дорогие и токсичные, поэтому нужно искать более дешёвые аналоги.

Наряду с генерацией энергии важным остаётся вопрос экономного её использования. Здесь настоящий прорыв произошёл с появлением органических светоизлучающих диодов (Organic Light-Emitting Diode, OLED), которые обладают отличной цветопередачей, высокой контрастностью, могут быть очень тонкими и гибкими, при этом потребляют очень мало энергии. Благодаря этим качествам

OLED стали ведущей технологией для производства экранов в бытовой электронике и системах освещения [9 – 11]. Но широкое применение OLED затруднено из-за проблемы создания стабильных и эффективных эмиттеров, особенно в синей области спектра. Традиционные фосфоресцентные комплексы с благородными металлами (Ir, Pt) в качестве эмиттеров показывают хорошие результаты, но являются дорогими, что стимулирует поиск более доступных вариантов.

Таким образом, актуальность нашего исследования оснований Шиффа и комплексных соединений  $3d$ -металлов как материалов для светоизлучающих и фотоэлектрических устройств обусловлено потребностью в новых доступных, стабильных и эффективных материалах для оптоэлектроники. Основания Шиффа (азометиновые соединения) обладают структурной гибкостью и способны к стабильному хелатированию ионов металлов. Варьирование структуры азометинового лиганда и природы металлического центра, позволяет целенаправленно настраивать оптические, электронные и зарядовые свойства получаемых материалов на их основе.

Таким образом, установление связи между типом кристаллической решётки, природой металлического центра и функциональными свойствами материалов, что имеет критическое значение для целенаправленного дизайна новых оптоэлектронных устройств на основе исследования молекулярных кристаллов, исследуемых соединений является актуальной темой.

#### **Объекты исследования:**

- $\beta$ -аминовинилкетоны с  $N$ -нафтильными и  $N$ -хинолильными заместителями и их комплексы меди(II);
- основания Шиффа с гидроксильными группами разной длины  $(CH_2)_nOH$ , где  $n = 2-6$ , и их комплексы цинка(II) и меди(II);
- глауцинсодержащие основания Шиффа и их комплексы цинка(II).

**Цель исследования.** Установить взаимосвязь между структурой и оптическими свойствами металлокомплексов на основе производных оснований Шиффа и  $\beta$ -аминовинилкетонов с ионами  $3d$ -металлов и экспериментально

проверить их функциональную пригодность в качестве активных слоёв органических светодиодов (OLED) и солнечных элементов, сенсibilизированных красителем (DSSC).

Для достижения цели решались следующие **задачи**:

1. Определить молекулярное, кристаллическое и электронное строения новых серий  $\beta$ -винилкетонов, оснований Шиффа- производных салицилового и тозиламинового бензальдегидов и их координационных соединений с ионами  $3d$ -металлов.

2. Провести измерение поглощения в видимой и ультрафиолетовой области спектра, а также люминесценции в растворах и твердых пленках, определить квантовые выходы и времена жизни возбужденных состояний.

3. Рассчитать методом теории функционала плотности оптимизированные структуры, электронное строение и оптические спектры исследуемых соединений.

4. Изготовить и протестировать прототипы OLED-устройств с эмиттерами на основе комплексов цинка(II) оснований Шиффа с гидроксильными фрагментами различной длины  $(\text{CH}_2)_n\text{OH}$  ( $n = 2 - 6$ ).

5. Изготовить и протестировать лабораторные прототипы DSSC с использованием оснований Шиффа производных глауцина и их хелатов цинка(II) в качестве сенсibilизаторов.

6. Обобщить полученные данные для установления количественных корреляций между структурными параметрами соединений и их оптоэлектронными характеристиками.

**Научная новизна** полученных результатов обусловлена реализацией комплексного подхода, сочетающего молекулярный дизайн и прецизионные измерения физико-химических характеристик при создании новых материалов на основе оснований Шиффа и их комплексов с цинком(II) для светоизлучающих и фотоэлектрических устройств. В ходе работы установлены универсальные корреляции «структура–свойство» и детально проанализированы ключевые физические процессы, определяющие эффективность устройств: кинетика

инъекции электрона и рекомбинационные потери в DSSC, а также перенос энергии и времена жизни возбуждённых состояний в OLED.

В результате исследований:

- для  $\beta$ -аминовинилкетонов *впервые* установлено, что введение метильной группы в аминометиленовый фрагмент создаёт стерическое напряжение, выступающее ключевым фактором конформационной лабильности. Показано, что поворот нафтильных или хинолильных заместителей относительно плоскости молекулярного каркаса нарушает копланарность, приводя к снижению эффективности  $\pi$ -сопряжения, увеличению ширины запрещённой зоны и изменению типа межмолекулярных взаимодействий в кристаллической фазе.

- для комплексов Cu(II) *впервые* выявлена корреляция между природой ароматического заместителя лиганда и локальной геометрией координационного узла. Хинолильные заместители стабилизируют пентакоординационные центры Cu(II) с геометрией квадратной пирамиды, тогда как нафтильные заместители — плоско-квадратную координацию.

- для комплексов Zn(II) с гидроксильными основаниями Шиффа *впервые* систематически исследовано влияние длины фрагмента  $-(CH_2)_nOH$  ( $n = 2-6$ ) на супрамолекулярную структуру. Обнаружено, что удлинение углеводородной цепи ( $n \geq 3$ ) индуцирует формирование дополнительных  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий, стабилизирующих кристаллическую упаковку. Установлено, что электронное строение и фотолюминесцентные свойства комплексов определяются координационным узлом  $\{ZnN_4\}$  и остаются инвариантными к длине заместителя.

- в области оптоэлектронных применений *впервые* на основе комплексов Zn(II) с гидроксильными лигандами ( $n = 4-6$ ) изготовлены и исследованы прототипы OLED-устройств. Комплекс электрооптических характеристик подтверждает перспективность этих соединений в качестве эффективных электролюминофоров синей области спектра.

- для глауцинсодержащих оснований Шиффа и их хелатов Zn(II) *впервые* проведено систематическое сравнение структурных и фотоэлектрических свойств. Продемонстрировано, что более высокая эффективность сенсibilизаторов DSSC

на основе свободных лигандов до 5,18% по сравнению с комплексами обусловлена их планарной геометрией, обеспечивающей оптимальную адсорбцию на поверхности  $\text{TiO}_2$ , и внутрилигандным механизмом переноса заряда. Координация с  $\text{Zn(II)}$  переключает механизм фотовозбуждения на межлигандный перенос заряда, что приводит к снижению эффективности DSSC.

**Теоретическая значимость** полученных результатов состоит в развитии фундаментальных представлений о взаимосвязи молекулярной структуры, электронного строения и функциональных свойств оснований Шиффа и координационных соединений на их основе, которые важны для развития физики конденсированного состояния молекулярных кристаллов. **Практическая значимость** основных результатов определяется перспективами применения исследованных соединений: органические производные глауцина эффективны в качестве сенситизаторов для DSSC, а комплексы цинка(II) оснований Шиффа с гидроксиалкильными заместителями  $-(\text{CH}_2)_n\text{OH}$  — для создания активных слоёв OLED-устройств. Разработанный и апробированный комплексный подход, объединяющий экспериментальные методики и методы компьютерного моделирования, создаёт основу для целенаправленного дизайна новых функциональных материалов с заданными оптическими и электронными характеристиками и тем самым обеспечивает дальнейшее развитие элементной базы отечественной оптоэлектроники и альтернативной энергетики.

#### **Основные научные положения, выносимые на защиту:**

1. Перераспределение электронной плотности в замещённых  $\beta$ -аминовинилкетонах, содержащих нафталиновый или хинолиновый заместители, определяется балансом трёх конкурирующих факторов: внутримолекулярной водородной связи  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ ,  $n\rightarrow\pi$ -гиперконъюгации неподелённой электронной пары атома азота  $\text{LP(N)}$  и стерических эффектов, тогда как введение метильной группы в аминометиленовую часть молекулы приводит к значительному увеличению угла скручивания этих заместителей относительно центрального фрагмента  $\beta$ -винилкетона за счёт ослабления взаимодействия  $\text{LP(N)}\rightarrow\pi(\text{C}-\text{C})$  и усиления взаимодействия  $\text{LP(N)}\rightarrow\pi(\text{C}=\text{C})$ .

2. Оптическая ширина запрещённой зоны  $\Delta E$  и характер электронных переходов в комплексах Cu(II) на основе  $\beta$ -аминовинилкетонов с хинолильным или нафтильным заместителями определяются типом координационного полиэдра: в комплексе Cu(II) с хинолильным заместителем формируется квадратно-пирамидальная координация, характеризующаяся узкой  $\Delta E$  и наличием  $d-d$ -полос в электронных спектрах поглощения, которые формируются смешанными ILCT-, LLCT- и LMCT-электронными переходами, в то время как в комплексе Cu(II) с нафтильным заместителем реализуется плоско-квадратная координация атома меди, что приводит к увеличению  $\Delta E$  и отсутствию  $d-d$ -полос; при этом электронные спектры определяются только LLCT-переходами.

3. Достижение высокой яркости  $\sim 1000$  кд/м<sup>2</sup> и внешней квантовой эффективности до 2,2% для OLED-устройств с синей электролюминесценцией с эмиттерами на основе комплексов Zn(II) с гидроксильными фрагментами (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH ( $n = 4-6$ ) определяется наличием в их кристаллической упаковке направленных  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий, которые повышают эффективность переноса заряда и рекомбинации экситонов в конденсированной фазе.

4. Высокая эффективность до 5,18% органических сенсibilизаторов на основе производных глауцина в DSSC обусловлена их планарной молекулярной архитектурой, обеспечивающей адсорбцию на поверхности наночастиц TiO<sub>2</sub> и эффективную генерацию разделённых зарядов при фотовозбуждении, тогда как использование комплексов Zn(II) производных глауцина в качестве сенсibilизаторов в DSSC приводит к снижению в  $\sim 2,5$  раза фотоэлектрической эффективности, что обусловлено гипсохромным сдвигом полосы поглощения и изменением механизма возбуждения с ILCT на менее эффективный для инжекции LLCT перенос заряда.

**Достоверность и обоснованность** полученных научных результатов обеспечена применением комплекса взаимодополняющих экспериментальных и теоретических методов: рентгеноструктурного анализа, рентгеновской спектроскопии поглощения XANES/EXAFS, УФ-видимой и флуоресцентной спектроскопии, термического и электрохимического анализа — в сочетании с

квантово-химическим моделированием методами DFT, TD-DFT. Согласование результатов, полученных независимыми экспериментальными методами и подтверждённых расчётами, свидетельствует о высокой надёжности полученных данных. Методики экспериментов и расчётов соответствуют установленным стандартам. Достоверность и надёжность основных полученных данных, депонированных в Кембриджский банк кристаллографических структур и опубликованных в рецензируемых научных журналах, подтверждаются соответствием актуальным концепциям физики конденсированного состояния и их тщательной статистической обработкой.

**Апробация** основных результатов диссертации происходила на следующих всероссийских, международных научных конференциях и семинарах: Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных (ВНКСФ-28, -29) (Россия, 2024, 2025), X Всероссийская научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия: достижения и перспективы» (Ростов-на-Дону, Россия, 2025), Всероссийская ежегодная молодежная научная конференция с международным участием наука юга России: достижения и перспективы (Ростов-на-Дону, Россия, 2024, 2025), Международный междисциплинарный молодежный симпозиум «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование эко-систем (анализ современного состояния и перспективы развития)» (Ростов-на-Дону, Россия, 2025), Всероссийской конференции по люминесценции LUMOS-2026 (Санкт-Петербург, Россия, 2026).

**Публикации автора.** Основные результаты диссертации опубликованы в 18 работе, из которых 1 статья – в рецензируемых научных журналах из Перечня ВАК Минобрнауки РФ, 6 статей – в научных изданиях, входящих в Scopus, Web of Science, RSCI, 3 статьи – в журналах, индексируемых в РИНЦ и 8 тезисов докладов – в трудах международных и всероссийских конференций. В конце диссертации приведён список публикаций автора, отмеченных литерой «А».

**Соответствие специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.** Диссертационная работа соответствует следующим направлениям

исследований специальности 1.3.8. : п. 1. *«Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и, в том числе, материалов световодов как в твердом (кристаллы, поликристаллы), так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления»*; п. 2. *«Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств упорядоченных и неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы, дисперсные, и квантовые системы»* и п. 6. *«Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами»*.

**Личные вклад автора** состоит в участии на всех этапах эксперимента и квантово-химических расчетов, математической обработки и интерпретации данных, полученных методами рентгеновской дифракции, рентгеновской спектроскопии поглощения, ИК, УФ-спектроскопии и другими методами, а также в анализе научной литературы по теме диссертации. Планирование экспериментов, обсуждение и интерпретация результатов, формулирование основных научных положений и подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, пяти разделов, заключения, списка литературы из 150 наименований и трех приложений, изложенных на 178 страницах, включая 65 рисунка, 48 таблиц.

**Научные проекты,** в рамках которых были получены результаты диссертации: Диссертационная работа основана на результатах многолетних исследований, выполненных при поддержке грантов, в которых автор выступала в качестве исполнителя:

1. Государственное задание, регистрационный номер: Г30110/23-09-ИФ (FENW-2023-0014) по теме «Атомное, электронное строение, элементный и фазовый состав многофункциональных композитных наноматериалов, слоистых

гетеросистем и комплексных соединений металлов для целей спинтроники, фотоники и катализа». Сроки выполнения: 01.04.2023-31.03.2026г.

2. Государственное задание, регистрационный номер: ГЗ0110/26-05-ИФ (FENW-2026-0010) по теме «Электронное, атомное строение, химический и фазовый состав топологических изоляторов, метаповерхностей, оксидных систем, нано-композитов и комплексов  $3d$ - металлов для использования в спинтронике, фотонике и катализе». Сроки выполнения: 01.04.2026-н.в.

## **1 Молекулярные кристаллы и их значение для технологических приложений**

### **1.1 Молекулярные кристаллы: строение и свойства**

Представления о кристаллах прошли долгий путь от наивно-поэтического восприятия их как редких и красивых камней, обладающих мистическими свойствами, до строгой научной теории, объясняющей их макроскопические свойства микроскопической структурой. В XVII–XVIII веках появилась «кирпичная» теория, предполагавшая, что кристаллы сложены из мельчайших «кирпичиков», плотно приложенных друг к другу [12]. Эта модель впервые ввела идею дискретности и повторяемости. В середине XX века российский кристаллограф Китайгородский А. И. называет такие формы «идеально правильными фигурами»: кубы, октаэдры, призмы [12].

Российские ученые внесли в эту область ключевой вклад. Ломоносов М. В., изучая драгоценные камни, сформулировал закон постоянства углов: углы между соответствующими гранями кристаллов одного вещества всегда одинаковы, форма же кристалла случайна [13]. Этот закон лег в основу идентификации веществ. Федоров Е. С. не только разработал гониометрический метод анализа, но и решил фундаментальную математическую задачу, доказав существование 230 способов построения кристалла из элементарных ячеек — «пространственных обоев» [14]. Эти работы заложили основы современной кристаллографии.

Окончательное подтверждение теория кристаллической решетки получила благодаря открытию дифракции рентгеновских лучей. Как подчеркивает Ферми Э., это открытие позволило не только подтвердить правильность предположений, но и экспериментально определить расположение атомов в решетке, в том числе в сложных молекулярных кристаллах [15].

Китайгородский А. И. чётко разделяет кристаллы, построенные из атомов или ионов (ионные, металлические), и молекулярные кристаллы, в узлах решетки которых находятся нейтральные молекулы [12] (рисунок 1.1). Различие таких кристаллов в характере связей. В ионных кристаллах (NaCl) действуют сильные

электростатические силы (энергия связи — 5–10 эВ на пару ионов). В металлах происходит делокализация валентных электронов, образуется «электронный газ», обеспечивающий высокую электропроводность и пластичность [12]. В молекулярных кристаллах (например, «сухой лед», бензол, антрацен) доминируют слабые силы межмолекулярного взаимодействия — силы Ван-дер-Ваальса. Энергия этих связей — всего 0,05–0,5 эВ на молекулу.

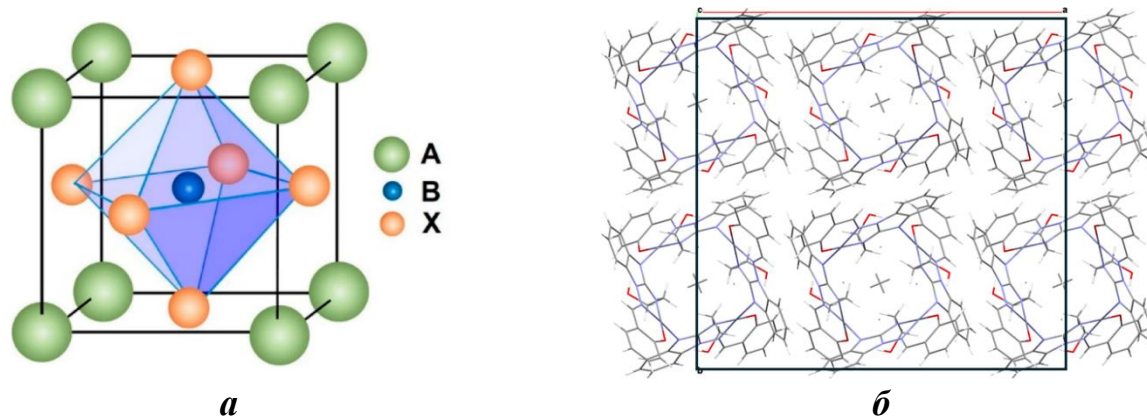


Рисунок 1.1 – Кристаллическая упаковка атомных (а) и молекулярных кристаллов (б).

Ферми Э. подробно анализирует природу ван-дер-ваальсовых сил. Они возникают вследствие квантово-механической корреляции движения электронов. Ферми Э., вслед за Кeesомом В., Дебаем П. и Лондоном Ф., выделяет три типа таких взаимодействий:

1. *Ориентационное.* Взаимодействие между молекулами с постоянным дипольным моментом  $p$ . Энергия взаимодействия двух диполей, усредненная по ориентациям, равна:

$$U_{\text{ор}} = -\frac{2}{3} \frac{p_1^2 p_2^2}{kT} \frac{1}{r^6}, \quad (1.1)$$

которая зависит от температуры — редкий случай для потенциальной энергии.

2. *Индукционное.* Постоянный диполь одной молекулы поляризует соседнюю, не имеющую собственного момента. Индуцированный момент пропорционален поляризуемости  $\alpha$  (1.2), а энергия вычисляется по формуле (1.3):

$$p_{\text{инд}} = \alpha E, \quad (1.2)$$

$$U_{\text{инд}} = -\frac{p^2\alpha}{r^6} \quad (1.3)$$

Температурной зависимости здесь уже нет.

3. *Дисперсионное.* Универсальное взаимодействие, возникающие из-за мгновенных флуктуаций электронной плотности, создающих «мгновенные» диполи. Энергия дисперсионного взаимодействия, как показал Лондон Ф., выписывается по формуле:

$$U_{\text{дисп}} = -\frac{3}{4} \frac{J\alpha^2}{r^6}, \quad (1.4)$$

где  $J$  — потенциал ионизации. Это взаимодействие — главный вклад в когезию молекулярных кристаллов.

Ахматов А. С., обобщая эти представления, подчеркивает, что ван-дер-ваальсовы силы универсальны и аддитивны [16]. Именно они определяют взаимодействие между крупными цепными молекулами углеводов. Аддитивность позволяет рассчитывать суммарную энергию как сумму парных взаимодействий, что существенно упрощает моделирование.

Китайгородский А. И. формулирует принцип плотной упаковки: «выступы» одной молекулы заходят во «впадины» другой [12]. Это — ключ к пониманию структуры молекулярных кристаллов.

Именно слабость и специфика межмолекулярных связей открывают возможности для модификации свойств молекулярных кристаллов, недоступные для атомных (ковалентных, ионных, металлических). Свойства алмаза жёстко заданы его решеткой, а молекулярного кристалла можно менять в широких пределах. Во-первых, изменяя саму молекулу. Введение различных функциональных групп в молекулу изменяет ее поляризуемость и дипольный момент. Это напрямую влияет на упаковку и макроскопические свойства. Например, как показано в работе [17], для нелинейно-оптических свойств необходим внутримолекулярный перенос заряда, создающий асимметричную поляризуемость.

Во-вторых, изменяя кристаллическую упаковку. Распространен полиморфизм (например, графит и алмаз у углерода или белое и серое олово, о которых пишет

Ферми Э. [15]). В молекулярных кристаллах он особенно част. Возможна и изоморфная замена — введение молекул-примесей с близкой формой, что позволяет создать твердые растворы и легированные кристаллы с новыми свойствами. Коренева Л. Г. с соавторами рассматривают использование примесных молекулярных кристаллов для нелинейно-оптических преобразований [17].

В-третьих, воздействуя внешними условиями. Слабая связанность молекул делает их чувствительными к температуре, давлению, электрическому полю. Отсюда — ярко выраженная анизотропия, пьезоэлектричество (детально разобранное Китайгородским А. И. на примере кварца [12]), а также нелинейно-оптические эффекты (генерация гармоник, электрооптический эффект), описанные в современной литературе [17].

Молекулярные кристаллы, построенные на слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействиях, — особый класс материалов. Их главное преимущество перед жёсткими атомными кристаллами — гибкость свойств, что открывает перспективы для их использования в оптоэлектронике, фотонике, нанотрибологии — везде, где нужны материалы с заранее заданными, часто уникальными характеристиками. Наша работа посвящена изучению молекулярных кристаллов комплексов *3d*-металлов оснований Шиффа.

## **1.2 Особенности строения и свойства молекулярных кристаллов комплексов металлов оснований Шиффа**

В последние десятилетия координационные соединения *d*-металлов с лигандами-основаниями Шиффа (азометинами) [18] привлекают устойчивый интерес исследователей. Азометиновые соединения представляют собой класс органических соединений, содержащих функциональную группу  $-\text{CH}=\text{N}-$ , образующуюся в результате реакции конденсации первичного амина с карбонильным соединением (альдегидом или кетоном). Способность этих лигандов к модификации путем изменения исходных амина и карбонильного компонента позволяет тонко настраивать стерические и электронные свойства

комплексов, что предсказуемо влияет на их геометрию, упаковку в кристалле и функциональные характеристики.

Комплексы 3d-металлов благодаря их уникальным фотофизическим свойствам: высокой стабильностью, низкой токсичностью и относительно низкой стоимостью. Варьирование аминной и карбонильной составляющей лиганда позволяет изменить структуру и настраивать их оптические и электронные свойства. Введения в структуру лиганда Шиффа различных заместителей (донорных или акцепторных групп, протяжённых  $\pi$ -систем, алкильных цепей) позволяет управлять характеристиками энергетических уровней молекулярных орбиталей соединений, параметрами переноса заряда, а также растворимостью и морфологией получаемых на их основе плёнок. Поэтому комплексы 3d-металлов оснований Шиффа применяются в качестве функциональных материалов в органических светодиодах (OLED) [19] и сенсibilизированных красителем солнечных элементах (DSSC) [20]. Многие комплексы оснований Шиффа, особенно меди и цинка, обладают антибактериальной [21], противомикробной [22] противоопухолевой [23, 24] и гипогликемической [25, 26] активностью, что делает их перспективными объектами для медицинской химии. Эти соединения также проявляют каталитические [27], люминесцентные [28], электрохромные [29] и магнитохимические [30] свойства, что делает их перспективными материалами для применения в качестве сенсоров, молекулярных устройств и катализаторов.

Кристаллическая структура координационных соединений формируется под влиянием комплекса факторов: электронной конфигурации иона металла, его координационных предпочтений, стерических и электронно-донорных свойств азометиновых лигандов, а также вторичных слабых межмолекулярных взаимодействий, определяющих их супрамолекулярную упаковку.

Например, ион меди(II), обладающий электронной конфигурацией  $[\text{Ar}]d^9$ , подвержен статическому эффекту Яна-Теллера, что закономерно приводит к искажению его координационной сферы. Наиболее характерными для Cu(II) являются искаженные октаэдрическая, тетрагонально-пирамидальная и тригонально-бипирамидальная геометрии. Мономерные структуры, такие как

классический комплекс  $[\text{Cu}(\text{salen})]$  с квадратно-плоской координацией, обычно образуются с тетрадентатными лигандами [31]. Однако для достижения большей координационной ненасыщенности ионы  $\text{Cu}(\text{II})$  часто формируют мостиковые структуры (олигомерные и полимерные). Типичными примерами служат димеры с двойными карбоксилатными мостиками, как в случае  $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\mu\text{-OAc})_2]$ , где каждый атом меди приобретает искаженную октаэдрическую геометрию [32]. Природа вспомогательного аниона ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) определяет размерность структуры- от дискретных моно- или димеров (0D) до одномерных (1D) цепочек или двумерных (2D) слоев [33].

Для иона цинка(II) с закрытой  $d^{10}$  электронной оболочкой отсутствует эффект Яна-Теллера. Его координационная геометрия определяется стерическими характеристиками лигандов и энергией гибридизации орбиталей. Наиболее энергетически выгодной и распространенной для  $\text{Zn}(\text{II})$  является тетраэдрическая координация, наблюдаемая, например, в бис-хелатных комплексах типа  $[\text{Zn}(\text{L})_2]$  [34]. При использовании объемных макроциклических лигандов реализуется квадратно-пирамидальная геометрия в комплексах цинка(II) саленового типа [35]. Гибкость координационной сферы цинка(II) в сочетании с направленностью его связей предопределяет склонность к образованию сложных металлоорганических каркасов. Эти пористые координационные полимеры на основе многоцентровых оснований Шиффа демонстрируют перспективные архитектуры для задач молекулярного распознавания, катализа и газоразделения [36].

Кристаллическая структура комплексов зависит не только от основных координационных связей, но и от множества слабых вторичных взаимодействий, которые влияют на их супрамолекулярную организацию. Среди них можно выделить водородные связи ( $\text{C-H}\dots\text{O}$ ,  $\text{C-H}\dots\text{N}$ ), галогенные связи ( $\text{C-X}\dots\text{O/N}$ ,  $\text{X}=\text{галоген}$ ) и  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия между ароматическими кольцами лигандов. Эти взаимодействия помогают стабилизировать кристаллическую упаковку и во многом определяют важные физико-химические свойства материала, такие как люминесценция, магнитные характеристики и механическая прочность [37].

### 1.3 Применение молекулярных кристаллов комплексов металлов оснований Шиффа в оптоэлектронных устройствах

Координационные соединения цинка(II) с основаниями Шиффа обладают интенсивной люминесценцией. Ион  $\text{Zn(II)}$  с конфигурацией  $d^{10}$  не является парамагнитным и не подавляет люминесценцию за счёт  $d-d$  переходов, поэтому его комплексы часто служат эффективными люминофорами. В этих системах излучение обычно связано с переходами внутри лиганда (*Intraligand charge transfer*, ILCT) и между лигандами (*Ligand to ligand charge transfer*, LLCT), что усиливается за счёт хелатного эффекта- когда лиганды связываются с ионом, они уменьшают безызлучательные процессы релаксации. Также возможна эмиссия с переносом заряда от металла к лиганду (*Metal to ligand charge transfer*, MLCT), а в агрегированном состоянии — свечение эксимерных или эксиплексных состояний. Высокая чувствительность этих фотофизических процессов к микроокружению позволяет использовать комплексы цинка в качестве сенсорных платформ для детектирования ионов и молекул. Кроме того, они служат перспективными активными материалами в оптоэлектронных устройствах, таких как OLED и DSSC [35, 36].

#### 1.3.1 Комплексы металлов с основаниями Шиффа как эмиттеры для органических светодиодов

OLED-технология изменила подход к дисплеям и освещению, предлагая высокую энергоэффективность, хорошую контрастность и качественную цветопередачу, а также позволила создавать гибкие устройства. Ключевым элементом, определяющим их характеристики, является эмиссионный слой, свойства которого зависят от природы люминофоров. Генерация света в органических полупроводниках описывается классической схемой электронных переходов — диаграммой Яблонского (рисунок 1.2 а).

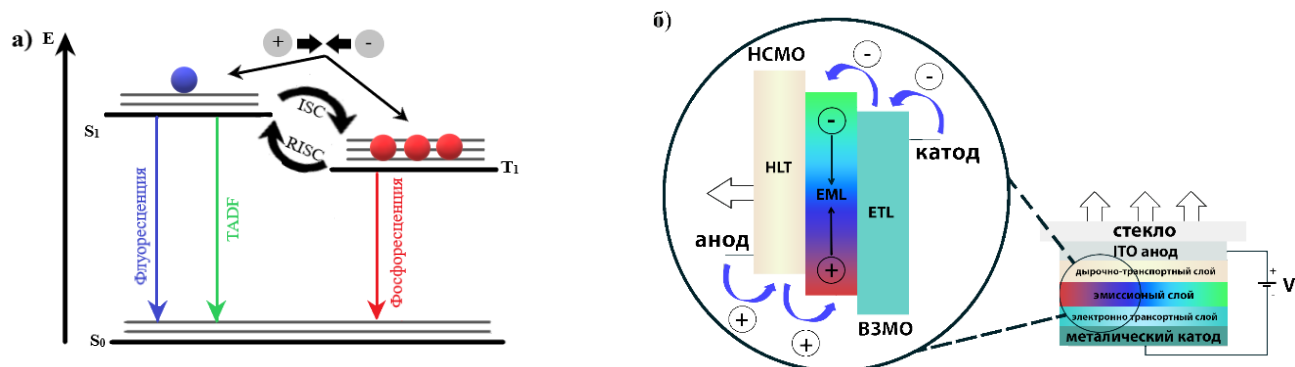


Рисунок 1.2 – Диаграмма Яблонского, иллюстрирующая механизм эмиссии в органических полупроводниках (а). Процесс рекомбинации в устройстве OLED (б) [18].

В основе работы OLED устройств лежит процесс рекомбинации инжектированных носителей заряда в эмиссионном слое. Механизм заключается в следующем: при приложении напряжения дырки инжектируются из анода в слой переноса дырок (*Hole Transport Layer*, HTL), а электроны — из катода в слой переноса электронов (*Electron Transport Layer*, ETL). После перемещения через соответствующие слои носители встречаются в эмиссионном слое (*Emissive Layer*, EML), где их кулоновское притяжение приводит к образованию связанных электрон-дырочных пар — экситонов (рисунок 1.2 б).

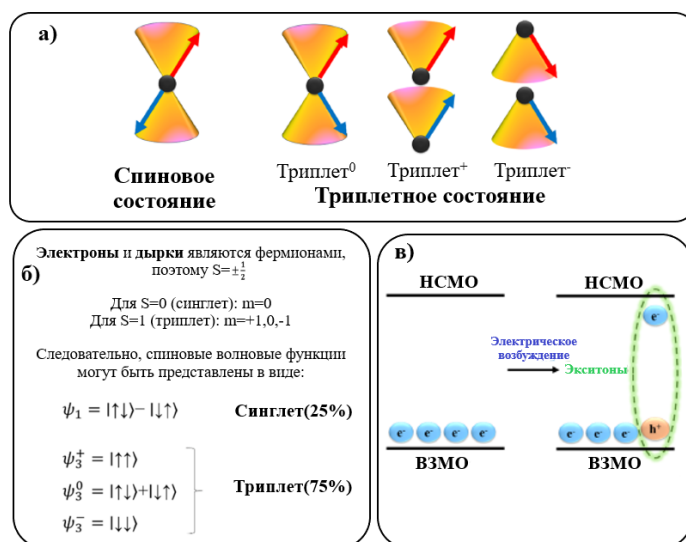


Рисунок 1.3 – Спинное статистическое формирование синглетных и триплетных экситонов в органических полупроводниках [18]: спинные конфигурации (а); спинные волновые функции (б); Процесс генерации экситонов (в).

Объединяясь, электрон и дырка формируют либо синглетное состояние (с антипараллельными спинами), либо триплетное состояние (с параллельными или симметрично перемешанными спинами) (рисунок 1.3 а). Согласно спиновой статистике, допустимые спиновые волновые функции дают один антисимметричный синглет и три симметричных триплета, что даёт статистическое соотношение 1:3. Поскольку и электрон, и дырки — это фермионы, электрическое возбуждение генерирует 25 % синглетных экситонов и 75% триплетных экситонов (рисунок 1.3 б).

Существует несколько сценариев релаксации. После оптического возбуждения в синглетное состояние  $S_1$  молекула может дезактивироваться несколькими конкурирующими путями. Основным излучательным каналом является флуоресценция — быстрый (наносекунды) и спин-разрешенный переход  $S_1 \rightarrow S_0$ . Однако конкурирующие безызлучательные процессы, такие как внутренняя конверсия (*Internal conversion*, IC), могут эффективно гасить это свечение. Кроме того, может произойти межсистемный переход (*Intersystem crossing*, ISC) в метастабильное триплетное состояние  $T_1$ . Вероятность ISC резко возрастает в присутствии тяжёлых атомов, которые усиливают спин-орбитальное взаимодействие, нарушая спиновую запрещенность перехода. Попад в триплетное состояние  $T_1$ , экситон релаксирует с гораздо меньшей скоростью. Классическим, хотя и часто медленным, путем является фосфоресценция — спин-запрещенный переход  $T_1 \rightarrow S_0$ , длящийся от микросекунд до миллисекунд. Альтернативным и высокоэффективным механизмом является термически активированная замедленная флуоресценция (*Thermally activated delayed fluorescence*, TADF). В этом случае тепловая энергия окружающей среды позволяет триплетному экситону преодолеть небольшую энергетическую щель между  $T_1$  и  $S_1$  состояниями, вернуться в синглетное состояние через обратное межсистемное превращение (RISC) и затем испустить фотон с характеристиками флуоресценции, но с задержкой [38]. При электрическом возбуждении электрон переходит с HOMO на LUMO, оставляя после себя дырку. Согласно статистическому распределению, кулоновское взаимодействие связывает электрон и дырку в экситон, который

может образовываться как в синглетной, так и в триплетной спиновой конфигурации (рисунок 1.3 в).

Выделяют несколько поколений материалов для OLED, различающихся механизмом использования экситонов (электрон-дырочных пар), образующихся при рекомбинации зарядов. Флуоресцентные OLED первого поколения (рисунок 1.4 а) используют только синглетные экситоны для излучения света ( $S_1 \rightarrow S_0$ ). Их принципиальное ограничение заключается в том, что только синглетные экситоны претерпевают радиационный распад, тогда как триплетные теряются через безызлучательные процессы, что ограничивает их максимальную внутреннюю квантовую эффективность (*Internal Quantum Efficiency*, IQE) до 25% [39, 40].

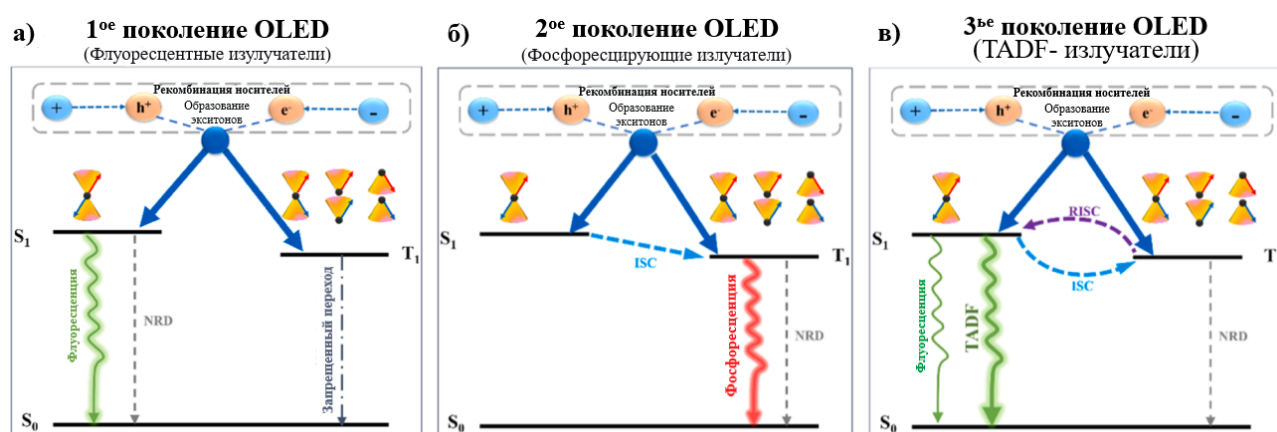


Рисунок 1.4 – Схематическая переходов в OLED первого (а), второго (б) и третьего (в) поколений.

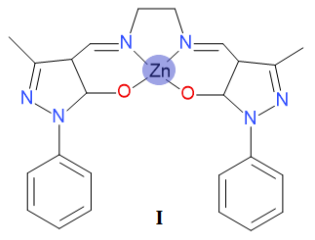
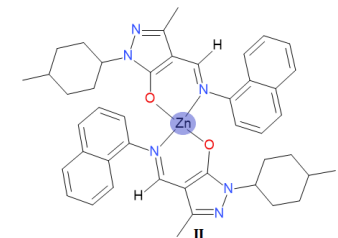
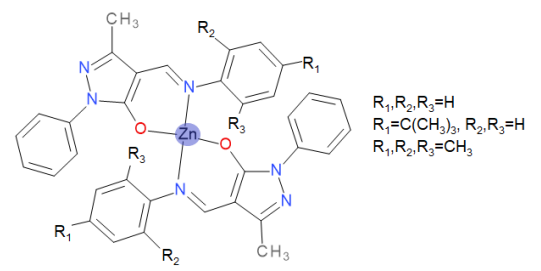
Фосфоресцентные OLED второго поколения (рисунок 1.4 б) смогли решить проблемы первого поколения благодаря добавлению в эмиттер тяжёлых металлов, таких как иридий(III) или платина(II) [41]. В основе механизма лежит усиление спин-орбитальной связи за счёт комплексов тяжёлым металлов, что обеспечивает эффективный обмен спинов (ISC) и позволяет триплетным экситонам испускать свет через фосфоресценцию ( $T_1 \rightarrow S_0$ ). Это теоретически даёт возможность использовать 100% экситонов [42, 43]. Но эти материалы имеют высокую стоимость, проблемы с долговременной стабильностью (особенно в синей области) и подвержены тушению при высоких плотностях тока.

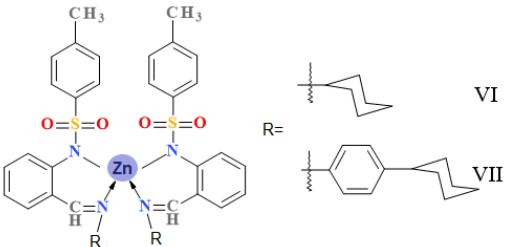
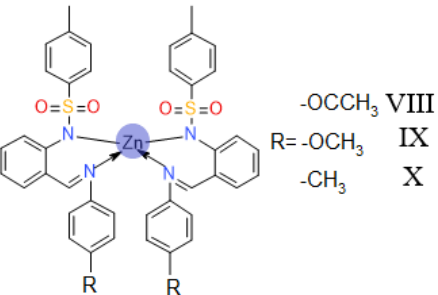
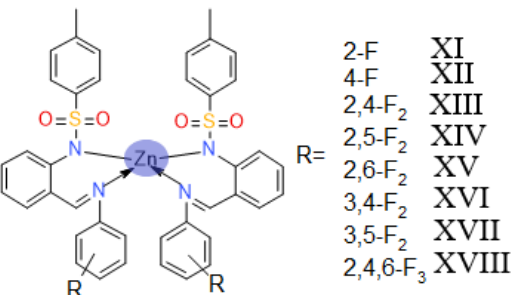
OLED третьего поколения (рисунок 1.4 в) используют эмиттеры с термически активированной замедленной флуоресценцией (*Thermally activated delayed fluorescence*, TADF). В таких материалах из-за небольшой разницы энергий между синглетными и триплетным состояниями ( $\Delta E_{ST}$ ) может происходить обратный обмен спинов (RISC), что ведёт к световому излучению и позволяет приблизиться к 100% эффективности без использования тяжёлых металлов [44]. Однако у TADF-эмиттеров обычно широкий спектр излучения, проблемы с чистотой цвета, а эффективность падает при высокой яркости [45, 46].

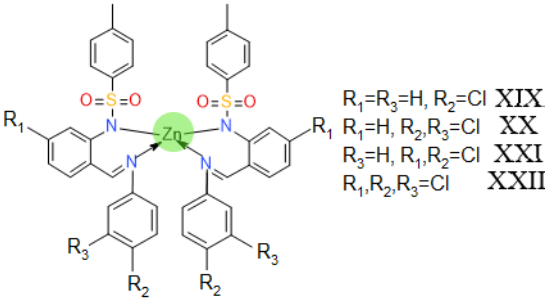
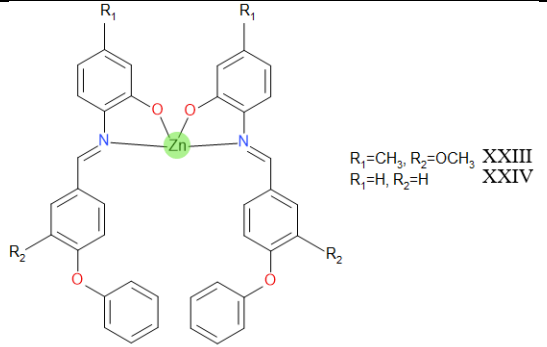
В поисках компромисса между эффективностью, стабильностью, стоимостью и экологичностью значительное внимание уделяется флуоресцентным металлокомплексам, в частности, соединениям цинка(II) [47, 48, 49]. Эти комплексы имеют максимальное значение IQE 25% из-за нулевой фосфоресценции. Однако они обладают рядом преимуществ, таких как низкая токсичность, высокая термическая и фотохимическая стабильность, доступность сырья, относительно низкая стоимость синтеза и возможность тонкой настройки оптических свойств через дизайн лиганда [49, 50].

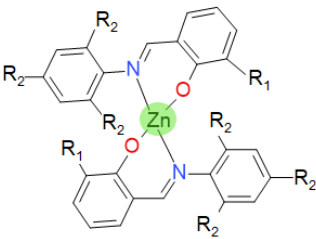
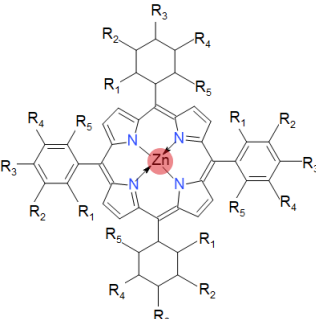
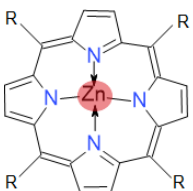
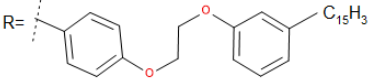
Комплексы цинка(II) оснований Шиффа обладают широким диапазоном спектральной настройки, что позволяет получить эмиттеры для всего видимого диапазона. Наибольшую технологическую сложность представляет синий эмиттер (длина волны 424 - 475 нм) из-за требований к стабильности материалов с высокой энергией излучения. Примеры устройств, где в качестве эмиттеров используются комплексы цинка, приведены в таблице 1.1.

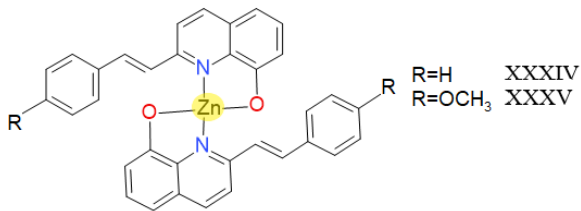
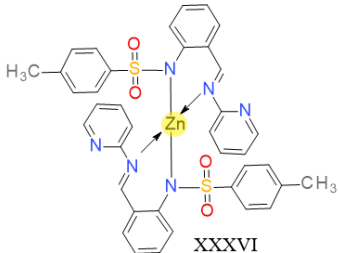
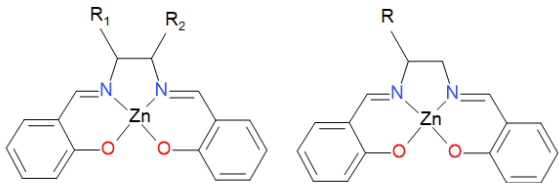
Таблица 1.1 – Сводные характеристики OLED-устройств на основе комплексов цинка(II).  $\lambda_{EL}$  – длина волны максимума люминесценции,  $L_{max}$ - максимальное значение люминесценции,  $CE_{ma}$ - максимальное значение эффективности по току,  $PE_{max}$ -максимальное значение эффективности по мощности, EQE- внешний квантовый выход,  $V_{on}$ - напряжение включения и J-интенсивность.

| Цвет  | Структура комплекса                                                                                                                                                                                                                                                                               | Параметры OLED-устройства                                                                                                                                                                                                                                       | Примечания                                                                                                                                             | Ссылка |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Синий |  <p style="text-align: center;"><b>I</b></p>                                                                                                                                                                     | $L_{max}$ : 17000 кд/м <sup>2</sup> , $CE_{max}$ : 13,8 кд/А,<br>EQE: 5%                                                                                                                                                                                        | Легирование в матрицу значительно улучшает характеристики.                                                                                             | [48]   |
| Синий |  <p style="text-align: center;"><b>II</b></p>                                                                                                                                                                   | $V_{on}$ : 3,5 В, EQE: 3,2%.                                                                                                                                                                                                                                    | Жёсткий нафталиновый фрагмент обеспечивает высокий EQE. Высокая насыщенность цвета, глубокое синее свечение.                                           | [51]   |
| Синий |  <p style="text-align: center;"> <math>R_1, R_2, R_3 = H</math><br/> <math>R_1 = C(CH_3)_3, R_2, R_3 = H</math><br/> <math>R_1, R_2, R_3 = CH_3</math> </p> <p style="text-align: right;">III<br/>IV<br/>V</p> | <b>III</b> : $CE_{max}$ : 4,2 кд/А, EQE: 2,1%, $L_{max}$ : 5550 кд/м <sup>2</sup> .<br><b>IV</b> : $CE_{max}$ : 6,6 кд/А, EQE: 3,3%, $L_{max}$ : 4300 кд/м <sup>2</sup> .<br><b>V</b> : $CE_{max}$ : 4,3 кд/А, $L_{max}$ : 11600 кд/м <sup>2</sup> , EQE: 2,5%. | <b>IV</b> — самая высокая энергоэффективность.<br><b>V</b> — наивысшая яркость. Заместители влияют на эффективность и цвет. Твердотельный PLQY до 55%. | [49]   |

| Цвет         | Структура комплекса                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Параметры OLED-устройства                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Примечания                                                                                                                                                                                                  | Ссылка |
|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Синий        |  <p>VI</p> <p>VII</p>                                                                                                                                                                                              | <p><b>VI:</b> <math>L_{\max}</math> 2105 кд/м<sup>2</sup>, EQE 2,05%, <math>\lambda_{EL}</math> 474 нм.</p> <p><b>VII:</b> <math>L_{\max}</math> 3415 кд/м<sup>2</sup>, EQE ~2,8%, <math>\lambda_{EL}</math> 469 нм.</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | <p><b>VII</b> с объемным фенилциклогексильным заместителем превосходит <b>VI</b> по яркости и эффективности, демонстрируя влияние стерического дизайна.</p>                                                 | [52]   |
| Сине-зеленый |  <p>-OCCH<sub>3</sub> VIII</p> <p>-OCH<sub>3</sub> IX</p> <p>-CH<sub>3</sub> X</p>                                                                                                                                 | <p><b>VIII:</b> <math>CE_{\max}</math>: 14,2 кд/А, <math>L_{\max}</math> 2103 кд/м<sup>2</sup>, EQE 4,8%.</p> <p><b>IX:</b> <math>CE_{\max}</math>: 13,1 кд/А, <math>L_{\max}</math> 1699 кд/м<sup>2</sup>, EQE 4,6%.</p> <p><b>X:</b> <math>CE_{\max}</math>: 11,3 кд/А, <math>L_{\max}</math> 1805 кд/м<sup>2</sup>, EQE 4,0%.</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Улучшение показателей $L_{\max}$ в зависимости от заместителя R                                                                                                                                             | [53]   |
| Сине-зеленый |  <p>2-F XI</p> <p>4-F XII</p> <p>2,4-F<sub>2</sub> XIII</p> <p>2,5-F<sub>2</sub> XIV</p> <p>2,6-F<sub>2</sub> XV</p> <p>3,4-F<sub>2</sub> XVI</p> <p>3,5-F<sub>2</sub> XVII</p> <p>2,4,6-F<sub>3</sub> XVIII</p> | <p><b>XI:</b> <math>CE_{\max}</math>: 12,6 кд/А, <math>L_{\max}</math> 1100 кд/м<sup>2</sup>, EQE 2,1/1,9%. <b>XII:</b> <math>CE_{\max}</math>: 15,0 кд/А, <math>L_{\max}</math> 3240 кд/м<sup>2</sup>, EQE 4,3/3,9%. <b>XIII:</b> <math>CE_{\max}</math>: 15,4 кд/А, <math>L_{\max}</math> 5850 кд/м<sup>2</sup>, EQE 2,4/2,2%. <b>XIV:</b> <math>CE_{\max}</math>: 18,0 кд/А, <math>L_{\max}</math> 4550 кд/м<sup>2</sup>, EQE 4,1/3,6%. <b>XV:</b> <math>CE_{\max}</math>: 12,2 кд/А, <math>L_{\max}</math> 1450 кд/м<sup>2</sup>, EQE 2,2/2,0%. <b>XVI:</b> <math>CE_{\max}</math>: 16,9 кд/А, <math>L_{\max}</math> 5910 кд/м<sup>2</sup>, EQE 4,1/3,8%. <b>XVII:</b> <math>CE_{\max}</math>:</p> | Наилучшие характеристики у комплексов <b>XIII</b> , <b>XVI</b> , <b>XVII</b> , что указывает на ключевую роль структуры лиганда. Наилучшие показатели для 3,5-дифторфенильного заместителя ( <b>XVII</b> ), | [54]   |

| Цвет         | Структура комплекса                                                                                                                                                                                                                                                                | Параметры OLED-устройства                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Примечания                                                                                         | Ссылка |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
|              |                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 19,7 кд/А, $L_{\max}$ 6300 кд/м <sup>2</sup> , EQE 4,8/4,5%. <b>XVIII</b> : $CE_{\max}$ : 11,1 кд/А, $L_{\max}$ 3650 кд/м <sup>2</sup> , EQE 2,1/1,8%.                                                                                                                                                                                                 | обеспечившая рекордные показатели.                                                                 |        |
| Зелено-синий |  <p> <math>R_1=R_3=H, R_2=Cl</math> <b>XIX</b><br/> <math>R_1=H, R_2, R_3=Cl</math> <b>XX</b><br/> <math>R_3=H, R_1, R_2=Cl</math> <b>XXI</b><br/> <math>R_1, R_2, R_3=Cl</math> <b>XXII</b> </p> | <b>XIX</b> : $CE_{\max}$ : 2,7 кд/А, $L_{\max}$ 1542 кд/м <sup>2</sup> , EQE 2,11%.<br><b>XX</b> : $CE_{\max}$ : 1,9 кд/А, $L_{\max}$ 854 кд/м <sup>2</sup> , EQE 1,20%.<br><b>XXI</b> : $CE_{\max}$ : 2,4 кд/А, $L_{\max}$ 1007 кд/м <sup>2</sup> , EQE 1,25%.<br><b>XXII</b> : $CE_{\max}$ : 1,7 кд/А, $L_{\max}$ 501 кд/м <sup>2</sup> , EQE 0,90%. | Наилучшие параметры OLED продемонстрировал комплекс <b>XIX</b> с одним атомом хлора.               | [55]   |
| Зеленый      |  <p> <math>R_1=CH_3, R_2=OCH_3</math> <b>XXIII</b><br/> <math>R_1=H, R_2=H</math> <b>XXIV</b> </p>                                                                                               | <b>XXIII</b> : $\lambda_{EL}$ 546 нм.<br><b>XXIV</b> : $\lambda_{EL}$ 552 нм.                                                                                                                                                                                                                                                                          | Метоксигруппа повышает электронную плотность, улучшает транспорт заряда и даёт гипсохромный сдвиг. | [56]   |

| Цвет                       | Структура комплекса                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Параметры OLED-устройства                                                                                                                                                                                                                                                                           | Примечания                                                                                                                                        | Ссылка |
|----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Зеленый<br>→<br>Желтый     |  <p> <math>R_1-OCH_3, R_2-CH_3</math> XXV<br/> <math>R_1-CH_3, R_2-CH_3</math> XXVI<br/> <math>R_1-OCH_3, R_2-H</math> XXVII </p>                                                                                                                                            | <b>XXV</b> : $L_{max}$ 8000 кд/м <sup>2</sup> , EQE ~3%, <b>XXVI</b> желто-зеленое и <b>XXVII</b> желто-оранжевое свечение с более низкой эффективностью.                                                                                                                                           | Заместители на азометиновой стороне значительно влияют на цвет и эффективность. Фенильные группы ( <b>XXVII</b> ) вызывают красный сдвиг.         | [57]   |
| Красный<br>/Оранжевый      |  <p> <math>R_1, R_2=OH, R_3, R_4, R_5=H</math> XXVIII<br/> <math>R_2, R_3=OH, R_1, R_4, R_5=H</math> XXIX<br/> <math>R_1, R_3=OH, R_2, R_4, R_5=H</math> XXX<br/> <math>R_1, R_4=OH, R_2, R_3, R_5=H</math> XXXI<br/> <math>R_3=COOH, R_1, R_2, R_4, R_5=H</math> XXXII </p> | Диапазон $\lambda_{EL}$ : 602–645 нм.<br><b>XXVIII</b> : $L_{max}$ 1007 кд/м <sup>2</sup> , <b>XXIX</b> : $L_{max}$ 901 кд/м <sup>2</sup> ,<br><b>XXX</b> : $L_{max}$ 400 кд/м <sup>2</sup> ,<br><b>XXXI</b> : $L_{max}$ 655 кд/м <sup>2</sup> ,<br><b>XXXII</b> : $L_{max}$ 1403 кд/м <sup>2</sup> | Обработка поверхности улучшает морфологию пленки и эффективность. Стабильность на воздухе. Настройка цвета: Возможна через положение заместителя. | [58]   |
| Красный<br>/<br>Ближний ИК |  <p> <math>R=</math>  XXXIII </p>                                                                                                                                                       | $V_{on}$ : 4 В. Диапазон $\lambda_{EL}$ : 601–718 нм. $J$ : ~10 мкВт/см <sup>2</sup> при 15 мА/см <sup>2</sup> (10 В).                                                                                                                                                                              | Объемные боковые цепи подавляют $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие, усиливая эмиссию в твердом состоянии.                                              | [59]   |

| Цвет   | Структура комплекса                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Параметры OLED-устройства                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Примечания                                                                                                                                                                                                                          | Ссылка |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Желтый |  <p>R=H XXXIV<br/>R=OCH<sub>3</sub> XXXV</p>                                                                                                                                                                                                       | <p><b>XXXIV:</b> <math>L_{\max}</math> 2595 кд/м<sup>2</sup>, <math>CE_{\max}</math> 1,21 кд/А.</p> <p><b>XXXV:</b> <math>L_{\max}</math> 2244 кд/м<sup>2</sup>, наиболее узкий спектр. <math>\lambda_{EL}</math>: 578 – 590 нм.</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Заместители тонко настраивают цвет: -OCH <sub>3</sub> даёт красный сдвиг, Хорошая термическая стабильность пленок.                                                                                                                  | [60]   |
| Желтый |  <p>XXXVI</p>                                                                                                                                                                                                                                      | <p>Многослойное устройство: <math>V_{on}</math>: 4 В.</p> <p><math>L_{\max}</math>: &gt;1000 кд/м<sup>2</sup> (при 16 В). <math>\lambda_{EL}</math>: 525 нм (желтый). <math>PE_{\max}</math>: 1 лм/Вт.</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Минимальное перекрытие с излучением хоста обеспечивает чистоту цвета. Эмиссия лиганд-центрированная.                                                                                                                                | [61]   |
| Белый  |  <p>R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=H XXXVII<br/>R<sub>1</sub>-R<sub>2</sub>=-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- XXXVIII<br/>R<sub>1</sub>=(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>=H XXXIX</p> <p>R=CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> XL<br/>R=H XLI</p> | <p><b>XXXVII:</b> <math>CE_{\max}</math>: 0,60 кд/А, <math>L_{\max}</math> 85 кд/м<sup>2</sup> (при 5 В), EQE ~0,19%.</p> <p><b>XXXVIII:</b> <math>CE_{\max}</math>: 0,17 кд/А, <math>L_{\max}</math> 815 кд/м<sup>2</sup> (при 8,6 В), EQE ~0,05%.</p> <p><b>XXXIX:</b> <math>CE_{\max}</math>: 0,17 кд/А, <math>L_{\max}</math> 175 кд/м<sup>2</sup> (при 6,8 В), EQE ~0,05%. <b>XL:</b> <math>CE_{\max}</math>: 0,12 кд/А, <math>L_{\max}</math> 612 кд/м<sup>2</sup> (при 10,1 В), EQE ~0,04%. <b>XLI:</b> <math>CE_{\max}</math>: 0,28 кд/А, <math>L_{\max}</math> 581 кд/м<sup>2</sup> (при 9,7 В), EQE ~0,09%.</p> | Наиболее перспективны для WOLED комплексы <b>XXXIX</b> и <b>XLI</b> , демонстрирующие почти идеальный белый свет. Комплекс <b>XXXVII</b> менее стабилен из-за сдвига эмиссии, вызванного димеризацией или образованием эксиплексов. | [62]   |

Глубокий синий цвет (CIE  $y < 0,08$ , CIE - Commission internationale de l'éclairage) необходим для дисплеев с широким цветовым охватом. Зелёные эмиттеры (500 – 570 нм) соответствуют максимуму спектральной чувствительности человеческого глаза, что определяет яркость и энергоэффективность устройства. Жёлтые эмиттеры (570 – 590 нм) используют в белых OLED в комбинации с синим излучением, а также в системах «биологически дружелюбного» освещения. Красные эмиттеры (620 – 750 нм) применяют в полноцветных дисплеях и специализированных устройствах. У комплексов цинка эффективную красную эмиссию получают с порфириновыми лигандами или системами с расширенным  $\pi$ -сопряжением. Белые органические светоизлучающие диоды (WOLED) применяют в системах отображения информации и энергоэффективном освещении. Требования к излучению: координаты цветности, близкие к эталонным (CIE  $\sim 0,33; 0,33$ ), высокий индекс цветопередачи и стабильность параметров. В отличие от ЖК-дисплеев, где белый свет формируется фильтрацией через цветные пиксели, в WOLED белое свечение создаётся непосредственно в эмиссионном слое. Таким образом, флуоресцентные комплексы цинка(II) благодаря доступности, низкой токсичности, стабильности и возможности спектральной настройки представляют собой перспективный класс материалов для оптоэлектроники. Они не заменяют фосфоресцентные материалы на основе редких металлов, но востребованы в специализированных областях: гибкой электронике, экономичных дисплеях и биосовместимых сенсорах. Дальнейшее развитие координационной химии, фотофизики и материаловедения этих соединений открывает путь к созданию доступной оптоэлектроники нового поколения.

### **1.3.2 Комплексы металлов оснований как сенситизаторы в солнечных элементах**

Потребность в экологически чистых и возобновляемых источниках энергии, способных удовлетворить растущие энергетические потребности человечества,

является одной из наиболее актуальных проблем современности. Солнечная энергетика, основанная на прямом преобразовании солнечного излучения в электричество, занимает центральное место в решении этой задачи. Несмотря на доминирование кремниевых фотоэлектрических технологий (первое поколение), их широкое внедрение ограничивается высокой стоимостью материалов и энергоемкими процессами производства высокочистого кремния [63]. Это стимулировало развитие альтернативных направлений, среди которых солнечные элементы на основе тонких пленок (второе поколение) и новые фотоэлектрические технологии третьего поколения.

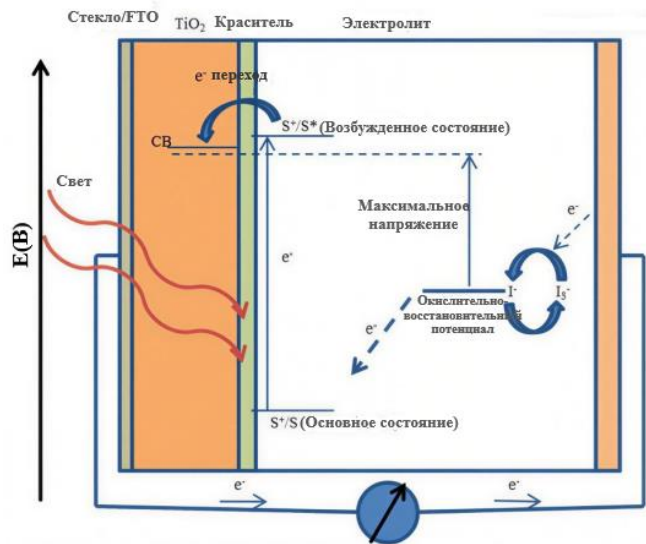


Рисунок 1.5 – Схема работы DSSC [14]

К последним относятся сенсibilизированные красителем солнечные элементы, впервые представленные О’Реганом и Гретцелем в 1991 году [5]. Принцип их работы коренным образом отличается от классических полупроводниковых *p-n*-переходов. В DSSC функции поглощения света и транспорта заряда разделены: фотон поглощается молекулой-сенсibilизатором, адсорбированной на поверхности мезопористого оксидного электрода (чаще всего TiO<sub>2</sub>), после чего возбужденный электрон инжектируется в зону проводимости полупроводника. Окисленный краситель регенерируется редокс-парой электролита (традиционно I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>), которая, в свою очередь, восстанавливается на противoeлектроде (рисунок 1.5) [64]. Ключевым компонентом, определяющим

эффективность DSSC, является фотосенсибилизатор. Идеальный сенсибилизатор должен обладать широким и интенсивным поглощением в видимой и ближней ИК-областях спектра, прочно и эффективно связываться с поверхностью полупроводника, иметь подходящие энергетические уровни для эффективной инжекции электронов и регенерации, а также демонстрировать высокую фото- и электрохимическую стабильность [63, 64].

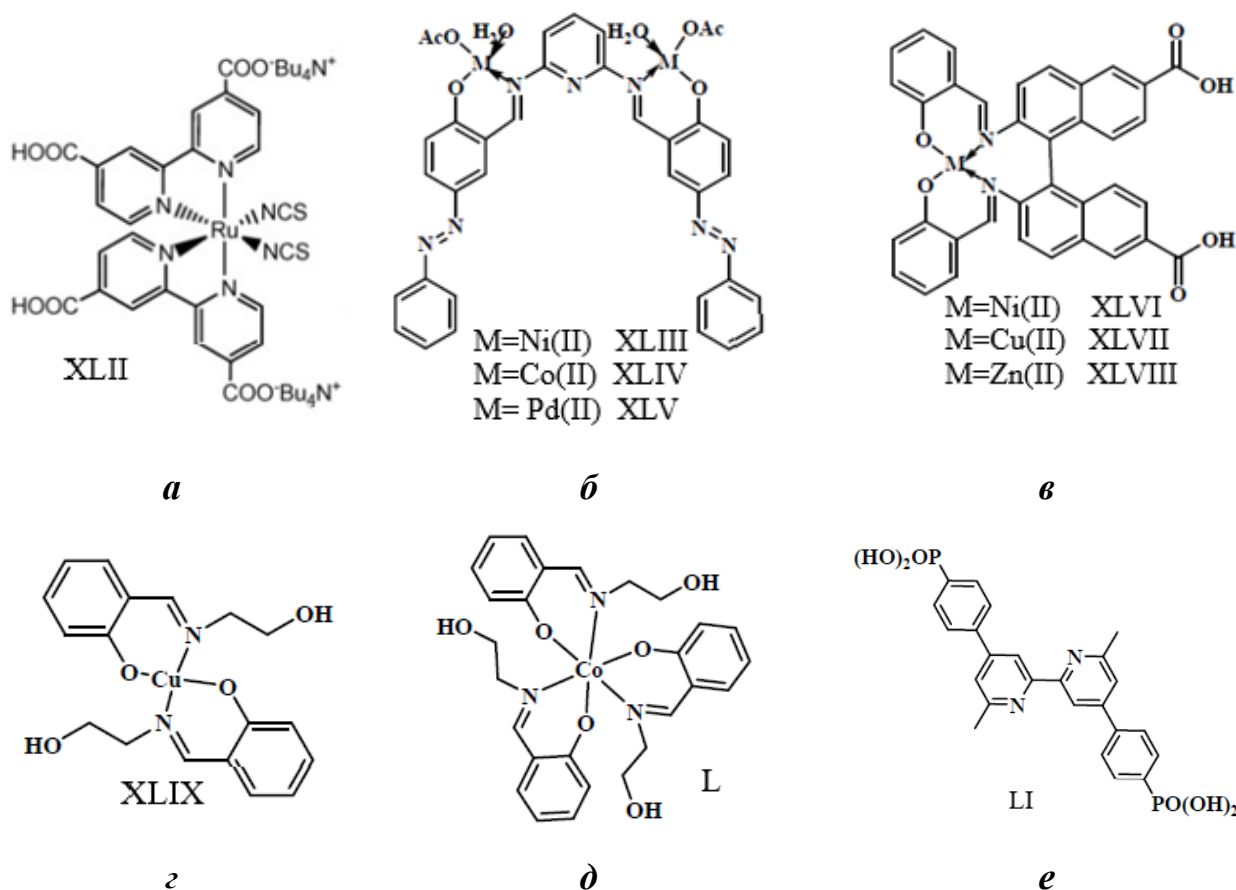


Рисунок 1.6 – Комплексы оснований Шиффа **XLII** (a), **XLIII-XLV** (б), **XLVI-XLVIII** (в), **XLIX**(г), **L**(д), **LI**(е)

Наряду с рутениевыми комплексами (например, **XLII**, рисунок 1.6 a), для которых эффективности преобразования падающих фотонов в ток (*Incident Photon-to-Current Efficiency*, IPCE) сенсибилизированных DSSC достигает ~12% [65, 66], и органическими красителями (IPCE 4–9% [67, 68]), в качестве фотосенсибилизаторов исследуют комплексы металлов с основаниями Шиффа. Эти соединения характеризуются относительной простотой синтеза, структурным

разнообразием, высокой термической стабильностью и настраиваемыми оптоэлектронными свойствами [68]. Координация металла к основанию Шиффа повышает эффективность фотосенсибилизации по сравнению со свободным лигандом. В DSSC на основе пиридинового основания Шиффа и его комплексов с Ni(II) (XLIII), Co(II) (XLIV) и Pd(II) (XLV) (рисунок 1.6 б) максимальная выходная мощность зафиксирована для комплекса XLV. Хотя эффективность всех этих систем была ниже, чем у эталонного красителя XLII, комплексы XLIV и XLV превосходили по эффективности DSSC на основе чистого основания Шиффа, что подтверждает положительную роль металлоцентра [69].

Основным ограничением применения комплексов Шиффа является их слабое взаимодействие с поверхностью  $\text{TiO}_2$ , приводящее к низкой эффективности инжекции электронов. Для решения этой проблемы применяются две основные стратегии:

1. **Введение анкерных групп в лиганд.** Модификация лигандов основания Шиффа группами, способными прочно связываться с оксидом металла (карбоксильные, фосфоновые, гидроксильные), значительно улучшает адсорбцию и электронный контакт. Например, комплексы на основе бинафтильного основания Шиффа с двумя карбоксилатными группами (XLVI-XLVIII) демонстрировали высокие энергии адсорбции на  $\text{TiO}_2$  (~52 ккал/моль) и бидентатный тип связывания, предотвращающий агрегацию молекул [70 - 72] (рисунок 1.6 в). Аналогично, комплексы Cu(II) и Co(III) с гидроксильными анкерными группами (XLIX, L) в работе [73] показали, что комплекс L является более эффективным сенсибилизатором (IPCE = 3,84%), чем XLIX (IPCE = 3,0%), благодаря лучшим электрон-донорным и светособирающим свойствам, что подтверждается спектрами IPCE (57% против 51%) и импедансной спектроскопией.

2. **Создание гетеролептических комплексов.** В этой стратегии металл координирован как с основанием Шиффа (выполняющим роль вспомогательного донорного лиганда), так и со специальным анкерным лигандом, формируя систему «донор- $\pi$ -мостик-акцептор» (D- $\pi$ -A). Примером служит работа [74],

разработавших серию гетеролептических комплексов  $\text{Cu(I)}[\text{основание Шиффа} + \text{L}]^+$ , где **L** – лиганд с анкерными группами (рисунок 1.6 *e*), причем комплекс располагается непосредственно на поверхности  $\text{TiO}_2$ .

Молекулярная геометрия и расположение донорно-акцепторных фрагментов критически важны для оптимизации ИЛСТ и светопоглощения. Исследования  $\text{Zn(II)}$  салофеновых комплексов с различными заместителями (ДРА-дифениламин, ТРА-трифениламин) показали, что X-образная и  $\pi$ -образная геометрии **LII**, **LIII** (рисунок 1.7 *a*, *б*) обеспечивают более выраженные свойства переноса заряда и расширенное поглощение по сравнению с линейными аналогами. Наибольший вклад в усиление ИЛСТ вносит ТРА донорная группа [75].

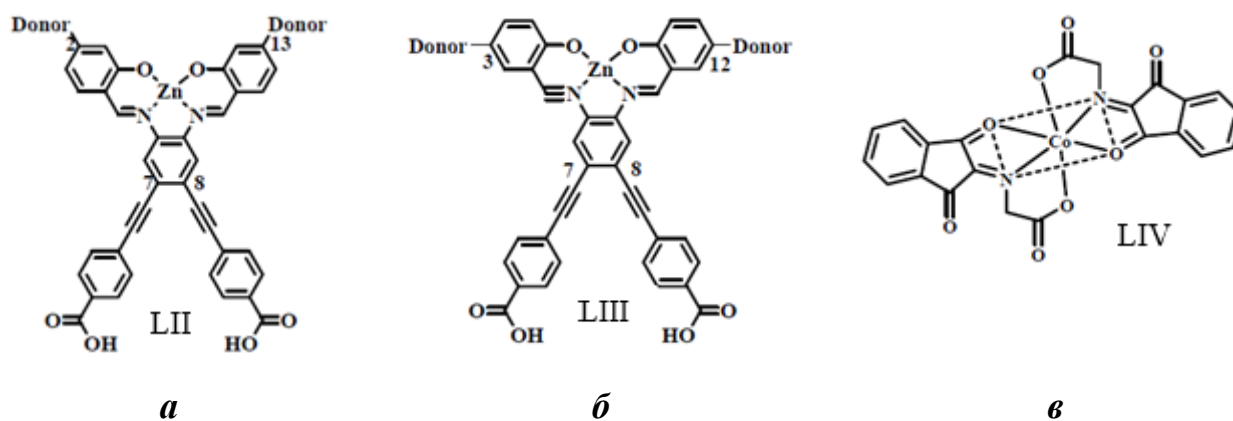


Рисунок 1.7 – Комплексы оснований Шиффа **LII** (*a*), **LIII** (*б*), **LIV** (*в*)

Дальнейшим развитием стало создание полимерных комплексов металлов оснований Шиффа с архитектурой «донор-вспомогательный акцептор- $\pi$ -мостик-акцептор» (D-A- $\pi$ -A). Например, полимерные комплексы  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Cd(II)}$  с основанием Шиффа в роли вспомогательного акцептора показали дополнительный пик в спектрах поглощения и благоприятное расположение уровней ВЗМО/НСМО относительно потенциалов электролита и  $\text{TiO}_2$ . Полимерный комплекс  $\text{Cd(II)}$  с донором ВДТТ-тиенилбензо-[1,2-*b*:4,5-*b'*] дитиофен достиг рекордной для данного класса эффективности 8,20%, что связано с малой разницей его энергий ВЗМО-НСМО, облегчающей разделение зарядов [76 - 78].

Методы вычислительной химии, в частности теория функционала плотности (*Density functional theory*, DFT), играют важную роль в предсказании и анализе свойств комплексов. Расчёты для комплекса Co(II) на основе нингидринового основания Шиффа **LIV** (рисунок 1.7 в) подтвердили, что его НСМО лежит выше зоны проводимости TiO<sub>2</sub>, а ВЗМО — ниже редокс-потенциала пары I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>, что обеспечивает термодинамически выгодные процессы инжекции электрона и регенерации красителя. Отрицательное значение рассчитанного квантового выхода инжекции также свидетельствовало в пользу его перспективности в качестве сенситизатора [79].

Помимо роли фотосенсибилизаторов, комплексы оснований Шиффа исследуются и как компоненты электролитических систем. Например, комплекс Zn(II) с этилендиаминовым основанием Шиффа **LV** (рисунок 1.8 а) использовался в качестве катионного компонента электролита. Благодаря большему размеру катиона [ZnL]<sup>2+</sup> по сравнению с Zn<sup>2+</sup>, он способствовал усилению восстановительной способности иодида и увеличению ионной проводимости, что в итоге привело к росту значений *J*<sub>sc</sub> и IPCE в DSSC с красителем **LVI** (рисунок 1.8 б) [80].

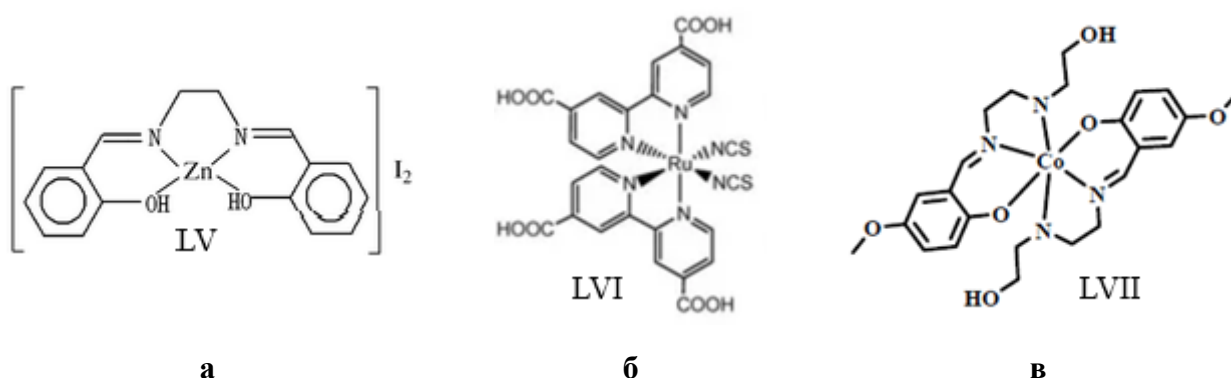


Рисунок 1.8 – Комплексы оснований Шиффа **LV** (а), **LVI** (б), **LVII** (в)

Также изучались комплексы Co(III/II) оснований Шиффа в качестве редокс-шунтов. Комплекс **LVI** (рисунок 1.8 в) показал более положительный редокс-потенциал (+0.90 В) по сравнению с эталонным [Co(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (+0,27 В), что теоретически должно повышать *V*<sub>oc</sub>. Однако более низкая симметрия комплекса

**LVII** привела к снижению скорости переноса электрона на противозлектроде и, как следствие, к меньшей общей эффективности DSSC по сравнению с эталоном [81]. Таким образом, комплексы металлов оснований Шиффа представляют собой гибкий и многофункциональный класс соединений для применения в DSSC.

Рассмотренные координационные соединения *d*-металлов с основаниями Шиффа, в особенности комплексы цинка(II) и меди(II), обладают рядом общих ценных свойств, что открывает широкие перспективы для их практического использования. Благодаря интенсивной люминесценции, настраиваемым оптическим и электронным характеристикам, а также высокой стабильности, эти соединения находят применение в оптоэлектронике — в создании OLED и DSSC. Вместе с тем практическое использование данных материалов сопряжено с рядом нерешённых фундаментальных и технологических проблем. К ним относятся сложности управления долговременной структурной и фотофизической стабильностью, ограничения во внутренней квантовой эффективности из-за особенностей синглетно-триплетной статистики и безызлучательных потерь, а также отсутствие чётких корреляций между атомной структурой и функциональным откликом в условиях реальных устройств. Эти ограничения указывают на необходимость углублённых физических исследований механизмов, определяющих свойства материалов в конденсированном состоянии. Для преодоления указанных барьеров требуются комплексные исследования на стыке экспериментальной и теоретической физики.

В заключение можно отметить, что координационные соединения оснований Шиффа представляют собой уникальную и богатую модельную платформу для исследования фундаментальных вопросов физики конденсированного состояния в сложных молекулярных системах. Их дальнейшее системное изучение, сочетающее синтез, современную физическую диагностику и теоретическое моделирование, является необходимым шагом как для раскрытия базовых принципов, управляющих функциональными свойствами кристаллов, так и для целенаправленного создания новых материалов с заданными характеристиками для прикладных задач в энергетике, информационных технологиях и сенсорике.

## 2 Объекты и методы исследования комплексных соединений 3d-металлов

Данный раздел посвящён описанию экспериментальных методов исследования и аналитического оборудования, использованного для изучения свойств синтезированных координационных соединений 3d-металлов, а также их кристаллических структур. Представленные методики являются стандартными и широко применяются. Помимо этого, приведены методики синтеза координационных соединений. В настоящей работе основное внимание уделяется особенностям применения методов рентгеновской дифракции, рентгеновской спектроскопии поглощения, УФ-видимой спектроскопии, термического, электрохимического и фотофизического анализа, а также квантово-химического моделирования. Особый акцент сделан на описании экспериментальных установок, режимов измерений и методик обработки полученных данных, которые обеспечили получение воспроизводимых и достоверных результатов.

### 2.1 Объекты исследования

Соединения **1 - 4** ( $\beta$ -аминовинилкетонов с хинолиновым и нафталиновым заместителями) и комплексные соединения меди (**5 - 9**) на их основе были синтезированы д.х.н. Ураевым А.И. в НИИФОХ ЮФУ по схеме 2.1 [A2, A15].

По схеме 2.2 к.х.н. А.С. Бурловым в НИИФОХ ЮФУ были синтезированы основания Шиффа **10a – 10д**, различающиеся длиной гидроксильного фрагмента, и их комплексы с цинком (**11a – 11д**) и медью (**12a – 12д, 13a, 13б**) [82, 83, A3]. По схеме 2.3 им же получены основания Шиффа на основе производных глауцина (**14, 15**) и соответствующие комплексы цинка(II) (**16, 17**) [A16].

Состав соединений **1 - 17** подтвержден элементным анализом, ЯМР- и ИК-спектроскопией [A2, A3, A15, A16].

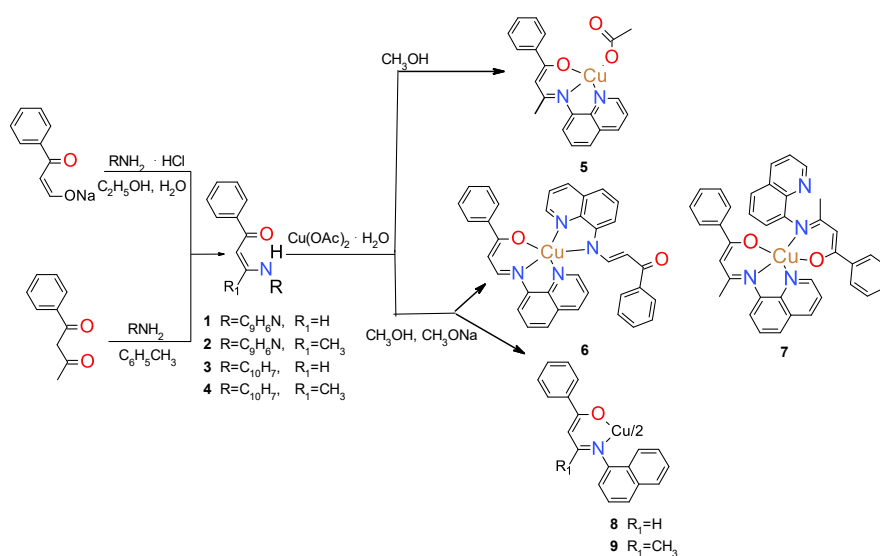


Схема 2.1 – Синтез хелатов меди **5 - 9** на основе  $\beta$ -аминовинилкетонов **1 - 4**

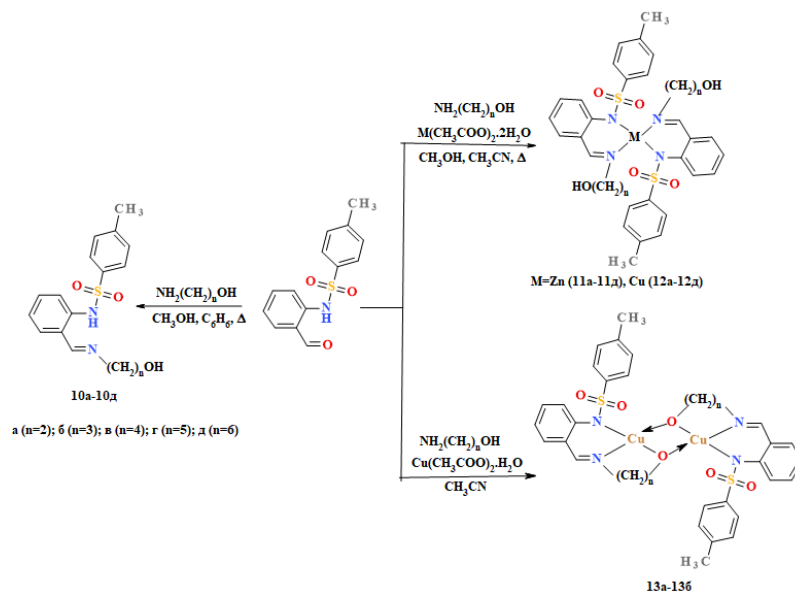


Схема 2.2 – Синтез оснований Шиффа **10a - 10д** и их комплексов цинка(II) (**11a - 11д**) и меди(II) (**12a - 12д** и **13a,136**)

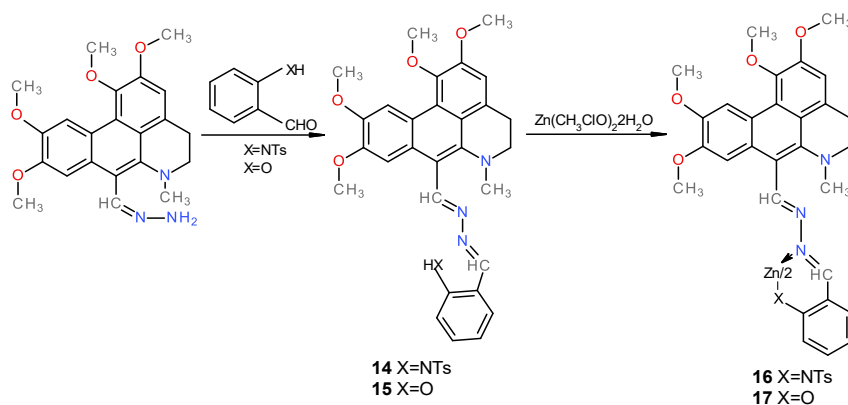


Схема 2.3 – Синтез хелатов цинка **16, 17** оснований Шиффа производных глутцина **14,15**

Кристаллическое строение соединений **1, 2, 5 - 7, 11a - 11д, 13б, 14, 15, 17** было установлено методом монокристалльной дифракции.

## 2.2 Рентгеновская дифракция монокристаллов

Рентгеновская дифракция монокристаллов комплексных соединений металлов и исходных азометингов регистрировалась (в основном) на станции монокристалльной дифракции "Белок/РСА" [84] НИЦ "Курчатовский институт". Курчатовский источник синхротронного излучения представляет собой специализированный источник 2-го поколения с кольцевым накопителем электронов "Сибирь-2" (длина окружности 124 м, энергия электронов 2,5 ГэВ, средний ток 70 - 120 мА). Оптическая схема станции включает в себя следующие основные компоненты, показанные на рисунке 2.1.

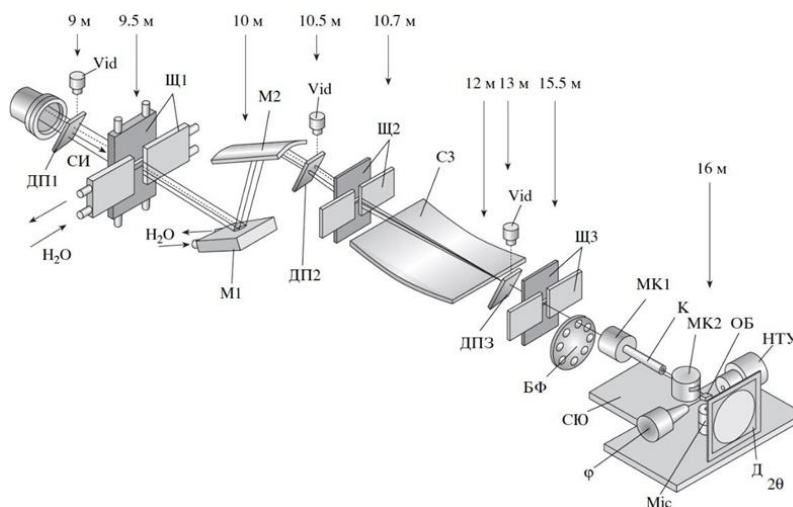


Рисунок 2.1 – Рентгенооптическая схема станции «Белок/РСА» с указанием расстояний от источника излучения и систем охлаждения. Щ – система щелей, М – кристалл монохроматора; ДП – датчики положения пучка; СЗ – фокусирующее сагиттально изогнутое зеркало; БФ – набор фильтров; МК – ионизационные камеры; К – коллиматор; СЮ – столик юстировочный; НТУ – низкотемпературное устройство; ОБ – образец; Мис – микроскоп с видеокартой; Д – детектор;  $\varphi$ ,  $2\theta$  – одноосевой угломер [84].

Диапазон длин волн рентгеновского монохроматизированного излучения варьируется от 2,5 до 0,5 Å, при этом чаще всего выбирается значение около 1 Å. При длине волны 0,97 Å, расстоянии от образца до детектора 43 мм и наклоне плоскости детектора 15°, геометрия эксперимента обеспечивает видимое разрешение из  $d_{\min} = 0,78 \text{ Å}$ ,  $(\sin\theta/\lambda)_{\max} = 0,65 \text{ Å}^{-1}$ . Станция имеет двухкоординатный детектор RayonixSx165CCD ( $\lambda = 0,96990 \text{ Å}$ ,  $T = 100 \text{ К}$ ,  $\phi$ -сканирование с шагом 1,0°) [85, 86]. В режиме кристаллографии малых молекул проводится измерение кристаллов размером от 100 до 300 мкм, но также возможно проводить измерения и меньших кристаллов вплоть до 5 мкм.

При обработке дифракционных данных использовали программные пакеты XDS и XSCALE [87,88]. Учет поглощения рентгеновского излучения полученных данных проводился в программе Scala [89]. Математическая обработка с получением структурной модели исследуемого соединения проводилась в приложении Olex2 [90] с использованием программы SHELXTL [91, 92]. Кристаллические структуры определены с помощью модификации прямых методов с использованием встроенного фазирования [91] и уточнены методом наименьших квадратов по полной матрице  $F^2$  в анизотропном приближении для неводородных атомов (формулы 2.1 - 2.3):

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} |F_o| - |F_c|}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad (2.1)$$

$$wR_2 = \left\{ \frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.2)$$

$$Goof = \left\{ \frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{n-p} \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (2.3)$$

где  $n$ -число отражений, а  $p$ -общее число уточненных параметров,  $F_o$ ,  $F_c$  – наблюдаемый и предполагаемый структурные факторы. Значения весовых коэффициентов  $w$  можно варьировать. Конечная цель – приблизить  $Goof$  к 1. Чем он ближе к 1, тем идеальнее модель. Атомы водорода, находящиеся при атомах углерода и кислорода, заданы в геометрическом отношении и уточнены в модели «наездника».

Для некоторых изученных соединений набор данных рентгеновской дифракции был получен на лабораторном дифрактометре Agilent SuperNova с использованием микрофокусного источника рентгеновского излучения с медным анодом ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ) и двумерного ПЗС-детектора Atlas S2 (ПЗС-прибор с зарядовой связью или CCD, charge-coupled device). Регистрацию отражений, определение и уточнение параметров элементарной ячейки проводили с использованием программного комплекса CrysAlisPro [93]. Структура была расшифрована с помощью программы ShelXT [91] и уточнена по методу наименьших квадратов с использованием программы ShelXL [92]. Все атомы, кроме атомов водорода, уточнялись анизотропно. Положения атомов водорода были рассчитаны геометрически и уточнялись в присоединенной модели (riding model). Молекулярная графика была визуализирована и подготовлена для публикации с помощью программного комплекса Olex2 [90].

Полные наборы данных рентгеновской дифракции для всех изученных соединений депонировались в Кембриджском кристаллографическом центре данных.

### 2.3 Анализ межмолекулярных взаимодействий методом поверхности Хиршфельда

Межмолекулярные взаимодействия, такие как: водородные связи, ван-дер-ваальсовы взаимодействия и другие нековалентные контакты были изучены с использованием анализа поверхности Хиршфельда. Поверхность Хиршфельда [94, 95] — это трехмерная поверхность, определяющая область взаимодействия молекулы с соседними молекулами в кристаллической решетке. Поверхность получается путем вычисления нормализованных контактных расстояний ( $d_{\text{norm}}$ ) [94] между внутренними атомами молекулы с внешними атомами соседних молекул в кристаллической решетке, которое определяется следующим образом (формула 2.4):

$$d_{\text{norm}} = \frac{d_i - r_i^{\text{vdW}}}{r_i^{\text{vdW}}} + \frac{d_e - r_e^{\text{vdW}}}{r_e^{\text{vdW}}}, \quad (2.4)$$

где  $d_i$  и  $d_e$  - расстояние от поверхности до ближайших внутренних и внешних атомов, соответственно;  $r_i^{vdW}$  и  $r_e^{vdW}$  - ван-дер-ваальсовы радиусы внутренних и внешних атомов, соответственно. Расчеты поверхности Хиршфельда были выполнены с использованием программы CrystalExplorer [95, 96].

## 2.4 Рентгеновская спектроскопия поглощения

Рентгеновская спектроскопия поглощения представляет собой метод исследования структуры локального окружения атомов в различных материалах, независимо от их агрегатного состояния и степени упорядоченности. Этот метод основан на анализе тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения, включающей в себя XANES (*Near Edge X-ray Absorption Structure*) около 100 эВ до и после края поглощения и EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) около 1000 эВ после края. Механизмы формирования EXAFS и XANES имеют принципиальные различия. Если в образовании XANES участвуют фотоэлектроны, рассеянные на нескольких центрах ближайшего окружения поглощающего атома (многократное рассеяние), то EXAFS формируется за счёт, в основном, однократного рассеяния. В связи с этими различиями, вид XANES сильно зависит от симметрии окружения атомов, тогда как EXAFS даёт информацию о псевдорadiaльном распределении атомов окружения вокруг поглощающего атома.

Для EXAFS-функции при ионизации  $s$ -уровней получено следующее выражение (формула 2.5):

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j S_0^2}{k R_j^2} |f_j(k, \pi)| \exp\left(\frac{-2R_j}{\lambda(k)}\right) \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \sin(2kR_j + \delta_j(k)), \quad (2.5)$$

где суммирование проводится по  $j$  координационным сферам;  $R_j$  - радиус  $j$ -ой координационной сферы (КС);  $N_j$  - координационное число (КЧ)  $j$ -сферы;  $S_0$  - суммарная вероятность всех переходов  $1s$ -электронов атома из начального в конечное состояние при поглощении фотона;  $|f_j(k, \pi)|$  - модуль амплитуды рассеяния назад  $j$ -ым атомом для электрона с волновым вектором  $k$ ;  $\lambda(k)$  - длина

свободного пробега фотоэлектрона,  $2kR_j$  - сдвиг фаз между исходной и отраженной волнами на пути до  $j$ -го атома и обратно,  $\delta_j(k)$  - фазовые сдвиги при распространении электрона в потенциале поглощающего атома  $2\delta'_1(k)$  и фазового сдвига обратного рассеяния на  $j$ -м атоме  $\phi'(k)$ . Модуль амплитуды рассеяния зависит от волнового числа  $k$  и его максимум смещается в сторону больших  $k$  с увеличением  $Z$ . Наличие члена  $1/kR_j^2$  говорит о том, высокочастотные вклады от атомов с большими  $R_j$  сложно выделить из-за шумов, поэтому учитываются только ближайшие КС. Множитель  $\exp(-2\sigma_j^2 k^2)$  аналогичен температурному фактору Дебая-Валлера в кристаллографии, но в данном случае определяет отклонение межатомных расстояний в зависимости от тепловых колебаний как поглощающего, так и рассеивающего атомов. Множитель  $\exp[-2R_j/\lambda(k)]$  учитывает процесс неупругого рассеяния и роль релаксации электронной оболочки [97, 98].

Метод моделирования (подгонки) позволяет получить структурные параметры локального атомного строения ( $R$ ,  $N$ ,  $\sigma^2$  и др.) исследуемых соединений из сопоставления теоретического спектра с экспериментальным. Теоретическая функция  $\chi^{\text{теор}}(k)$  формируется путём подбора значений этих параметров, дающих минимальное значение функции  $Q$  (формула 2.6), представляющей собой стандартное отклонение между  $\chi^{\text{теор}}(k)$  и  $\chi^{\text{эксп}}(k)$ .

$$Q^2 = \sum_{i=1}^{N_{\text{эксп}}} \frac{[\text{Re}(\chi_{\text{эксп}}(R_i) - \chi_{\text{теор}}(R_i))]^2 + [\text{Im}(\chi_{\text{эксп}}(R_i) - \chi_{\text{теор}}(R_i))]^2}{[\text{Re}(\chi_{\text{эксп}}(R_i))]^2 + [\text{Im}(\chi_{\text{эксп}}(R_i))]^2}, \quad (2.6)$$

где  $N_{\text{эксп}}$  количество экспериментальных точек,  $\chi_{\text{эксп}}(R_i)$  и  $\chi_{\text{теор}}(R_i)$  в  $R$ -пространстве. Значения  $|f_j(k, \pi)|$ ,  $\phi_j(k)$  и  $\lambda(k)$  рассчитываются *ab initio* методами с использованием программы FEFF [99]

Все процедуры предварительной математической обработки спектров поглощения и получения параметров локального атомного строения из анализа EXAFS проводятся с использованием программы IFEFFIT [99]. Параметры локальной атомной структуры в соединениях с использованием подгонки EXAFS краев поглощения обычно имеют следующие ошибки определения:

- 1.) Радиусы КС вокруг поглощающего атома  $\Delta R/R \approx 1\%$ ;

2.) Значения координационных чисел, точность  $\Delta N/N \geq 10\%$ ;

3.) Величины факторов Дебая-Уоллера  $\Delta\sigma/\sigma \geq 20\%$ ;

Рентгеновские спектры поглощения исследованных соединений регистрировались на станции «Структурного материаловедения-СТМ» Курчатовского источника синхротронного излучения (г. Москва) [100]. Блок-схема станции СТМ представлена на рисунке 2.2. Рентгеновские спектры поглощения регистрируются ионизационными камерами с воздушным наполнением, подключёнными к пикоамперметрам Keithley-6487.

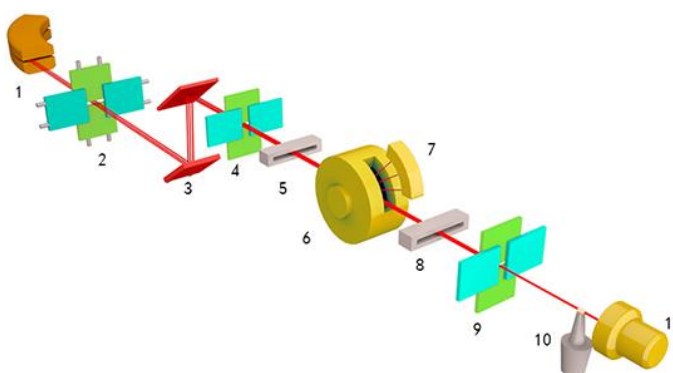


Рисунок 2.2 – Рентгенооптическая схема станции «СТМ». 1– поворотный магнит; 2, 4, 9 – коллимирующие щели; 3 - двухкристальный монохроматор; 5,8 -ионизирующая камера; 6- In-situ ячейка; 7 - изогнутый однокоординатный детектор; 10- держатель образца; 11 - двумерный детектор.

Кроме традиционного подхода анализа EXAFS с использованием Фурье-преобразований использовался также метод вэйвлет-преобразования (WT) для анализа функции  $\chi(k)$  [101, 102]. В случае Фурье-преобразования  $\chi(k)$  спектров соединений с различным составом КС получаются пики МФТ, из дальнейшего анализа которых невозможно точно определить атомный состав соответствующих КС. Метод вэйвлет-преобразования позволяет разделить рассеяние от атомов различного вида, находящихся в одной КС. При анализе EXAFS-спектров, в основном, применяется материнский вэйвлет Морле (формула 2.7), представляющий собой плоскую волну, промодулированную гауссианом конечной ширины:

$$\psi_{\sigma\eta}(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \left( e^{i\eta t} - e^{\frac{\eta^2\sigma^2}{2}} \right) e^{-\frac{t^2}{2\sigma^2}}, \quad (2.7)$$

где  $\eta$ -число осцилляций в вейвлет-функции или частота, а  $\sigma$ -полуширина гауссового окна. Таким образом, вейвлет-преобразование EXAFS-функции аналогично Фурье-преобразованию, но проводится одновременно как в  $r$ -пространстве, так и в  $k$ -пространстве волновых векторов фотоэлектронных волн. Графическое представление вейвлет-преобразования (*Wavelet Transformation*, WT) имеет вид трехмерного графика  $|W^\psi \chi(k, r)|^2$  (при фиксированных  $\eta$  и  $\sigma$ ), где локальные максимумы соответствуют рассеянию на атомах, для которых  $f_j(k, \pi)$  амплитуда обратного рассеяния существенно различна.

## 2.5 Методика изготовления прототипов оптоэлектронных устройств

**Методика изготовления OLED.** OLED-устройства были изготовлены с использованием последовательного термовакuumного напыления функциональных органических слоев и металлических электродов на предварительно очищенные стеклянные подложки с покрытием ITO. Напыление проводилось в вакууме при  $10^{-5}$  мбар. Скорость испарения и толщина пленки контролировались с помощью кварцевых генераторов. Морфологию поверхности и шероховатость тонких пленок исследовали методом атомно-силовой микроскопии на микроскопе NTEGRA II. Активная площадь устройства составляла  $2 \times 3$  мм<sup>2</sup>. Устройства имели структуру: ITO/MoO<sub>3</sub>/mCP (30 нм)/комплекс (15 нм)/TSPO1 (10 нм)/TPBi (20 нм)/LiF (1 нм)/Al. Слои LiF/Al и ITO/MoO<sub>3</sub> функционировали в качестве катода и анода, обеспечивая эффективную инжекцию электронов и дырок соответственно. Для управления движением носителей заряда использовалась многослойная архитектура. Функции дырочного транспорта выполнял слой mCP (1,3-бис(N-карбазолил)бензол), чья высокая подвижность дырок и оптимальное положение энергетических уровней способствовали эффективному переносу дырок от анода

к эмиссионному слою. Эмиссионный слой содержал комплексные соединения цинка. Для локализации зоны рекомбинации использовались два ключевых слоя: TSPO1 (дифенил[4-(трифенилсилил)фенил]фосфиноксид) выполнял функцию блокировки электронов благодаря низкому положению НСМО (~1,4 эВ), создающему энергетический барьер, а TPBi (2,2',2''-(1,3,5-бензинтриил)-трис(1-фенил-1-Н-бензимидазол)) выполнял двойную роль — транспорта электронов и блокирования дырок, что в совокупности обеспечивало оптимальный баланс носителей заряда в излучающем слое. Вся эта последовательность процессов сильно зависит от точного согласования энергетических уровней ВЗМО/НСМО соседних слоёв. Измерения яркости проводились с использованием калиброванного фотодиода. Все OLED-устройства были изготовлены в Венском технологическом университете (Австрия) профессором В. Линерт [A3].

**Методика изготовления DSSC** включала следующие ключевые этапы.

1. Получение фотоанода. В качестве токопроводящей подложки использовали стекло с покрытием из легированного фтором оксида олова (FTO), обеспечивающее высокую прозрачность в видимом диапазоне. Методом трафаретной печати последовательно наносили два слоя пасты на основе  $\text{TiO}_2$  (Solaronix): первый — прозрачный слой из наночастиц размером 15 – 20 нм (T/SP) для формирования высокопористой мезоструктуры с большой удельной поверхностью, необходимой для адсорбции красителя; второй — рассеивающий слой с частицами >100 нм, увеличивающий оптический путь фотонов в длинноволновой области и повышающий внешний квантовый выход устройства. Нанесенные слои подвергали ступенчатому отжигу в муфельной печи: при 250°C (45 мин) для удаления органических компонентов пасты и предотвращения растрескивания, затем при 600°C (30 мин) для спекания нанокристаллов  $\text{TiO}_2$  в непрерывную мезопористую сетку с формированием фазы анатаза, обладающей оптимальным положением зоны проводимости и высокой электронной подвижностью. После охлаждения фотоаноды погружали на 24 ч в темноте в 0,01 М раствор исследуемого красителя в безводном  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  для равновесной

хемосорбции, промывали ацетоном и сушили при 50°C (30 мин). Активная площадь фотоанодов составляла 0,320 см<sup>2</sup>, толщина — 10–12 мкм.

2. Противоелектроды из Pt были изготовлены на подложках из FTO путем термического восстановления при 450°C раствора H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Образующаяся тонкая плёнка служит катализатором восстановления I<sub>3</sub><sup>-</sup> до I<sup>-</sup>.

3. Сборка фотоэлектрохимической ячейки: Фотоанод и Pt-противоелектрод были герметично соединены по периметру с помощью термопластичной полимерной пленки (Surlyn), обеспечивающей изоляцию и предотвращающей утечку электролита.

4. Окислительно-восстановительный электролит был введен в межэлектродное пространство через просверленное отверстие в противоелектроде. Отверстие затем герметизировалось тонким стеклом (толщиной 0,5 мм) для предотвращения испарения растворителя и попадания влаги. Состав электролита был стандартным для йодид/трийодидной пары и включал: 1-метил-3-пропилимидазолия иодид (PMI, 0,5 М), который являлся основным источником ионов I<sup>-</sup> и органических катионов, формируя ионную жидкость; иодид лития (LiI, 0,1 М) - для увеличения ионной проводимости электролита, кроме того катион Li<sup>+</sup> способствует экранированию заряда на поверхности TiO<sub>2</sub>, положительно влияя на фотопотенциал; йод (I<sub>2</sub>, 0,05 М) как окисленная форма редокс-пары (акцептор электронов от катода); 4-(трет-бутил)пиридин (TBP, 0,5 М), пассивирующий поверхностные состояния на TiO<sub>2</sub> и адсорбирующийся на ней для подавления рекомбинации инжектированных электронов с окисленной формой электролита (I<sub>3</sub><sup>-</sup>) и увеличения напряжения холостого хода; нитрат гуанидина, способствующий повышению фотопотенциала за счёт позитивного сдвига зоны проводимости TiO<sub>2</sub> и подавления рекомбинации. Растворителем являлся ацетонитрил. Все DSSC были изготовлены в Венском технологическом университете (Австрия) профессором В. Линерт [A4].

## 2.6 Методы исследования термических, электрохимических, оптических и фотоэлектрических свойств

Электронные спектры поглощения изученных соединений были получены на спектрофотометре Agilent 8453, спектры флуоресценции растворов — на спектрофотометре Varian Cary Eclipse. Спектры УФ/видимого диапазона и флуоресценции регистрировали в растворах  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (для спектроскопии, AcrosOrganics) при комнатной температуре и концентрации  $C = 4,0 \cdot 10^{-5}$  М с использованием стандартных кварцевых кювет с длиной оптического пути 1 см.

Спектры возбуждения и фотолюминесценции (ФЛ) как растворов, так и твердых образцов регистрировали на спектрофлуориметре “FluoroMax-4”. Затухание люминесценции измеряли с помощью того же спектрометра, оснащенного ксеноновой лампой-вспышкой. Квантовый выход люминесценции (*Photoluminescence Quantum Yield*, PLQY) твердых образцов определены с использованием HORIBA Jobin-Yvon FluoroMax-4 с интегрированной сферой Quanta-ф. Значения квантовых выходов имеют 5 % флуктуацию, зависимую от условий, при которых выполняются измерения, как например размер кристаллов образца. Значения  $\phi$ , описанные в работе — это среднее значение для трёх измерений. Время жизни люминесценции определяли на приборе “Флюорат-02-Панорама”. Оценочные погрешности для измерений PLQY и срока службы составили  $\pm 5\%$  и  $\pm 10\%$  соответственно.

Циклические вольтамперометрические (ЦВА) измерения для OLED проводились в классической трехэлектродной ячейке с использованием потенциостата Gamry Instruments Interface 1000T. Все эксперименты проводились в 2 мм растворе исследуемых комплексов в 0,1 М электролите  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{DMF}$ , который обезвоживали в течение 15 мин перед измерениями с использованием газообразного аргона со скоростью сканирования  $50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ . Потенциалы были откалиброваны с использованием формального потенциала окислительно-восстановительной пары ферроцен/ферроцениум ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ). Энергетические уровни с ВЗМО были рассчитаны на основе окислительных потенциалов.

Эксперименты термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводились на STA6000 (PerkinElmer) в атмосфере статического азота. Электрические исследования проводились с использованием полупроводникового анализатора “Keysight B1500” в экранированном корпусе Фарадея. Максимальная амплитуда напряжения не превышала  $\pm 5$  В, а ток был ограничен 100 мА. Для исследования проводящих свойств цинковых комплексов были получены тонкие пленки методом литья по каплям из соответствующих растворов в хлороформе (концентрация 2 мг/мл). После тщательного перемешивания и выдержки (не менее 48 часов при 293 К) 1 мл полученных растворов наносили на подложки из Al и ITO (оксид индия-олова). Зависимости плотности тока от напряжения и яркости от напряжения регистрировались с помощью полупроводникового анализатора параметров HP 4145A. Спектры электролюминесценции регистрировались с помощью спектрометра Ocean Optics USB2000.

Фотоэлектрические характеристики зависимости плотности фототока от напряжения ( $J$ - $V$ ) изготовленных DSSC были исследованы с помощью потенциостата/гальваностата (K3000 LAB, McScience). Ячейки освещались ксеноновым солнечным симулятором класса AAA (модель 96000, Newport), откалиброванным под стандартный спектр AM 1,5G (воздушная масса 1,5, глобальный) с интенсивностью 100 мВт/см<sup>2</sup> (1 солнце). Использование симулятора обеспечивает воспроизводимые и сравнимые со стандартами условия испытаний. Для исключения погрешности, связанной с рассеянным светом и паразитным фототоком с активных областей за пределами заданной площади, а также для точного определения падающей мощности, на поверхность ячейки накладывалась чёрная непрозрачная маска с апертурой 0,320 см<sup>2</sup>. В работе представлены усреднённые значения ключевых параметров ( $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $FF$ ,  $IPCE$ ), что позволяет оценить воспроизводимость методики изготовления и минимизировать влияние случайных погрешностей.

Импедансную спектроскопию проводили в двухэлектродной конфигурации (рабочий электрод — фотоанод, противоэлектрод — Pt) при стандартном

освещении солнечным симулятором (АМ 1,5G, 100 мВт/см<sup>2</sup>). Измерения выполняли при постоянном прямом смещении  $-0,75$  В, что соответствует области рабочих потенциалов DSSC вблизи точки максимальной мощности ( $V_{mp}$ ), где в ячейке устанавливается стационарный фототок. Такие условия позволяют изучать динамику носителей заряда при квазистационарной инжекции электронов в мезопористый слой TiO<sub>2</sub>, имитируя реальный рабочий режим устройства.

## 2.7 Квантово-химическое моделирование

### 2.7.1 Теория функционала плотности

В работе применены методы теории функционала плотности (DFT) и нестационарной теории функционала плотности (*Time-dependent density functional theory*, TD-DFT) для расчёта геометрии молекул и электронных конфигураций. Функционалы  $\varepsilon_{xc}$  выбраны на основе приближений, описывающих обменную и корреляционную энергию электронов. На рисунке 2.3 изображена иерархия приближений по Пердью [103] — «лестница Иакова», где каждое последующее приближение сложнее и точнее предыдущего.

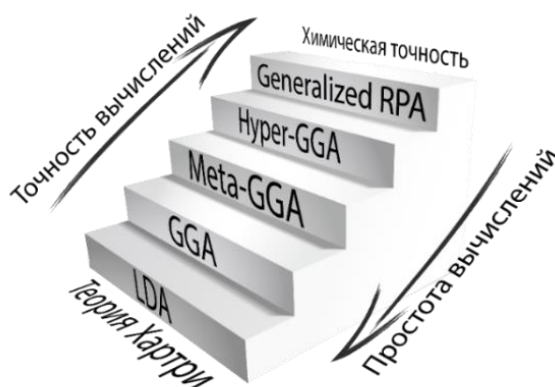


Рисунок 2.3 – Лестница Иакова [95] для функционалов плотности.

Далее рассмотрим некоторые функциональные методы, применяемые в качестве приближений:

- **LSDA** (приближение локальной спиновой плотности) [104] предполагает, что обменно-корреляционная энергия  $E_{xc}(\rho(r))$  зависит исключительно от абсолютной

величины электронной плотности. Этот метод основан на использовании функции обменной энергии  $\varepsilon_{xc}(\rho)$ , которая определяется для однородного электронного газа.

- **GGA** (обобщённое градиентное приближение) представляет собой аппроксимацию, которая учитывает градиент плотности. Примерами популярных функционалов GGA: обмен Бекке [105] и корреляция Ли-Янг-Парр (LYP) [104], функционал Пердью-Берка-Эрнзергофа (PBE) [106], PBE0 – смешивающий обменную энергию (PBE) и энергию HF в соотношении 3:1 [107].

- **meta-GGA** представляет собой группу методов, которые учитывают лапласиан плотности  $\nabla^2\rho(r)$ .

- Функционалы **hyper-GGA** предназначены для учета вклада обменного взаимодействия как в энергии Хартри-Фока, так и в функционалах GGA. В зависимости от того, как учитывается обмен Хартри-Фока, можно выделить несколько типов функционалов: глобальные гибриды (GH)—в них обмен Хартри-Фока определяется постоянным параметром  $\alpha$ , локальные гибриды (LH)— в них параметр  $\alpha$  зависит от пространственного положения, гибриды с разделённым диапазоном (RSH) — в них кулоновский потенциал  $1/r_{ij}$  делится на три части: дальнедействующую (LR), близкодействующую (SR) и среднюю (MR).

- **RPA** (приближения случайных фаз) аппроксимация включает в себя функционалы, которые объединяют в себе полноценный обмен и частичный вклад в точное соотношение за счёт учёта незанятых орбиталей.

Нами использовался гибридный метод, основанный на использовании корреляционно-обменный функционал Ли, Янга и Парра B3LYP [108] вычисляющийся по формуле (2.8):

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSDA} + a \cdot E_X^{HF} + b \cdot \Delta E_X^{B88} + (1 - c)E_C^{VWN} + c \cdot E_C^{LYP}, \quad (2.8)$$

где  $E_X^{LSDA} = -2^{1/3} \cdot C_x \cdot (\rho_\alpha^{1/3} + \rho_\beta^{1/3})$  – обменная энергия, вычисляемая по формуле

Дирака [109] с  $C_x = \frac{3}{4} \cdot \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$  ( $\rho_\alpha$  и  $\rho_\beta$  – спиновые плотности),  $\Delta E_X^{B88} = -\beta \cdot$

$\rho^{1/3} \frac{x^2}{1+6 \cdot \beta \cdot x \cdot \sin h^{-1}x}$  обменная поправка Бекке [105] с  $x = \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{1/3}}$ . В этих выражениях

значения  $a, b, c$  и  $\beta$  основываются на экспериментальных данных и подгоняются.

Значение корреляционной энергии ( $E_c^{VWN}$ ), определяется по уравнениям Воско, Уилка и Нюсэ, также Ли, Янг и Парр [110] предложили корреляционный функционал ( $E_c^{LYP}$ ). Данный функционал позволяет достаточно точно и эффективно рассчитывать молекулярные орбитали и орбитальную энергию.

Теория нестационарного функционала плотности развивает концепции DFT, предлагая возможность вычисления энергии возбуждённых состояний. Этот метод основывается на рассмотрении невзаимодействующих электронов, при этом ключевым параметром выступает электронная плотность  $\rho(r, t)$ . Метод TD-DFT основывается на введении временно-зависимого потенциала  $v(r, t)$  в нестационарное уравнение Шредингера и численном решении полученных уравнений. TD-DFT даёт возможность изучить энергии возбужденных электронных состояний и извлекать спектры поглощения и излучения из вертикальных энергий возбуждения и значений осцилляторов.

### 2.7.2 Атомные базисные наборы

Поскольку точные аналитические выражения для атомных орбиталей (АО) многоэлектронных систем отсутствуют, на практике используются их аппроксимации. Одним из исторических подходов являются АО Слэтера - Зенера (STO), которые определяются по формуле 2.9 :

$$\chi_{nlm} = N_n r^{n^*-1} \exp(-\xi \cdot r) Y_{lm}(\theta, \varphi) , \quad (2.9)$$

где  $N_n$ -нормированная константа,  $\xi$  -орбитальная экспонента,  $n^*$  - эффективное главное квантовое число,  $Y_{lm}$  - сферическая гармоника.

Недостатками этих функций являются отсутствие узловых точек в радиальной части, неортогональность по главному квантовому числу и ограниченное качество описания хартри-фоковских АО. Для улучшения гибкости базиса используются дубль-зета (DZ) наборы, где каждая валентная орбиталь описывается линейной комбинацией двух STO с разными экспонентами. В современных вычислительных методах широкое распространение получили гауссовы функции (GTO), которые, хотя и менее точно воспроизводят поведение

АО вблизи ядра, позволяют эффективно вычислять интегралы благодаря теореме Гаусса. Для моделирования орбиталей более высоких угловых моментов ( $d$ ,  $f$  и другие) используются соответствующие полиномиальные множители.

Базисные наборы, такие как валентно-расщеплённые, представляют АО валентных электронов через две валентные функции одинаковой симметрии: сжатую и диффузную. Коэффициенты подбираются вариационной процедурой. АО внутренних оболочек не требуют разделения, в то время как для валентных электронов это необходимо. Наборы обозначаются как  $M$ -NPG, где  $M$  — количество гауссовых функций для внутренних АО (от 3 до 6), а  $N$  — количество сжатых функций (2 или 3). Например, в 6-311G орбитали описываются тремя, одной и ещё одной гауссовой функцией. Для учёта атомной поляризации вводятся функции с более высоким квантовым числом:  $d$ -типа для тяжёлых атомов и  $p$ -типа для водорода. Поляризационные базисные наборы, такие как 6-31G\* или 6-31G( $d$ ), включают в себя 6 гауссовых функций для внутренних атомных орбиталей и 3 функции для валентных орбиталей. Для учёта поляризации водорода добавляются 3 функции  $p$ -типа, что обозначается как 6-31G\*\* или 6-31G( $d$ ,  $p$ ).

### 2.7.3 Выбор функционала и базиса для расчетов электронных спектров поглощения соединений 3d-металлов

В зависимости от конкретной задачи для расчета тех или иных параметров координационных соединений необходимо выбирать различные функционалы и наборы базисов. В нашей работе мы использовали расчеты оптимизированных структур и электронные спектры поглощения координационных соединений 3d-металлов с помощью DFT и TD-DFT [111, 112] с использованием программного пакета Gaussian09 [113]. Визуализация и интерпретация результатов квантово-химических расчетов производилась с использованием программ Chemcraft [114] и Chemission [115]. В нашей работе [A1] было найдено, что для расчета оптимизированных структур молекул наилучшее совпадение рассчитанных параметров структуры с экспериментальными данными даёт схема расчета

B3LYP/6–311G(*d, p*). Для наглядной интерпретации электронных спектров поглощения требуется определить такой вид функционала и базиса, при которых форма и энергетические характеристики компонентов теоретического спектра наиболее близко соответствуют экспериментальным данным. Поэтому первоначально расчёты проводили для ряда популярных функционалов с различным выбором базисных функций 6–311++G(*d, p*) и 6–31G(*d, p*) [116, 117]. Мы использовали следующие функционалы: PBE/PBE [106], BP86 [105, 118, 119], O3LYP [104, 120], B3LYP [104, 105, 121], B3P86 [104, 105, 121], B1LYP [104, 105, 122], PBE1PBE (также PBE0) [106, 107], B1B95 [123], BMK [124], BHandH [108] и HF [108, 112].

В качестве примера для соединений  $\beta$ -аминовинилкетонов меди(II) сопоставлены экспериментальные и теоретические спектры с различными базисами для ряда выбранных нами функционалов (таблица 2.1, рисунок 2.5), различающимися Хартри-Фок вкладами от 0 до 100 %.

Таблица 2.1 – Значения длины волны первого и второго максимумов теоретических спектров и экспериментальный спектр  $\beta$ -аминовинилкетонов меди(II) в зависимости от типа базиса и функционала

| Функционал  | HF, % | Базис 6-311++G( <i>d, p</i> ) |                               | Базис 6-31G( <i>d, p</i> )    |                               |
|-------------|-------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
|             |       | $\lambda_{\text{макс1}}$ , нм | $\lambda_{\text{макс2}}$ , нм | $\lambda_{\text{макс1}}$ , нм | $\lambda_{\text{макс2}}$ , нм |
| PBE/PBE     | 0     | 558                           | 457                           | 553                           | 443                           |
| BP86        | 0     | 556                           | 457                           | 552                           | 441                           |
| O3LYP       | 11,61 | 491                           | 409                           | 484                           | 395                           |
| B3LYP       | 20    | 459                           | 384                           | 454                           | 372                           |
| B3P86       | 20    | 458                           | 383                           | 452                           | 371                           |
| B1LYP       | 25    | 447                           | 372                           | 437                           | 359                           |
| PBE1PBE     | 25    | 444                           | 369                           | 435                           | 357                           |
| B1B95       | 28    | 441                           | 366                           | 432                           | 355                           |
| BMK         | 42    | 409                           | 332                           | 399                           | 324                           |
| BHandH      | 50    | 389                           | 316                           | 378                           | 307                           |
| HF          | 100   | 349                           | 256                           | 340                           | 248                           |
| Эксперимент | -     | <b>452</b>                    |                               |                               |                               |

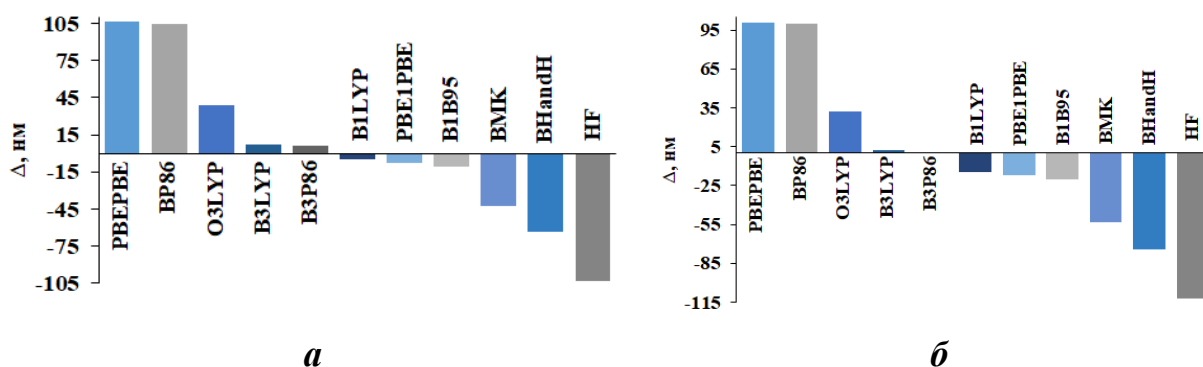


Рисунок 2.5 - Отклонения  $\Delta$  максимумов теоретических электронных спектров поглощения от экспериментального спектра  $\beta$ -аминовинилкетонов меди(II) в зависимости от вида функционала волновых функций: базис 6-311++G( $d, p$ ) (а) и базис 6-31G( $d, p$ ) (б) для длины волны первого максимума.

Использование различных функционалов PBE/PBE, BP86, O3LYP, B3LYP, B3P86, B1LYP, PBE1PBE, B1B95, BMK, BHandH (базис 6-31G( $d, p$ )) показали, что лучшее соотношение теоретических и экспериментально спектров функционалов с 20% вкладом Хартри–Фока (B3LYP, B3P86) (рисунок 2.6). Отклонение рассчитанного первого длинноволнового максимума составило несколько нм, тогда как для других функционалов с отличными вкладами Хартри–Фока (HF) такое отклонение составило до 100 нм. При расчетах спектров  $\beta$ -аминовинилкетонов меди(II) с различными базисами 6-31G( $d, p$ ) и 6-311++G( $d, p$ ) для одинаковых функционалов демонстрируют небольшие (до 10 нм) отклонения энергетических положений двух основных максимумов спектра.

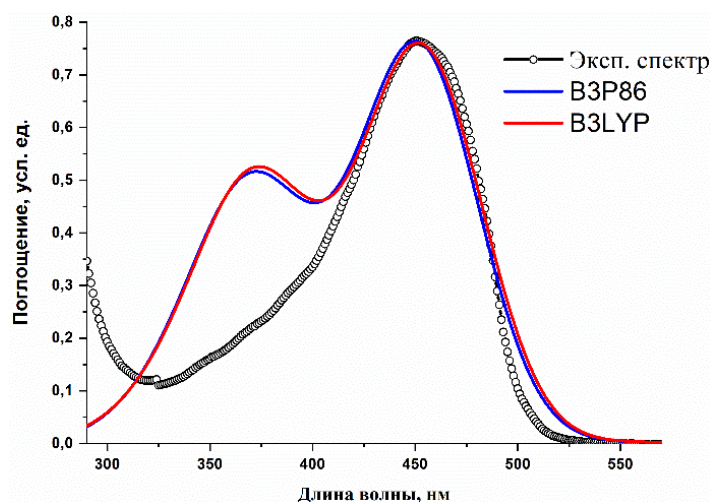


Рисунок 2.6 – Электронные спектры поглощения  $\beta$ -аминовинилкетонов меди(II)

На основе проведённого анализа полученных данных расчёта электронных спектров поглощения  $\beta$ -аминовинилкетона меди(II) с применением метода TD-DFT показано, что схема с функционалом B3LYP и атомными базисами 6-311++G(*d*, *p*) и 6-31G(*d*, *p*) даёт наилучшие количественные совпадения. Такая схема расчета также применима и в большинстве современных публикациях, посвященных результатам вычислений соответствующих спектров комплексов [125, 126].

Таким образом, использованная экспериментальная методика, объединяющая синтез и комплексный физико-химический анализ, позволила достичь цели исследования и решить все поставленные задачи.

### 3 Атомное, электронное строение и оптические свойства комплексов меди(II) с производными $\beta$ -аминовинилкетонов

В данной главе представлены результаты исследования кристаллического строения, электронной структуры и оптических свойств ряда  $\beta$ -аминовинилкетонов с N-нафтил и N-хинолил заместителями (**1 - 4**) и их комплексов меди(II) (**5 - 9**), полученные на основе методов монокристаллической рентгеновской дифракции, рентгеновской спектроскопии поглощения, электронной спектроскопии поглощения и теоретических расчетов. Основное внимание уделено анализу супрамолекулярной организации, возникающей благодаря направленным межмолекулярным взаимодействиям (водородным связям,  $\pi$ - $\pi$  стэкингу), и ее влиянию на оптические характеристики и ширину запрещенной зоны изучаемых соединений. Основные результаты, представленные в данной главе, отражены в публикациях [A2, A15, A18].

#### 3.1 Структурная динамика и энергетика таутомерии по данным компьютерного моделирования

Исследуемые соединения **1 - 4** являются  $\beta$ -аминовинилкетонами, для которых возможно три таутомерные формы (А, Б, В), различающиеся положением атома водорода и типом связей (схема 3.1).

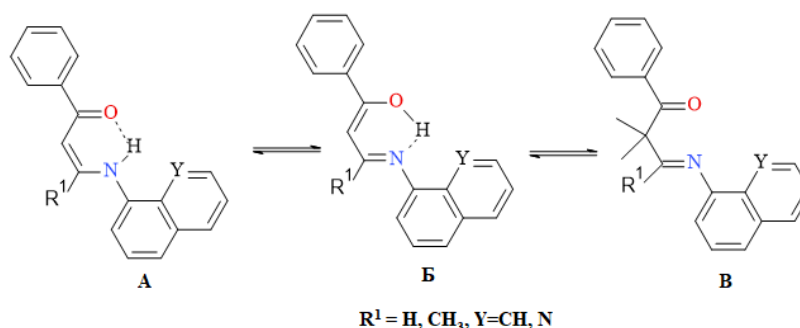


Схема 3.1 – Возможные таутомерные формы  $\beta$ -аминовинилкетонов **1 - 4**

Экспериментальные данные (ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии [127 - 129], РСА [130 - 132]) однозначно свидетельствуют о том, что как в растворе, так и в

кристаллической фазе соединения **1** - **4** существуют преимущественно в виде кето-аминной формы **A**. Проведенные квантово-химические расчеты методом DFT/B3LYP/6-311++G\*\* подтверждают эти экспериментальные выводы (таблица 3.1). Расчеты показывают, что форма **Б** дестабилизирована относительно формы **A** на 4,9–9,4 ккал/моль в газовой фазе, 6,1–10,5 ккал/моль в растворе CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Таутомерная форма **B** является менее стабильной с энергетическим барьером в 8,8–15,5 ккал/моль.

Таблица 3.1 – Полная и относительная энергии различных таутомеров **1** - **4** в газовой фазе и растворе CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

| Соединение   | $E$ , а.е. (г.) | $\Delta$ , ккал/моль (г.) | $E$ , а.е. (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) | $\Delta$ , ккал/моль (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) |
|--------------|-----------------|---------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| <b>1</b> (A) | -879,3144349    | 0                         | -879,3253327                                  | 0                                                       |
| <b>1</b> (Б) | -879,2993898    | 9,4                       | -879,3085399                                  | 10,5                                                    |
| <b>1</b> (B) | -879,2896564    | 15,5                      | -879,3025938                                  | 14,3                                                    |
| <b>2</b> (A) | -918,6366559    | 0                         | -918,6484945                                  | 0                                                       |
| <b>2</b> (Б) | -918,6260760    | 6,6                       | -918,6358087                                  | 8,0                                                     |
| <b>2</b> (B) | -918,6219243    | 9,2                       | -918,6316425                                  | 10,6                                                    |
| <b>3</b> (A) | -863,2689795    | 0                         | -863,2773363                                  | 0                                                       |
| <b>3</b> (Б) | -863,2594834    | 6,0                       | -863,2662249                                  | 7,0                                                     |
| <b>3</b> (B) | -863,2480400    | 13,1                      | -863,2588074                                  | 11,6                                                    |
| <b>4</b> (A) | -902,5943524    | 0                         | -902,6033887                                  | 0                                                       |
| <b>4</b> (Б) | -902,5865360    | 4,9                       | -902,5935951                                  | 6,1                                                     |
| <b>4</b> (B) | -902,5794116    | 9,4                       | -902,5894086                                  | 8,8                                                     |

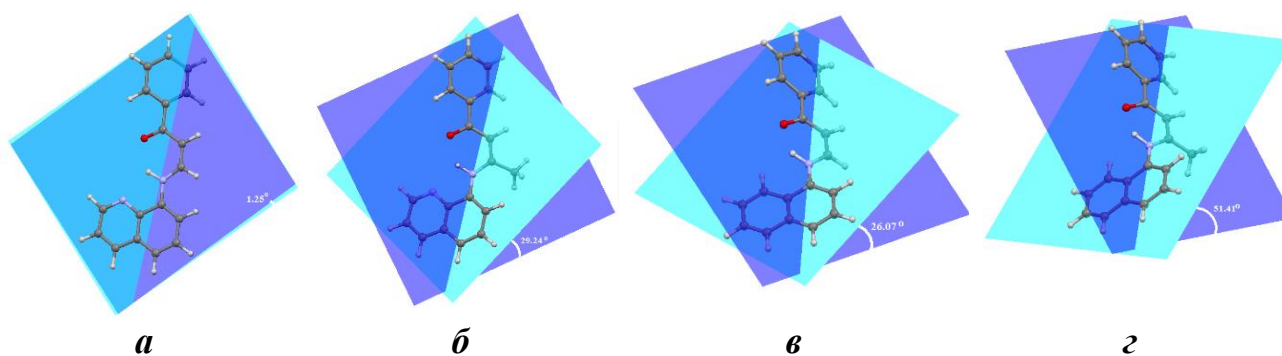


Рисунок 3.1 – Оптимизированные структуры **1** (a), **2** (б), **3** (в), и **4** (г)

Также из квантово-химических расчетов оптимизированных структур **1** - **4** (рисунок 3.1) выявили ключевое влияние стерических факторов на их геометрию. Введение метильной группы (-CH<sub>3</sub>) приводит к существенному повороту

плоскости арильного (гетарильного) заместителя у атома азота относительно центрального фрагмента молекулы. Причиной является стерическое отталкивание метильной группы и атомов водорода ароматических колец. Угол между плоскостями фрагментов увеличивается для нафталинового заместителя с  $26,07^\circ$  до  $51,41^\circ$ , а для хинолинового – с  $1,25^\circ$  до  $29,24^\circ$  (см. рисунок 3.1).

Нарушение планарности молекул сказывается на электронной структуре: снижает сопряжение  $\pi$ -орбиталей, изменяется ширина запрещенной зоны ( $\Delta E$ ) между ВЗМО и НСМО и уменьшается эффективность молекулярного переноса заряда. Введение метильной группы в соединение **2** и **4** заметно меняет из конформацию. Для количественной оценки этих предпочтений рассчитаны энергии конформеров в зависимости от торсионного угла поворота ароматического заместителя относительно винилкетонового фрагмента. Построены профили относительной энергии (рисунок 3.2) и определены энергетические барьеры внутреннего вращения для каждого соединения.

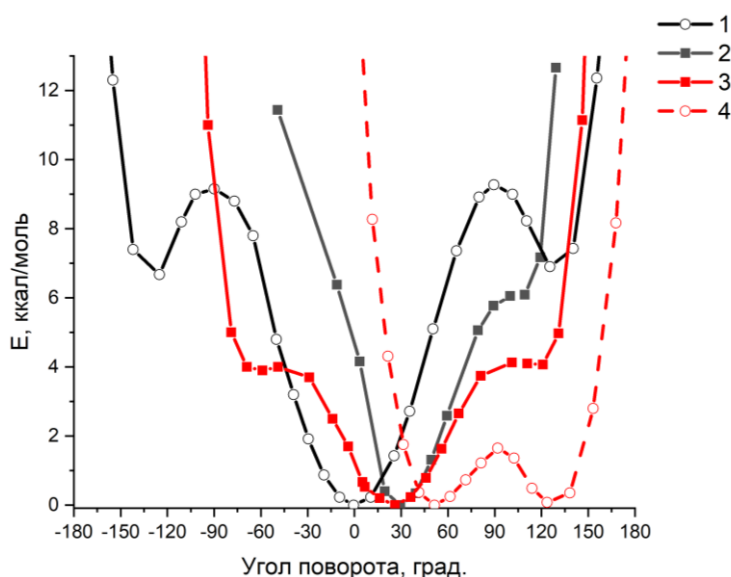


Рисунок 3.2 – Профили относительной энергии конформеров соединений **1** – **4** как функция торсионного угла поворота ароматического заместителя (хинолина, нафталина) относительно винилкетонового остова. Расчет выполнен на уровне B3LYP/6-311++G(*d*, *p*) с оптимизацией геометрии при фиксированном торсионном угле.

Для неметилированного производного с хинолиновым заместителем (1) барьер вращения составил 9,3 ккал/моль, тогда как для его метилированного аналога (2) — 6,1 ккал/моль. В случае нафталиновых производных барьер вращения оказался равным 4,1 ккал/моль для соединения 3 и 1,7 ккал/моль для соединения 4. Резкий рост энергии при больших торсионных углах обусловлен стерическими затруднениями между ароматическим заместителем и метильной группой (для 2, 4) или атомами водорода винилкетонного каркаса. Полученные равновесные структуры, соответствующие глобальным минимумам, были использованы для последующего NBO-анализа [A18].

Для выявления электронных факторов, определяющих конформационные различия, был проведен NBO-анализ равновесных структур  $\beta$ -аминовинилкетонов 1 - 4. В нашей работе [A1] метод квантово-химического моделирования в рамках теории возмущений второго порядка и анализ натуральных связывающих орбиталей (Natural Bond Orbital, NBO) были апробированы для установления деталей химического связывания в кремнийорганических соединениях.

Основной причиной изменения угла разворота хинолинового заместителя относительно плоскости центрального фрагмента O1C1C2C3N1H1 в молекулах 1 и 2 (рисунок 3.3) является различие в стерическом отталкивании. В молекуле 2 оно возникает между атомом H3 метильной группы и атомом H5 хинолинового заместителя, а в молекуле 1 — между атомами H2 и H3. Максимальное сопряжение между фрагментами достигается при их копланарности, так как при этом происходит наилучшее перекрывание  $\pi$ -орбиталей и делокализация электронов, что и наблюдается в молекуле 1 (угол  $0,5^\circ$ ), не имеющей стерически объемной метильной группы. Однако в 2 такое сопряжение нарушено, поскольку атом H3 метильной группы находится в заслоненной конформации относительно хинолинового заместителя и испытывает сильное ван-дер-ваальсово отталкивание с атомом H5. Чтобы уменьшить это энергетически невыгодное взаимодействие, хинолиновый фрагмент поворачивается вокруг связи N1–C4 на угол  $\sim 29^\circ$ , разводя конфликтующие группы в пространстве и образуя скрученную конформацию молекулы 2.

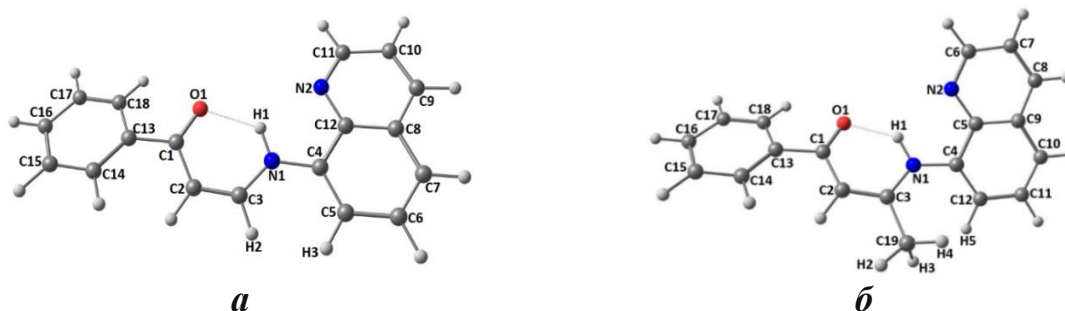


Рисунок 3.3 – Оптимизированные структуры **1** (а) и **2** (б)

Анализ NBO позволил установить изменение электронного строения молекул **1** и **2** в зависимости от угла поворота хинолинового фрагмента. Одним из основных факторов является взаимодействие с участием неподеленной пары (*Lone pair*, LP) атома N1 (таблица 3.2). В плоской конформации **1** это взаимодействие, характеризующее  $n \rightarrow \pi^*$ -сопряжение, является очень сильным: LP( $\sigma$ )N1 эффективно перекрывается с антисвязывающей орбиталью связи C4–C5 (LP( $\sigma$ )N1  $\rightarrow$   $\pi^*$ (C4–C5)), что стабилизирует плоскую структуру с энергией  $E^{(2)} = 42,93$  ккал/моль и перекрыванием  $F(i,j) = 0,099$  усл.ед. В скрученной конформации **2** это  $n \rightarrow \pi^*$ -сопряжение (LP( $\sigma$ )N1  $\rightarrow$   $\pi^*$ (C4–C5)) ослабевает: энергия стабилизации уменьшается до  $E^{(2)} = 36,38$  ккал/моль, а  $F(i,j) = 0,091$  усл.ед. Это может быть связано с тем, что метильная группа в **2** через систему связей незначительно изменяет электронную плотность на атоме N1 или геометрию вокруг связи C4–C5, делая перекрытие орбиталей менее эффективным. Одно из самых сильных стабилизирующих взаимодействий в обеих молекулах — LP( $\sigma$ )N1  $\rightarrow$  BD\*( $\pi$ )C2–C3 (в **2**: 53,40 ккал/моль, в **1**: 51,11 ккал/моль). Оно отражает  $n \rightarrow \pi^*$ -гиперконъюгацию, когда неподеленная пара азота N1 делокализуется на антисвязывающую орбиталь (*Antibonding orbital*, BD) связи C2–C3. Практически идентичная сила этого взаимодействия говорит о том, что метильная группа не оказывает сильного электронного влияния на акцепторную способность связи C2–C3. Энергии стабилизации при взаимодействиях с участием O1: LP( $\pi$ )O1  $\rightarrow$  BD\*( $\sigma$ )C1–C2 (14,38 ккал/моль для **1** и 12,96 ккал/моль для **2**) и LP( $\pi$ )O1  $\rightarrow$  BD\*( $\sigma$ )C1–C2 (18,41 ккал/моль для **1** и 18,43 ккал/моль для **2**) также

близки, что подтверждает схожесть электронной структуры каркаса вдали от места замещения [A18].

Таблица 3.2 – Энергии возмущений второго порядка  $E^{(2)}$  (ккал/моль) и недиагональный элемент матрицы Фока  $F(i,j)$  (усл. ед.), соответствующие наиболее важным взаимодействиям переноса электронной плотности (донор→акцептор) для соединений **1** - **4** в газовой фазе, получены методом B3LYP/6-311G(d, p)

| Соединение       |                       | <b>1</b>  |          | <b>2</b>  |          | <b>3</b>  |          | <b>4</b>  |          |
|------------------|-----------------------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|
| Донор            | Акцептор              | $E^{(2)}$ | $F(i,j)$ | $E^{(2)}$ | $F(i,j)$ | $E^{(2)}$ | $F(i,j)$ | $E^{(2)}$ | $F(i,j)$ |
| LP( $\sigma$ )N1 | BD*( $\pi$ )C4–C5     | 42,93     | 0,099    | 36,38     | 0,091    | 30,16     | 0,085    | 13,92     | 0,057    |
| LP( $\sigma$ )N1 | BD*( $\pi$ )C2–C3     | 51,11     | 0,111    | 53,40     | 0,112    | 53,14     | 0,112    | 58,25     | 0,116    |
| LP( $\pi$ )O1    | BD*( $\sigma$ )C1–C2  | 14,38     | 0,094    | 12,96     | 0,091    | 12,29     | 0,088    | 11,15     | 0,085    |
| LP( $\pi$ )O1    | BD*( $\sigma$ )C1–C14 | 18,41     | 0,102    | 18,43     | 0,103    | 17,77     | 0,102    | 17,62     | 0,102    |
| LP( $\pi$ )O1    | BD*( $\sigma$ )N1–H1  | 5,82      | 0,057    | -         | -        | 10,31     | 0,077    | 14,32     | 0,090    |
| LP( $\pi$ )O1    | BD*( $\sigma$ )H1     | -         | -        | 16,94     | 0,083    | -         | -        | -         | -        |

Наиболее наглядное различие в донорно-акцепторных взаимодействиях, вносимое метильной группой, заключается в том, что в **2** наблюдается гиперконъюгационное взаимодействие BD( $\sigma$ )C19–H3→BD\*( $\pi$ )C2–C3 с энергией 4,62 ккал/моль, при котором электронная плотность от связи С–Н метильной группы делокализуется в антисвязывающую орбиталь связи C2–C3. Это стабилизирует систему, но несколько "разрыхляет" связь C2–C3. В соединении **1** атом водорода H2 на месте метильной группы также участвует в гиперконъюгации, но акцептором является другая связь: BD( $\sigma$ )C3–H2→BD\*( $\sigma$ )C1–C2 с энергией 4,86 ккал/моль. Таким образом, замена атома H2 на метильную группу меняет картину гиперконъюгационных взаимодействий в каркасе молекулы.

Существенное различие между молекулярными структурами **1** и **2** определяется, кроме того, характером внутримолекулярной водородной связи N–H...O. В **2** присутствует сильное взаимодействие LP( $\pi$ )O1→LP\*( $\sigma$ )H1 с энергией 16,94 ккал/моль, где атом H1 ковалентно связан с азотом N1, а его вакантная LP\*-орбиталь выступает акцептором для неподеленной пары кислорода O1. Короткое расстояние Н...О (1,855 Å) и высокая энергия стабилизации указывают на

прочную водородную связь, которая фиксирует конформацию молекулы **2** с формированием цикла. Также обнаружено взаимодействие  $BD(\sigma)C3-N1 \rightarrow LP^*(\sigma)N1$  ( $E^{(2)} = 22,72$  ккал/моль). В **1** эти взаимодействия отсутствуют, но проявляется более слабое взаимодействие  $LP(\pi)O1 \rightarrow BD^*(\sigma)N1-N1$  с энергией 5,82 ккал/моль, указывая на ослабление водородной связи  $N-H \cdots O$  (расстояние  $H \cdots O$  составляет 1,969 Å) [A18].

Отсюда следует, что каркас молекулы **2** стабилизирован двумя факторами, а именно, сильной внутримолекулярной водородной связью  $N-H \cdots O$ , фиксирующей ее конформацию, и дополнительным гиперконъюгационным взаимодействием от метильной группы. Хинолиновый фрагмент из-за сильного ван-дер-ваальсова отталкивания между атомами водорода H3 метильной группы и H5 хинолина поворачивается вокруг связи  $N1-C4$  на угол  $\sim 29^\circ$ , образуя скрученную конформацию. Молекула **1** имеет более гибкий каркас из-за более слабой водородной связи. Её стабилизация обеспечивается в основном гиперконъюгационными взаимодействиями  $n(N) \rightarrow \sigma^*(C-C)$ , которые в некоторых случаях даже сильнее, чем в **2**, вероятно, из-за отсутствия стерических и электронных помех от метильной группы. В целом, молекула **1** имеет практически плоское строение благодаря сильному  $n \rightarrow \pi^*$ -сопряжению  $LP(\sigma)N1 \rightarrow \pi^*(C4-C5)$ .

Как и в случае соединений **1** и **2**, одним из самых сильных стабилизирующих взаимодействий в молекулах **3** и **4** (рисунок 3.4) является взаимодействие с LP атома N9:  $LP(\sigma)N1 \rightarrow BD^*(\pi)C2-C3$  с энергиями стабилизации  $E^{(2)} = 53,14$  ккал/моль и 58,25 ккал/моль соответственно. Неподеленная пара атома азота (N1) эффективно донирует электронную плотность в антисвязывающую орбиталь связи  $C2-C3$ , демонстрируя сильную делокализацию LP N1 в каркас молекулы, что характерно для аминов, встроенных в сопряженные системы. Взаимодействие LP N1 с антисвязывающей орбиталью  $C2-C3$  в **4** по сравнению с **3** усилилось на  $\sim 5$  ккал/моль, что указывает на то, что метильная группа, будучи электронодонорным заместителем, увеличивает электронную плотность на каркасе молекулы, способствуя лучшему перекрыванию указанных орбиталей в этом ключевом взаимодействии.

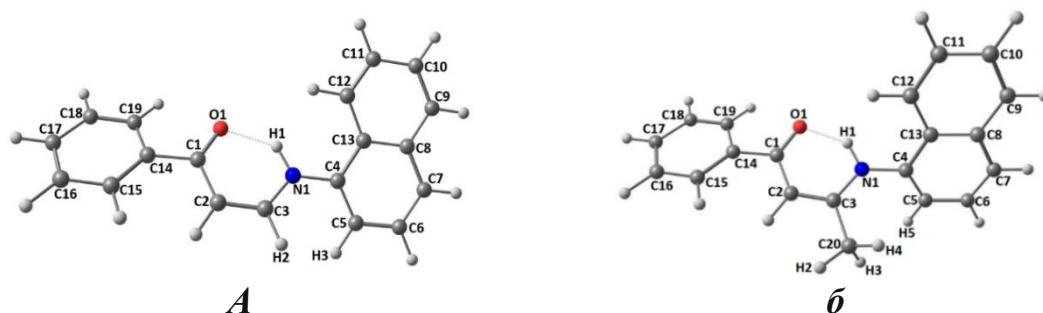


Рисунок 3.4 – Оптимизированные структуры **3** (а) и **4** (б)

Неподеленная пара кислорода (O1) сильно донирует в антисвязывающие орбитали связей C1–C14 и C1–C2 в обеих молекулах:  $LP(\pi)O1 \rightarrow BD^*(\sigma)C1-C2$  (12,29 ккал/моль для **3** и 11,15 ккал/моль для **4**) и  $LP(\pi)O1 \rightarrow BD^*(\sigma)C1-C14$  (17,77 ккал/моль для **3** и 17,62 ккал/моль для **4**). Это классическая гиперконъюгация, при которой атом кислорода донирует электронную плотность на  $\sigma^*$ -орбитали соседних связей C–C. Энергии стабилизации в **3** и **4** для этих взаимодействий сравнимы по величине и близки к значениям, полученным для **1** и **2**, что указывает на близкое электронное строение данного фрагмента каркаса во всех молекулах. Кроме того, взаимодействие  $LP(\pi)O1 \rightarrow BD^*(\sigma)N1-H1$  с  $E^{(2)} = 14,32$  ккал/моль в **4** существенно усилилось по сравнению с аналогичным  $LP(\pi)O1 \rightarrow BD^*(\sigma)N1-H1$  с  $E^{(2)} = 10,31$  ккал/моль в **3**, что проявляется в более короткой длине связи O1...H1 (1,7664 Å) в **4** по сравнению с O1...H1 (1,8445 Å) в **3**.

Присутствие метильной группы в **4** приводит к проявлению взаимодействий, хотя и не очень сильных, показывающих гиперконъюгацию между ней и каркасом молекулы:  $BD(\pi)C2-C3 \rightarrow BD^*(\sigma)C20-H3$  с  $E^{(2)} = 2,90$  ккал/моль и  $BD(\sigma)C20-H13 \rightarrow BD^*(\pi)C2-C3$  с  $E^{(2)} = 4,92$  ккал/моль. Электронная плотность со связей C–H метильной группы делокализуется в  $\pi^*$ -систему.

Наличие метильной группы в **4** является одним из основных факторов, определяющих вращение нафталинового фрагмента вокруг связи N1–C4 за счёт стерического отталкивания. Угол между нафталиновым фрагментом и основной плоскостью молекулы увеличивается от 51,4° в **4** по сравнению с 26,1° в **3**. В связи с этим эффективность перекрывания LP N9 с антисвязывающей орбиталью связи  $LP(\sigma)N1 \rightarrow BD^*(\pi)C4-C5$  резко уменьшается до  $E^{(2)} = 13,92$  ккал/моль в **4** по

сравнению с  $LP(\sigma)N1 \rightarrow BD^*(\pi)C4-C5$  с  $E^{(2)} = 30,16$  ккал/моль в **3**. Можно сделать общий вывод для всех рассмотренных соединений **1 – 4**, что наличие метильной группы приводит к перераспределению электронной плотности неподеленной пары азота  $LP N1$ , при котором взаимодействие с одной ветвью ( $C2-C3$ ) усиливается, а с другой (например,  $C4-C5$ ) — ослабевает.

Для всех молекул также можно отметить наличие сильных  $BD(\pi) \rightarrow BD^*(\pi)$  взаимодействий с энергиями стабилизации  $E^{(2)} \sim 16 - 22$  ккал/моль, характерных для ароматических систем или систем сопряженных двойных связей. Например, для **3** это  $BD(\pi)C14-C15 \rightarrow BD^*(\pi)O1-C1$  ( $E^{(2)} = 19,55$  ккал/моль);  $BD(\pi)C14-C15 \rightarrow BD^*(\pi)C18-C19$  ( $E^{(2)} = 19,77$  ккал/моль);  $BD(\pi)C14-C15 \rightarrow BD^*(\pi)C16-C17$  ( $E^{(2)} = 19,69$  ккал/моль) и других фрагментов ( $C18-C19$ ,  $C16-C17$ ,  $C8-C13$  и т.д.) с энергиями  $E^{(2)} \sim 16 - 22$  ккал/моль.

Таким образом, из проведенного анализа электронного строения **1 - 4** установлено, что их конформационные различия являются прямым следствием баланса стерических и электростатических взаимодействий в этих молекулах.

### 3.2 Локальная атомная структура комплексов меди(II) по данным рентгеновской спектроскопии поглощения

С целью установления влияния природы донорных атомов на геометрию хелатного узла было изучено локальное атомное строение полученных металлохелатов **6 - 9** без их кристаллизации методом рентгеновской спектроскопии поглощения. Анализ XANES  $Cu$  K-краев (рисунок 3.5) демонстрирует существенные отличия для комплексов меди(II) с лигандами, имеющими хинолиновые и нафталиновые фрагменты.

В XANES комплексах **8** и **9** происходит уменьшение интенсивности основного максимума **C** при 8999-9000 эВ и увеличение интенсивности максимума **B** при 8985-8986 эВ по сравнению с XANES комплексов **6** и **7**. Разница видна и для первых производных  $Cu$  K-краев этих соединений (см. вставку к рисунок 3.5). Первые производные K-краев **6** и **7** представляют один основной

широкий асимметричный максимум, тогда как первые производные К-краев **8** и **9** имеет два хорошо расщепленных максимума. На всех XANES практически отсутствует предкраевой пик *A* при 8978 эВ. Известно [133, 134, A4], что энергии и интенсивности особенностей XANES, таких как предкраевой пик и возрастающий край поглощения, зависят от степени окисления атомов-комплексообразователей, их геометрии атомного окружения и степени ковалентности в связях металл-лиганд. Для ионов меди(II)  $d^9$  предкраевой пик *A* определяется слабыми диполь-запрещенными ( $\Delta l \neq \pm 1$ ), квадрупольно-разрешенным переходом  $1s \rightarrow 3d$ , и его интенсивность в первую очередь зависит от примеси 4*p*-характера в конечном состоянии. Для плоскоквадратных и октаэдрических комплексов металлов, при отсутствии центра инверсии, вклад от *p-d* смешивания орбиталей металла очень мал, поэтому предкраевой пик *A* в их XANES практически отсутствует [A4].

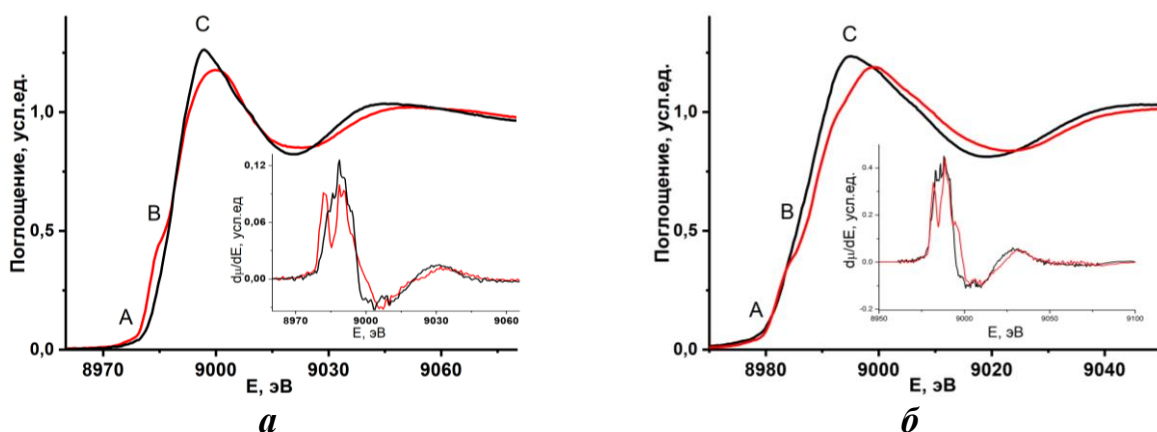


Рисунок 3.5 – Нормированные Cu К-края поглощения для соединений: **6** (черная линия) и **8** (красная линия) - (а), **7** (черная линия) и **9** (красная линия) - (б), соответствующие первые производные  $d\mu/dE$  показаны на вставках.

Явное проявление пика *B* для XANES комплексов **8** и **9** характерно для слабо искаженного плоско-квадратного окружения иона меди (проявление вакантной  $p_z$  орбитали, *z*-ось перпендикулярна плоскости), тогда как в **6** и **7** расщепление МО с участием вакантных 4*p* АО меньше, указывая на геометрию отличную от плоско-квадратной. Уменьшение интенсивности основного максимума *C* и его смещение в сторону больших энергий на 3 - 4 эВ для XANES

комплексов **8**, **9** по сравнению с **6**, **7** обусловлено как уменьшением КЧ, так и электроно-донорной способностью лигандов. Все эти отличия указывают на различную геометрию окружения ионов меди в комплексах **6**, **7** по сравнению с **8**, **9**. Количественные характеристики ближайшего атомного окружения ионов меди, полученные из анализа EXAFS (таблица 3.3, рисунок 3.6).

Таблица 3.3 – Структурные данные, полученные из многосферной подгонки EXAFS-данных ( $R$  - межатомные расстояния,  $N$  - координационное число,  $\sigma^2$ -фактор Дебая-Валлера,  $Q$ - функция качества подгонки).

| Соединение | $N$ | $R$ , Å | $\sigma^2$ , Å <sup>2</sup> | атом | $Q^*$ , % |
|------------|-----|---------|-----------------------------|------|-----------|
| <b>6</b>   | 2   | 1,95    | 0,0042                      | N/O  | 0,3       |
|            | 2   | 2,02    | 0,0042                      | N/O  |           |
|            | 1   | 2,21    | 0,0042                      | N    |           |
| <b>7</b>   | 2   | 1,92    | 0,0026                      | N/O  | 0,4       |
|            | 2   | 1,99    | 0,0034                      | N/O  |           |
|            | 1   | 2,19    | 0,0042                      | N    |           |
| <b>8</b>   | 2   | 1,91    | 0,0035                      | N/O  | 0,3       |
|            | 2   | 1,97    | 0,0035                      | N/O  |           |
| <b>9</b>   | 2   | 1,91    | 0,0030                      | N/O  | 0,3       |
|            | 2   | 1,99    | 0,0035                      | N/O  |           |

\*  $r$ -пространство  $r=1,22-2,12$  Å

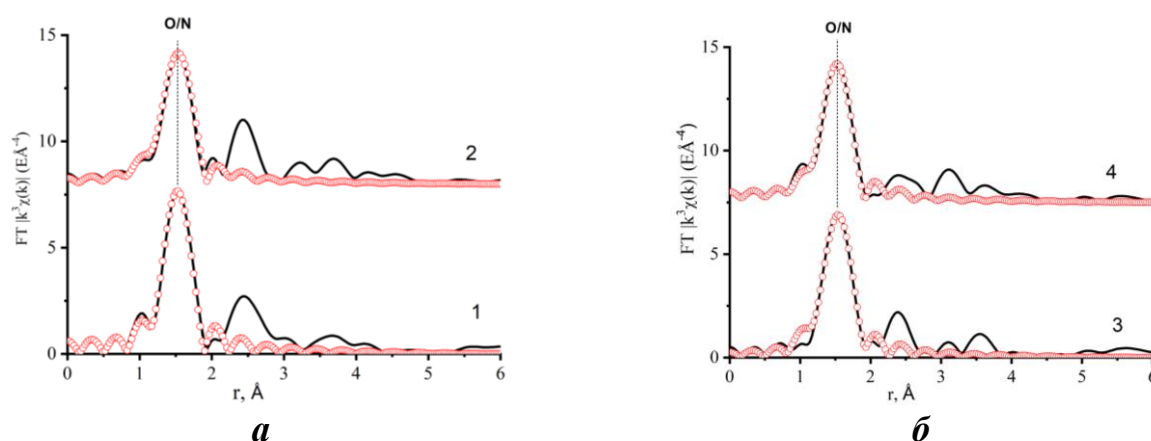


Рисунок 3.6 – МФТ EXAFS Cu  $K$ -краев поглощения для соединений:

**6** (1) и **8** (2) - (а), **7** (3) и **9** (4) - (б). Сплошной линией показаны экспериментальные МФТ, окружностями- теоретически рассчитанные спектры.

Анализ EXAFS продемонстрировал, что в случае комплексов **6**, **7** наилучшая подгонка была получена при координационном числе равном пяти для

первой координационной сфере. В то время как рассчитанные параметры для комплексов **8, 9** соответствуют ближайшему лигандному окружению, состоящему из двух атомов азота и двух кислорода при несколько меньших средних расстояниях Cu...N/O и при примерно одинаковых значениях фактора Дебая-Валлера. Таким образом, можно утверждать, что в комплексах **6 и 7** присутствует дополнительное взаимодействие атомов азота одного из хинолильных заместителей, образуя пентакоординационный центр, тогда как в комплексах **8 и 9** реализуется плоско-квадратное окружение ионов меди.

### 3.3 Кристаллическая и молекулярная структура комплексов меди(II)

Кристаллическое и молекулярное строение  $\beta$ -аминовинилкетонов **1, 2** и комплексов цинка **5 - 7** установлено методом монокристаллической рентгеновской дифракции. Центральный фрагмент молекулы **2**, ограниченный атомами O(1)C(1)C(2)C(3)N(1), демонстрирует планарность в пределах  $\pm 0,022 \text{ \AA}$  (рисунок 3.3), тогда как для енаминокетона **1** эта величина составляет  $\pm 0,004 \text{ \AA}$  [135]. Атомы водорода выходят из этой плоскости в соединении **2** на  $0,080 \text{ \AA}$ , а в енаминокетоне **1** на  $0,097 \text{ \AA}$ . Хинолильный заместитель в соединении **2** является практически планарным, угол между шестичленными кольцами гетероцикла составляет  $3,7^\circ$ , но при этом наблюдается незначительное искажение по сравнению с енаминокетонами **1**, величина угла для которого равняется  $1,88^\circ$  [135].

Наиболее существенным структурным отличием является конформация хинольного заместителя. В соединении **2** он развернут относительно плоскости центрального фрагмента O(1)C(1)C(2)C(3)N(1)H(1) на угол  $54,8^\circ$ , что более чем в два раза превышает значение угла  $19,3^\circ$  в **1**. Это прямо свидетельствует о ключевом влиянии стерического фактора метильной группы, как это было показано выше из нашего анализа NBO. Угол между плоскостью фенильного заместителя и центральным фрагментом в **2** составляет  $19,49^\circ$  и незначительно отличается от значения угла  $18,07^\circ$ , найденного для енаминокетона **1** [135]. Значения длин связи и валентных углов, приведены в таблице 3.4, соответствуют

характерным значениям для  $\beta$ -аминовинилкетонов в кетоаминной таутомерной форме, что подтверждает ее устойчивость в кристаллическом состоянии. В кристалле **2** присутствуют слабые межмолекулярные нековалентные  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия между бензольными и пиридиновыми кольцами (3,551 Å со сдвигом 1,244 Å и углом 0,0° и 3,692 Å со сдвигом 1,431 Å и углом 3.7°), связывающие соседние молекулы в трехмерную супрамолекулярную сетку (рисунок 3.7).

Таблица 3.4 – Основные длины связей (Å) и углы (°) в соединении **1**, **2**

| Связь     | $R_{\text{эксп}}$ , Å | $R_{\text{рас}}$ , Å | Угол       | $\angle_{\text{эксп}}$ , град. | $\angle_{\text{рас}}$ , град. |
|-----------|-----------------------|----------------------|------------|--------------------------------|-------------------------------|
| <b>1*</b> |                       |                      |            |                                |                               |
| O1—C1     | 1,251(3)              | 1,239                | O1—C1—C2   | 122,07(2)                      | 121,4                         |
| O1...H1   | 2,02(2)               | 1,969                | O1—C1—C13  | 118,26(8)                      | 119,1                         |
| C1—C2     | 1,431(3)              | 1,451                | C2—C1—C13  | 119,58(9)                      | 119,5                         |
| C1—C13    | 1,506(3)              | 1,504                | C1—C2—C3   | 122,61(3)                      | 123,1                         |
| C2—C3     | 1,359(3)              | 1,367                | C2—C3—N1   | 125,23(5)                      | 125,8                         |
| N1—H1     | 0,91                  | 1,024                | C3—N1—C4   | 125,93(7)                      | 126,9                         |
| N1—C3     | 1,341(3)              | 1,352                | N1—C4—C5   | 116,16(4)                      | 116,3                         |
| N1—C4     | 1,399 (3)             | 1,391                | C4—C5—N2   | 118,09(6)                      | 117,7                         |
| <b>2</b>  |                       |                      |            |                                |                               |
| O1—C1     | 1,2521(21)            | 1,242                | O1—C1—C2   | 123,247(160)                   | 122,4                         |
| O1...H1   | 1,8319(218)           | 1,855                | O1—C1—C13  | 117,241(147)                   | 118,5                         |
| C1—C2     | 1,4187(24)            | 1,444                | C2—C1—C13  | 119,447(131)                   | 119,1                         |
| C1—C13    | 1,5023(20)            | 1,506                | C1—C2—C3   | 123,745(139)                   | 124,7                         |
| C2—C3     | 1,3826(20)            | 1,379                | C2—C3—N1   | 120,093(152)                   | 120,7                         |
| N1—H1     | 0,9455(241)           | 1,028                | C3—N1—C4   | 128,27(15)                     | 131,4                         |
| N1—C3     | 1,3364(22)            | 1,362                | N1—C3—C19  | 120,017(160)                   | 120,5                         |
| N1—C4     | 1,4120(19)            | 1,395                | C2—C3—C19  | 119,838(135)                   | 118,7                         |
| C3—C19    | 1,4967(25)            | 1,507                | H1...O1—C1 | 99,279(773)                    | 102,4                         |

\*указаны длины связей соединения **1** [135]

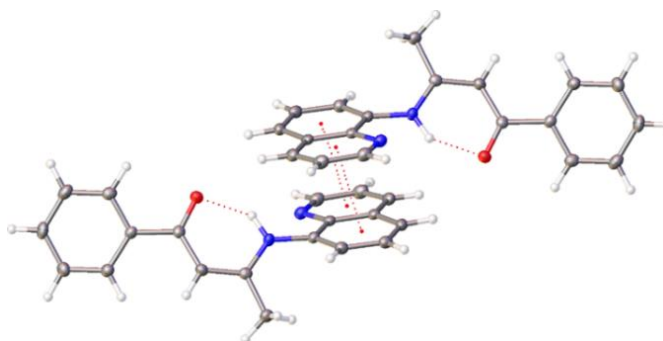


Рисунок 3.7 –  $\pi$ - $\pi$  взаимодействие и внутримолекулярная Н-связь в молекуле **2**.

Проведенная геометрическая оптимизация структур **1**, **2** методом DFT продемонстрировала хорошее согласие с РСА экспериментом. Для комплексов **1** и **2** корреляции между расчетными данными и экспериментальными значениями показали высокую точность с коэффициентами  $R^2 = 0,9718$  и  $0,9954$  для длин связей и  $R^2 = 0,8294$  и  $0,9580$  для валентных углов, соответственно. Средние отклонения длин связей и углов составило  $0,009 \text{ \AA}$  и  $0,9^\circ$  для **1** и  $0,010 \text{ \AA}$  и  $1,4^\circ$  для **2**, соответственно.

Кристаллическое строение металлохелатов Cu(II) **5** - **7** установлено методом монокристалльной рентгеновской дифракции. Комплексы **5** и **7** кристаллизуются в моноклинной сингонии с пр. гр.  $P2_1/n$  и  $P2_1/c$ , соответственно. Комплекс **6** кристаллизуются в тригональной сингонии с пр. гр.  $R\bar{3}$ . Детали кристаллических данных и параметров уточнения структуры приведены в соответствующих cif-файлах в Кембриджском центре кристаллографических данных (*Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC*), номера депонирования: 2427018, 2408019 и 2369281.

Основным различием в структуре комплексов является координация к иону меди двух депротонированных  $\beta$ -винилкетонных лигандов **1**, **2** в случае **6** и **7**, соответственно, тогда как в комплексе **5** координирован только один лиганд **2** и ацетатная группа (рисунок 3.8). В комплексе **5**  $\beta$ -винилкетон выступает в качестве тридентатного лиганда, который координирует к иону Cu(II) через атом N1 азометиновой группы, атом O1 енаминокетонной группы и атом N2 хинолинового фрагмента. Четвертую связь образует взаимодействие с атомом кислорода O2Ac ацетатной группы (рисунок 3.8 а). Координационный полиэдр иона Cu(II) представляет собой сильно уплощенный тетраэдр. Степень искажения можно выразить количественно с помощью геометрического параметра  $\tau_4 = [360^\circ - (\alpha + \beta)]/141^\circ$ , где  $\alpha$  и  $\beta$  – два наибольших угла в координационном узле комплексов [136]. Для идеального тетраэдра  $\tau_4 = 1$ , для плоско-квадратного окружения  $\tau_4 = 0$ . Для координационного полиэдра в комплексе **5** параметр  $\tau_4 = 0,07$ , указывая на формирование практически плоской конфигурации. Отклонение иона металла от средней плоскости донорных атомов составляет всего  $0,0356(6) \text{ \AA}$ . Наименьшая

длина связи между ионом Cu(II) и карбонильным атомом кислорода 1,9031(10) Å. Остальные координационные связи довольно близки по своим значениям и находятся в интервале 1,9417(11) Å - 1,9723(12) Å (таблица 3.5), значения которых характерны для комплексов меди(II) оснований Шиффа [A5 – A7, A17]. Важно отметить, что координированный лиганд **2** сохраняет высокую планарность (угол скручивания между ароматическими системами около 10,8°, что благоприятствует эффективному сопряжению в  $\pi$ -системе.

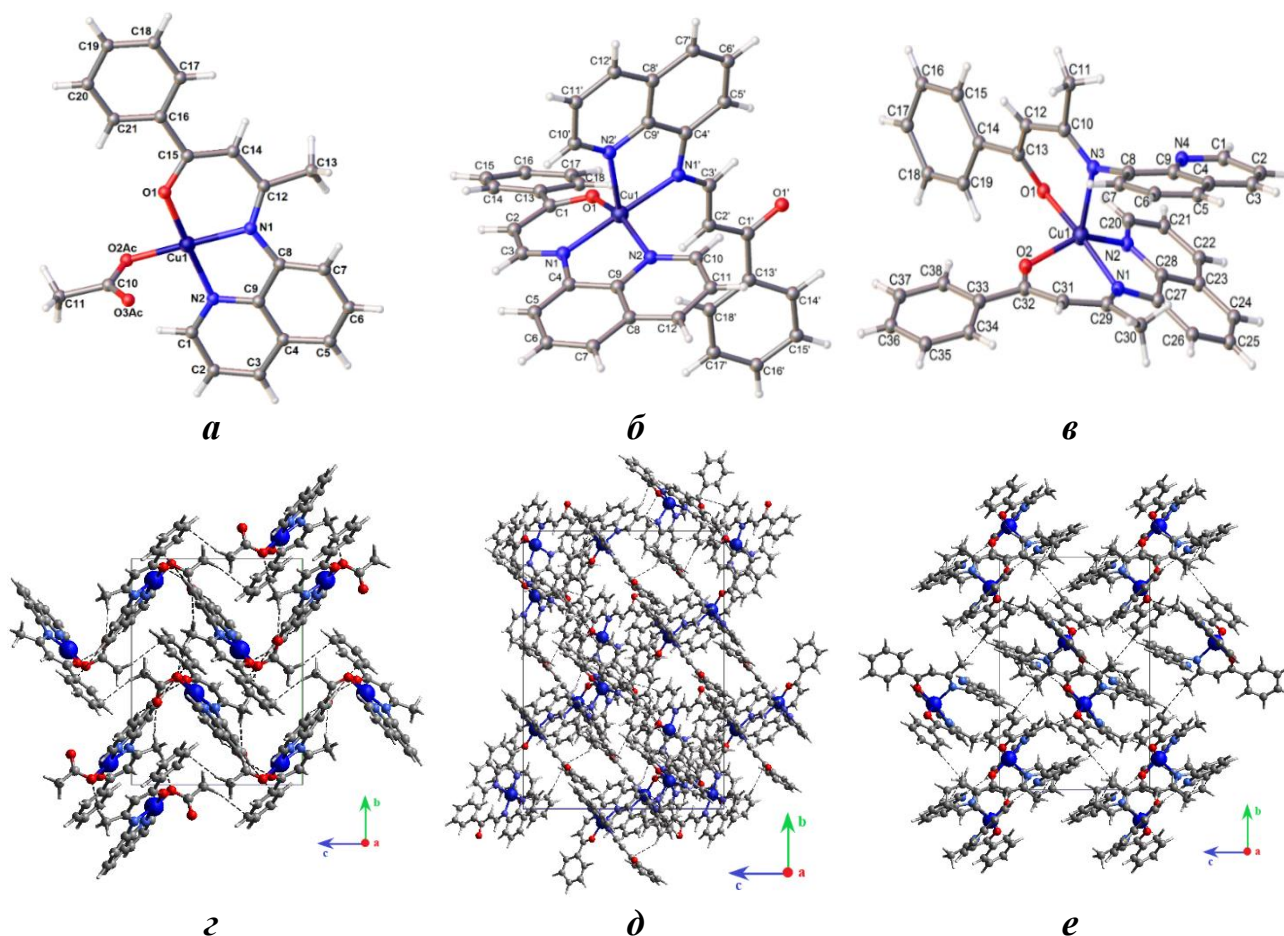


Рисунок 3.8 – Молекулярная структура (а, б, в) и кристаллическая упаковка (вид вдоль  $a$ -оси) (г, д, е) для комплекса **5**, **6** и **7**

Значения длин связей и валентных углов для комплексов **6** и **7** представлены в таблице 3.5. В комплексах **6** и **7** реализуется смешенная координация. Один из лигандов, как и в случае **5**, координируется тридентатно N1N2O1. В комплексе **7** второй лиганд связан бидентатно через атомы N3 и O2 (рисунок 3.8 в), тогда как в комплексе **6** второй лиганд формирует более слабые контакты преимущественно

через атомы азота N1' и N2' и C=N группы (рисунок 3.8 б). Степень искажения координационного полиэдра в сторону квадратной пирамиды для комплексов **6** и **7** была количественно оценена с помощью параметра Аддисона  $\tau_5 = (\beta - \alpha)/60^\circ$ , где  $\alpha$  и  $\beta$  – два наибольших угла в координационном узле комплексов [137]. В комплексе **6** реализуется искаженная квадратная пирамида ( $\tau_5 = 0,34$ ) с аксиальным атомом N2' на расстоянии 2,216(3) Å. Для комплекса **7** геометрия ближе к промежуточной между квадратной пирамидой и тригональной бипирамидой ( $\tau_5 = 0,45$ ).

Таблица 3.5 – Длины связей (Å) и углы ( $^\circ$ ) в комплексах **5** - **7**, где Ас-ацетат

| СВЯЗЬ             | $R_{\text{эксп}}, \text{Å}$ | $R_{\text{теор}}, \text{Å}$ | Угол        | Град.(эксп) | Град.(теор) |
|-------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Комплекс <b>5</b> |                             |                             |             |             |             |
| Cu1-O1            | 1,903(2)                    | 1,908                       | O1-Cu1-N2   | 176,79(5)   | 158,6       |
| Cu1-N1            | 1,965(1)                    | 1,978                       | O1-Cu1-N1   | 94,24(5)    | 95,1        |
| Cu1-N2            | 1,972(1)                    | 1,993                       | N1-Cu1-N2   | 83,49(5)    | 82,9        |
| Cu1-O2Ac          | 1,942(2)                    | 1,974                       | O1-Cu1-2Ac  | 89,64(5)    | 91,5        |
| Cu1...O3Ac        | 2,765(1)                    | 2,349                       | O2Ac-Cu1-N2 | 92,87(5)    | 91,6        |
| –                 | –                           | –                           | O2Ac-Cu1-N1 | 172,66(5)   | 173,2       |
| Комплекс <b>6</b> |                             |                             |             |             |             |
| Cu(1)-N(1)        | 1,953(3)                    | 1,975                       | N1-Cu1-O1   | 91,54(11)   | 90,8        |
| Cu(1)-O(1)        | 1,962(2)                    | 1,978                       | N1-Cu1-N1'  | 178,19(12)  | 176,4       |
| Cu(1)-N(1')       | 1,989(3)                    | 1,970                       | O1-Cu1-N1'  | 90,24(11)   | 92,0        |
| Cu(1)-N(2)        | 2,037(3)                    | 2,076                       | N1-Cu1-N2   | 81,91(12)   | 80,9        |
| Cu(1)-N(2')       | 2,216(3)                    | 2,180                       | O1-Cu1-N(2) | 157,55(11)  | 146,5       |
| –                 | –                           | –                           | N1'-Cu1-N2  | 96,31(11)   | 95,5        |
| –                 | –                           | –                           | N1-Cu1-N2'  | 100,89(13)  | 100,7       |
| –                 | –                           | –                           | O1-Cu1-N2'  | 108,23(11)  | 108,4       |
| –                 | –                           | –                           | N1'-Cu1-N2' | 78,85(13)   | 80,5        |
| –                 | –                           | –                           | N2-Cu1-N2'  | 94,12(11)   | 105,0       |
| Комплекс <b>7</b> |                             |                             |             |             |             |
| Cu1-O1            | 1,983(2)                    | 1,962                       | O1-Cu1-N2   | 144,89(9)   | 154,3       |
| Cu1-N1            | 1,976(2)                    | 2,004                       | O1-Cu1-N1   | 91,42(8)    | 89,8        |
| Cu1-N2            | 1,994(2)                    | 2,012                       | N1-Cu1-N2   | 82,74(8)    | 82,0        |
| Cu1-O2            | 1,929(2)                    | 1,932                       | O1-Cu1-O2   | 102,59(9)   | 102,7       |
| Cu1-N3            | 2,160(2)                    | 2,187                       | N3-Cu1-N2   | 112,50(9)   | 103,0       |
| –                 | –                           | –                           | N1-Cu1-N3   | 97,97(9)    | 110,3       |
| –                 | –                           | –                           | O1-Cu1-O2   | 88,07(8)    | 88,4        |
| –                 | –                           | –                           | O2-Cu1-N2   | 93,17(8)    | 90,9        |
| –                 | –                           | –                           | O2-Cu1-N1   | 172,12(8)   | 159,6       |
| –                 | –                           | –                           | O2-Cu1-N3   | 89,81(8)    | 89,9        |

Структура комплексов меди(II) **5** - **7** была подтверждена путем сравнения оптимизированных структур методом DFT с экспериментальными данными РСА. Сопоставление параметров для кристаллографических и расчетных структур **5** - **7** приведены в таблице 3.5. Полученные коэффициенты корреляции  $R^2$  0,9788 (для **5**), 0,9932 (для **6**) и 0,9956 (для **7**) для длин связей и  $R^2$  0,9471 (для **5**), 0,9733 (для **6**) и 0,9339 (для **7**) для углов демонстрирует, что DFT расчеты воспроизводят кристаллографические структуры с высокой точностью.

Таблица 3.6 – Параметры Н-связей в кристаллах **5** - **7**

| Н-связь         | D-H, Å | H...A, Å | D...A, Å | D-H...A, град. | Симметрия            |
|-----------------|--------|----------|----------|----------------|----------------------|
| <b>5</b>        |        |          |          |                |                      |
| C3-H3...O3Ac    | 0,95   | 2,273    | 3,485    | 160,8          | 1-x,1-y,1-z          |
| C13-H13B...O2Ac | 0,98   | 2,337    | 3,253    | 155,3          | -0,5+x,1,5-y,-0,5+z  |
| C13-H13A...O3Ac | 0,98   | 2,487    | 3,429    | 161,2          | -0,5+x,1,5-y,-0,5+z  |
| C5-H5...O1      | 0,95   | 2,503    | 3,380    | 153,7          | -0,5+x,1,5-y,-0,5+z  |
| <b>6</b>        |        |          |          |                |                      |
| C11-H11A...O1   | 0,95   | 2,687    | 3,378    | 130,1          | -1/3-x+y,1/3-x,1/3+z |
| C11-H11A...N'   | 0,95   | 2,616    | 3,459    | 148,1          | -1/3-x+y,1/3-x,1/3+z |
| <b>7</b>        |        |          |          |                |                      |
| C30-H30B...O1   | 0,95   | 2,421    | 3,327    | 157,4          | x,0,5-y,-0,5+z       |
| C35-H35...C11   | 0,93   | 2,728    | 3,610    | 158,0          | 1-x,-0,5+y,0,5-z     |
| C15-H15...C38A  | 0,93   | 2,814    | 3,707    | 161,0          | 1-x,1-y,1-z          |
| C5-H5...C26     | 0,93   | 2,861    | 3,737    | 157,4          | x,0,5-y,-0,5+z       |
| C2-H2...C18     | 0,93   | 2,886    | 3,749    | 154,9          | -x,1-y,1-z           |

В таблице 3.6 приведены параметры Н-связей в кристаллах **5** - **7**. В кристаллах соединений **5** – **7** наблюдаются разнообразные водородные связи (Н-связи), играющие ключевую роль в формировании их пространственной структуры. Анализ параметров связей показывает, что в **5** присутствуют классические межмолекулярные водородные связи типа C-H...O., тогда как в **6** зафиксирована бифуркатная (двойная) Н-связь, где один атом водорода (H11A) одновременно взаимодействует с двумя акцепторами – атомом кислорода (O1) и атомом азота (N'). В **7**, наряду с C-H...O-связью, наблюдаются необычные C-H...C-взаимодействия. Несмотря на низкую электроотрицательность углерода, близкие расстояния H...C (~2,7 – 2,9 Å) и благоприятные углы D-H...C (~154 – 161°) указывают на их значимость в стабилизации кристаллической упаковки. Расстояния D...A для связей C-H...O находятся в диапазоне 3,25 – 3,49 Å, что

является характерным для водородных связей средней и слабой силы. Углы D-H...A в среднем  $150 - 162^\circ$ , что указывает на высокую направленность и оптимальную геометрию для образования водородной связи.

Для количественного анализа межмолекулярных взаимодействий, определяющих кристаллическую упаковку комплексов **5** - **7**, дополнительно был проведен анализ поверхности Хиршфельда, основные топологические характеристики молекул **5** - **7** приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Топологические характеристики поверхности Хиршфельда для комплексов **5** - **7**, где  $V$ -объем,  $S$ -площадь,  $G$ -шаровидность и  $\Omega$ -асферичность

| Комплекс | $V, \text{\AA}^3$ | $S, \text{\AA}^2$ | $G$   | $\Omega$ |
|----------|-------------------|-------------------|-------|----------|
| <b>5</b> | 496,63            | 389,45            | 0,718 | 0,202    |
| <b>6</b> | 953,45            | 708,07            | 0,662 | 0,051    |
| <b>7</b> | 749,01            | 567,79            | 0,702 | 0,070    |

Объем и площадь для комплексов **6** и **7** примерно в два раза превышают аналогичные параметры для соединения **5**, что согласуется с различием в их молекулярной массе и стехиометрии. Такое различие топологических параметров можно объяснить их неодинаковым атомным составом: комплекс **5** имеет состав  $\text{MLCOOCH}_3$  с координацией только одной молекулы  $\beta$ -аминовинилкетона и ацетатной группы, тогда как металлохелаты **6**, **7** имеют состав  $\text{ML}_2$  за счёт присоединения двух объемных молекул  $\beta$ -аминовинилкетонов. Значение шаровидности ( $G$ ) и асферичности ( $\Omega$ ) отражают форму молекулы и ее отклонение от сферической симметрии, что коррелируется с типом молекулярной упаковки. Комплексы **6** и **7** с квадратно-пирамидальным координационным окружением центрального атома меди имеют высокий показатель шаровидности около 0,7 и низкую асферичность около 0,06, что указывает на относительно изометричную форму молекулы, что способствует формированию плотной упаковки, близкой к гексагональной. В случае комплекса **5** с плоско-квадратным окружением атома меди определен высокий показатель асферичности (0,202), что указывает на отклонение от сферической симметрии и может приводить к образованию особого типа упаковки структуры в виде двойных слоев [138].

Далее провели анализ поверхности Хиршфельда ( $d_{\text{нормы}}$ ) вокруг молекул **5** - **7** (рисунок 3.9 *а-в*), где белым цветом представлены контакты с расстояниями, эквивалентными сумме ван-дер-ваальсовых радиусов, красным цветом показаны короткие водородные связи и синим цветом - длинные, слабые межмолекулярные взаимодействия.

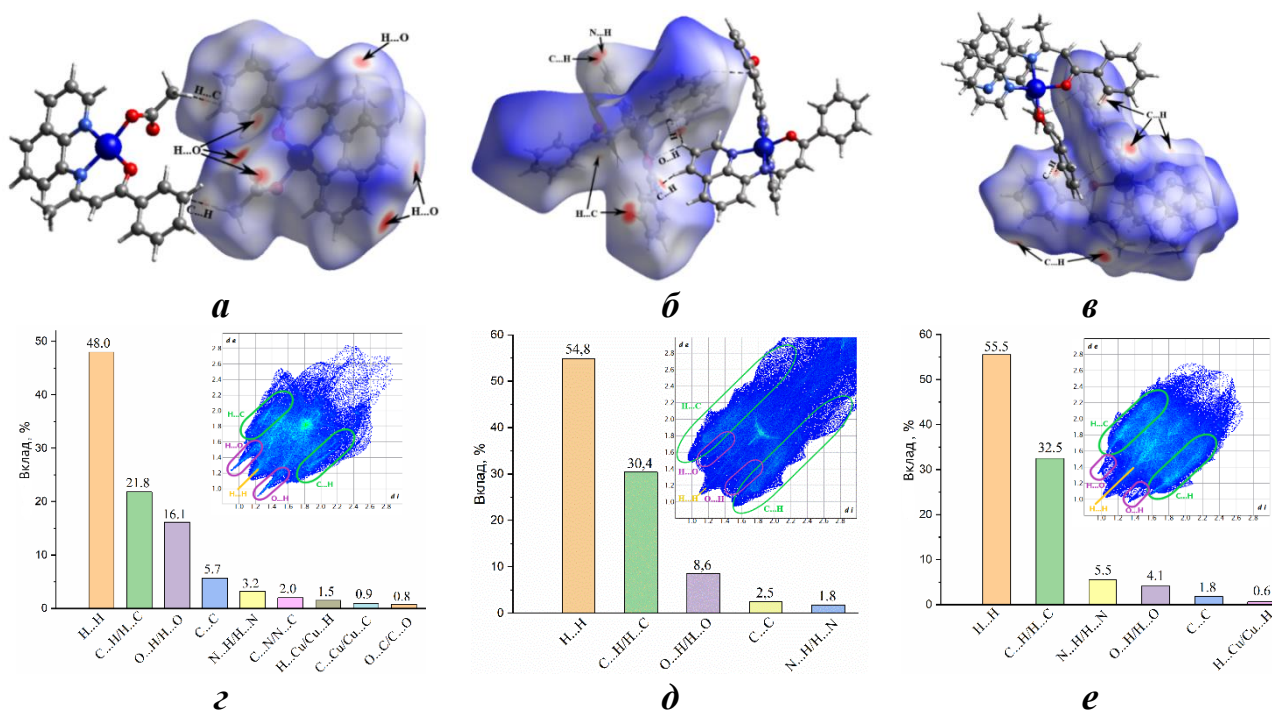


Рисунок 3.9 – Карта поверхности Хиршфельда комплексов **5** (*а*), **6** (*б*) и **7** (*в*).

Вклады различных межмолекулярных контактов в площадь поверхности Хиршфельда (в %) комплексов **5** (*г*), **6** (*д*) и **7** (*е*) на вставки: 2-D график отпечаток пальцев всей поверхности Хиршфельда

Анализ отпечатков пальцев поверхностей Хиршфельда для комплексов **5** - **7** (см. вставку рисунка 3.9 *г, д, е*) позволяет сделать вывод, что кристаллическая упаковка в значительной степени определяется межмолекулярными взаимодействиями с участием атомов водорода. Как для ацетата **5**, так и для металлохелатов **6**, **7** основной вклад вносят межмолекулярные связи Н...Н составляющие 48%, 30% и 55,5%, соответственно (рисунок 3.9 *г, д, е*). Однако следует заметить, что для комплексов **6** и **7** существенно возрастает вклад контактов С...Н/Н...С до 46,2% и 32,5%, соответственно, по сравнению с их долей для комплекса **6**, где их вклад около 21,8%. Это увеличение связано с различием

в количестве лигандов **1** и **2** для этих комплексов, определяющих межмолекулярные связи такого типа. Кроме того, для комплекса **5** наблюдается значительное повышение (почти в четыре раза) количества сильных водородных связей с участием атомов кислорода  $O...H/H...O$ , что проявляется в виде выраженных пиков на 2-D графике (см. рисунок 3.8 *з, д, е*) [139]. Этот эффект обусловлен участием в межмолекулярных взаимодействиях ацетатной группы комплекса **5**. Остальные межмолекулярные взаимодействия типа  $N...H/H...N$ ,  $Cu...H/H...Cu$  и  $C...C$  вносят очень малые вклады в обоих комплексах.

В целом, плоское строение лигандов в комплексах **5** - **7** обуславливает возможность укладки комплексных единиц попарно по типу «голова к хвосту» при их кристаллизации (рисунок 3.10 *в, е, и*) с образованием  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий между фенильными и пиридиновыми фрагментами лигандов. Достаточно короткие расстояния между соответствующими центроидами  $Cg$ , составляющими 3,691 Å и 3,829 Å для **5**, 3,667 Å для **6**, 3,988 Å для **7** свидетельствуют о наличии такого  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия. Параметры межмолекулярных H-связей и  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий для комплексов **5** - **7** приведены в таблицах 3.6 и 3.8, соответственно.

Таблица 3.8 – Параметры  $\pi... \pi$  взаимодействий в кристаллической упаковке **5** - **7**

( $Cg_i$  - центростид цикла;  $Cg$ -Perp – кратчайшее расстояние от  $Cg_i$  до  $j$ -плоскости соседнего цикла,  $\alpha$  – угол между вектором  $Cg_i$ - $Cg_j$  и нормалью к  $j$ -плоскости, сдвиг - расстояние между  $Cg_i$  и перпендикулярной проекцией  $Cg_j$  на  $i$ -плоскость)

| Взаимодействие $Cg_i...Cg_j$      | $Cg_i...Cg_j$ ,<br>Å | $Cg$ -<br>Perp, Å | $\alpha$ ,<br>град. | Сдвиг,<br>Å | Симметрия <sup>i</sup> |
|-----------------------------------|----------------------|-------------------|---------------------|-------------|------------------------|
| <b>5</b>                          |                      |                   |                     |             |                        |
| $Cg(C4-C9)...Cg(C16-C21)^i$       | 3,691                | 3,317             | 13,12               | 1,621       | 1-x,1-y,1-z            |
| $Cg(C1-C4,C9N1)...Cg(C16-C21)^i$  | 3,829                | 3,739             | 8,74                | 1,653       | 1-x,1-y,1-z            |
| <b>6</b>                          |                      |                   |                     |             |                        |
| $Cg(C4-C9)...Cg(C8-C12, N2)^i$    | 3,667                | 3,440             | 1,6                 | 1,643       | 1/3-x,2/3-y,5/3-z      |
| <b>7</b>                          |                      |                   |                     |             |                        |
| $Cg(C1-C4C9N4)...Cg(C1-C4C9N4)^i$ | 3,988                | 3,627             | 0,0                 | 1,844       | -x,1-y,-z              |

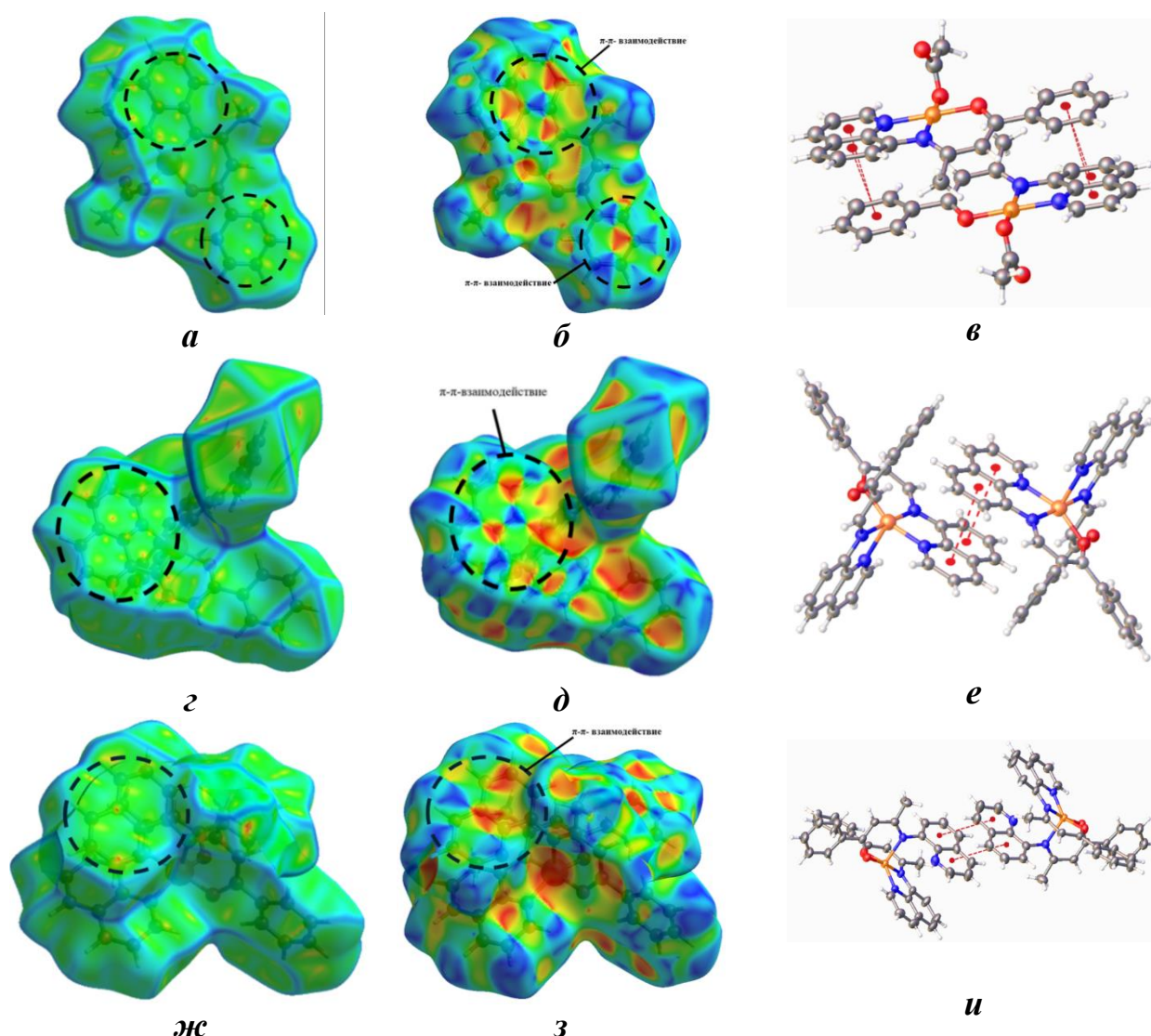


Рисунок 3.10 – Кривизна (*а, г, ж*), индекс формы (*б, д, з*) поверхности Хиршфельда и  $\pi$ - $\pi$ - взаимодействие (*в, е, и*) комплексов **5**, **6** и **7**

Для комплекса **5** кривизна поверхности Хиршфельда (рисунок 3.10 *а*) характеризуется наличием обширных зелёных плоских областей, что указывает на плоскую укладку молекулы. В случае комплексах **6** и **7** наблюдается значительное количество тёмно-синих областей (рисунок 3.10 *г, ж*), что свидетельствует о высокой положительной кривизне поверхности. На картах индекса формы для всех комплексов **5** - **7** (рисунок 3.10 *б, д, з*) можно визуализировать соответствующие плоским областям пары красных и синих треугольников, подтверждающих наличие сильных  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия (таблица 3.8). Эти взаимодействия играют ключевую роль в формировании кристаллической упаковки.

### 3.4 Электронные спектры поглощения комплексов меди(II) и природа электронных переходов

Все электронные спектры поглощения (ЭСП) лигандов **1 - 4** имеют близкую структуру, где имеется длинноволновая полоса поглощения при  $\lambda$  от 355 нм (**4**) до 397,3 нм (**1**). Можно отметить, что в соединениях с хинолиновым фрагментом введение  $\text{CH}_3$  группы в аминотиленовую часть лиганда приводит к гипсохромному сдвигу примерно на 7 нм от 397,3 до 390 нм (**2**). В ЭСП соединений с нафталиновым фрагментом введение  $\text{CH}_3$  группы также приводит к гипсохромному сдвигу, но на значительно большую величину 34,7 нм от 389,7 нм (**3**) до 355 нм (**4**). Также можно отметить, что максимумы полос поглощения для лигандов с нафталиновым фрагментом сдвинуты в синюю область по сравнению с длинноволновыми максимумами лигандов с хинолиновыми фрагментами. С целью интерпретации происхождения длинноволновой полосы этих соединений были проведены TD-DFT расчеты (рисунок 3.11). Полученные теоретические спектры демонстрируют хорошее согласование с экспериментом. Детальный анализ переходов, включающий их параметры (длины волны, энергии электронных переходов, сила осциллятора) и природу на основе вкладов граничных орбиталей, представлен в таблице Б.1 Приложения Б, что позволяет уверенно соотнести полосы поглощения с конкретными электронными переходами.

Отклонение между значениями положения экспериментального максимума поглощения и рассчитанным длинноволновым переходом составляет несколько нанометров. Длинноволновый максимум всех ЭСП формируется за счёт электронных переходов с ВЗМО  $\pi$ -типа на НСМО  $\pi^*$ -типа и имеют природу внутрилигандного переноса заряда. Анализ состава этих молекулярных орбиталей (МО) (таблицы Б.2 - Б.5 в Приложение Б) указывает, что электронные переходы, формирующие ЭСП лигандов с хинолиновыми фрагментами (Quin) (**1** и **2**), происходят, преимущественно, за счёт переноса заряда с аминотиленовой части (Azo)лиганда на фенильный фрагмент (Ph), тогда как для соединений с

нафталиновым фрагментов (**3** и **4**) перенос заряда происходит с нафталинового (Nath) на фенильный фрагмент.

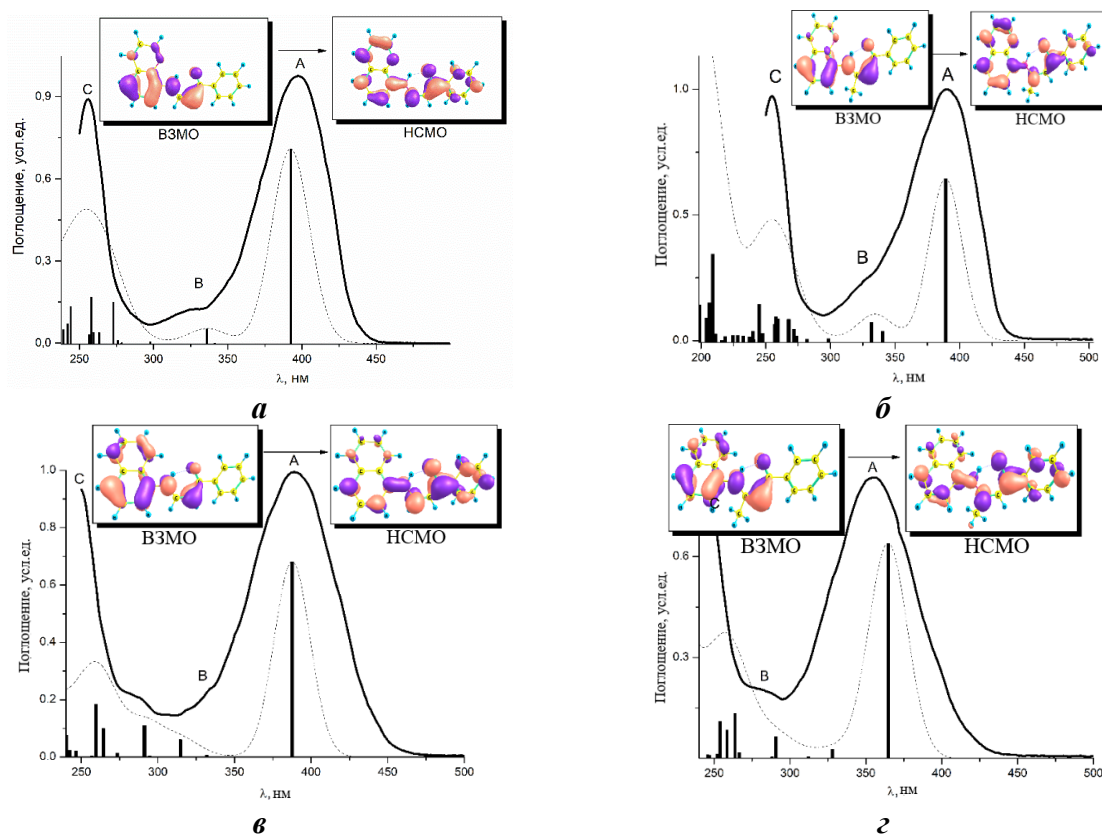


Рисунок 3.11 – Экспериментальные (черная сплошная линия) и рассчитанные методом TD-DFT спектры ЭСП (черная пунктирная линия) для **1** (а), **2** (б), **3** (в) и **4** (г) в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $c = 2,0 \times 10^{-5}$  М. Вертикальные линии показывают длины волн электронных переходов, в то время как их высота пропорциональна силе осциллятора

На рисунке 3.12 показаны экспериментальные ЭСП комплексов **6** - **9** в растворителе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $c = 2,0 \times 10^{-5}$  М в сопоставлении с результатами теоретических TD-DFT расчетов. Поскольку комплексы **6** - **9** содержат два неспаренных электрона с  $s = 1/2$ , они демонстрируют два спиновых состояния, обозначенных как  $\alpha$  и  $\beta$ . Рассчитанные значения длин волн ( $\lambda_p$ ), энергий ( $E$ ), сила осциллятора ( $f$ ), задействованных молекулярных орбиталей и их вклад в различные электронные переходы, а также фрагментарные составы пограничных молекулярных орбиталей комплексов **6** - **9** приведены в таблице Б.6 в Приложении Б.

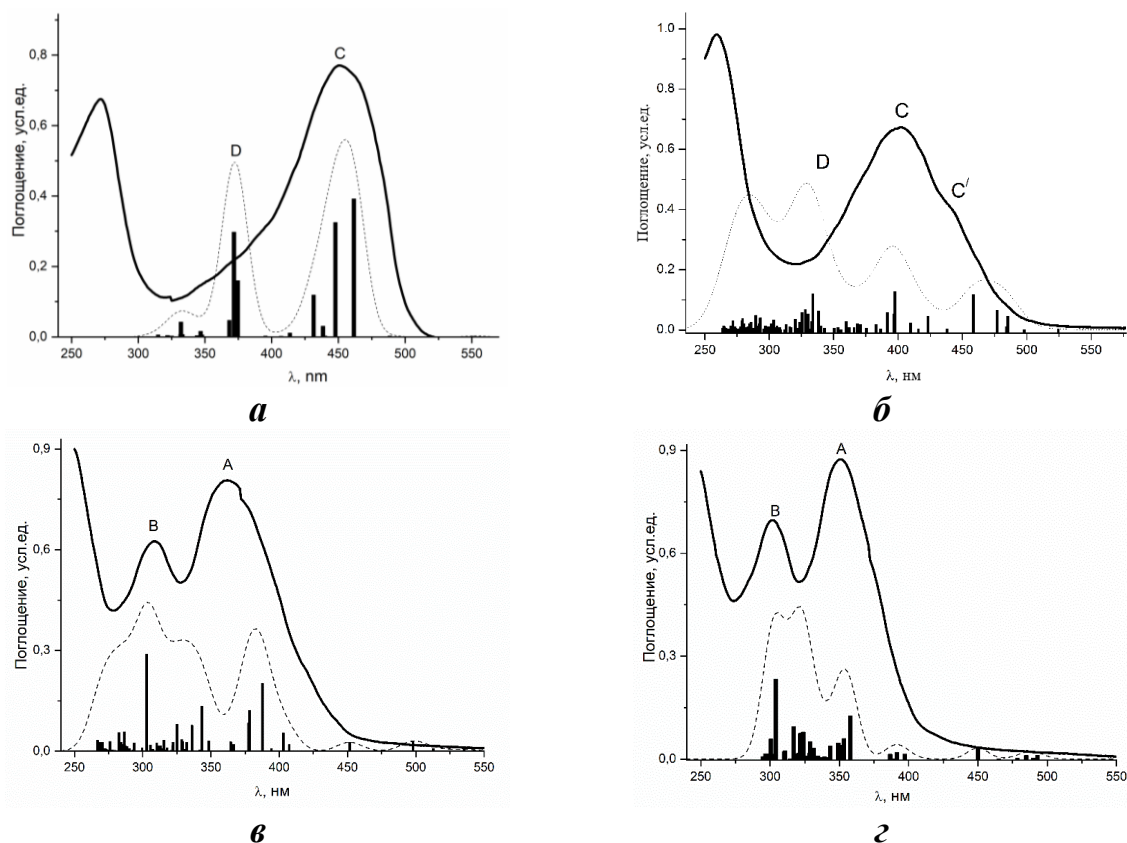


Рисунок 3.12 – Экспериментальные (черная сплошная линия) и рассчитанные методом TD-DFT спектры ЭСП (черная пунктирная линия) для **6** (а), **7** (б), **8** (в) и **9** (г) в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $c = 2,0 \times 10^{-5}$  М. Вертикальные линии показывают длины волн электронных переходов, в то время как их высота пропорциональна силе осциллятора

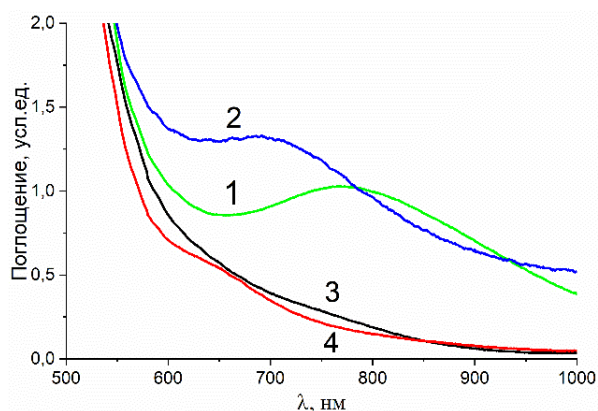


Рисунок 3.13 – Экспериментальные спектры УФ-спектры для **6** (1), **7** (2), **8** (3), и **9** (4) в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $c = 1,0 \times 10^{-3}$  М

На рисунке 3.13 показана длинноволновая область электронных спектров комплексов **6** - **9** в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $c = 2,0 \times 10^{-5}$  М. Низкоинтенсивное поглощение между 680 и 890 нм в спектрах комплексов **6** и **7** может быть отнесено к  $d-d$  переходам и является характерным из квадратно-пирамидальных комплексов меди(II) [78].

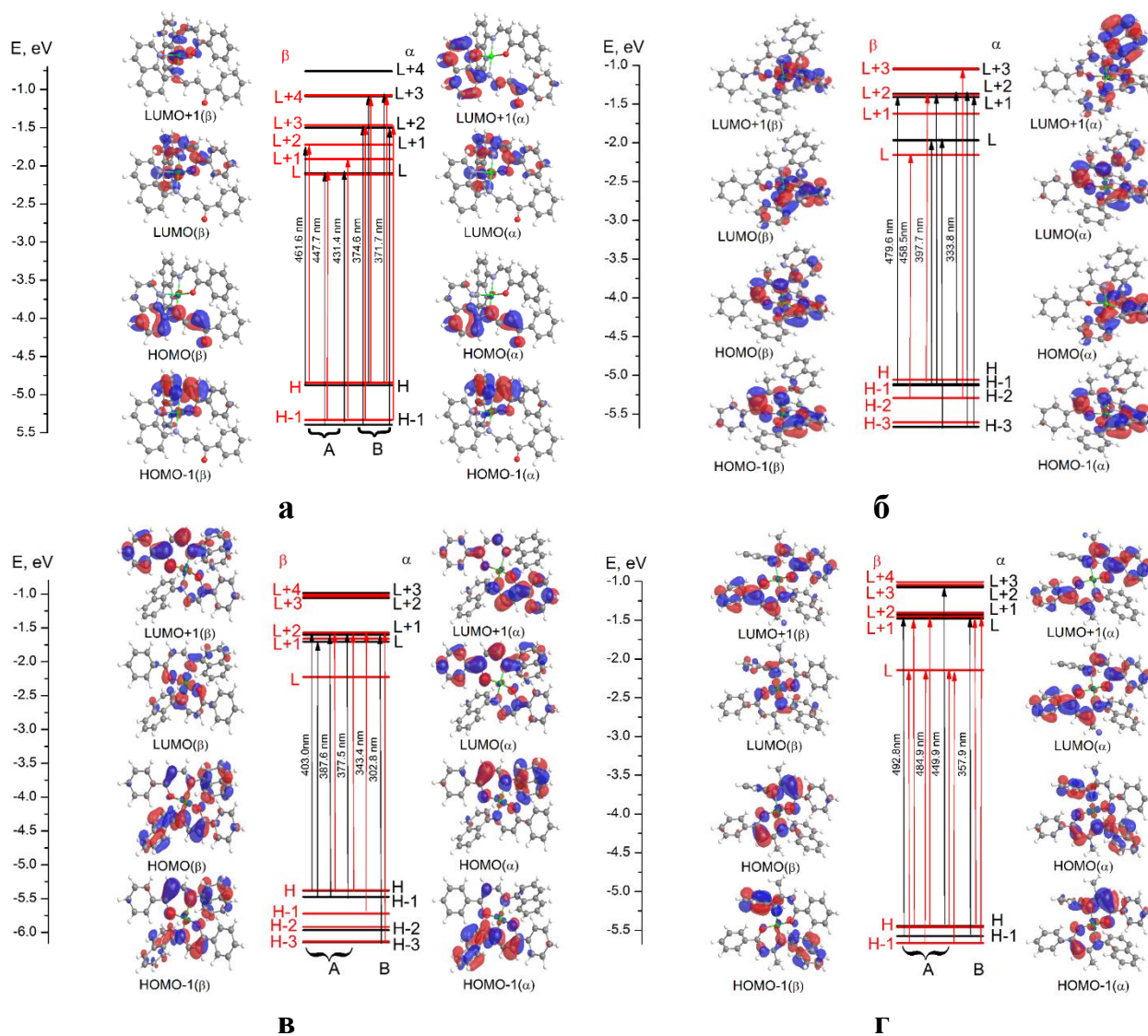


Рисунок 3.14 – Диаграмма энергетических уровней и изоповерхности пограничных молекулярных орбиталей комплекса **6** (а), **7** (б), **8** (в) и **9** (г) и основных орбитальных электронных переходов.

В соответствии с TD-DFT расчетами эти длинноволновые полосы (600-900 нм) обусловлены в ЭСП **6** электронным переходам с  $\text{H}(\beta) \rightarrow \text{L}+1(\beta)$ , а в ЭСП **7** – группе электронных переходов  $\text{H}-1(\beta) \rightarrow \text{L}(\beta)$ ,  $\text{H}-2(\beta) \rightarrow \text{L}+1(\beta)$ ,  $\text{H}(\beta) \rightarrow \text{L}(\beta)$ ,

которые имеют значительные силы осцилляторов 0,002-0,03 и высокие вклады  $d(\text{Cu})$  около 23 - 51% для вакантных граничных орбиталей. В экспериментальных ЭСП комплексов **8** и **9** длинноволновой полосы в этой области длин волн практически не наблюдается, хотя расчеты указывают на наличие очень слабых  $d$ - $d$  переходов с низколежащих МО на L, которые имеют высокие вклады  $d(\text{Cu})$  около 31 - 56%. Силы осцилляторов таких переходов 0,005 - 0,07 почти на порядок меньше, чем для рассчитанных переходов для **6** и **7**.

В ЭСП комплексов **6**, **7** (рисунок 3.12) наблюдается широкая интенсивная полоса поглощения *C* при 452 и 403 нм с коротковолновыми плечами *D* при нм 371 и 366 нм, соответственно. Кроме того, в УФ-спектрах комплекса **7** можно выделить длинноволновое плечо *C'* при 450 нм. Электронные спектры поглощения комплексов **8** и **9** содержат полосы поглощения с близкими максимумами А и В. Длинноволновая полоса *A* в спектре комплекса **9** (350 нм) испытывает небольшой сдвиг на 12 нм а сторону коротких длин волн по сравнению с положением этой же полосы при 362 нм в спектре комплекса **8**.

Следуя TD-DFT расчетам, полоса поглощения *C* для УФ-спектра **6** и **7** определяется, в основном, как внутрилигандными переносами заряда ILCT, так и межлигандными переносами заряда LLCT с азометиновых на хинолиновые фрагменты (рисунок 3.14 а, б, таблица Б.6 в Приложение Б). Кроме того, для **6** заметный вклад вносит перенос заряда от азометинового и хинолинового фрагментов лиганда к металлу (LMCT). Полоса *D* в этих спектрах комплексов **6** и **7** формируется за счёт многочисленных электронных переходов с небольшими значениями сил осцилляторов, общей характеристикой которых является одинаковая природа переноса заряда ILCT от азометиновых к фенильным фрагментам лигандов. Необходимо отметить, что для спектра комплекса **7** эта полоса определяется, кроме того, электронными переходами, приводящими к переносам заряда от азометинового фрагмента к хинолиновым фрагментам лигандов LLCT, а также от переноса заряда от металла на эти фрагменты лигандов MLCT. Полоса поглощения *A* для УФ-спектров **8** и **9** осуществляются LLCT переносами заряда между азометиновыми фрагментами (рисунок 3.14 в, г). Кроме

того, для **8** эта полоса *A* определяется ILCT переносом заряда между азоминитовыми к фенильным фрагментами. Следует отметить, что для **8** небольшой вклад вносит LLCT переходы между нафталиновыми фрагментами различных лигандов. Полоса *B* в спектре комплекса **8** определяется переносом заряда от азометиновой и нафтильной групп к азометиновой и фенильной группам лигандов имея характеры как LLCT, так и ILCT. В то время как для **9** осуществляется LMCT перенос заряда от фенильной группы лиганда к иону металла. Более подробное отнесение полос для соединений **6** - **9** сделанное на основе TD-DFT расчетов приведены в таблицах Б.7-Б.14 в Приложении Б.

### 3.5 Квантово-химические дескрипторы комплексов меди(II)

Для понимания взаимосвязи структуры и свойств соединений **1** - **4** и комплексов Cu(II) **6-9** были получены энергетические параметры их граничных молекулярных орбиталей (ГМО). Диаграммы ГМО всех молекул с уровнями энергии и разностью энергий между ними представлены на рисунке 3.15.

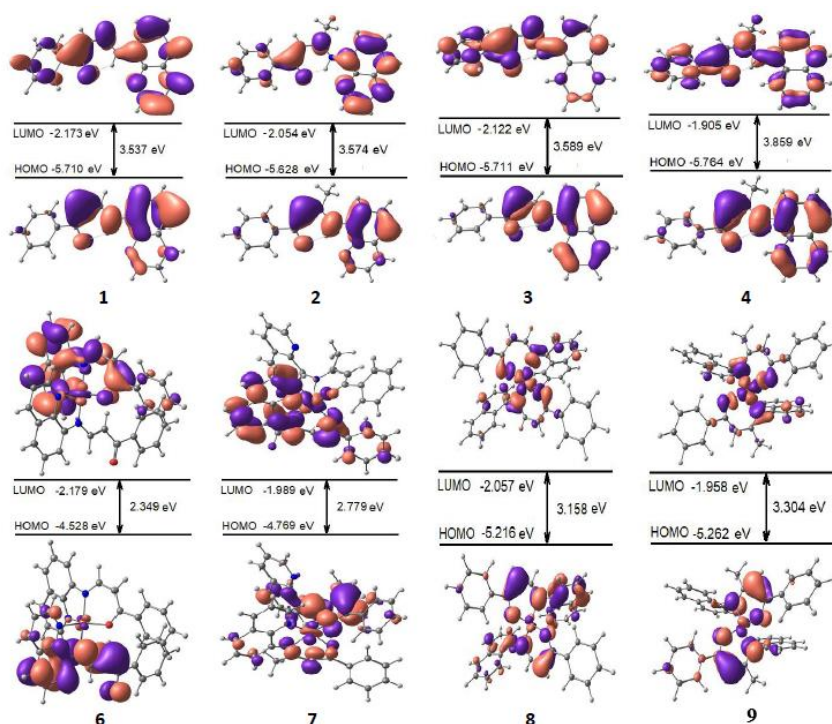


Рисунок 3.15 – Энергетические диаграммы орбиталей НСМО и ВЗМО с энергетической щелью  $\Delta E$  для  $\beta$ -винилкетонов **1** - **4** и комплексов Cu(II) **6** - **9**

Анализ ГМО показывает, что в комплексах меди(II) **6** и **7** орбитали ВЗМО (НСМО) в основном локализованы на фрагменте  $\beta$ -винилкетона и бензольном кольце хинолинового фрагмента лиганда, тогда как орбитали НСМО в основном распределены по хинолиновому фрагменту и имеют большой вклад АО металла. В комплексах **8, 9** орбитали ВЗМО также в основном локализованы на фрагменте  $\beta$ -винилкетона лиганда, в то время как орбитали НСМО распределены в основном по нафталиновому фрагменту и имеют большие вклады АО металла (до 50%).

Таблица 3.9 – Квантово-химические дескрипторы соединений **1 - 4** и их комплексов меди(II) **6 - 9**

| Соединение | $E_{ВЗМО}$ | $E_{НСМО}$ | $\Delta E$ | $EA$  | $\eta$ | $\sigma$ | $\mu$  | $\chi$ | $\omega$ |
|------------|------------|------------|------------|-------|--------|----------|--------|--------|----------|
| <b>1</b>   | -5,710     | -2,173     | 3,537      | 2,173 | 1,769  | 0,884    | -3,942 | 3,942  | 4,392    |
| <b>2</b>   | -5,628     | -2,054     | 3,574      | 2,054 | 1,787  | 0,894    | -3,841 | 3,841  | 4,128    |
| <b>3</b>   | -5,711     | -2,122     | 3,589      | 2,122 | 1,795  | 0,897    | -3,917 | 3,917  | 4,274    |
| <b>4</b>   | -5,764     | -1,905     | 3,869      | 1,905 | 1,935  | 0,967    | -3,835 | 3,835  | 3,810    |
| <b>6</b>   | -4,528     | -2,179     | 2,349      | 2,179 | 1,175  | 0,587    | -3,354 | 3,354  | 4,788    |
| <b>7</b>   | -4,769     | -1,989     | 2,779      | 1,989 | 1,390  | 0,695    | -3,379 | 3,379  | 4,107    |
| <b>8</b>   | -5,216     | -2,057     | 3,158      | 2,057 | 1,579  | 0,790    | -3,637 | 3,637  | 4,186    |
| <b>9</b>   | -5,262     | -1,958     | 3,304      | 1,958 | 1,652  | 0,826    | -3,610 | 3,610  | 3,944    |

Эти ГМО использовались для расчета квантово-химических дескрипторов, таких как энергетическая щель ВЗМО–НСМО  $\Delta E$ , сродство к электрону ( $EA$ ), химическая твердость ( $\eta$ ), мягкость ( $\sigma$ ), химический потенциал ( $\mu$ ), электроотрицательность ( $\chi$ ), индекс электрофильности ( $\omega$ ) [87-88] (таблица 3.9). Значения энергетической щели  $\Delta E$  предоставляют информацию о химической реакционной способности соединений и очень близки друг к другу для всех  $\beta$ -винилкетонов (3,5 - 3,8 эВ), уменьшаясь до 3,15, 3,3 эВ для комплексов меди **8, 9** с нафталиновыми фрагментами лигандов. Наименьшие энергетические щели  $\Delta E$  были получены для комплексов **6** (2,349 эВ) и **7** (2,779 эВ). Значения  $\omega$  демонстрируют, что все  $\beta$ -винилкетоны и комплексы обладают высокой электрофильностью, возрастающей в рядах **1** > **3** > **2** > **4** и **5** > **7** > **6** > **8**. Высокие значения  $\chi$  указывают на то, что комплексы склонны принимать электроны и выступать в роли электрофилов в реакции с макромолекулами.

Таким образом, полученные результаты позволили сформулировать **первое и второе научные положения.**

1. Перераспределение электронной плотности в замещённых  $\beta$ -аминовинилкетонах, содержащих нафталиновый или хинолиновый заместители, определяется балансом трёх конкурирующих факторов: внутримолекулярной водородной связи  $N-H\cdots O$ ,  $n\rightarrow\pi$ -гиперконъюгации неподелённой электронной пары атома азота  $LP(N)$  и стерических эффектов, тогда как введение метильной группы в аминометиленовую часть молекулы приводит к значительному увеличению угла скручивания этих заместителей относительно центрального фрагмента  $\beta$ -винилкетона за счёт ослабления взаимодействия  $LP(N)\rightarrow\pi(C-C)$  и усиления взаимодействия  $LP(N)\rightarrow\pi(C=C)$ .

2. Оптическая ширина запрещённой зоны  $\Delta E$  и характер электронных переходов в комплексах  $Cu(II)$  на основе  $\beta$ -аминовинилкетонов с хинолильным или нафтильным заместителями определяются типом координационного полиэдра: в комплексе  $Cu(II)$  с хинолильным заместителем формируется квадратно-пирамидальная координация, характеризующаяся узкой  $\Delta E$  и наличием  $d-d$  полос в электронных спектрах поглощения, которые формируются смешанными  $ILCT$ -,  $LLCT$ - и  $LMCT$ -электронными переходами, в то время как в комплексе  $Cu(II)$  с нафтильным заместителем реализуется плоско-квадратная координация атома меди, что приводит к увеличению  $\Delta E$  и отсутствию  $d-d$  полос; при этом электронные спектры определяются только  $LLCT$ -переходами.

#### 4 Влияние длины гидроксильного фрагмента на структуру и свойства комплексов цинка(II) и меди(II) оснований Шиффа

В главе представлены данные по структуре и фотофизическим свойствам соединений **10a – 10д** и комплексов Zn(II) (**11a – 11д**) и Cu(II) (**12a – 12д, 13a, 13б**). Оценена возможность использования комплексов Zn(II) в OLED. Соединения различаются длиной фрагмента  $-(CH_2)_nOH$  ( $n = 2-6$ ). Увеличение  $n$  ослабляет  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия, повышая растворимость; снижает кристалличность и агрегацию, способствуя аморфизации; изменяет температуры стеклования ( $T_g$ ) и плавления ( $T_m$ ); экранирует металл и  $\pi$ -систему, уменьшая триплет-триплетную аннигиляцию и увеличивая квантовый выход эмиссии; модулирует уровень НОМО за счёт слабого электронодонорного эффекта, влияя на инжекцию дырок и цвет излучения.

Варьирование длины алкильного заместителя — один из параметров молекулярного дизайна металлокомплексов на основе оснований Шиффа для адаптации их свойств под требования OLED-технологии. Основные результаты главы по теме диссертации опубликованы в работе [A3].

##### 4.1 Локальная атомная и электронная структура комплексов цинка(II) и меди(II) по данным рентгеновской спектроскопии поглощения

Методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAFS) исследовано локальное атомное строение вокруг ионов Zn(II) и Cu(II) в комплексах **11a – 11д, 12a, 12б, 13a, 13б**. Анализ спектров XANES и EXAFS на К-краях Cu и Zn позволил установить особенности координационного окружения металлов.

На рисунке 4.1 *а, б* приведены нормализованные спектры XANES и их первые производные  $d\mu/dE$ . Для всех комплексов цинка (**11a – 11д**) и меди (**12a, 12в – 12д**) спектры XANES демонстрируют признаки тетраэдрической координации: отсутствие выраженных предкраевых пиков и многокомпонентную структуру в области основного поглощения. Последняя обусловлена

расщеплением  $4p^*$ -орбиталей центрального иона цинка(II) или меди(II) в поле лигандов низкой симметрии. Следует также отметить наличие интенсивного предкраевого пика *A* в спектрах XANES комплексов меди **12а**, **12в** – **12д**.

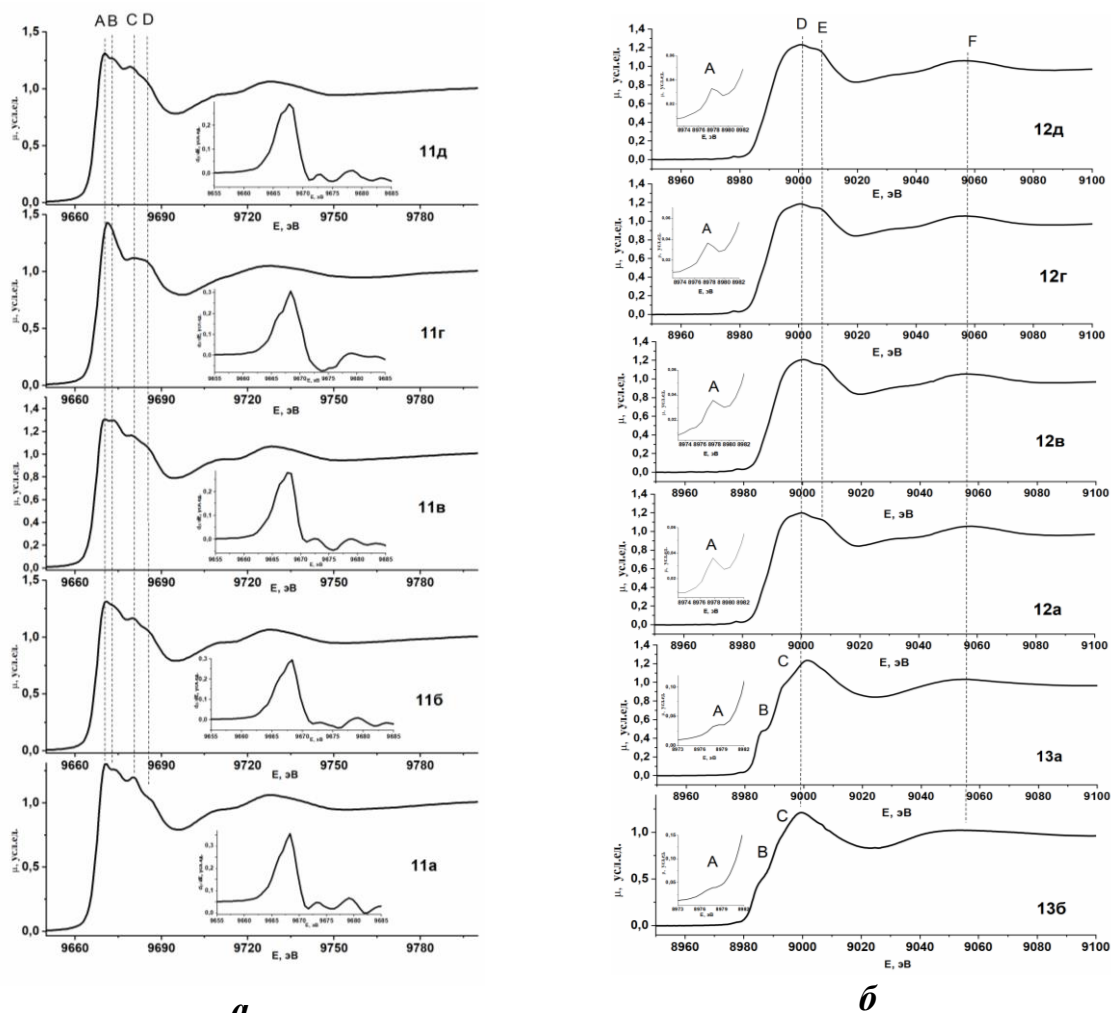


Рисунок 4.1 – Спектры Zn K-краевых XANES для комплексов цинка(II) **11а** - **11д** (а) и меди(II) **12а**, **12в**-**12д**, **13а** и **13б** (б).

Его происхождение связано как с малоинтенсивными квадрупольными переходами  $1s \rightarrow 3d$ , так и со смешиванием орбиталей металла ( $3d-4p$  гибридизация с участием лигандных  $2p$ -орбиталей) в низкосимметричном окружении. Однако для соединений **13а**, **13б** в спектрах XANES наблюдается значительное уменьшение интенсивности предкраевого пика *A*. Кроме того, в этих спектрах проявляется пик *B* на краю поглощения, характерный для плоско-квадратного окружения поглощающего иона металла и связанный с наличием вакантной  $4p_z^*$ -орбитали, перпендикулярной координационной плоскости

молекулы. Указанные особенности XANES комплексов **13а**, **13б** свидетельствуют о том, что их координационный полиэдр, в отличие от **12а**, **12в** – **12д**, имеет симметрию, близкую к плоско-квадратной. В XANES комплексов цинка **11а** – **11д** впределах особенностей типа *A* отсутствуют вследствие заполненности 3d-оболочки иона  $Zn^{2+}$  (электронная конфигурация  $[Ar]3d^{10}$ ).

Таблица 4.1 – Параметры локальной структуры вокруг ионов цинка и меди в комплексах **11а** - **11д**, **12а**, **12в** - **12д**, **13а** и **13б**: межатомные расстояния ( $R$ ) и коэффициенты Дебая-Уоллера ( $\sigma^2$ ).  $Q$  - интегральный показатель качества подгонки.

| Комплекс   | КЧ | $R$ , Å | $\sigma^2$ , Å <sup>2</sup> | КС  | $Q$ , % |
|------------|----|---------|-----------------------------|-----|---------|
| <b>11а</b> | 4  | 2,02    | 0,0035                      | N   | 1,5     |
| <b>11б</b> | 4  | 2,03    | 0,0035                      | N   | 1,7     |
| <b>11в</b> | 4  | 2,03    | 0,0032                      | N   | 2,2     |
| <b>11г</b> | 4  | 2,02    | 0,0031                      | N   | 2,4     |
| <b>11д</b> | 4  | 2,03    | 0,0032                      | N   | 1,5     |
| <b>12а</b> | 4  | 1,97    | 0,0031                      | N   | 0,7     |
| <b>13а</b> | 2  | 1,93    | 0,0035                      | O/N | 3,2     |
|            | 2  | 1,96    | 0,0035                      | O/N |         |
|            | 1  | 3,03    | 0,0042                      | Cu  |         |
| <b>13б</b> | 2  | 1,95    | 0,0037                      | O/N | 2,6     |
|            | 2  | 1,95    | 0,0037                      | O/N |         |
|            | 1  | 3,03    | 0,0067                      | Cu  |         |
| <b>12в</b> | 4  | 1,97    | 0,0030                      | N   | 0,8     |
| <b>12г</b> | 4  | 1,96    | 0,0035                      | N   | 0,8     |
| <b>12д</b> | 4  | 1,97    | 0,0025                      | N   | 1,0     |

Количественные параметры ближайшего атомного окружения ионов  $Zn(II)$  и  $Cu(II)$  в комплексах **11а** – **11д**, **12а**, **12в** – **12д**, **13а**, **13б** получены на основе анализа спектров EXAFS. МФТ величин  $k^3\chi(k)$  для указанных комплексов представлены на рисунке 4.2 *а*, *б*, а найденные параметры локальной структуры приведены в таблице 4.1. Результаты обработки EXAFS подтвердили тетраэдрическое координационное окружение ионов  $Zn(II)$  и  $Cu(II)$  в комплексах **11а** – **11д** и **12а**, **12в** – **12д** со средними расстояниями  $Zn-N \approx 2,03$  Å и  $Cu-N \approx 1,97$  Å (таблица 4.1).

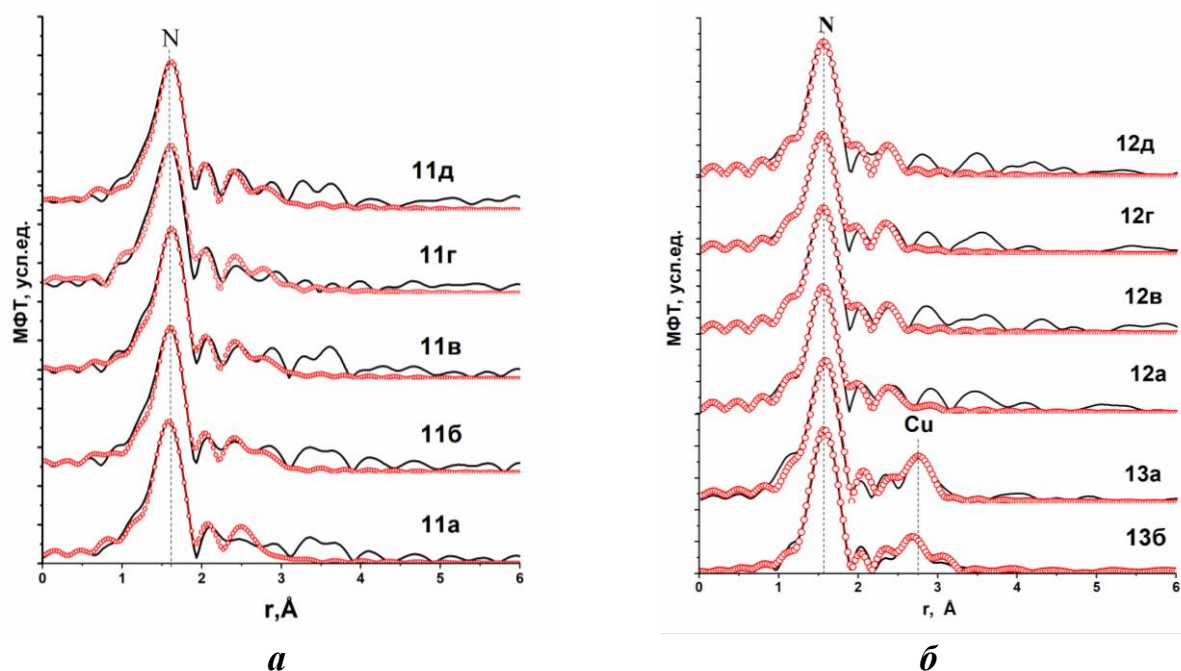


Рисунок 4.2 – МФТ EXAFS  $\chi(k)k^3$  комплексов цинка(II) **11a** - **11д** (*а*) и меди **12a**, **12в** - **12д**, **13a** и **13б** (*б*) (эксперимент - сплошная линия, теория наилучшего соответствия – пустые кружки).

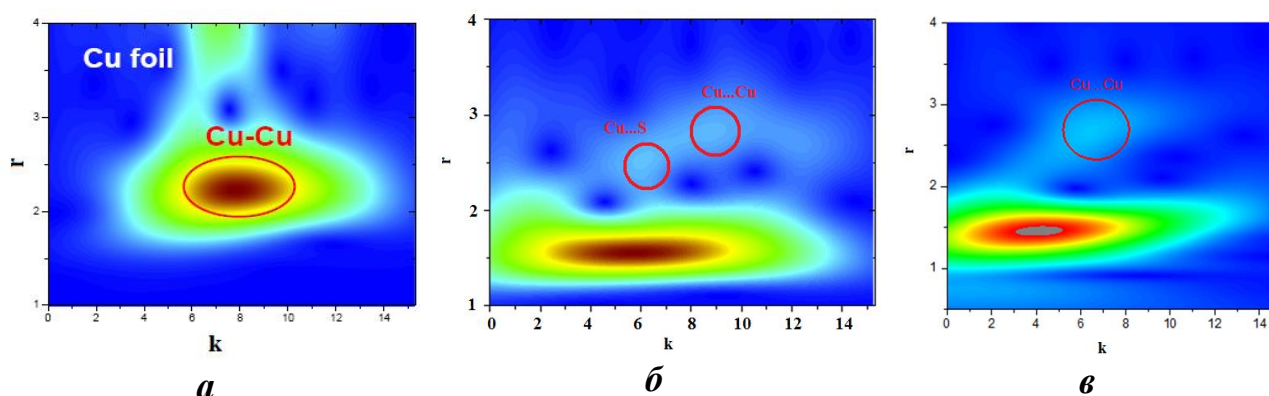


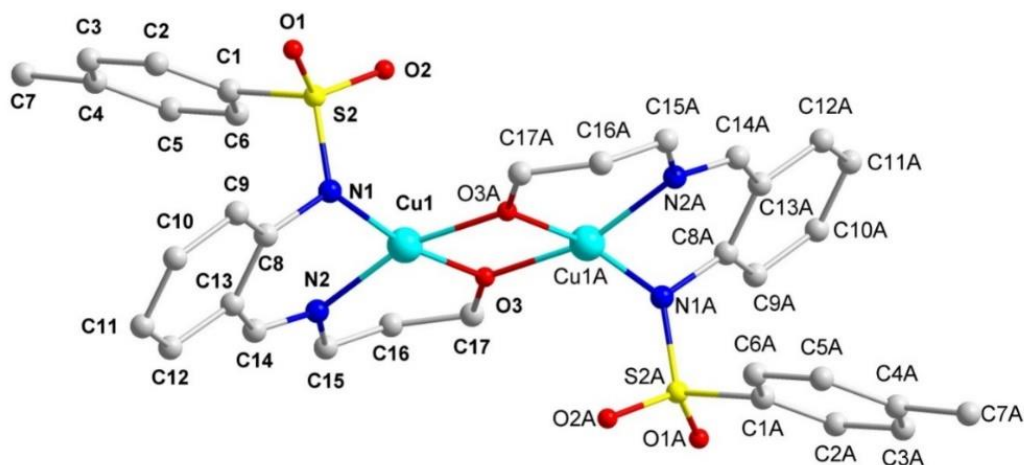
Рисунок 4.3 – карта EXAFS WT медной фольги (*а*), карта EXAFS WT комплекса **13б** (*б*), карта EXAFS WT комплекса **13a** (*в*).

Как видно из рисунка 4.2 *б*, в МФТ EXAFS комплексов **13a** и **13б** наблюдается интенсивный пик при  $\sim 2,7$  Å, который отсутствует в МФТ остальных образцов. Для определения природы этого пика был использован метод вейвлет-преобразования EXAFS. На рисунке 4.3 приведены WT-карты для медной фольги и комплексов **13a**, **13б**. Видно, что максимум области рассеяния, соответствующей рассматриваемому пику, смещён в область больших волновых чисел  $k$ . Поскольку атомы меди наиболее эффективно рассеивают фотоэлектроны

при  $k \sim 8 \text{ \AA}^{-1}$  (что демонстрирует карта для Cu-фольги, см. рисунок 4.3 *a*), можно утверждать, что пик МФТ при  $r \approx 2,70\text{--}2,77 \text{ \AA}$  (см. рисунок 4.3 *б, в*) для комплексов **13a** и **13б** соответствует межатомному расстоянию Cu...Cu. Это свидетельствует о димерном строении данных молекул, что подтверждается кристаллографическими данными, полученными для комплекса **13б**.

#### 4.2 Кристаллическая структура комплексов цинка(II) и меди(II) основания Шиффа с различной длиной гидроксильного фрагмента

Кристаллическое и молекулярное строение комплексов меди **13б** и цинка **11a – 11д** было установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристалла. Соединение **13б** (рисунок 4.4) кристаллизуется в пространственной группе  $P2_1/n$  (CCDC 1848471) в виде centrosymmetric димера. Центр инверсии расположен в центре ромбического фрагмента  $\text{Cu}_2\text{O}_2$  (расстояние Cu1...Cu1A составляет  $3,012 \text{ \AA}$ ; избранные длины связей и валентные углы приведены в таблице 4.2).



(отклонение атома Cu1 от плоскости N1N2O3O3A составляет 0,036(2) Å). Угол между плоскостями ароматических колец C1–C6 и C8–C13 составляет 61,9°, что существенно меньше аналогичного угла в молекуле 2-тозиламинобензальдегида (81,85(6)°) [140-142]. Обе связи S=O имеют близкую длину. Расстояние Cu1...O2, равное 2,881(5) Å, является несвязывающим.

Таблица 4.2 – Избранные длины  $d$  и углы  $\omega$  соединения для **136**.

| Длина      | $d$ , Å          | Длина      | $d$ , Å          |
|------------|------------------|------------|------------------|
| Cu1–N1     | 1,935(4)         | N1–S2      | 1,599(4)         |
| Cu1–N2     | 1,953(5)         | N2–C14     | 1,273(7)         |
| Cu1–O3     | 1,895(3)         | N2–C15     | 1,475(8)         |
| Cu1–O3A    | 1,926(4)         | C15–C16    | 1,344(9)         |
| C1–C2      | 1,324(8)         | C16–C17    | 1,372(9)         |
| C2–C3      | 1,384(10)        | O3–C17     | 1,404(6)         |
| C3–C4      | 1,312(11)        | O1–S2      | 1,428(4)         |
| N1–C8      | 1,424(6)         | O2–S2      | 1,430(4)         |
| Угол       | $\omega$ , град. | Угол       | $\omega$ , град. |
| N1–Cu1–N2  | 92,2(2)          | O3–Cu1–N2  | 95,0(2)          |
| O3–Cu1–N1  | 168,8(2)         | O3A–Cu1–N2 | 163,0(2)         |
| O3A–Cu1–N1 | 99,1(2)          | O3–Cu1–O3A | 76,0(2)          |

Известно, что молекулы комплексов, структурно связанных с **136**, имеют тенденцию к димеризации путем образования осевой связи Cu–O с соседними молекулами в кристалле [141]. Однако невзаимодействующее положение атома O2 группы SO<sub>2</sub> в одном фрагменте сложной молекулы, а также отклонение (36.6°) близкорасположенного фенильного кольца C8–C13 от плоскости Cu1N1N2O3O3A в другом фрагменте, создают стерические затруднения и препятствуют образованию такой связи. В результате образуются только короткие контакты (водородные связи) C–H...O (S14–H...O1A 3,433 Å, H–O1A 2,55 Å, угол S14–H...O1A 158,5°, формируя супрамолекулярное строение кристалла **136**.

Сравнение данных монокристалльного рентгеноструктурного анализа для **136** со значениями, полученными методом EXAFS, показывает их хорошее соответствие. Для характеристического расстояния Cu...Cu разница составила около 0,01 - 0,02 Å.

Молекулярное строение **11a** - **11д** вместе со схемой нумерации атомов показано на рисунках 4.5 *а, б, в* и 4.6 *а, б*, избранные расстояния связей и углов между ними приведены в таблице 4.3.

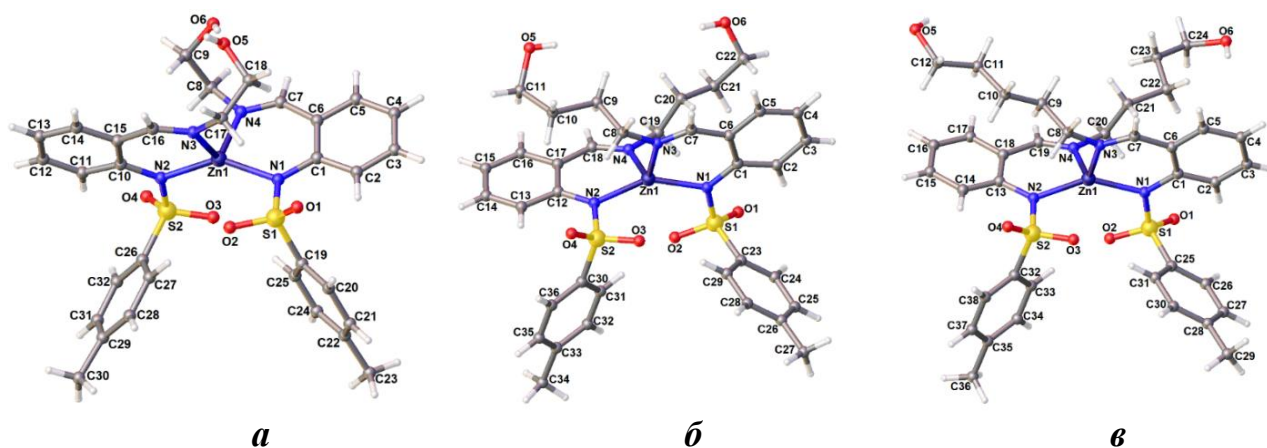


Рисунок 4.5 – Молекулярные структуры соединений **11a** (*а*), **11в** (*б*) и **11г** (*в*).

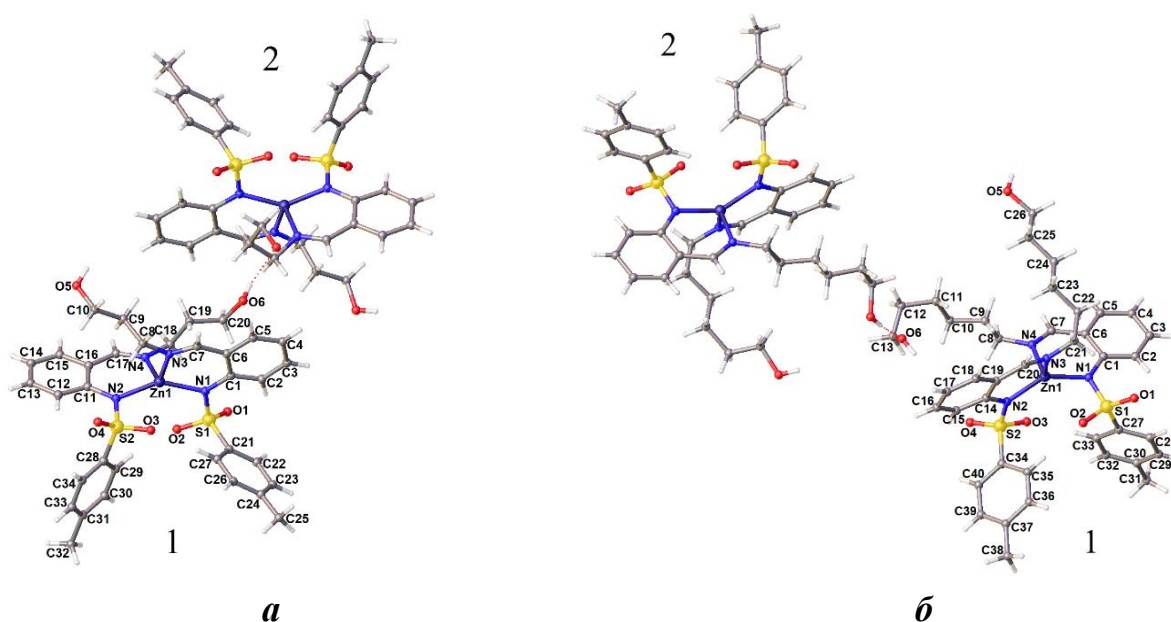


Рисунок 4.6 – Молекулярные структуры **11б\_1, 11б\_2** (*а*) и **11д\_1, 11д\_2** (*б*).

Таблица 4.3 – Длины связей и углы в комплексах **11a** - **11д**.

| 11a             |           | 11б_1 |          | 11б_2 |          | 11в   |          | 11г   |          | 11д_1 |          | 11д_2 |          |       |
|-----------------|-----------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
| Длины связей, Å |           |       |          |       |          |       |          |       |          |       |          |       |          |       |
| Связь           | Эксп.     | Теор. | Эксп.    | Теор. | Эксп.    | Теор. | Эксп.    | Теор. | Эксп.    | Теор. | Эксп.    | Теор. | Эксп.    | Теор. |
| Zn-N1           | 1,992(2)  | 2,019 | 2,029(4) | 2,021 | 2,019(4) | 2,026 | 2,013(3) | 2,021 | 2,009(4) | 2,025 | 2,042(5) | 2,025 | 2,062(5) | 2,021 |
| Zn-N2           | 1,992(2)  | 2,022 | 2,017(4) | 2,019 | 2,005(4) | 2,025 | 2,013(2) | 2,021 | 2,003(4) | 2,024 | 2,052(5) | 2,021 | 2,058(5) | 2,022 |
| Zn-N3           | 2,037(2)  | 2,058 | 2,061(4) | 2,069 | 2,051(3) | 2,074 | 2,033(3) | 2,074 | 2,058(5) | 2,072 | 2,110(4) | 2,074 | 2,101(4) | 2,070 |
| Zn-N4           | 2,051(2)  | 2,089 | 2,076(4) | 2,067 | 2,087(4) | 2,055 | 2,048(3) | 2,074 | 2,038(4) | 2,074 | 2,076(4) | 2,075 | 2,077(4) | 2,073 |
| S1-O1           | 1,435(2)  | 1,468 | 1,455(3) | 1,470 | 1,463(3) | 1,469 | 1,449(3) | 1,469 | 1,437(4) | 1,470 | 1,463(4) | 1,470 | 1,460(4) | 1,469 |
| S1-O2           | 1,440(2)  | 1,479 | 1,457(4) | 1,478 | 1,463(4) | 1,478 | 1,445(2) | 1,478 | 1,447(4) | 1,478 | 1,473(4) | 1,477 | 1,468(4) | 1,478 |
| S2-O3           | 1,441(2)  | 1,479 | 1,463(4) | 1,478 | 1,459(4) | 1,479 | 1,447(2) | 1,478 | 1,446(3) | 1,478 | 1,468(4) | 1,478 | 1,474(4) | 1,477 |
| S2-O4           | 1,439(2)  | 1,470 | 1,463(3) | 1,469 | 1,465(3) | 1,470 | 1,445(3) | 1,469 | 1,450(4) | 1,469 | 1,458(4) | 1,469 | 1,463(4) | 1,470 |
| Zn...O2         | 2,649     | 2,586 | 2,707    | 2,627 | 2,675    | 2,642 | 2,673    | 2,617 | 2,641    | 2,623 | 2,736    | 2,635 | 2,674    | 2,641 |
| Zn...O3         | 2,679     | 2,608 | 2,649    | 2,623 | 2,730    | 2,651 | 2,616    | 2,617 | 2,674    | 2,617 | 2,714    | 2,620 | 2,697    | 2,654 |
| Угол, °         |           |       |          |       |          |       |          |       |          |       |          |       |          |       |
| Углы            | Эксп.     | Теор. | Эксп.    | Теор. | Эксп.    | Теор. | Эксп.    | Теор. | Эксп.    | Теор. | Эксп.    | Теор. | Эксп.    | Теор. |
| N1-Zn-N2        | 143,60(8) | 148,8 | 147,4(1) | 146,9 | 143,7(1) | 143,5 | 147,8(1) | 147,6 | 147,4(2) | 147,7 | 144,9(2) | 147,7 | 147,8(2) | 146,6 |
| N1-Zn-N4        | 91,97(8)  | 91,0  | 105,8(2) | 101,4 | 93,2(2)  | 92,4  | 104,9(1) | 106,0 | 107,3(2) | 106,3 | 92,4(2)  | 91,4  | 106,6(2) | 105,8 |
| N1-Zn-N3        | 108,48(9) | 107,0 | 91,8(2)  | 91,7  | 108,2(1) | 108,7 | 91,3(1)  | 91,5  | 90,6(2)  | 91,4  | 106,6(2) | 105,6 | 90,6(2)  | 91,6  |
| Zn-N1-S1        | 109,1(1)  | 107,4 | 110,2(2) | 108,3 | 109,7(2) | 108,6 | 110,0(1) | 108,1 | 109,0(2) | 108,2 | 110,8(2) | 108,5 | 108,8(2) | 108,7 |
| N2-Zn-N3        | 93,37(8)  | 91,9  | 106,9(2) | 106,2 | 92,9(1)  | 91,5  | 108,6(1) | 106,0 | 105,4(2) | 105,7 | 91,9(2)  | 91,4  | 106,3(2) | 105,3 |
| N2-Zn-N4        | 107,50(8) | 105,5 | 91,0(2)  | 146,9 | 108,9(2) | 110,1 | 90,2(1)  | 91,5  | 92,1(2)  | 91,2  | 106,9(2) | 105,9 | 91,0(2)  | 91,9  |
| Zn-N2-S2        | 109,8(1)  | 107,9 | 109,1(2) | 108,3 | 111,3(2) | 109,0 | 108,6(1) | 108,1 | 110,5(2) | 108,1 | 109,8(2) | 108,2 | 109,6(2) | 108,9 |
| N3-Zn-N4        | 110,59(8) | 110,8 | 113,8(2) | 114,1 | 106,7(2) | 108,5 | 114,0(1) | 114,7 | 114,1(2) | 114,9 | 114,6(2) | 115,7 | 115,1(2) | 117,3 |

Полученные комплексы кристаллизуются в двух различных сингониях: моноклинной с пр. группой  $P2_1/c$  (**11a**) и триклинной с пр. группой  $P\bar{1}$  (**11б** - **11д**). Основные кристаллографические параметры и статистика уточнения структуры комплексов **11б** - **11д** приведены в CCDC 2465369 (**11a**), 2465368 (**11б**), 2465370 (**11в**), 2465371 (**11г**), 2409871 (**11д**).

Координационный полиэдр центрального атома цинка во всех структурах представляет собой искажённый тетраэдр  $ZnN_4$ , образованный двумя шестичленными азометиновыми и двумя шестичленными тозиламиновыми металлоциклами. Значения геометрического индекса  $\tau_4$  [136], характеризующего степень искажения тетраэдрического полиэдра, составили: 0,75 для **11a**, 0,76 для **11б\_1**, 0,70 для **11б\_2**, 0,69 для **11в**, 0,70 для **11г**, 0,71 для **11д\_1** и 0,69 для **11д\_2**. Эти значения указывают на значительное искажение тетраэдрического окружения ионов  $Zn(II)$  в данных соединениях. Как видно из данных таблицы 4.3, для всех комплексов **11a** – **11г** расстояния  $Zn-N1$  и  $Zn-N2$  с атомами азота тозиламинных фрагментов близки и лежат в интервале 1,992 – 2,029 Å, тогда как связи с атомами азота азометиновых фрагментов  $Zn-N3$  и  $Zn-N4$  несколько длиннее и находятся в интервале 2,033 – 2,087 Å. Анализ структурных параметров координационного полиэдра показывает, что они практически не изменяются в зависимости от длины  $(CH_2)_nOH$ -фрагмента в лиганде.

Оптимизированную методом DFT геометрию комплексов  $Zn(II)$  **11a** – **11д** сравнили с данными рентгеноструктурного анализа, чтобы оценить структурные искажения, вызванные влиянием кристаллической упаковки, путём сопоставления модели изолированной молекулы с её структурой в твёрдом состоянии. Результаты продемонстрировали хорошее соответствие, о чём свидетельствуют высокие коэффициенты корреляции ( $R^2 > 0,98$  для длин связей и  $R^2 > 0,97$  для валентных углов).

Кристаллическая упаковка комплексов **11a** – **11д** формируется за счёт системы межмолекулярных взаимодействий, основными из которых являются водородные связи и  $\pi \cdots \pi$ -взаимодействия ароматических систем. Эти

взаимодействия определяют устойчивость кристаллических решёток и их пространственную организацию. Кристаллическая упаковка **11a** – **11д** показана на рисунке 4.7, параметры водородных связей приведены в таблице 4.4. Следует отметить, что водородные связи в структурах образуются преимущественно между атомами кислорода сульфонильных или гидроксильных групп  $(\text{CH}_2)_n\text{OH}$  оснований Шиффа (акцепторы, А) и атомами водорода фенильных колец и метильных групп соседних молекул (доноры, D). Для всех комплексов характерны короткие контакты D–H $\cdots$ A с расстояниями D $\cdots$ A в диапазоне 3,0 – 3,7 Å и углами, близкими к идеальным (145 – 175°), что указывает на прочность и направленность связей.

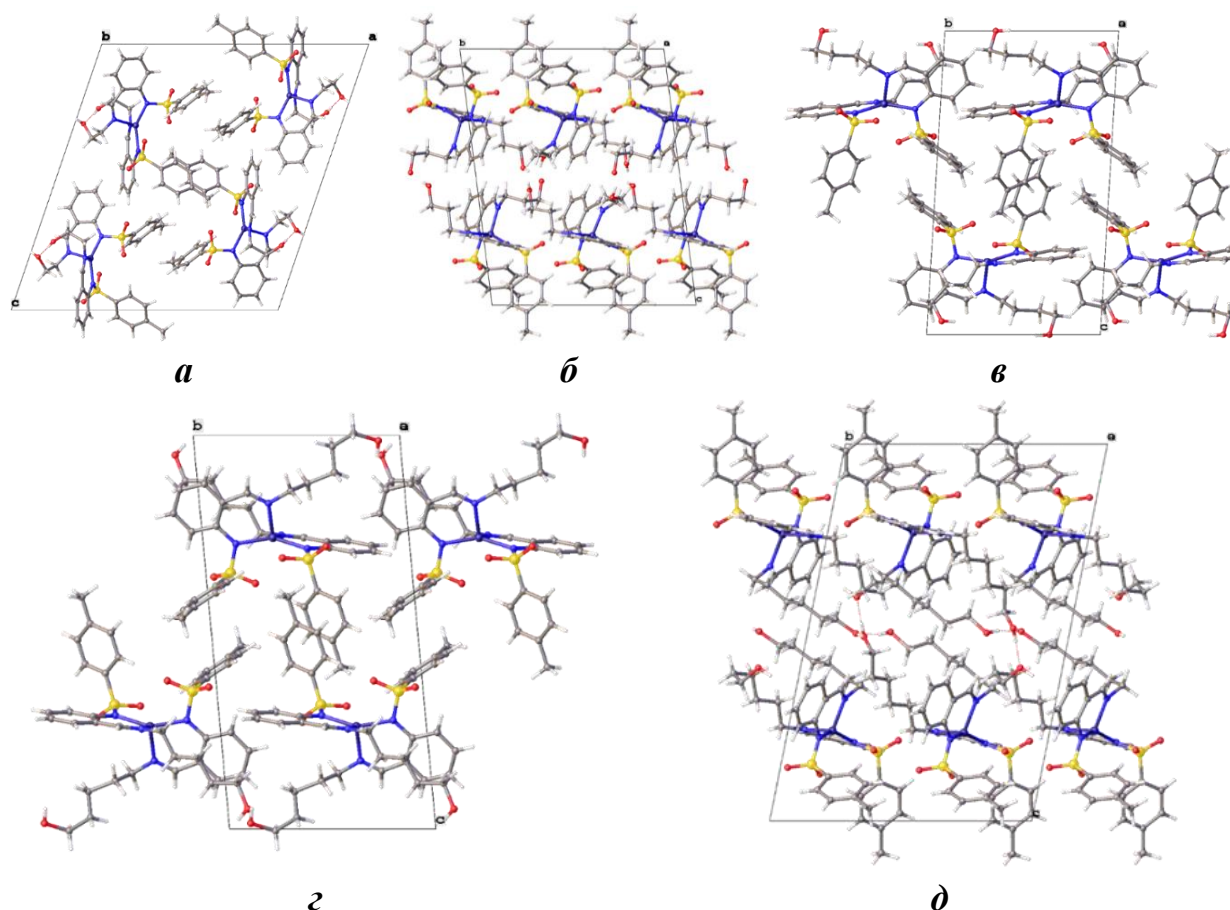


Рисунок 4.7 – Кристаллическая упаковка для комплексов **11a** (a), **11б** (б), **11в** (в), **11г** (г) и **11д** (д).

Таблица 4.4 – Параметры избранных водородных связей в комплексе **11a** - **11д**.

| Соед.      | Н-связь     | A...H, Å | D-A, Å | D-H...A, град | симметрия        |
|------------|-------------|----------|--------|---------------|------------------|
| <b>11a</b> | C7-H...O6   | 2,569    | 3,516  | 174,4         | 2-x,-1/2+y,1.5-z |
|            | C14-H...O4  | 2,292    | 3,009  | 131,6         | x,-1+y,z         |
|            | C3-H...O4   | 2,653    | 3,390  | 134,9         | x,1/2-y,-1/2+z   |
| <b>11б</b> | C7-H...O1   | 2,565    | 3,431  | 151,6         | 1-x,-y,1-z       |
|            | C5-H...O1   | 2,473    | 3,328  | 149,6         | 1-x,-y,1-z       |
|            | C3-H...O4   | 2,607    | 3,467  | 150,8         | 1-x,1-y,1-z      |
|            | C13-H...O1  | 2,678    | 3,544  | 152,0         | 2-x,-y,1-z       |
|            | C8-H...O2   | 2,653    | 3,619  | 165,5         | 1-x,-y,1-z       |
|            | C18-H...O5  | 2,702    | 3,654  | 161,4         | 1-x,1-y,1-z      |
|            | C17-H...O5  | 2,638    | 3,558  | 163,3         | 1-x,1-y,1-z      |
|            | C17-H...O5  | 2,577    | 3,371  | 141,3         | 2-x,-y,1-z       |
|            | C25-H...O3  | 2,534    | 3,492  | 165,7         | 2-x,1-y,2-z      |
|            | C8-H...O3   | 2,693    | 3,643  | 161,0         | 2-x,1-y,1-z      |
|            | C13-H...O4  | 2,533    | 3,382  | 148,8         | 1-x,1-y,1-z      |
|            | C7-H...O4   | 2,581    | 3,441  | 150,8         | 2-x,1-y,1-z      |
|            | C9-H...O4   | 2,443    | 3,288  | 148,0         | 2-x,1-y,1-z      |
|            | C32-H...O2  | 2,503    | 3,457  | 164,4         | 1-x,-y,-z        |
|            | C25-H...O2  | 2,713    | 3,641  | 158,4         | 2-x,-y,-z        |
| <b>11в</b> | C7-H...O1   | 2,476    | 3,348  | 152,5         | -1+x,y,z         |
|            | C5-H...O1   | 2,495    | 3,321  | 145,4         | -1+x,y,z         |
|            | C28-H...O2  | 2,518    | 3,448  | 156,5         | -1+x,y,z         |
|            | C14-H...O1  | 2,579    | 3,448  | 159,1         | x,-1+y,z         |
|            | C27-H...O3  | 2,500    | 3,465  | 167,8         | -x,1-y,1-z       |
|            | C34-H...O3  | 2,584    | 3,561  | 174,1         | 1-x,-y,1-z       |
|            | C19-H...O6  | 2,673    | 3,612  | 158,6         | 1-x,1-y,-z       |
| <b>11г</b> | C17-H...O4  | 2,416    | 3,255  | 147,1         | -1+x,y,z         |
|            | C19-H...O4  | 2,494    | 3,365  | 152,5         | -1+x,y,z         |
|            | C36-H...O2  | 2,513    | 3,454  | 160,8         | 2-x,1-y,1-z      |
|            | C3-H...O4   | 2,524    | 3,386  | 150,9         | x,-1+y,z         |
|            | C20-H...O3  | 2,560    | 3,500  | 158,4         | -1+x,y,z         |
|            | C5-H...O5   | 2,665    | 3,259  | 121,1         | 2-x,2-y,2-z      |
|            | C29-H...O1  | 2,693    | 3,625  | 159,0         | -1+x,y,z         |
| <b>11д</b> | C5-H...O4   | 2,510    | 3,357  | 148,5         | -x,1-y,1-z       |
|            | C38-H...O3  | 2,514    | 3,473  | 165,7         | -1+x,-1+y,1+z    |
|            | C3-H...O1   | 2,522    | 3,380  | 150,3         | -x,-y,1-z        |
|            | C7-H...O1   | 2,528    | 3,400  | 152,5         | 1-x,-y,1-z       |
|            | C5-H...O1   | 2,531    | 3,354  | 145,1         | 1-x,-y,1-z       |
|            | C7-H...O4   | 2,540    | 3,420  | 154,2         | -x,1-y,1-z       |
|            | C16-H... O4 | 2,563    | 3,431  | 152,5         | 1-x,1-y,1-z      |
|            | C8-H...O2   | 2,568    | 3,521  | 161,8         | 1-x,-y,1-z       |
|            | C31-H...O2  | 2,574    | 3,534  | 166,6         | -1+x,-1+y,1+z    |
|            | C18-H...O5  | 2,601    | 3,529  | 165,9         | -x,-y,1-z        |
|            | C8-H...O3   | 2,614    | 3,565  | 161,0         | -x,1-y,1-z       |

Межмолекулярное ароматическое  $\pi \cdots \pi$  взаимодействие присутствует в комплексах **11б** - **11д** между фенильными кольцами тозиламиновых фрагментов соседних молекул (рисунок 4.8). Расстояния между центроидами [Cg(1)–Cg(2)], сдвиг и углом между плоскостями для этих комплексов приведены в таблице 4.5.

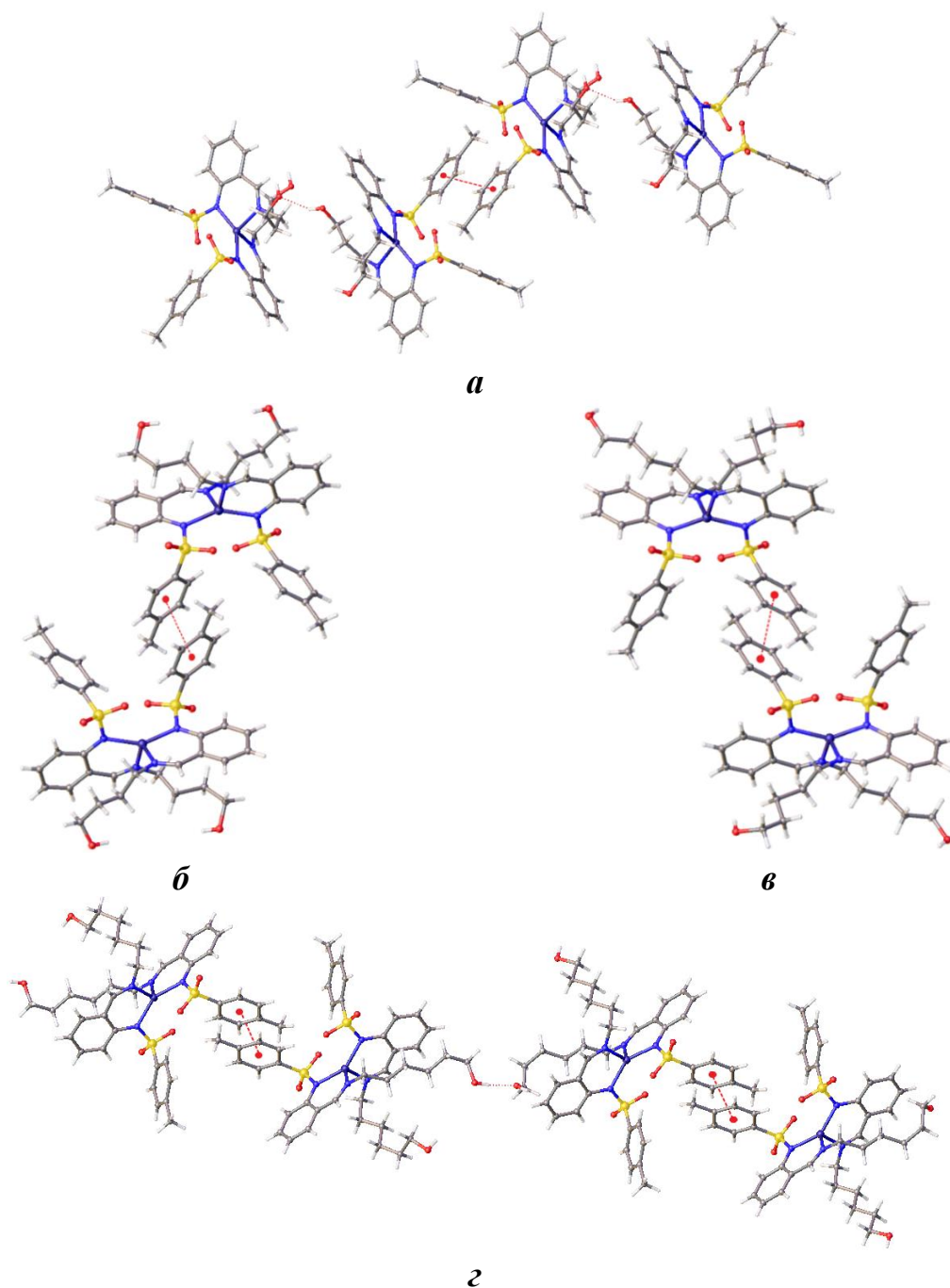


Рисунок 4.8 –  $\pi$ - $\pi$  взаимодействие для комплексов **11б** (*a*), **11в** (*б*), **11г** (*в*) и **11д** (*г*).

Таблица 4.5 – Параметры  $\pi\cdots\pi$ -взаимодействий в кристаллической упаковке

**11б - 11д** ( $Cg^i$  - центр тяжести фенильного цикла;  $Cg-Perp$  – кратчайшее расстояние от  $Cg^i$  до  $j$ -плоскостей соседнего цикла,  $\alpha$  – угол между вектором  $Cg^i-Cg^j$  и нормалью к  $j$ -плоскости, смещение равно расстоянию между  $Cg^i$  и перпендикулярной проекцией  $Cg^j$  на  $i$ -плоскость).

| Взаимодействие $Cg^i\cdots Cg^j$  | $Cg^i\cdots Cg^j$ , Å | $Cg-Perp$ , Å | $\alpha$ , ° | Сдвиг, Å | Симметрия <sup>i</sup> |
|-----------------------------------|-----------------------|---------------|--------------|----------|------------------------|
| <b>11б_1</b>                      |                       |               |              |          |                        |
| $Cg(C21-C27)\cdots Cg(C21-C27)^i$ | 3,773                 | 3,656         | 0,146        | 1,370    | x, y, -1+z             |
| <b>11в</b>                        |                       |               |              |          |                        |
| $Cg(C30-C36)\cdots Cg(C30-C36)^i$ | 3,748                 | 3,667         | 0,00         | 1,398    | 1-x, 1-y, 1-z          |
| <b>11г</b>                        |                       |               |              |          |                        |
| $Cg(C32-C38)\cdots Cg(C32-C38)^i$ | 3,736                 | 3,480         | 0,00         | 1,359    | 1-x, 1-y, 1-z          |
| <b>11д_1/11д_2</b>                |                       |               |              |          |                        |
| $Cg(C34-C40)\cdots Cg(C27-C33)^i$ | 3,788                 | 3,522         | 0,00         | 1,394    | 1-x, 2-y, -z           |
| $Cg(C27-C33)\cdots Cg(C34-C40)^i$ | 3,831                 | 3,517         | 0,00         | 1,520    | -x, -1-y, 2-z          |

Расстояния между центроидами колец ( $Cg^i\cdots Cg^j$ ) составляют 3,736 – 3,831 Å, что соответствует типичным значениям для  $\pi\cdots\pi$ -взаимодействий. Кратчайшие расстояния от центроида до плоскости соседнего кольца ( $Cg-Perp$ ) находятся в диапазоне 3,480 – 3,667 Å. Углы между вектором  $Cg^i-Cg^j$  и нормалью к плоскости ( $\alpha$ ) близки к  $0^\circ$ , что указывает на параллельное расположение ароматических систем. Сдвиг между плоскостями (1,359 – 1,520 Å) соответствует смещённому стекингу, что типично для взаимодействий ароматических колец в кристаллах.

Таким образом, кристаллическая упаковка комплексов цинка **11а - 11д** в первую очередь определяется межмолекулярными водородными связями, которые образуются между атомами кислорода сульфоновых/гидроксильных групп и атомами водорода ароматических или алифатических фрагментов. Эти связи обеспечивают основную энергию стабилизации кристаллических решёток. Кроме того, в комплексах **11б - 11д** наличие ароматических  $\pi\cdots\pi$ -взаимодействий между фенильными кольцами тозиламиновых фрагментов приводит к дополнительной стабилизации упаковки молекул и способствует формированию стопкообразных структур.

### 4.3 Электронная структура и оптические свойства комплексов цинка(II) в растворе

Сравнительное исследование фотофизических свойств комплексов **11a** – **11e** проведено при комнатной температуре в растворах диметилсульфоксида (ДМСО). Электронные спектры поглощения комплексов **11a** – **11e** показаны на рисунке 4.9, основные оптические характеристики сведены в таблицу 4.6. ЭСП комплексов **11a** – **11d** в спектральном диапазоне от 265 до 400 нм практически идентичны для всей серии и демонстрируют две основные полосы поглощения с максимумами при  $\sim 350$  нм ( $\varepsilon = 11540\text{--}12890 \text{ М}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ) и  $\sim 270$  нм ( $\varepsilon = 21700\text{--}25300 \text{ М}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ) (таблица 4.6, см. рисунок 4.9 *а*). Все растворы комплексов **11a** – **11d** в ДМСО проявляют ярко-синюю флуоресценцию при облучении УФ-светом с  $\lambda_{ex} = 365$  нм (таблица 4.6, рисунок 4.10), тогда как без облучения эти растворы не люминесцируют.

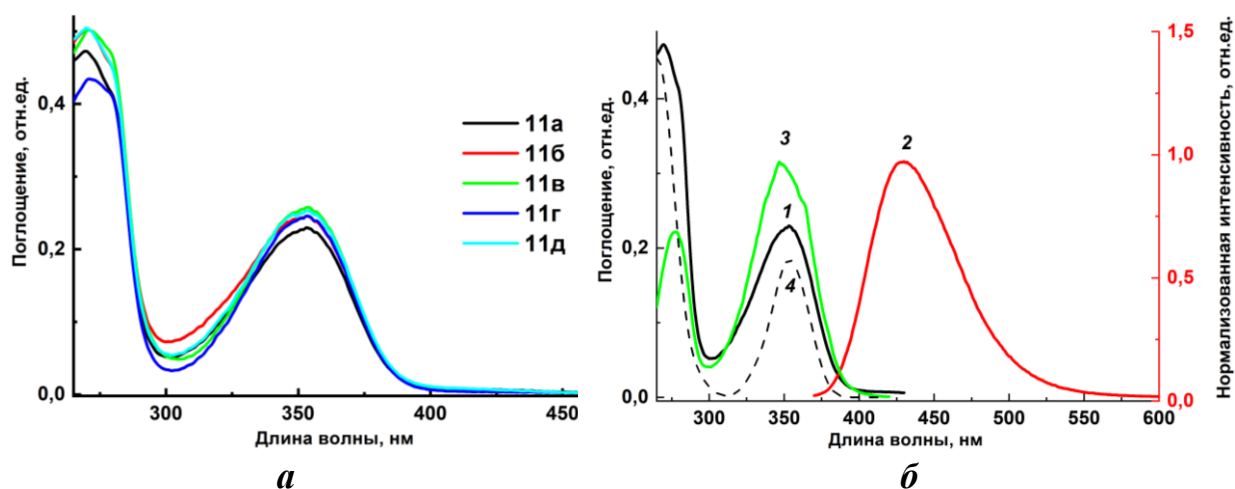


Рисунок 4.9 – ЭСП соединений **11a** - **11d** в ДМСО (*а*). ЭСП **11a** в ультрафиолетовом диапазоне (1), излучения флуоресценции ( $\lambda_{ex} = 350$  нм) (2) и возбуждения флуоресценции ( $\lambda_{obs} = 430$  нм) (3) в ДМСО, пунктирная линия (4) показывает теоретически рассчитанный ЭСП (*б*).

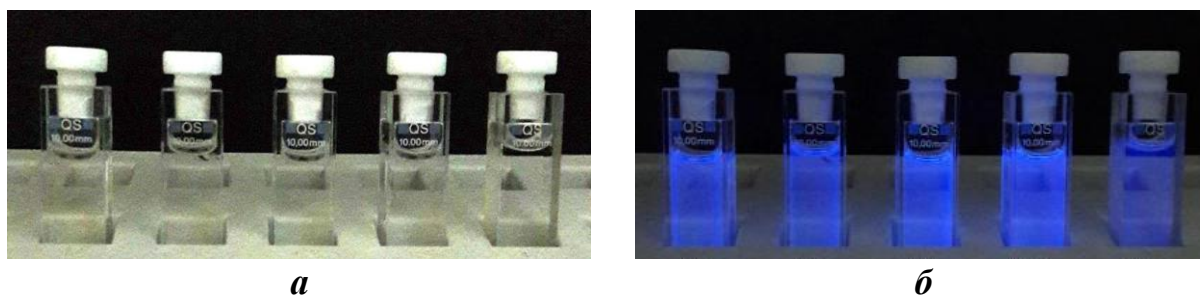


Рисунок 4.10 – Фотографии растворов соединений **11a** - **11д** в ДМСО: до облучения (а); во время облучения ( $\lambda_{ex} = 365$  нм) (б).

Максимумы флуоресценции и квантовые выходы находятся в узких диапазонах  $\lambda_{max} = 428 - 430$  нм и  $\varphi = 0,32 - 0,35$  соответственно для всех комплексов **11a** – **11д** (таблица 4.6). Спектры возбуждения флуоресценции **11a** – **11д** хорошо согласуются с их спектрами поглощения, что указывает на то, что наблюдаемая флуоресценция обусловлена именно этими комплексами цинка(II) (рисунок 4.9б). Приведенные данные показывают, что оптические свойства комплексов **11a** – **11д** формируются общим для всех них координационным ядром и практически не зависят от длины алкильного заместителя  $(CH_2)_nOH$ .

Таблица 4.6 – Характеристики ЭСП и фотолюминесценции **11a** - **11д** в ДМСО при 293 К:  $\varepsilon$  - молярный коэффициент экстинкции;  $\varphi$  - квантовый выход флуоресценции.

| Соединение | Поглощение<br>$\lambda_{max}$ , нм ( $\varepsilon$ , $M^{-1}cm^{-1}$ ) | Фотолюминесценции                   |                                 |           |
|------------|------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|-----------|
|            |                                                                        | Возбуждение<br>$\lambda_{max}$ , нм | Эмиссия<br>$\lambda_{max}$ , нм | $\varphi$ |
| <b>11a</b> | 353 (11540)<br>270 (23700)                                             | 350                                 | 430                             | 0,32      |
| <b>11б</b> | 353 (12320)<br>270 (25300)                                             | 350                                 | 430                             | 0,34      |
| <b>11в</b> | 353 (12890)<br>270 (25100)                                             | 350                                 | 430                             | 0,35      |
| <b>11г</b> | 353 (12340)<br>270 (21700)                                             | 350                                 | 429                             | 0,35      |
| <b>11д</b> | 353 (12680)<br>270 (25280)                                             | 350                                 | 428                             | 0,32      |

Для отнесения полос в экспериментальных ЭСП к конкретным синглетно-синглетным электронным переходам было проведено спектральное моделирование в рамках формализма TD-DFT. Теоретические расчеты показали сходные характеристики электронных переходов для всех комплексов цинка **11a** – **11d**, что еще раз подтверждает, что гидроксильные заместители не участвуют в процессах переноса заряда, ответственных за наблюдаемые ЭСП. Поэтому ниже представлены результаты расчетов только для **11a**; для остальных комплексов соответствующие данные приведены в Приложении Б (таблицы Б.15–Б.18, рисунки Б.1–Б.4).

Теоретически рассчитанный ЭСП для **11a** хорошо согласуется с экспериментальным, как показано на рисунке 4.9 б. В таблице 4.7 представлены энергии ( $E$ ), рассчитанные длины волн ( $\lambda_{cal}$ ), силы осцилляторов ( $f$ ) и ГМО, вовлеченные в основные синглет-синглетные электронные переходы. Теоретический спектр был построен в виде суперпозиции гауссовых функций, соответствующих каждому из электронных переходов, с учетом их положения и силы осциллятора.

Таблица 4.7 – Рассчитанные длины волн ( $\lambda_{cal}$ ), энергии ( $E$ ), сила осциллятора ( $f$ ), задействованные ГМО и вклад в различных электронных переходах для **11a** в соответствии с расчетами TD-DFT.

| $\lambda_{cal}$ , нм | $E$ , эВ | Электронные переходы (вклад, %)                                    | $f$    | Характер                |
|----------------------|----------|--------------------------------------------------------------------|--------|-------------------------|
| 364,54               | 3,4012   | ВЗМО $\rightarrow$ НСМО (90)                                       | 0,08   | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| 352,66               | 3,5157   | ВЗМО $\rightarrow$ НСМО+1 (83)                                     | 0,12   | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| 345,65               | 3,5870   | ВЗМО-1 $\rightarrow$ НСМО (86)                                     | 0,05   | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| 333,33               | 3,7195   | ВЗМО-1 $\rightarrow$ НСМО+1 (90)                                   | 0,03   | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| 292,09               | 4,2448   | ВЗМО-1 $\rightarrow$ НСМО+3 (11)<br>ВЗМО $\rightarrow$ НСМО+2 (77) | 0,0001 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| 290,27               | 4,2713   | ВЗМО-1 $\rightarrow$ НСМО+2 (18)<br>ВЗМО $\rightarrow$ НСМО+3 (71) | 0,02   | $\pi \rightarrow \pi^*$ |

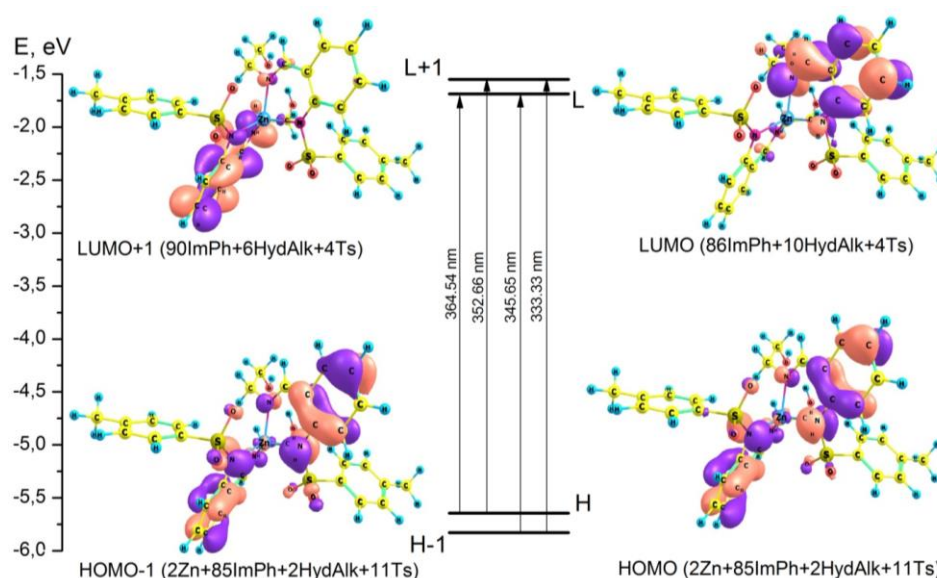


Рисунок 4.11 - Диаграмма энергетических уровней и изоповерхности ГМО для **11a**, длины волн рассчитанных электронных переходов.

Длинноволновая часть экспериментального ЭСП **11a** представлена широкой полосой поглощения с максимумом при 353 нм. Как и ожидалось для комплексов Zn(II) с полностью заполненной *d*-оболочкой (что дополнительно подтверждено расчетами), внутриоболочечные *d-d* переходы иона цинка отсутствуют. Максимум поглощения при 353 нм формируется суперпозицией четырех переходов: ВЗМО→НСМО, ВЗМО→НСМО+1, ВЗМО-1→НСМО и ВЗМО-1→НСМО+1 с силами осцилляторов  $f = 0,03 - 0,12$ . Соответствующая энергетическая диаграмма и изоповерхности ВЗМО показаны на рисунке 4.11. Анализ атомного состава этих орбиталей указывает на то, что как ВЗМО, ВЗМО-1, так и НСМО, НСМО+1 преимущественно локализованы (на 85 – 90%) на иминометилфенильных фрагментах двух лигандов в составе комплекса (рисунок 4.11). ВЗМО и ВЗМО-1 имеют связывающий  $\pi$ -характер, и соответствующая электронная плотность делокализована между двумя лигандами. В то же время НСМО и НСМО+1 имеют разрыхляющий  $\pi^*$ -характер, причем электронная плотность локализована на каждом из лигандов по отдельности. Также наблюдается незначительный вклад переноса заряда с тозилатного и фрагментов  $(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ . Таким образом, экспериментально наблюдаемая полоса в УФ-видимой области при 353 нм обусловлена

суперпозицией  $\pi \rightarrow \pi^*$  электронных переходов с преобладающим характером LLCT. Аналогичная интерпретация спектров поглощения в УФ-видимой области была получена и для остальных цинковых комплексов (таблицы Б.15–Б.18, рисунки Б.1–Б.4 в Приложении Б).

#### 4.4 Твёрдотельная фотофизика комплексов цинка(II): корреляция термических, электрохимических и люминесцентных свойств

Исследование термического поведения цинковых комплексов методами ТГА (рисунок 4.12 *а*) и ДСК (рисунок 4.12 *б*) выявило особенности их фазовых переходов и термической стабильности в твёрдом состоянии.

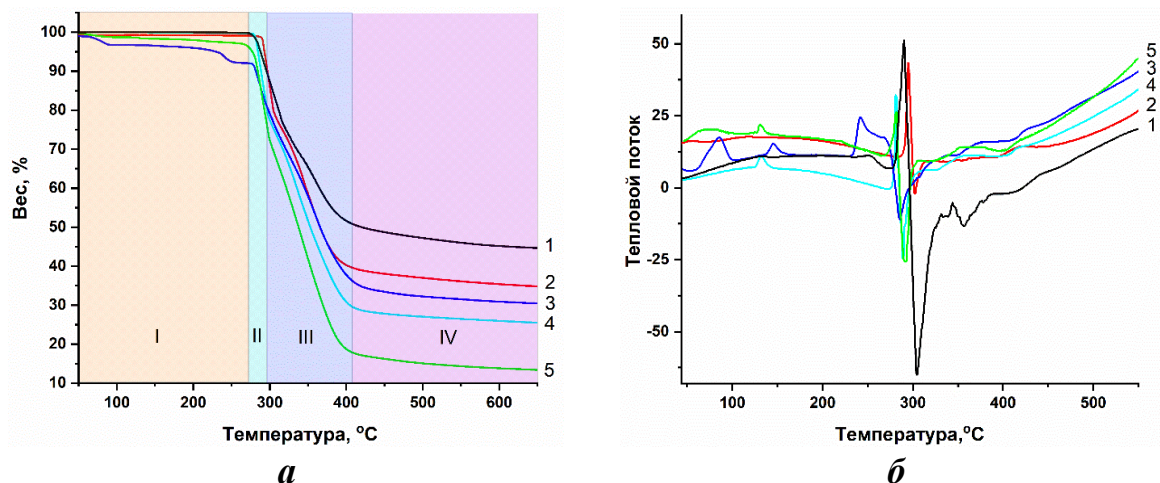


Рисунок 4.12 - Кривые ТГА (*а*) и ДСК (*б*) для **11а** (1), **11б** (2), **11в** (3), **11г** (4), **11д** (5). I – область стабильности, II – область быстрой потери массы, III – возгонка с частичным разложением, IV – область стабильности продуктов разложения.

Комплексы **11а** – **11в**, **11д** демонстрируют высокую термическую стабильность с началом разложения около 260 – 285 °C (область I на рисунке 4.12 *а*), что соответствует требованиям к материалам для вакуумного напыления в оптоэлектронных устройствах. На кривых ДСК (см. рисунок 4.12 *б*) обнаружены признаки стеклования при 130 – 145 °C, что указывает на формирование комплексами аморфных фаз — необходимое условие для

получения однородных тонких плёнок. Комплекс **11г** содержит сольватную молекулу метанола. Десольватация в интервале 60 – 97 °С с потерей 3,5% массы соответствует фазовому переходу первого рода, сопровождающемуся разрушением кристаллической решётки. Термическое поведение десольватированного комплекса **11г** аналогично другим соединениям серии. Область II быстрой потери массы (280 – 300 °С) соответствует кооперативному разложению комплексов, переходящему в возгонку с частичным разложением (область III) и образованием устойчивых продуктов термической деградации (область IV, после 400 °С). Термические свойства комплексов можно изменять за счёт модификации молекулярной структуры и надмолекулярной организации в твёрдом состоянии.

Для применения в фото- и электронных устройствах критически важны понимание и контроль электронных свойств материалов, таких как энергии ВЗМО и НСМО. Эти параметры были оценены методом ЦВА (рисунок 4.13, таблица 4.8).

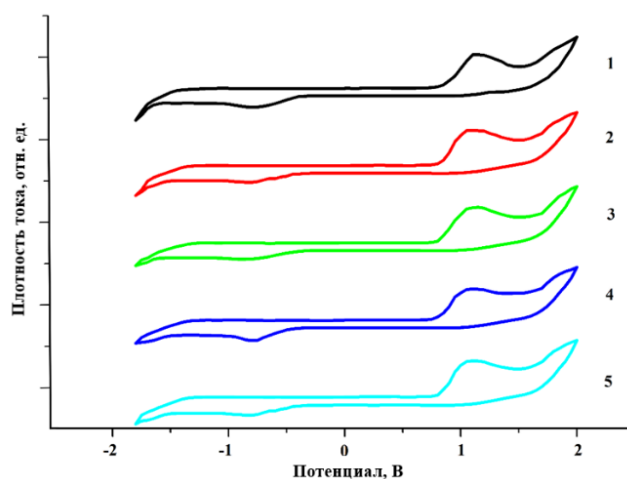


Рисунок 4.13 – Циклическая вольтамперометрия для комплексов **11а** (1), **11б** (2), **11в** (3), **11г** (4), **11д** (5).

На основании данных ЦВА (таблица 4.8) можно сделать следующие выводы об электронных свойствах комплексов **11а – 11д**. Все пять комплексов демонстрируют практически идентичные потенциалы начала окисления ( $E(\text{Ох})_{\text{край}} = 0,85\text{--}0,88$  В) и энергии ВЗМО ( $-5,25\text{--}5,28$  эВ). Это прямое

экспериментальное доказательство того, что изменение длины алифатического спейсера  $(-\text{CH}_2-)_n$  ( $n=2-6$ ) не влияет на электронную структуру или окислительную стабильность основного хромофора. Максимумы пиков окисления ( $E_{\text{Max}} \text{ Ох}$ ) также находятся в узком диапазоне (1,14 – 1,18 В), что указывает на схожую энергетику и кинетику процесса окисления во всей серии. Энергии ВЗМО сгруппированы около -5,27 эВ, а энергии НСМО — около -2,35 эВ, что характерно для органических полупроводников. Оптическая ширина запрещённой зоны ( $E_g$ ), рассчитанная по спектроскопическим данным, составляет ~2,92 эВ для всех комплексов. Значения ВЗМО (от -5,25 до -5,28 эВ) находятся в приемлемом соответствии с уровнем ВЗМО стандартного материала для переноса дырок (например, mCP, -5,8 эВ). Это предполагает наличие барьера для инжекции дырок в 0,52–0,55 эВ, что может способствовать балансу зарядов в OLED. Уровни НСМО (~-2,35 эВ) хорошо согласуются со стандартными материалами для переноса электронов (например, TSP01 ~ -2,5 эВ, TPBi ~ -2,7 эВ), что должно способствовать эффективной инжекции электронов.

Таблица 4.8 – Значения энергий ВЗМО и НСМО для комплексов **11a** - **11д**.

| Комплекс   | $E(\text{Ох})_{\text{край}}/\text{В}$ | $E_{\text{Max}} \text{ Ох}/\text{В}$ | $E(\text{ВЗМО}), \text{эВ}$ | $E_g, \text{эВ}$ | $E(\text{НСМО}), \text{эВ}$ |
|------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|------------------|-----------------------------|
| <b>11a</b> | 0,85                                  | 1,15                                 | -5,25                       | 2,91             | -2,34                       |
| <b>11б</b> | 0,88                                  | 1,14                                 | -5,28                       | 2,91             | -2,37                       |
| <b>11в</b> | 0,87                                  | 1,18                                 | -5,27                       | 2,93             | -2,34                       |
| <b>11г</b> | 0,88                                  | 1,16                                 | -5,28                       | 2,93             | -2,35                       |
| <b>11д</b> | 0,88                                  | 1,18                                 | -5,28                       | 2,92             | -2,36                       |

Таким образом, электрохимические данные однозначно подтверждают, что изменение длины алкильного спейсера в лигандах не оказывает существенного влияния на фундаментальные электронные свойства комплексов (энергии ВЗМО, НСМО и ширину запрещённой зоны). Следовательно, все различия в фото- и электролюминесцентной эффективности (PLQY, характеристиках OLED) между **11a** – **11д** следует относить не к электронным, а к морфологическим и твёрдотельным эффектам.

ЭСП комплексов в твёрдом состоянии, зарегистрированные в диапазоне 290 – 800 нм, содержат широкую полосу с максимумом при 381 – 390 нм (рисунок 4.14а). Положение максимума испытывает bathochromic смещение по мере увеличения длины метиленового фрагмента (таблица 4.9).

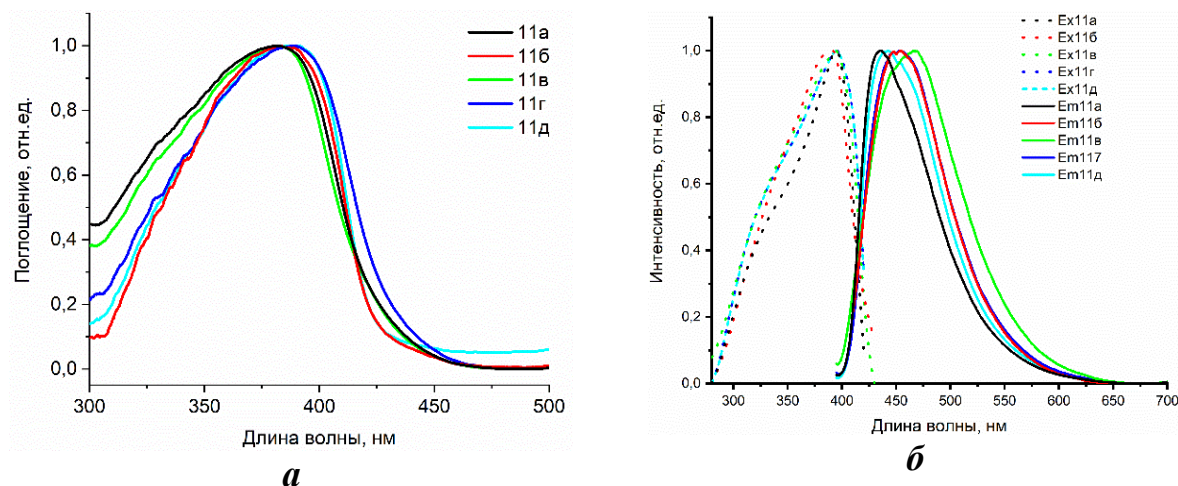


Рисунок 4.14 –Электронные спектры поглощения комплексов **11а** - **11д** (а).

Спектры возбуждения (*Ex*) и эмиссии (*Em*) комплексов (б).

Таблица 4.9 – Параметры оптических свойств комплексов **11а** - **11д**<sup>а</sup> в твердотельном состоянии

|            | Максимум поглощения | Максимум излучения, нм | Квантовый выход | Время жизни, нс | CIE             |
|------------|---------------------|------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| <b>11а</b> | 381                 | 435                    | 19,4            | 5,5             | 0,157,<br>0,095 |
| <b>11б</b> | 383                 | 447, 454               | 7,4             | 5,0             | 0,148,<br>0,135 |
| <b>11в</b> | 382                 | 466                    | 11,7            | 4,6             | 0,160,<br>0,192 |
| <b>11г</b> | 389                 | 453                    | 15,9            | 4,8             | 0,152,<br>0,131 |
| <b>11д</b> | 390                 | 443, 454               | 21,5            | 4,8             | 0,152,<br>0,108 |

<sup>а</sup>Неопределенности измерений:  $\lambda$  ( $\pm 1$  нм), PLQY ( $\pm 5\%$ ), время жизни ( $\pm 10\%$ ).

Для выбора оптимальных условий регистрации спектров ФЛ были записаны спектры возбуждения, представляющие собой широкие полосы с максимумом 389 – 395 нм, в целом совпадающим с максимумами полос

поглощения (рисунок 4.14б). Последующие исследования ФЛ твёрдых образцов проводили при возбуждении на максимуме соответствующего спектра возбуждения. В этих условиях комплексы демонстрируют интенсивную фотолюминесценцию в видимой области спектра. Спектры ФЛ имеют вид широкой бесструктурной полосы с максимумом от 435 до 466 нм; для комплексов **11б** и **11д** наблюдается два максимума. Визуально люминесценция воспринимается как синяя, что соответствует координатам цветности CIE в синей области. Наблюдаемое батохромное смещение ( $\sim 5 - 36$  нм) максимумов излучения в твёрдом состоянии по сравнению с раствором ДМСО является проявлением эффекта ригидохромизма. Этот эффект возникает из-за того, что жёсткая кристаллическая или аморфная матрица подавляет молекулярные колебания и вращения, которые в растворе способствуют безызлучательной релаксации возбуждённого состояния. Ограничение этих каналов потерь энергии стабилизирует возбуждённое состояние, приводя к излучению с большей длиной волны. Хотя слабые межмолекулярные взаимодействия в твёрдом состоянии также могут вносить вклад, умеренная величина сдвига указывает, что основной причиной является именно ограничение внутримолекулярной подвижности, а не фундаментальное изменение характера излучения (например, образование эксимеров).

Исследования кинетики затухания люминесценции выявили моноэкспоненциальный характер с временами жизни  $4,6 - 5,5$  нс при 298 К, что характерно для флуоресцентных переходов с синглетных возбуждённых состояний. Квантовые выходы фотолюминесценции (PLQY) варьируются от 7,4% до 21,5%, демонстрируя зависимость от молекулярной структуры комплекса. Максимальная эффективность наблюдается для комплекса **11д** с фрагментом  $(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ , что может быть связано с оптимизацией молекулярной упаковки и уменьшением безызлучательных каналов релаксации. Полученные характеристики фотолюминесценции в синей области спектра делают

комплексы **11a** – **11д** перспективными люминофорами для изготовления OLED, в том числе для дисплеев белого света.

#### 4.5 Электролюминесценция и характеристики органических светодиодов на основе комплексов цинка(II)

Успешное изготовление OLED-устройств оказалось возможным только с использованием комплексов **11в** – **11д**. Предварительная оценка морфологии пленок с помощью сканирующей зондовой микроскопии высокого разрешения показала, что при стандартном вакуумном осаждении **11a** и **11б** сформировать сплошные слои не удавалось; вместо этого образовывались шероховатые кристаллические пленки, склонные к точечным дефектам (рисунок 4.15 *а*), а для плёнок **11в** – **11д** морфология иная (рисунок 4.15 *б*). Согласно данным полученных атомно-силовым микроскопом, для образца **11a** на рисунке 4.15 *а* (средняя толщина 78,7 нм) значение Rq составляет 9,92 нм, тогда как для образца **11г** на рисунке 4.15 *б* (средняя толщина 64,1 нм) Rq снижается до 1,06 нм. Таким образом, снижение шероховатости почти на порядок коррелирует с переходом к более однородной структуре, что важно для дальнейшего использования в многослойных OLED-структурах.

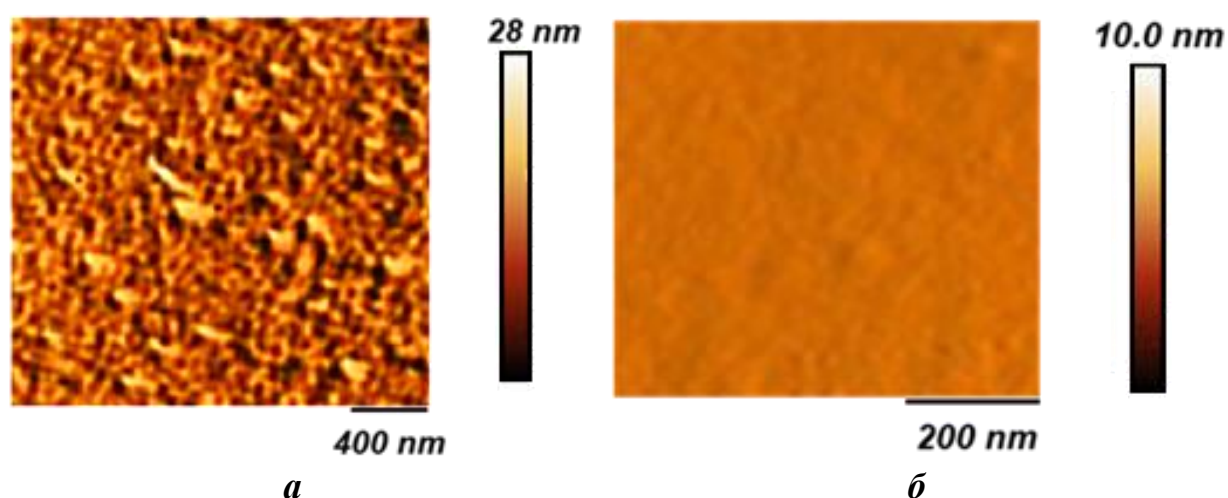


Рисунок 4.15 – Двухмерные изображения тонких пленок **11a** и **11д**, полученные атомно-силового микроскопа.

Следовательно, способность формировать высококачественные аморфные тонкие пленки стала ключевым критерием выбора эмиттера на основе синтезированных комплексов цинка. Это наблюдение подчеркивает, что помимо необходимых фотофизических свойств, наличие алифатического спейсера критически важно для достижения морфологической однородности, необходимой для эффективной работы OLED.

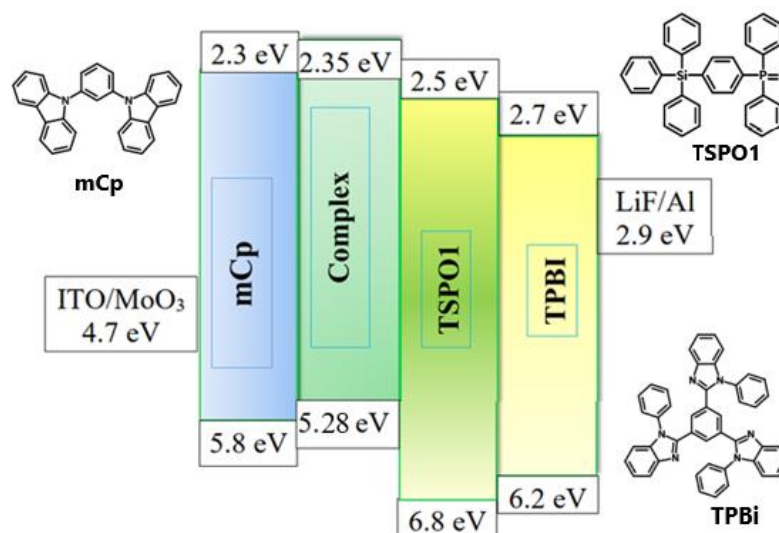


Рисунок 4.16 – Структура и энергетическая диаграмма OLED.

Для исследования электролюминесцентных характеристик комплексов цинка(II) в твердом состоянии были изготовлены три устройства с нелегированным эмиссионным слоем следующей многослойной структурой: ITO/MoO<sub>3</sub>/mCP (30 нм)/комплекс (15 нм)/TSP01 (10 нм)/TPBi (20 нм)/LiF (1 нм)/Al. Методика изготовления OLED и подробное описание, выбранных слоев, представлены в главе 2.6. В качестве эмиттеров использовались комплексы **11д** (устройство А), **11г** (устройство Б) и **11в** (устройство В). На рисунке 4.16 представлена структура и энергетическая диаграмма OLED. Спектры электролюминесценции устройств А–В, а также их вольтамперные и световые характеристики представлены на рисунках 4.17 а, в, г и в таблице 4.10.

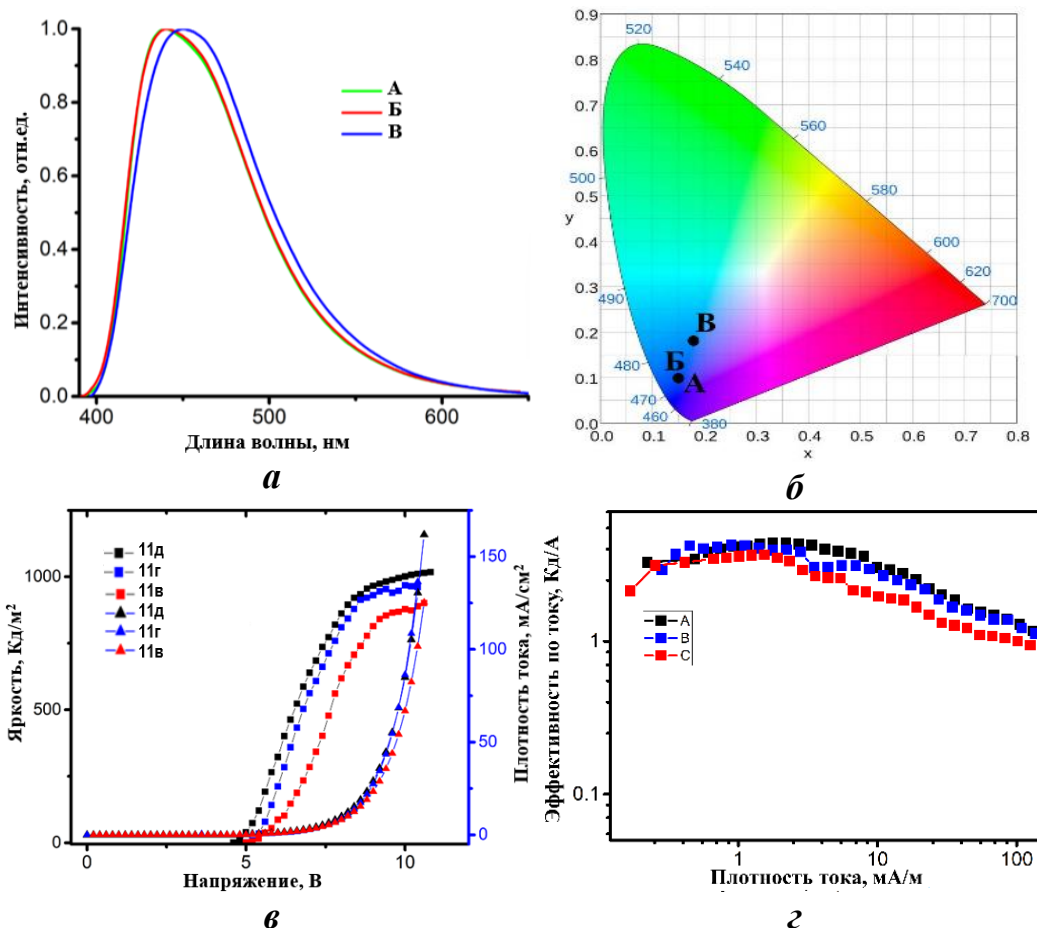


Рисунок 4.17 –Спектры электролюминесценции комплексов **11в - 11д** в OLED А-В (а); Цветовая диаграмма CIE для устройств А-В (б). Вольт-яркостные и вольт-амперные характеристики устройств OLED А-В (в). График зависимости эффективности по току от плотности тока (г).

Таблица 4.10 – Параметры электролюминесценции устройств А-С.

| Устройство | Напряжение Включения $U_{on}$ , (В) | Яркость, (кд/м <sup>2</sup> ) | Координаты, CIE | CE (кд/А) | EQE (%) |
|------------|-------------------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------|---------|
| А          | 4,6                                 | 1017                          | 0,15;0,10       | 4,4       | 2,2     |
| Б          | 5,0                                 | 960                           | 0,15;0,11       | 4,2       | 2,1     |
| В          | 5,0                                 | 900                           | 0,17;0,18       | 3,7       | 1,7     |

Устройства А, Б, В демонстрируют синюю электролюминесценцию с соответствующими координатами цветности CIE (рисунок 4.17 б, таблица 4.11) и низким пороговым напряжением включения  $U_{on}$  (4,6 – 5,0 В). С ростом приложенного напряжения яркость электролюминесценции увеличивается и достигает максимума: 1017 кд/м<sup>2</sup> для устройства А при 10,3 В, 960 кд/м<sup>2</sup> для

устройства Б при 10,4 В, 900 кд/м<sup>2</sup> для устройства В при 10,6 В. Зависимость эффективности по току (CE) от плотности тока (рисунок 4.17 *з*) показывает плато в диапазоне плотностей тока 1 – 10 мА/см<sup>2</sup>, что свидетельствует о стабильной рекомбинации в эмиссионном слое. При увеличении плотности тока до 100 мА/см<sup>2</sup> CE снижается на 10 – 15%. Такое падение эффективности при высоких плотностях тока связано с подавлением безызлучательных процессов (триплет-триплетной аннигиляции) и обеспечивается переносом заряда и термической стабильностью, достигнутыми за счёт выбора межслойных материалов и согласования энергетических уровней.

Детальный анализ снижения эффективности при высокой яркости ограничен операционной стабильностью использованной архитектуры устройств. При длительной работе (более одного часа) при напряжении выше порогового наблюдается постепенное снижение интенсивности электролюминесценции. Причины деградации: электрохимическая нестабильность комплекса в условиях высокого тока, морфологические изменения в излучающем слое или межфазные реакции. Возможные направления оптимизации: улучшенная инкапсуляция, легирование эмиттера в подходящую матрицу-хозяин, синтетическая модификация лиганда для повышения окислительно-восстановительной стабильности комплекса. Полученные значения квантовой эффективности EQE (1,7 – 2,2%) и эффективности по току CE (3,7 – 4,4 кд/А) соответствуют типичным для нелегированных эмиссионных слоёв на основе комплексов цинка.

Достигнутая внешняя квантовая эффективность до 2,2% для OLED на основе азометиновых комплексов Zn(II) оснований Шиффа представляет собой многообещающий результат в области нелегированных синих эмиттерных слоев, полученных вакуумным напылением. Хотя ранее сообщалось о более высокой эффективности для некоторых комплексов Zn(II) [48, 49, 143], эффективность исследованных комплексов примечательна по следующим причинам: (1) структурный минимализм на основе простых лигандов основания Шиффа; (2) четкая систематическая тенденция,

демонстрирующая влияние единственной структурной переменной (длины алкильного спейсера); (3) сбалансированные характеристики, включающие востребованное синее излучение, конкурентоспособные параметры эффективности и яркости. Параметры исследованных OLED A–B сопоставимы с характеристиками аналогичных устройств на основе комплексов Zn(II) оснований Шиффа [48, 49, 54, 143-145]. Сравнительный анализ с характеристиками OLED на основе цинковых комплексов азометиновых производных 2-тозиламинобензальдегида (таблица 1.1) подтверждает этот вывод.

Полученные результаты позволили сформулировать **третье научное положение.**

Достижение высокой яркости  $\sim 1000$  кд/м<sup>2</sup> и внешней квантовой эффективности до 2,2% для OLED-устройств с синей электролюминесценцией с эмиттерами на основе комплексов Zn(II) с гидроксиалкильными фрагментами (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH ( $n = 4-6$ ) определяется наличием в их кристаллической упаковке направленных  $\pi-\pi$ -взаимодействий, которые повышают эффективность переноса заряда и рекомбинации экситонов в конденсированной фазе.

## 5 Кристаллическое строение и исследование фотоэлектрических свойств производных глауцина в сенсibilизированных солнечных элементах

В данной главе представлены результаты исследования кристаллического и молекулярного строения, электронной структуры и фотофизических свойств оснований Шиффа на основе производных глауцина (**14**, **15**) и их комплексов с цинком(II) (**16**, **17**). Работа выполнена с использованием методов монокристалльной рентгеновской дифракции, квантово-химических расчетов и электронной спектроскопии поглощения. Использование природоподобных (биомиметических) структур открывает новые подходы к созданию эффективных сенсibilизаторов для DSSC, уникальные оптические характеристики и широкие возможности структурной модификации [145 - 150]. Алкалоид глауцин, обладающий развитой ароматической системой и лабильными функциональными группами, является перспективным хромофорным ядром для разработки нового класса сенсibilизаторов. Основные результаты, представленные в данной главе, отражены в работе [A16].

### 5.1 Кристаллическая структура и межмолекулярные взаимодействия в комплексах цинка(II) на основе производных глауцина

Кристаллическое и молекулярное строение оснований Шиффа на основе производных глауцина (**14**, **15**) и комплекса цинка (II) (**17**) было установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристалла. Оба соединения **14** и **15** являются молекулярными органическими кристаллами (рисунок 5.1). Соединение **14** кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. группа  $P\bar{1}$  (2), тогда как **15**- в моноклинной сингонии, пр. группа  $P2_1/n$  (14). Основные кристаллографические параметры и статистика уточнения структуры комплексов **14**, **15** и **17** приведены в CCDC: 2524036 (**14**), 2524292 (**15**) и 2524297 (**17**).

Скелет обеих молекул **14** и **15** состоит из четырёх конденсированных циклов, которые образуют жёсткую плоскую структуру. Шестичленный цикл C3C13C7C6C5N3 имеет конформацию «кресло» с выходом из плоскости кольца для атома C5 на 0,767 Å для **14** и на 0,683 Å для **15**. Четыре метокси-группы (–OCH<sub>3</sub>) присоединены к ароматическим циклам в положениях C9, C11, C17, C18 и не являются копланарными с ароматической системой. Фенильные циклы C24–C29 альдегидной части молекул повернуты относительно глауцинового скелета на углы 27,30° и 32,29° для **14** и **15**, соответственно. Избранные значения межатомных расстояний и валентных углов в молекулах **14** и **15** представлены в таблице 5.1, из данных которых хорошо видно, что для центрального фрагмента молекул, содержащего азометиновую связь CH=N близки.

Таблица 5.1 –Избранные длины связей и углы в соединениях **14** и **15**

| Соединение                | 14       |       | 15       |       |
|---------------------------|----------|-------|----------|-------|
| Длина связи, Å            |          |       |          |       |
|                           | Эксп.    | Теор. | Эксп.    | Теор. |
| C1-C2                     | 1,464(2) | 1,451 | 1,467(2) | 1,458 |
| C1-N2                     | 1,288(2) | 1,296 | 1,276(2) | 1,291 |
| N1-N2                     | 1,414(2) | 1,387 | 1,405(1) | 1,388 |
| N1-C23                    | 1,289(2) | 1,288 | 1,281(2) | 1,291 |
| C23-C24                   | 1,464(2) | 1,458 | 1,451(2) | 1,448 |
| N4-C29/ O5-C29            | 1,426(2) | 1,404 | 1,350(2) | 1,341 |
| Валентные углы, °         |          |       |          |       |
| N1—C23—C24                | 125,0(1) | 123,5 | 122,0(1) | 122,2 |
| N2—N1—C23                 | 109,9(1) | 115,2 | 111,6(1) | 114,2 |
| C1—N2—N1                  | 112,9(1) | 110,9 | 112,9(1) | 112,2 |
| C2—C1—N2                  | 124,6(1) | 127,9 | 123,3(1) | 118,9 |
| H6...N1—N2 / H5...N1—N2   | 153,7    | 143,3 | 150,6    | 146,1 |
| H6...N1—C23 / H5...N1—C23 | 96,3     | 101,0 | 97,6     | 99,7  |

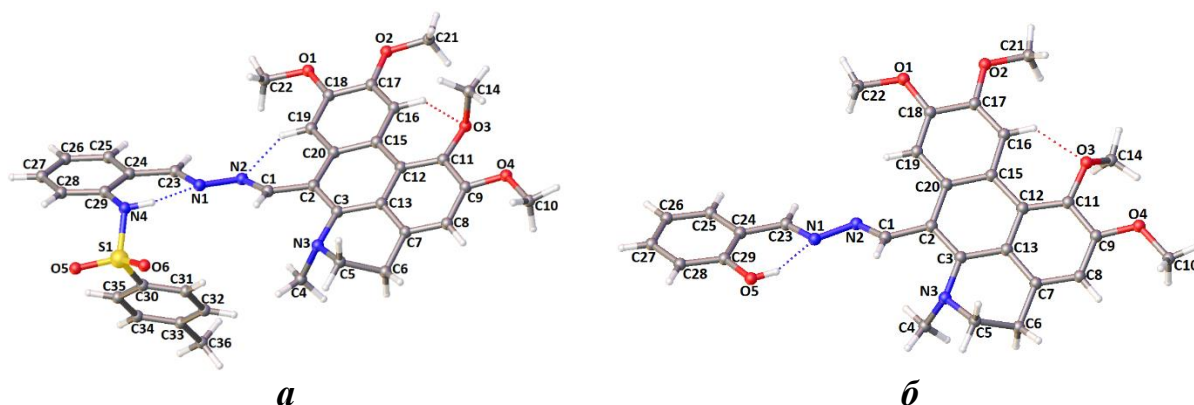


Рисунок 5.1 – Молекулярная структура комплексов **14** (а) и **15** (б)

Соединение **17** представляет собой мономерный комплекс цинка(II) с двумя молекулами производного глутцина (**15**). Атом цинка в **17** координирован двумя атомами азота и двумя атомами кислорода от двух разных бидентатных лигандов, образуя шестичленные хелатные циклы (рисунок 5.2). Образованный координационный полиэдр  $ZnN_2O_2$  близок к малоискаженному тетраэдру, что видно из значения геометрического индекса  $\tau_4 = 0,93$  [137]. Значения длин связей и валентных углов в координационном центре приведены в таблице 5.2. Средние значения Zn–N и Zn–O составляют 2,006 Å и 1,912 Å, соответственно, что хорошо согласуется с данными для аналогичных комплексов цинка на основе производных салицилового бензальдегида [57, 82].

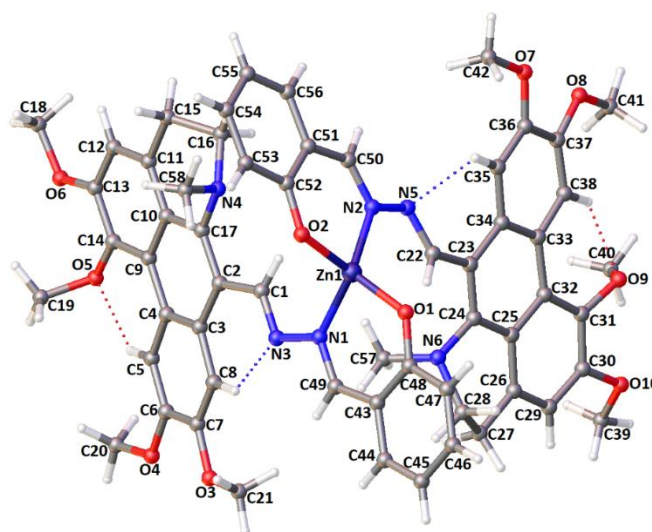


Рисунок 5.2 – Молекулярная структура комплекса цинка(II) **17**

Таблица 5.2 –Избранные длины связей и углы в комплекса **17**

| Длина связи, Å |          |       | Валентный угол, ° |           |       |
|----------------|----------|-------|-------------------|-----------|-------|
|                | Эксп.    | Теор. |                   | Эксп.     | Теор. |
| Zn1-N1         | 2,010(1) | 2,030 | N1-Zn1-N2         | 116,88(5) | 132,6 |
| Zn1-N2         | 2,002(1) | 2,030 | N1-Zn1-O1         | 96,43(5)  | 93,8  |
| Zn1-O1         | 1,906(1) | 1,938 | N1-Zn1-O2         | 114,64(5) | 109,3 |
| Zn1-O2         | 1,917(1) | 1,943 | N2-Zn1-O1         | 121,38(5) | 111,0 |
| N1-N3          | 1,402(1) | 1,394 | N2-Zn1-O2         | 96,41(5)  | 93,8  |
| N2-N5          | 1,411(2) | 1,395 | O1-Zn1-O2         | 112,29(5) | 118,5 |

Методом функционала плотности (DFT) рассчитаны оптимизированные структуры соединений **14**, **15** и **17**, которые сопоставлены с данными рентгеноструктурного анализа (таблицы 5.1 и 5.2). Сравнение экспериментальных и расчетных структур для соединений **14**, **15** и **17** демонстрирует, что расчетный метод с высокой точностью воспроизводит кристаллографические структуры. Коэффициенты корреляции  $R^2$  между экспериментальными и расчётными длинами связей: 0,9873 (**14**), 0,9947 (**15**), 0,9633 (**17**). Для валентных углов  $R^2 = 0,9408$  (**14**), 0,9639 (**15**), 0,8037 (**17**). Среднее отклонение расчётных длин связей от экспериментальных для **14** и **15** - 0,02 Å, для валентных углов - 0,6°. Для комплекса **17** соответствующие величины составляют 0,05 Å и 1,6°.

В кристаллических структурах всех соединений присутствует сеть межмолекулярных водородных связей (рисунки 5.1 и 5.2). Параметры внутри- и межмолекулярных водородных связей приведены в таблице 5.3. В соединении **14** внутримолекулярные водородные связи N4–H4...N1, C19–H19...N2 и C16–H16...O3 стабилизируют молекулярную конформацию. В **15** аналогичную функцию выполняют сильные внутримолекулярные водородные связи O5–H5...N1 и C16–H16...O3. Для комплекса **17** также проявляются эти характерные для **15** водородные связи. Эти взаимодействия вносят значительный вклад в формирование уплотненного вида этих молекул. Такая уплотненная форма молекул **14** и **15** способствует образованию слоистой кристаллической упаковке за счёт межмолекулярных водородных связей, как

это видно из рисунка 5.3 (вид вдоль оси с). Для комплекса **17** также характерно образование слоистой структуры кристаллической упаковки (рисунок 5.4).

Таблица 5.3 – Параметры водородных связей в кристаллах **14**, **15** и **17**

| Н- связь    | A...H, Å | D-A, Å | D-H...A, град. | Симметрия |
|-------------|----------|--------|----------------|-----------|
| <b>14</b>   |          |        |                |           |
| N4-H...N1   | 2,093    | 2,797  | 137,2          | x,y,z     |
| C14-H...O3  | 2,081    | 2,784  | 129,6          | x,y,z     |
| C19-H...N2  | 2,164    | 2,863  | 129,5          | x,y,z     |
| C28-H...O5  | 2,447    | 2,947  | 112,7          | x,y,z     |
| C14-H...O4  | 2,499    | 3,010  | 112,2          | x,y,z     |
| <b>15</b>   |          |        |                |           |
| O5-H...N1   | 1,939    | 2,658  | 146,1          | x,y,z     |
| C19-H...N2  | 2,263    | 2,905  | 125,7          | x,y,z     |
| C16-H...O3  | 2,096    | 2,777  | 129,0          | x,y,z     |
| C14-H...O4  | 2,295    | 2,861  | 117,0          | x,y,z     |
| <b>17</b>   |          |        |                |           |
| C8-H...N3   | 2,114    | 2,816  | 129,5          | x,y,z     |
| C5-H...O5   | 2,064    | 2,769  | 129,7          | x,y,z     |
| C38-H...O9  | 2,102    | 2,785  | 127,5          | x,y,z     |
| C40-H...O10 | 2,345    | 2,905  | 115,5          | x,y,z     |
| C35-H...N5  | 2,213    | 2,878  | 126,5          | x,y,z     |
| C19-H...O6  | 2,446    | 2,972  | 113,2          | x,y,z     |

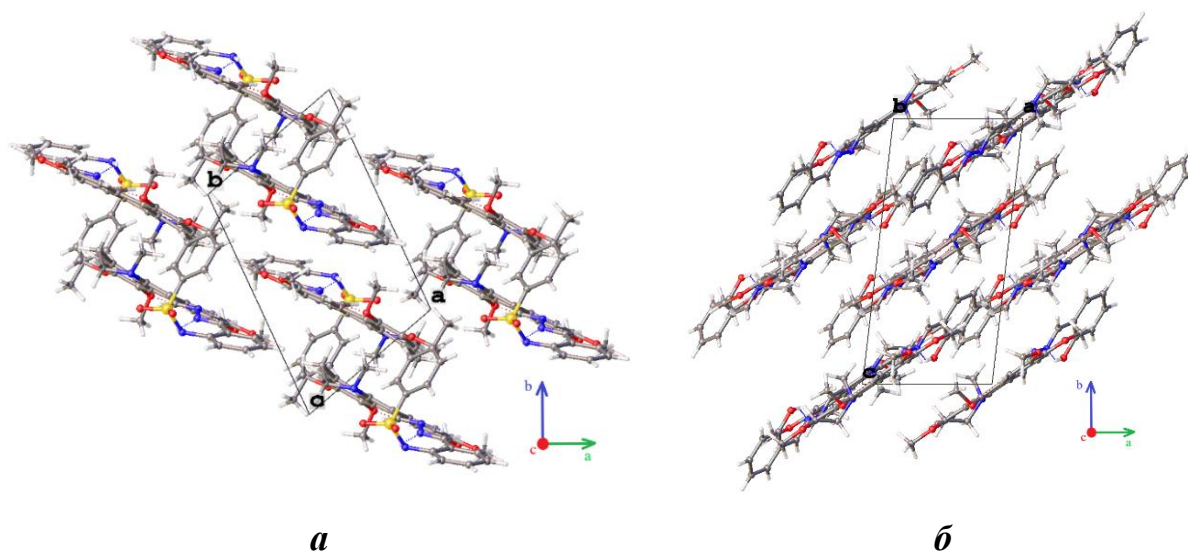


Рисунок 5.3 – Молекулярная структура комплексов **14** (a) и **15** (б)

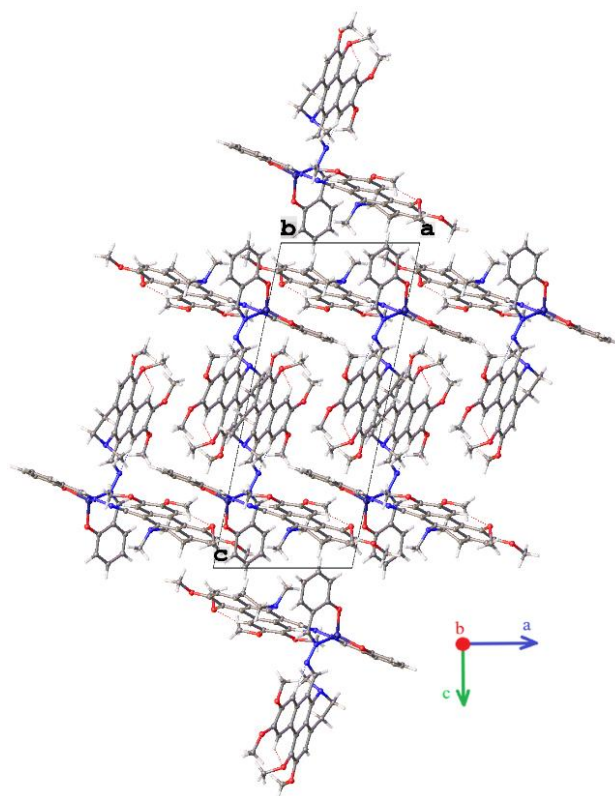


Рисунок 5.4 – Молекулярная структура комплекса цинка(II) **17**

Межмолекулярные взаимодействия в соединениях **14**, **15** и **17** дополнительно проанализированы с помощью расчёта соответствующих поверхностей Хиршфельда [A2, 95, 96]. Ключевые топологические параметры молекул приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Характеристики формы поверхности Хиршфельда для комплексов **14**, **15** и **17**, где  $V$ -объем,  $S$ -площадь,  $G$ -шаровидность и  $\Omega$ -асферичность

| Комплекс  | $V, \text{\AA}^3$ | $S, \text{\AA}^2$ | $G$   | $\Omega$ |
|-----------|-------------------|-------------------|-------|----------|
| <b>14</b> | 772,83            | 625,45            | 0,651 | 0,208    |
| <b>15</b> | 634,15            | 529,84            | 0,674 | 0,268    |
| <b>17</b> | 1283,57           | 945,30            | 0,604 | 0,020    |

Согласно данным таблицы 5.4, формирование комплекса **17** вызывает существенное возрастание молекулярного объёма (в 2,02 раза) и площади поверхности (в 1,78 раза) по сравнению с лигандом **15**. Данное увеличение обусловлено введением в структуру иона  $\text{Zn(II)}$  и лигандов его

координационной сферы. Свободный лиганд **14**, несмотря на большие абсолютные размеры ( $V$  и  $S$ ) по сравнению с **15**, отличается стерической организацией, что отражается на параметрах формы. Значение  $G$  для **15** (0,674) выше, чем для **14** (0,651), что свидетельствует о большей изотропии и эффективности заполнения пространства. В комплексе **17** сферичность снижается до 0,604, то есть отношение площади поверхности к объёму увеличивается, что соответствует менее плотной молекулярной упаковке. Параметр  $\Omega$  для **15** (0,268) и **14** (0,208) указывает на анизотропию формы. В комплексе **17**  $\Omega$  уменьшается до 0,020, что соответствует квазисферической геометрии. Это является прямым следствием симметричной координационной сферы металла, которая эффективно компенсирует исходную вытянутость лиганда **15**.

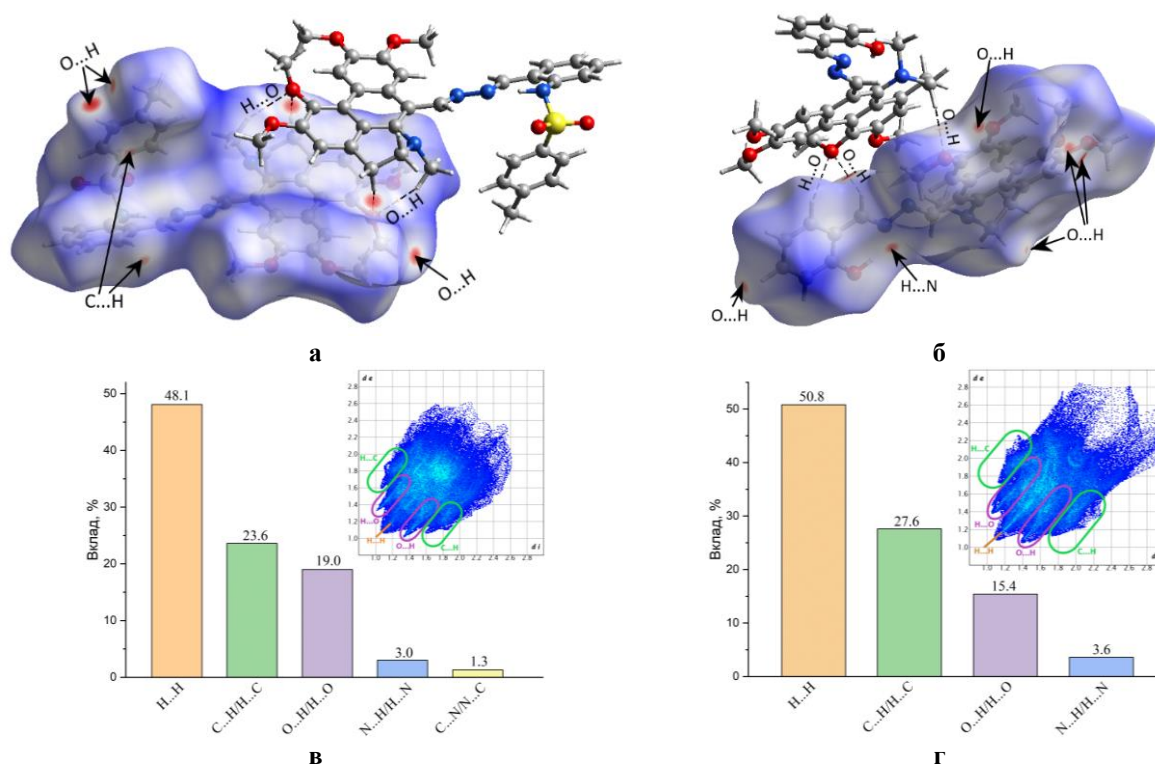


Рисунок 5.5 – Карта поверхности Хиршфельда комплексов **14** (а) и **15** (б).

Вклады различных межмолекулярных контактов в площадь поверхности

Хиршфельда (в %) комплекса **14** (в) и **15** (г) на вставки 2-D график

отпечатков пальцев

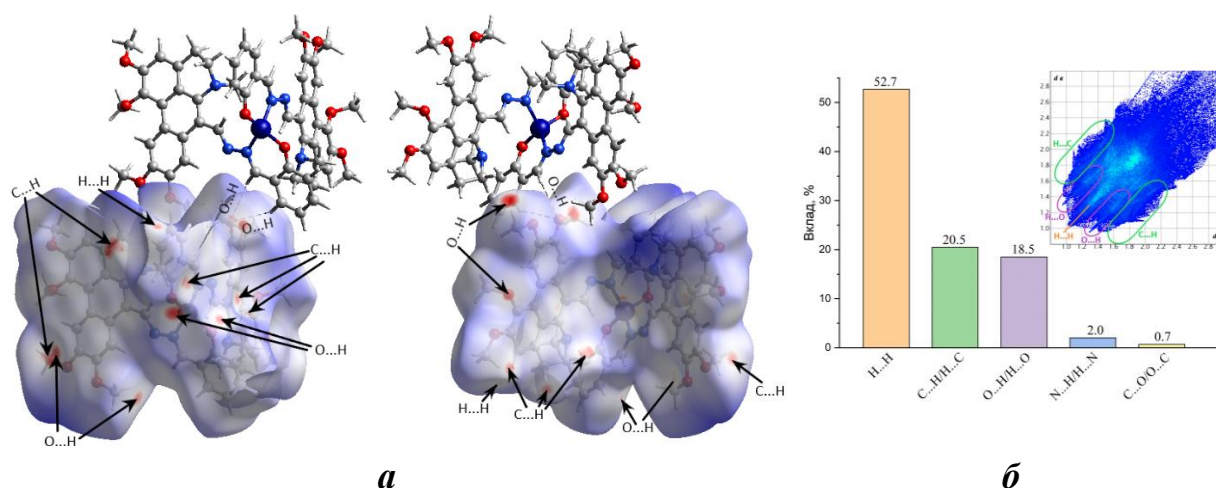


Рисунок 5.6 – Карта поверхности Хиршфельда с двух сторон (а) и вклады различных межмолекулярных контактов в площадь поверхности Хиршфельда (в %) на вставки 2-D график отпечатков пальцев (б) комплекса 17

На рисунках 5.5 и 5.6 изображены поверхности Хиршфельда ( $d_{\text{норм}}$ ), построенные для молекул **14**, **15** и **17**. Различные типы межмолекулярных контактов показаны с помощью цветовой кодировки: контакты, соответствующие сумме ван-дер-ваальсовых радиусов, — белым цветом; короткие водородные связи — красным; длинные слабые взаимодействия — синим.

Анализ отпечатков пальцев поверхности Хиршфельда показал, что контакты Н...Н составляют 48,1% (**14**), 50,8% (**15**) и 52,7% (**17**) от общей площади поверхности, в то время как контакты С... Н/Н...С и О... Н/Н...О и составляют около 23,9 % и 17,6 %, соответственно для всех комплексов. Эти взаимодействия вносят значительный вклад в стабильность молекулярной структуры и упаковку в кристалле показаны на вставке рисунков 5.5 в, г и 5.6 б.

Для ароматических систем в соединениях **14** и **17** были идентифицированы и количественно охарактеризованы межмолекулярные  $\pi$ - $\pi$  стекинг-взаимодействия (таблица 5.5, рисунки 5.7 и 5.8). В структуре **14** наблюдается димеризация ароматических систем с тремя расстояниями между соответствующими центроидами Cg-Cg колец глауцинового скелета,

составляющими 3,559 и 3,977 Å (таблица 5.5). В комплексе **17** проявляется уже четыре стекинг-взаимодействия также между кольцами глауцинового скелета, формируя сложные слоистые структуры, способствующие стабилизации кристаллической решетки.

Таблица 5.5 – Параметры  $\pi \dots \pi$  взаимодействий в кристаллической упаковке **14** и **17** (Cg<sub>i</sub> - центроид фенильного цикла; Cg-Perp – кратчайшее расстояние от Cg<sub>i</sub> до j-плоскости соседнего цикла,  $\alpha$  – угол между вектором Cg<sub>i</sub>-Cg<sub>j</sub> и нормалью к j-плоскости, сдвиг - расстояние между Cg<sub>i</sub> и перпендикулярной проекцией Cg<sub>j</sub> на i-плоскость).

| Взаимодействие Cg <sub>i</sub> ...Cg <sub>j</sub>             | Cg <sub>i</sub> ...Cg <sub>j</sub> , Å | Cg-Perp, Å | $\alpha$ , град. | Сдвиг, Å | Симметрия <sup>i</sup> |
|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------|------------|------------------|----------|------------------------|
| <b>14</b>                                                     |                                        |            |                  |          |                        |
| Cg(C7-C9, C11-13)...Cg(C7-C9, C11-13) <sup>i</sup>            | 3,559                                  | 3,505      | 0,000            | 0,618    | 1-x, 2-y, -z           |
| Cg(C7-C9, C11-13)...Cg(C2-C3, C12-C13, C15, C20) <sup>i</sup> | 3,977                                  | 3,517      | 5,916            | 1,856    | 1-x, 2-y, -z           |
| <b>17</b>                                                     |                                        |            |                  |          |                        |
| Cg(C33-C38)...Cg(C25,C26,C29-C32) <sup>i</sup>                | 3,669                                  | 3,544      | 6,329            | 1,332    | -x, -y, 1-z            |
| Cg(C43-C48)...Cg(C2-C4, C9, C10, C17) <sup>i</sup>            | 3,783                                  | 3,618      | 12,637           | 1,779    | -1+x, y, z             |
| Cg(C23-25,C32-C34)... Cg(C23-25,C32-C34) <sup>i</sup>         | 3,787                                  | 3,473      | 0,000            | 1,511    | -x, -y, 1-z            |
| Cg(C23-25,C32-C34)...Cg(C33-C38) <sup>i</sup>                 | 3,911                                  | 3,539      | 4,630            | 1,666    | -x, -y, 1-z            |

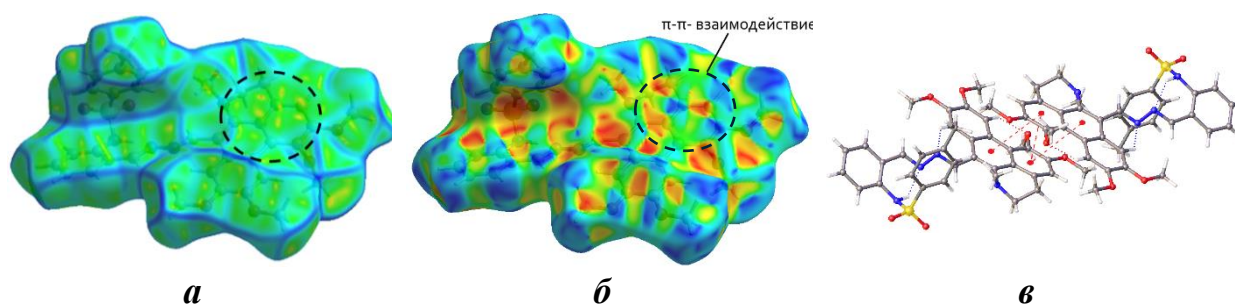


Рисунок 5.7 – Кривизна (*a*), индекс формы (*б*) поверхности Хиршфельда и  $\pi$ - $\pi$  взаимодействие (*в*) комплекса **14**.

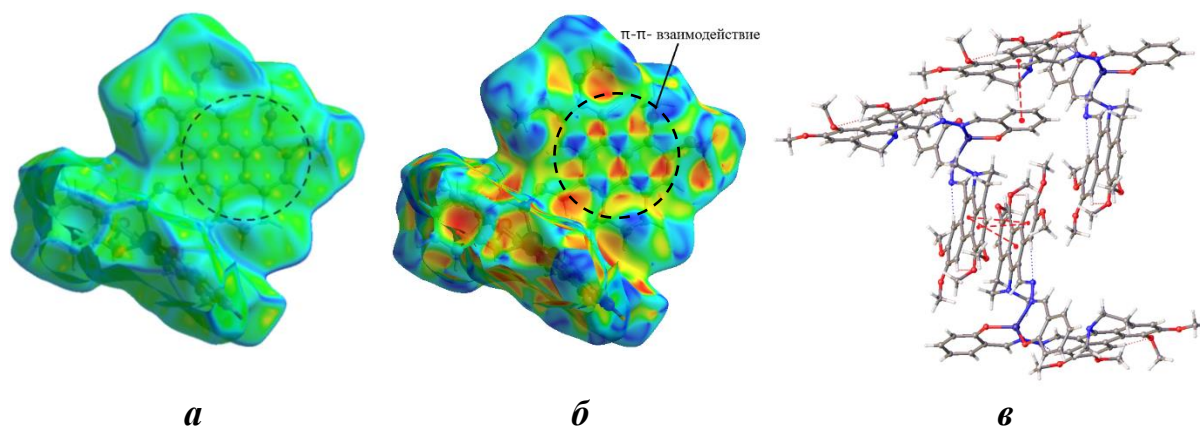


Рисунок 5.8 – Кривизна (а), индекс формы (б) поверхности Хиршфельда с двух сторон и  $\pi$ - $\pi$ - взаимодействие (в) комплекса **17**.

Для комплекса **14** и **17** кривизна поверхности Хиршфельда (рисунки 5.7а, 5.8а) характеризуется наличием обширных зелёных плоских областей, что указывает на плоскую укладку молекулы. На картах индекса формы для комплексов **14** и **17** (рисунки 5.7 б и 5.8 б) можно визуализировать соответствующие плоским областям пары красных и синих треугольников, подтверждающих наличие сильных  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия (таблица 5.5).

## 5.2 Электронное строение и фотофизические свойства комплексов цинка(II) в растворе

Электронные спектры поглощения соединений **14** – **17** изучены экспериментально и теоретически в рамках метода TD-DFT. В УФ и видимой областях спектров для всех соединений **14** - **17** наблюдается три характерные полосы поглощения (рисунок 5.9). Расчёты TD-DFT, выполненные для модели раствора в дихлорметане ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), позволили надёжно интерпретировать природу этих полос.

Низкоэнергетическая полоса (А,  $\sim 436 - 443$  нм) в спектрах свободных лигандов **14** и **15** соответствует электронному переходу ВЗМО $\rightarrow$ НСМО. Анализ вида граничных орбиталей (рисунок 5.10 а, б) показывает, что данный переход является ИЛСТ типа  $\pi \rightarrow \pi$ . При этом электронная плотность перераспределяется с  $\pi$ -орбитали, делокализованной по системе

ароматических колец глауцинового фрагмента, на  $\pi^*$ -орбиталь, локализованную преимущественно на альдегидной части лиганда. Полосы в средней УФ-области (В,  $\sim 336$  -  $340$  нм) также относятся к  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходам. Более высокоэнергетические полосы (С) имеют смешанный характер, включая  $n \rightarrow \pi^*$  и  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы в ароматических или гетероциклических фрагментах молекулярного остова. Несмотря на схожесть электронных спектров поглощения всех соединений, длинноволновая полоса А для спектров комплексов цинка **16** и **17** претерпевает небольшой гипсохромный сдвиг около  $10$  нм относительно соответствующей полосы в спектрах свободных лигандов, что обусловлено процессом комплексообразования.

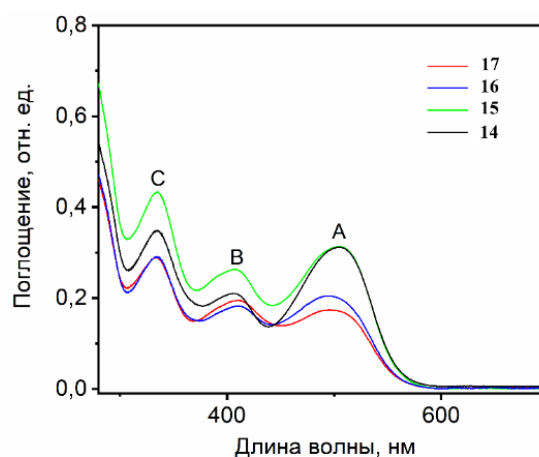


Рисунок 5.9 –ЭСП соединений **14** - **17** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

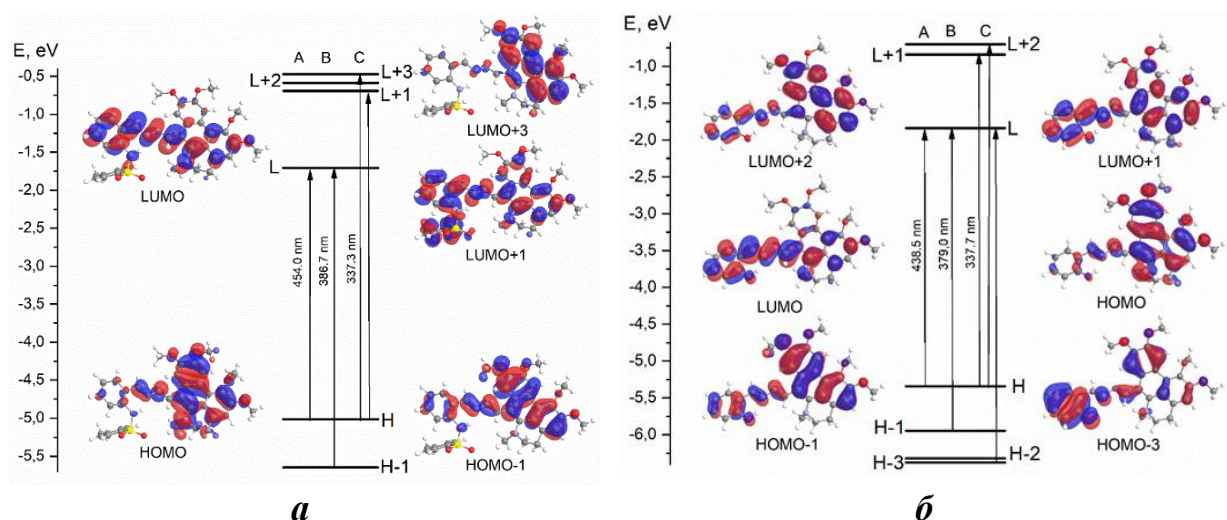


Рисунок 5.10 - Диаграмма энергетических уровней и изоповерхности ГМО для **14** (а) и **15** (б), длины волн рассчитанных электронных переходов.

Расчеты TD-DFT предсказывают несколько электронных переходов в видимой и УФ-областях спектров комплексов цинка **16** и **17**. Наиболее интенсивные полосы в видимой области (~495 - 497 нм) соответствуют электронным переходам с HOMO, HOMO-1 на LUMO, LUMO+1 (таблица Б.19 в Приложение Б). Анализ изоповерхностей молекулярных орбиталей (Рисунок 5.11) указывает, что эти переходы в основном носят характер LLCT,  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Отсутствие значительных переходов MLCT ожидаемо, поскольку ионы Zn(II) имеют  $d^{10}$  конфигурацию.

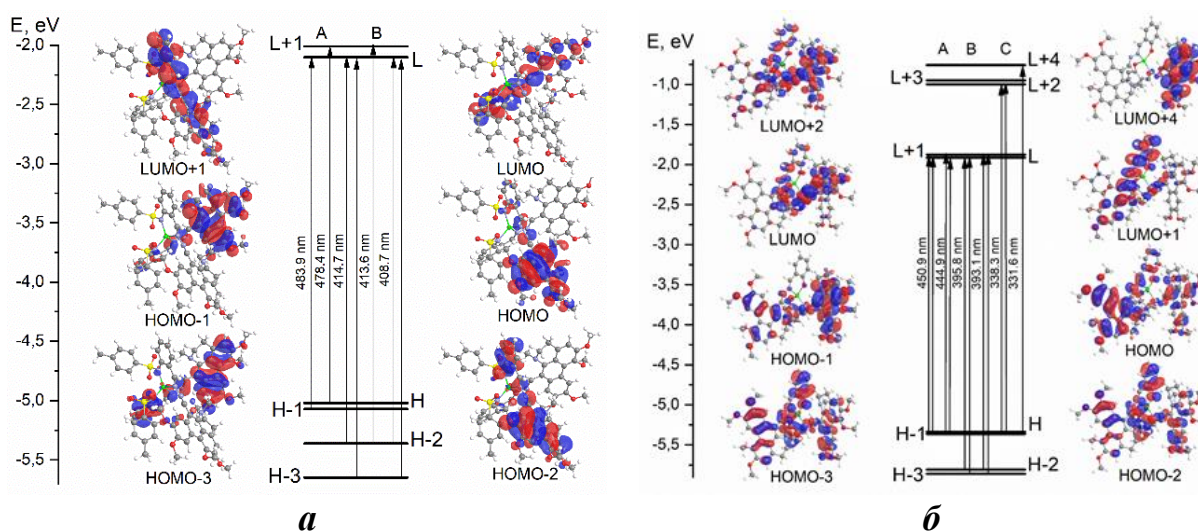


Рисунок 5.11 - Диаграмма энергетических уровней и изоповерхности ГМО для **16** (а) и **17** (б), длины волн рассчитанных электронных переходов.

Анализ энергетических уровней и вида граничных орбиталей (HOMO, LUMO) для **14** - **16** (рисунок 5.10 а, б, 5.11 а, б и таблица Б.19 в Приложение Б) показывает, что в общем случае HOMO локализован на фрагменте глутцина, а LUMO сосредоточена на азинометиновом и альдегидном фрагментах лиганда. Это подтверждает, что низкоэнергетические электронные переходы происходят при существенном участии внутрилигандного переноса заряда между донорным (глутцин) и акцепторным (азинометиновый фрагмент) модулями молекулы.

Максимумы флуоресценции для соединений **14** и **16** в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  лежат в оранжевой (600, 625 нм) области, а для соединений **15** и **17** в желтой

(572, 581 нм) области спектра, соответственно (таблица 5.6, рисунок 5.12). Для твердых образцов происходит красное смещение ( $\sim 20 - 30$  нм) спектров люминесценции по сравнению с раствором. Исключением является комплекс **16**, для которого зарегистрирован гипсохромный сдвиг на 21 нм. Красное смещение максимумов флуоресценции в твердых образцах по сравнению с раствором обычно обусловлен эффектом агрегации.

Таблица 5.6 – Спектроскопические характеристики соединений **14 - 17** в растворах  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и твердом состоянии.

| С-ние     | Поглощение<br>$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | Люминесценция  |             |        |                 |             |        |
|-----------|----------------------------------------|----------------|-------------|--------|-----------------|-------------|--------|
|           |                                        | В растворе     |             |        | Твердые образцы |             |        |
|           |                                        | $\lambda$ , нм | $\tau$ , нс | $\phi$ | $\lambda$ , нм  | $\tau$ , нс | $\phi$ |
| <b>14</b> | 334, 406, 505                          | 600            | 1,7         | 4,8    | 623             | 1,8         | 8,8    |
| <b>16</b> | 335, 410, 495                          | 625            | 1,7         | 1,9    | 604             | 1,9         | 2,7    |
| <b>15</b> | 335, 406, 506                          | 572            | 1,8         | 5,9    | 609             | 1,9         | 10,6   |
| <b>17</b> | 336, 410, 497                          | 581            | 1,7         | 1,6    | 436, 601        | 1,6         | 1,3    |

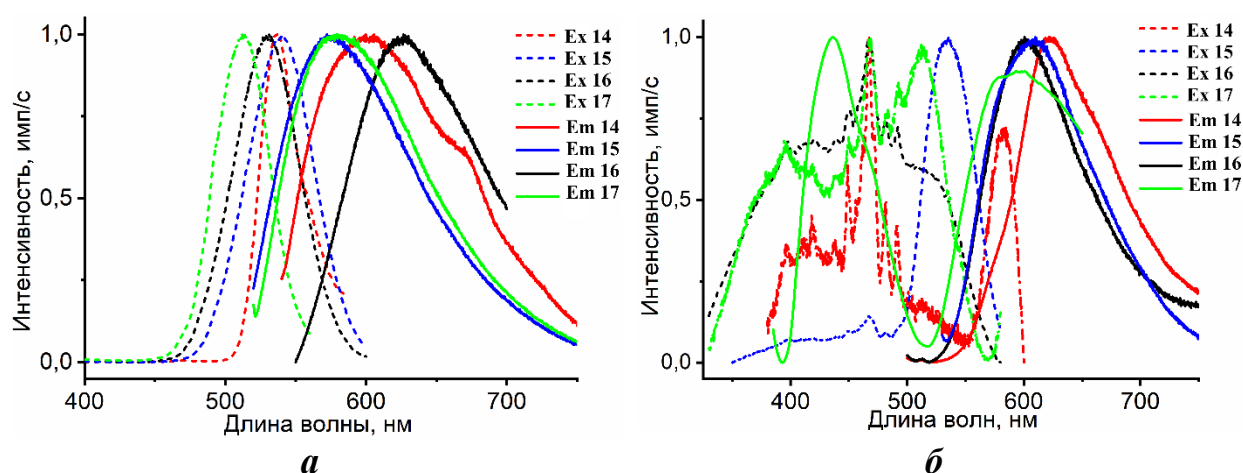


Рисунок 5.12 – Спектры возбуждения (*Ex*) и эмиссии (*Em*) комплексов **14 - 17** в хлористом метиле (*a*) и в твердом состоянии (*б*)

Для всех соединений как в растворе, так и в твердом состоянии время жизни флуоресценции составляет  $\sim 1,6 - 1,9$  нс, что является характерным значением для разрешённых синглет-синглетных флуоресцентных переходов. Близость значений времен жизни флуоресценции для соединений в различных агрегатных состояниях является важным результатом, указывающий на то, что

межмолекулярные взаимодействия в твёрдом состоянии не вводят новых эффективных каналов тушения возбуждения. Квантовые выходы флуоресценции заметно выше (почти в два раза) для соединений в твердом состоянии по сравнению с растворами, кроме **17**, для которого эти значения близки (1.3 и 1.6). Также можно отметить, что квантовые выходы для свободных лигандов выше по сравнению с их значениями для комплексов цинка и в растворе, и в твердом состоянии. Повышение квантового выхода в твёрдом состоянии для большинства образцов скорее всего связано с ограничением молекулярных движений и уменьшением безызлучательной релаксации.

### **5.3 Фотосенсибилизация и характеристики прототипов солнечных ячеек**

Исходя из полученных фотофизических и электронных свойств, соединения **14** – **17** демонстрируют ключевые характеристики, делающие их перспективными кандидатами для применения в качестве сенсибилизаторов в сенсибилизированных красителем солнечных элементах. К их основным преимуществам относятся следующие:

1. Оптимизированный спектр поглощения. Все соединения проявляют интенсивную низкоэнергетическую полосу поглощения в сине-зелёной области (~436–506 нм), а также полосы в УФ-области. Такой спектральный профиль позволяет эффективно собирать фотоны в видимой области солнечного спектра, где сосредоточена его максимальная энергетическая плотность.

2. Эффективное пространственное разделение зарядов. Основные электронные переходы в соединениях характеризуются как ILCT (для лигандов) или LLCT (для комплексов) перенос заряда. Это означает, что при поглощении фотона электронная плотность перераспределяется с донорного фрагмента (глауцин) на акцепторный фрагмент (азометиновый и альдегидный). Разделение зарядов обеспечивает направленную инжекцию электрона из возбуждённого состояния красителя в зону проводимости

фотоанода ( $\text{TiO}_2$ ) и подавляет обратную рекомбинацию инжектированного электрона с окисленным красителем.

3. Характеристики возбуждённого состояния. Флуоресценция соединений в области 572 – 625 нм с наносекундным временем жизни (1,6 – 1,9 нс) подтверждает образование синглетного возбуждённого состояния  $S_1$ . Время жизни  $S_1$  (несколько наносекунд) достаточно для инъекции электрона в  $\text{TiO}_2$  до безызлучательной релаксации, что определяет квантовую эффективность инъекции.

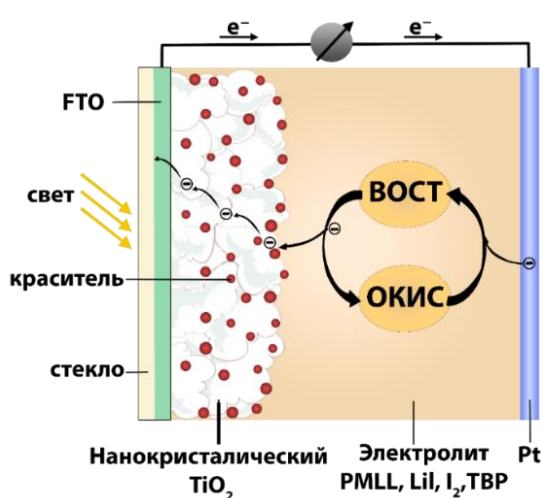


Рисунок 5.13 – Архитектура DSSC.

На основе соединений **14** – **17** изготовлены три DSSC (рисунок 5.13). Методика изготовления описана в подразделе 2.6.

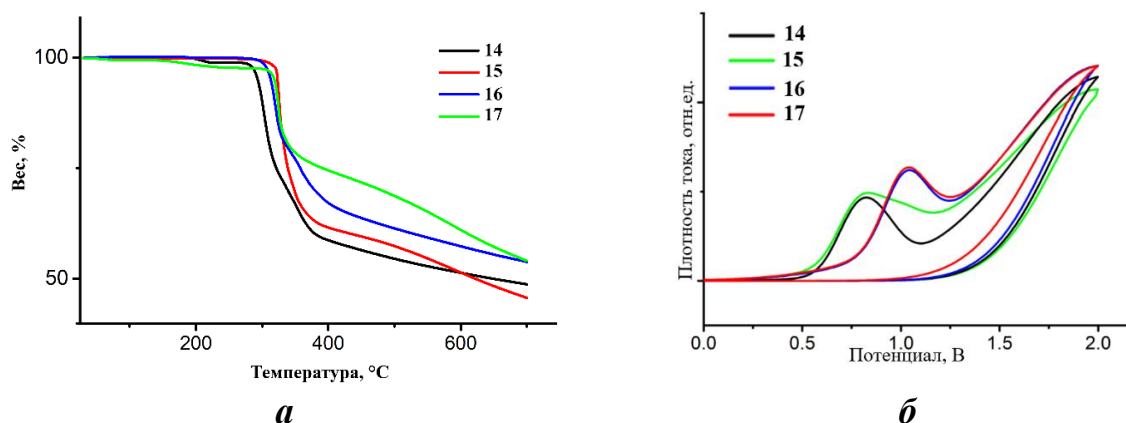


Рисунок 5.14 –Кривые ТГА (а) и циклические вольтамперограммы (область окисления) (б) соединений **14** - **17**.

По данным ТГА, комплексы цинка термически стабильны в твёрдом состоянии. До 200°C потери массы нет (рисунок 5.14 а), что указывает на отсутствие координированных молекул растворителя либо их прочную фиксацию в кристаллической решётке. Активное разложение начинается выше 300°C.

Для оценки применимости органических соединений в качестве фотосенсибилизаторов проведён анализ их окислительно-восстановительных и оптических свойств. Определено энергетическое положение ВЗМО и НСМО относительно уровней фотоанода ( $\text{TiO}_2$ ) и редокс-пары электролита. Значения энергии граничных орбиталей и электрохимические свойства синтезированных красителей обобщены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Значения энергии граничных орбиталей ВЗМО (НОМО) и НСМО (LUMO) для **14-17** полученные по данным циклической вольтамперометрии

| Соединение | $E_{\text{ox}}$ , В | $E^{\text{НОМО}}$ , эВ | $\Delta$ , эВ | $E^{\text{LUMO}}$ , эВ |
|------------|---------------------|------------------------|---------------|------------------------|
| <b>14</b>  | 0,79                | -5,19                  | 2,17          | -3,02                  |
| <b>16</b>  | 1,04                | -5,54                  | 2,27          | -3,27                  |
| <b>15</b>  | 0,81                | -5,21                  | 2,21          | -3,00                  |
| <b>17</b>  | 1,05                | -5,55                  | 2,31          | -3,24                  |

Первый окислительный потенциал ( $E_{\text{ox}}$ ), зарегистрированный методом циклической вольтамперометрии (рисунок 5.14), соответствует удалению электрона с ВЗМО красителя. Для перевода в абсолютную энергетическую шкалу (эВ) использовалось соотношение  $E^{\text{НОМО}} = -(E_{\text{ox}} + 4,5)$  эВ, связывающее потенциал относительно стандартного водородного электрода с уровнем относительно вакуума.

Энергию оптической щели ( $\Delta$ ), соответствующую переходу ВЗМО→НСМО, определяли по длинноволновому краю полосы поглощения в УФ-видимой области (рисунок 5.9) по формуле  $\Delta E = 1240 / \lambda_{\text{края}}$  (нм). Полученные значения  $\Delta$  составили от 2,17 до 2,31 эВ (таблица 5.8), что соответствует границе поглощения в видимой области (~535 – 570 нм),

характерной для эффективных сенсibilизаторов. Энергию НСМО рассчитывали в рамках модели Франка-Кондона:  $E^{LUMO} = E^{HOMO} + \Delta$ .

Критическим условием работы сенсibilизированного солнечного элемента является экзотермичность всех стадий переноса заряда. В частности, для эффективной регенерации окисленного красителя ( $D^+$ ) редокс-парой электролита  $I^-/I_3^-$  уровень  $E^{HOMO}$  красителя должен быть выше окислительно-восстановительного потенциала этой пары. Для всех исследованных красителей **14 – 17** уровень  $E^{HOMO}$  находится в диапазоне от  $-5,19$  до  $-5,55$  эВ, что ниже принятого значения  $E^{redox}(I^-/I_3^-) = -4,80$  эВ относительно вакуума. Полученные меньшее значение  $E^{HOMO}(D/D^+)$  для **14 - 17** относительно редокс-потенциала  $I^-/I_3^-$  обеспечивает положительную термодинамическую движущую силу ( $\Delta G_{reg} > 0,3$  эВ) для восстановления окисленного красителя ( $D^+ + I^- \rightarrow D + I_3^-$ ). Данное условие способствует быстрой регенерации красителя, минимизируя накопление  $D^+$  и снижая потери на рекомбинацию.

Для успешной инжекции электрона из возбужденного состояния красителя ( $D^*$ ) в зону проводимости (ЗП)  $TiO_2$  уровень  $E^{LUMO}$  красителя должен располагаться выше дна зоны проводимости  $TiO_2$  ( $-4,00$  эВ). Как видно из таблицы 5.8, условие  $E^{LUMO}(D/D^*) > E^{ЗП}(TiO_2)$  выполняется для всех красителей **14 – 17**. Величина энергетического запаса ( $\Delta G_{inj}$ ) составляет от  $\sim 0,7$  до  $1,0$  эВ, что является достаточным для эффективного протекания этого процесса.

Таким образом, на основании электрохимических и спектральных данных все изученные красители **14 - 17** удовлетворяют базовым требованиям для их применения в составе DSSC. Для окончательной оценки их эффективности были проведены измерения фотоэлектрических характеристик ( $J$ - $V$  кривых, IPCE) для изготовленных DSSC. На рисунке 5.15 *а* показаны типичные  $J$ - $V$  кривые, а в таблице 5.8 обобщены результаты их фотоэлектрических характеристик.

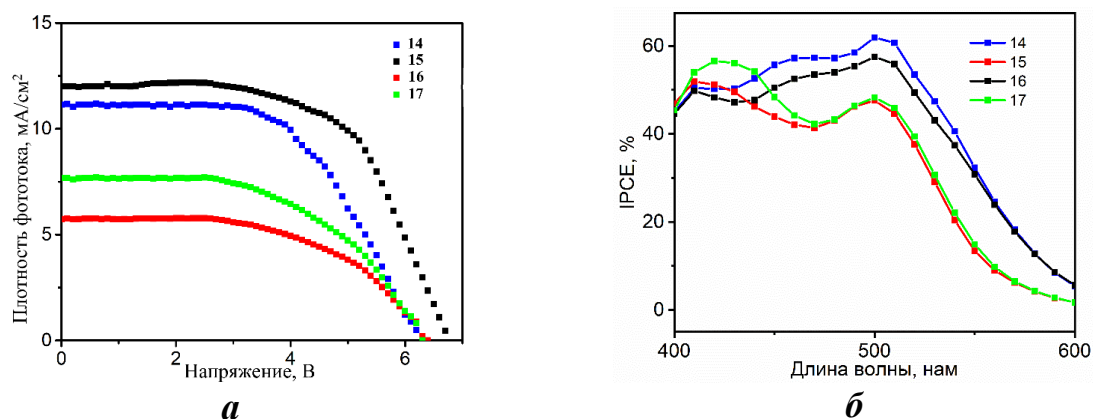


Рисунок 5.15 – Кривые  $J$ – $V$  для DSSC на основе совместно сенсibilизированных фотоэлектродов при облучении(а); IPCE спектры(б)

Таблица 5.8 – Фотоэлектрические параметры DSSC:  $J_{SC}$  - плотность тока короткого замыкания,  $V_{OC}$  - напряжение холостого хода,  $\eta$  - общая эффективность преобразования энергии,  $FF$  - коэффициент заполнения,  $R_s$  - последовательное омическое сопротивление,  $R_{CTI}$  - сопротивление переносу заряда и  $R_{rec}$  - сопротивление рекомбинации.

| Соед. | $J_{SC}$ , $\text{mA}/\text{cm}^2$ | $V_{OC}$ , мВ | $\eta$ , % | $FF$<br>% | $R_{rec}$<br>( $\Omega \text{ cm}^2$ ) | $R_{CTI}$<br>( $\Omega \text{ cm}^2$ ) | $R_s$<br>( $\Omega \text{ cm}^2$ ) |
|-------|------------------------------------|---------------|------------|-----------|----------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------|
| 14    | 11,24                              | 633           | 4,83       | 72,2      | 11,74                                  | 4,88                                   | 21,44                              |
| 15    | 12,18                              | 675           | 5,18       | 73,8      | 11,90                                  | 4,75                                   | 21,31                              |
| 16    | 5,74                               | 628           | 2,12       | 70,7      | 22,51                                  | 4,26                                   | 21,80                              |
| 17    | 7,61                               | 634           | 2,08       | 70,4      | 24,95                                  | 4,20                                   | 21,74                              |

Полученные фотоэлектрические данные позволяют количественно оценить функциональность DSSC и выявить различия в работе различных сенсibilизаторов (органических молекул **14**, **15** и координационных соединений цинка **16**, **17**). Согласно рисунку 5.15 б и таблице 5.8,  $J_{sc}$  для органических сенсibilизаторов **14** (11,24  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) и **15** (12,18  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) выше, чем для комплексов цинка **16** (5,74  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) и **17** (7,61  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ). Это указывает на более высокую светособирающую способность (*light-harvesting efficiency*, LHE) органических красителей в рабочем спектральном диапазоне.

Наибольшее значение  $V_{OC}$  получено для соединения **15** (675 мВ), тогда как для остальных сенсibilизаторов оно составляет 628 – 634 мВ. Положение ВЗМО **15** относительно редокс-потенциала пары  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  снижает

термодинамические потери при регенерации окисленного красителя. Кроме того, повышенное значение  $V_{oc}$  может быть следствием эффективного подавления рекомбинации инжектированных электронов с окисленной формой электролита или окисленным красителем, например, за счёт пространственного экранирования, обеспечиваемого структурой молекулы **15**.

Ключевым результатом является более чем двукратное превышение общей эффективности преобразования энергии ( $\eta$ ) органических сенсibilizаторов по сравнению с таковой для координационных комплексов цинка (4,83% и 5,18% против ~2,1%) вследствие их превосходства как по  $J_{sc}$ , так и по  $V_{oc}$ . Улучшение фотоэлектрических характеристик DSSC с органическими красителями (**14**, **15**) по сравнению с координационными соединениями (**16**, **17**) можно объяснить более интенсивным поглощением в длинноволновой области спектра (>550 нм), что позволяет органическим сенсibilizаторам утилизировать большую часть фотонов солнечного излучения и более оптимальным расположением уровня ВЗМО, который лучше согласован с редокс-потенциалом пары  $I^-/I_3^-$ , что способствует быстрой и эффективной регенерации окисленного красителя и минимизирует рекомбинационные потери.

Спектры внешней квантовой эффективности (IPCE), представленные на рисунке 5.15б, характеризуют DSSC эффективность преобразования падающего фотона в электрон в зависимости от длины волны. Высокие максимальные значения (до ~60 %) IPCE для полученных DSSC в области 400 - 500 нм свидетельствуют о высокой интегральной эффективности элементарных процессов: поглощение фотона, инжекция электрона в зону проводимости  $TiO_2$  и последующего сбора носителей заряда, что указывает на хорошую кинетику инжекции и минимальные рекомбинационные потери в указанной спектральной области. Спектры IPCE всех DSSC демонстрируют хорошее соответствие спектрам поглощения соответствующих сенсibilizаторов в растворе, что подтверждает их ключевую роль в генерации фототока и эффективную адсорбцию на поверхности  $TiO_2$ . Падение

IPCE в длинноволновой области ( $>550$  нм) коррелирует с краем полосы поглощения красителей и обусловлено снижением их молярного коэффициента экстинкции, и, следовательно, эффективности сбора света  $LHE(\lambda)$  на этих длинах волн. Для органических сенсibilizаторов **14**, **15** сдвиг края поглощения и, соответственно, края спектра IPCE в более длинноволновую область по сравнению с **16**, **17** напрямую объясняет их более высокую плотность тока короткого замыкания ( $J_{sc}$ ) при полном солнечном освещении.

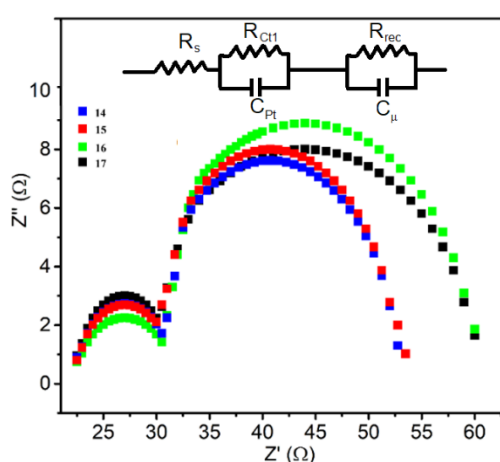


Рисунок 5.16 – Графики Найквиста для DSSC

На полученных спектрах Найквиста (зависимость мнимой части импеданса  $-Im(Z)$  от действительной  $Re(Z)$ ) (рисунок 5.16) наблюдаются два выраженных полукруга, что является характерным для DSSC. Данные дуги соответствуют различным релаксационным процессам с разными характерными временами, которые могут быть описаны эквивалентной электрической схемой Рэндлса с двумя постоянными времени.

Первый (высокочастотный) полукруг ( $10^3 - 10^5$  Гц) отражает электрохимический процесс на границе раздела Pt/электролит. Этому процессу соответствуют:

1.  $R_{CT1}$  - сопротивление восстановлению  $I_3^-$  до  $I^-$  на каталитической поверхности платинового противэлектрод. Его величина оценивается по диаметру (хорде) первого полукруга;

2.  $C_{Pt}$  - ёмкость, связанная с перераспределением ионов электролита у поверхности Pt-электрода.

Второй (низкочастотный) полукруг ( $0.1 - 10^3$  Гц) соответствует процессу переноса заряда на границе раздела  $TiO_2$ /краситель/электролит. Этому процессу соответствуют:

1.  $R_{rec}$  -сопротивление рекомбинации инжектированных электронов в зоне проводимости  $TiO_2$  с окисленными частицами электролита (в основном,  $I_3^-$ ). Диаметр этого полукруга прямо пропорционален величине  $R_{rec}$ . Меньший диаметр означает меньшее сопротивление, то есть более быстрый процесс переноса заряда (рекомбинации);

2. Химическая ёмкость  $C_\mu$ , связанная с накоплением электронов в мезопористой пленке  $TiO_2$  (изменение химического потенциала электронов). Характерная частота максимума этого полукруга позволяет оценить время жизни электронов;

3. Сопротивление последовательное  $R_s$  -определяется пересечением графика с осью  $Re(Z)$  в области высоких частот. Включает в себя омическое сопротивление стекла FTO, контактов, проводов и ионное сопротивление электролита.

Как видно из рисунка 5.16 и данных таблицы 5.8, размер низкочастотной полуокружности на импедансных спектрах, характеризующий сопротивление рекомбинации ( $R_{rec}$ ), несколько уменьшается при переходе от координационных комплексов (16, 17) к органическим сенсбилизаторам (14, 15). Это снижение  $R_{rec}$  указывает на уменьшение энергетического барьера и/или увеличение скорости процесса рекомбинации инжектированных электронов с окислителем электролита ( $I_3^-$ ). Наблюдаемый эффект может быть объяснен влиянием органических красителей на положение края зоны проводимости  $TiO_2$ : они, вероятно, индуцируют более положительный сдвиг края зоны проводимости (за счёт поверхностных диполей или иного механизма адсорбции), что снижает энергетический барьер для перехода электрона к  $I_3^-$ .

Последовательное сопротивление  $R_s$  для органических сенсibilизаторов **14**, **15** ( $\sim 11,8 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ) более чем в два раза ниже, чем для комплексов **16**, **17** ( $\sim 22 - 25 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ). Сопротивление переноса заряда на противоэлектрод  $R_{CT1}$  также ниже в ячейках с органическими красителями. Более высокая скорость восстановления  $I_3^-$  на катоде ускоряет регенерацию окисленного красителя ( $D^+$ ) ионами  $I^-$ .

Коэффициент заполнения  $FF$  для соединений **14** – **17** составляет 70,4 – 73,8%; максимальное значение (73,8%) получено для **15**.  $FF$  связан с омическими потерями и разделением носителей заряда, что согласуется с низкими значениями последовательного сопротивления  $R_s$  для **14** и **15** по данным импедансной спектроскопии. Таким образом, импедансная спектроскопия подтверждает значимое влияние природы сенсibilизатора на кинетику интерфейсных процессов в полученных DSSC.

Полученные результаты позволили сформулировать **четвертое научное положение**.

Высокая эффективность до 5,18% органических сенсibilизаторов на основе производных глауцина в DSSC обусловлена их планарной молекулярной архитектурой, обеспечивающей адсорбцию на поверхности наночастиц  $TiO_2$  и эффективную генерацию разделённых зарядов при фотовозбуждении, тогда как использование комплексов  $Zn(II)$  производных глауцина в качестве сенсibilизаторов в DSSC приводит к снижению в  $\sim 2,5$  раза фотоэлектрической эффективности, что обусловлено гипсохромным сдвигом полосы поглощения и изменением механизма возбуждения с ILCT на менее эффективный для инжекции LLCT перенос заряда.

## Заключение

В результате проведённых исследований были получены следующие основные результаты и выводы:

1. Введение метильного заместителя приводит к ослаблению  $LP(N) \rightarrow \pi^*(C-C)$ -взаимодействия (снижение энергии  $E^{(2)}$  с 42,9 до 13,9 ккал/моль) и одновременному усилению  $LP(N) \rightarrow \pi^*(C=C)$ -гиперконъюгации основного каркаса (рост  $E^{(2)}$  до 58,3 ккал/моль), вследствие чего происходит увеличение торсионного угла между ароматическим фрагментом и винилкетонной системой: с  $0,5-26,1^\circ$  до  $29,2-51,4^\circ$ . Это вызвано стерическим отталкиванием между метильной группой и атомами водорода ароматических систем, что подтверждается как данными рентгеноструктурного анализа, так и результатами квантово-химического моделирования.

2. Нарушение планарности молекулы вследствие стерической деформации приводит к уменьшению степени  $\pi$ -сопряжения и снижению эффективности внутри- и межмолекулярного переноса заряда. В кристаллическом состоянии это влияет как на тип и параметры межмолекулярных взаимодействий (водородные связи,  $\pi$ - $\pi$  взаимодействие), формирующих супрамолекулярную архитектуру, так и на оптические характеристики и ширину запрещённой зоны.

3. Методом рентгеновской спектроскопии поглощения показано, что комплексы с хинолиновыми заместителями (6, 7) характеризуются пентакоординационным окружением иона  $Cu(II)$ , тогда как комплексы с нафталиновыми заместителями (8, 9) имеют квадратно-плоскую геометрию, что подтверждается данными РСА.

4. Методами TD-DFT из анализа рассчитанных граничных орбиталей показано, что характер электронных переходов в  $\beta$ -аминовинилкетонах и комплексах меди(II) на их основе определяется переносом заряда внутри лиганда, между лигандами, а также от лиганда к металлу и от металла к лиганду. Установлено, что комплексы с меньшей шириной запрещённой зоны,

такие как **6** и **7**, обладают повышенной электрофильностью, что теоретически предсказывает их более высокую реакционную способность.

5. Методами рентгеновской спектроскопии поглощения установлено, что во всем ряду комплексов цинка **11a** - **11д** формируется идентичный локальный тетраэдрический координационный узел  $\text{ZnN}_4$  ( $R\{\text{Zn-N}\} \approx 2,03 \text{ \AA}$ ), инвариантный к длине  $(\text{CH}_2)_n\text{OH}$  ( $n = 2-6$ ). Для комплексов меди **13a**, **13б** ( $n = 2, 3$ ) доказано димерное строение с мостиковыми алкокси-группами и  $\text{Cu}\dots\text{Cu}$  расстояниями  $\sim 3,03 \text{ \AA}$ .

6. Установлено, что увеличение длины алкильного заместителя  $(\text{CH}_2)_n\text{OH}$  определяет супрамолекулярную организацию кристаллов комплексов цинка: для  $n \geq 3$  в кристаллической решётке начинают реализовываться стабилизирующие  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия между ароматическими системами ( $\text{Cg}\dots\text{Cg} \approx 3,74 - 3,83 \text{ \AA}$ ), дополняющие сетку водородных связей  $\text{C-H}\dots\text{O}$ .

7. Обнаружено, что электронная структура комплексов  $\text{Zn(II)}$  (энергии ВЗМО  $-5,25\dots - 5,28 \text{ эВ}$ , НСМО  $\approx -2,35 \text{ эВ}$ , оптическая ширина запрещённой зоны  $\sim 2,92 \text{ эВ}$ ) не зависит от  $n$  и обуславливает близкие оптические свойства — фотолюминесценцию в синей области спектра ( $435 - 466 \text{ нм}$ ) с квантовыми выходами до  $21,5\%$ . Наблюдаемый небольшой батохромный сдвиг спектров в твердой фазе относительно раствора ( $\sim 40 \text{ нм}$ ) вызван эффектами межмолекулярного взаимодействия в кристаллической решетке.

8. Показано, что комплексы  $\text{Zn(II)}$  характеризуются высокими температурами термической стабильности (до  $\sim 285 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и способностью к образованию стеклообразного состояния ( $T_g$  до  $145 \text{ }^\circ\text{C}$ ), что, в сочетании с эффективной электролюминесценцией (EQE до  $2,2\%$ ), позволяет рассматривать их в качестве перспективных материалов для оптоэлектроники.

9. Продемонстрирована работоспособность OLED-устройств на основе новых координационных комплексов цинка с  $n > 3$  (**11в**, **11г**, **11д**), генерирующих синее излучение. Максимальные значения яркости (до  $1017$

кд/м<sup>2</sup> при 10,3 В), внешней квантовой эффективности (2,2%) и эффективности по току (4,4 кд/А) являются хорошими показателями для флуоресцентных эмиттеров на основе этих металлокомплексов, демонстрируя перспективность данного класса соединений для применения в оптоэлектронике.

10. Методами РСА и квантово-химического моделирования (DFT/TD-DFT) доказано, что органические производные глауцина с основаниями Шиффа формируют плоский сопряженный  $\pi$ -системный скелет, что способствует интенсивному поглощению в видимой области спектра ( $\lambda_{max} \sim 436 - 470$  нм) за счет внутрiligандных переходов с переносом заряда (ILCT). Для комплекса цинка определено тетраэдрическое координационное окружение металла, а их оптические свойства обусловлены межligандными переходами (LLCT).

11. Установлено, что для всех соединений производных глауцина и их комплексов цинка выполняется ключевое условие эффективной инжекции электрона: уровень LUMO расположен выше края зоны проводимости TiO<sub>2</sub> (-4,00 эВ). Одновременно, уровень НОМО находится ниже редокс-потенциала пары I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> (-4,80 эВ), что гарантирует термодинамическую возможность экзотермической регенерации сенсibilизатора. Таким образом, данные материалы, с точки зрения энергетики электронных состояний, являются принципиально пригодными для функционирования в качестве фотосенсibilизаторов.

12. Экспериментально доказано решающее влияние молекулярной архитектуры (органический краситель или металлокомплекс) на фотоэлектрическую эффективность и кинетику процессов в DSSC. Оба производных глауцина продемонстрировали существенно более высокую эффективность преобразования энергии (PCE = 4,83% и 5,18% соответственно) по сравнению с их координационными соединениями с цинком (PCE  $\sim$  2,1%).

13. Более высокая плотность тока короткого замыкания ( $J_{sc} \sim 11 - 12$  мА/см<sup>2</sup>) у органических красителей коррелирует с их усиленным и более

широким поглощением в области 400 – 550 нм, что подтверждено спектрами IPCE и свидетельствует о лучших светособирающих способностях.

14. Методом импедансной спектроскопии выявлено, что DSSC на основе органических сенситизаторов характеризуются меньшим сопротивлением восстановления  $I_3^-$  на платиновом противоэлектроде ( $R_{CTI}$ ), что указывает на улучшенную кинетику регенерации красителя. Хотя для них отмечено меньшее сопротивление рекомбинации ( $R_{rec}$ ), свидетельствующее о несколько ускоренной обратной реакции на границе  $TiO_2$ /электролит, однако выигрыш в генерации фототока ( $J_{sc}$ ) компенсирует эти потери и приводит к более высокому PCE.

**Список цитированной литературы**

1. Nee, A.Y.C. Handbook of Manufacturing Engineering and Technology / A.Y.C. Nee. — London : Springer, 2015. —3500 p.
2. Матюхин, Л. М., Современные энергетические технологии : учебник / Л. М. Матюхин, Г. Г. Тер-Мкртчян. — Москва : КноРус, 2023. — 396 с.
3. Gratzel, M. Review. Dye-sensitized solar cells / M. Gratzel // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews Reviews. — 2003. — Vol. 4. — P. 145–153. — DOI: 10.1016/S1389-5567(03)00026-1.
4. Hagfeldt, A. Dye-Sensitized Solar Cells / A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson // Chemical Reviews. — 2010. — Vol. 110, no. 11. — P. 6595–6663. — DOI: 10.1021/cr900356p.
5. O'Regan, B. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films / B. O'Regan, M. Grätzel // Nature. — 1991. — Vol. 353. — P. 737–740. — DOI: 10.1038/353737a0.
6. Moser, J. E. Molecular photovoltaics / J. E. Moser, P. Bonnote, M. Gratzel // Coordination Chemistry Reviews. — 1998. — Vol. 171. — P. 245–250. — DOI: 10.1016/S0010-8545(98)90037-6.
7. Luque, A. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering / A. Luque, S. Hegedus. — England : John Wiley & Sons, 2003. —1115 p.
8. Parkinson B. An overview of the progress in photoelectrochemical energy conversion / B. Parkinson // Journal of Chemical Education. — 1983. — Vol. 60, no. 4. — P. 338–340. — DOI: 10.1021/ed060p338.
9. Gaspar, D. J. OLED Fundamentals. Materials, Devices, and Processing of Organic Light-Emitting Diodes / D. J. Gaspar, E. Polikarpov. — CRC Press, 2015. — 494 p.
10. Mertens, R. The OLED Handbook (2019 Edition) / R. Mertens. — Lulu Press, Inc., 2019. — 202 p.
11. Tsujimura, T. OLED Display Fundamentals and Applications / T. Tsujimura. — John Wiley & Sons Limited, 2018. — 252 p.

12. Китайгородский, А. И. Кристаллы / А. И. Китайгородский. — М. ; Л. : Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1950. — 74 с.
13. Ломоносов, М. В. Диссертация «О рождении и природе селитры» / М. В. Ломоносов // Труды М. В. Ломоносова по физике и химии / под ред. Б. Н. Меншуткина. — М. ; Л. : Изд-во Акад. наук СССР, 1936. — С. 645–675.
14. Федоров, Е. С. Симметрия правильных систем фигур / Е. С. Федоров. — Санкт-Петербург : Типография А. Якобсона, 1890. — 452 с.
15. Ферми, Э. Молекулы и кристаллы / Э. Ферми ; пер. с нем. М. И. Петрова ; под ред. В. В. Верестецкого. — М. : Государственное издательство иностранной литературы, 1947. — 266 с.
16. Ахматов, А. С. Молекулярная физика граничного трения / А. С. Ахматов. — М. : Государственное издательство физико-математической литературы, 1963. — 472 с.
17. Коренева, Л. Г. Молекулярные кристаллы в нелинейной оптике / Л. Г. Коренева, В. Ф. Золин, Б. Л. Давыдов. — М. : Наука, 1975. — 127 с.
18. Schiff, H. Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: Eine neue Reihe organischer Basen / H. Schiff // *Annalen der Chemie und Pharmacie*. — 1864. — Vol. 131, no. 1. — P. 118–119. — DOI: 10.1002/jlac.18641310113.
19. Paul, J. J. Zinc based organic metal complexes for OLED applications / J. J. Paul, K. S. Chaitanya, R. Ganesan, P. Jha, K. V. G. C. Sekhar, S. Sindhu // *Synthetic Metals*. — 2026. — Vol. 316. — P. 117980. — DOI: 10.1016/j.synthmet.2025.117980.
20. Goswami, N. A Perspective on Applications of Schiff Base Metal Complexes in Photovoltaic And Light Emitting Devices: Tunability And Effect Of Structural Modifications / N. Goswami, S. Bhattacharjee, P. Barman // *Dalton Transactions*. — 2026. — Vol. 55. — P. 1477–9226. — DOI: 10.1039/D5DT02803E.
21. Chohan, Z. H. Metalloantibiotics: Synthesis and antibacterial activity of cobalt(II), copper(II), nickel(II) and zinc(II) complexes of kefzol / Z. H. Chohan,

- C. T. Supuran, A. Scozzafava // *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*. — 2004. — Vol. 19, no. 1. — P. 79–84. — DOI: 10.1080/14756360310001624939.
22. Kaczmarek, M. T. Self-assembled synthesis, characterization and antimicrobial activity of zinc(II) salicylaldimine complexes / M. T. Kaczmarek, R. Jastrzab, E. Holderna-Kedzia, W. Radecka-Paryzek // *Inorganica Chimica Acta*. — 2009. — Vol. 362. — P. 3127–3133. — DOI: 10.1016/j.ica.2009.02.012.
23. Tisato, F. Copper in diseases and treatments, and copper-based anticancer strategies / F. Tisato, C. Marzano, M. Porchia, M. Pellei, C. Santini // *Medicinal Research Reviews*. — 2010. — Vol. 30, no. 4. — P. 708–749. — DOI: 10.1002/med.20174.
24. Huang, Q. Zinc(II) and copper(II) complexes of beta-substituted hydroxylporphyrins as tumor photosensitizers / Q. Huang, Z. Pan, P. Wang et al. // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. — 2006. — Vol. 16. — P. 3030–3033. — DOI: 10.1016/j.bmcl.2005.02.094.
25. Nakayama, A. Molecular mechanism of antidiabetic zinc–allixin complexes: regulations of glucose utilization and lipid metabolism / A. Nakayama, M. Hiromura, Y. Adachi, H. Sakurai // *Journal of Biological Inorganic Chemistry*. — 2008. — Vol. 13. — P. 675–684. — DOI: 10.1007/s00775-008-0352-0.
26. Sakurai, H. Current state for the development of metallopharmaceutics and anti-diabetic metal complexes / H. Sakurai, Y. Yoshikawa, H. Yasui // *Chemical Society Reviews*. — 2008. — Vol. 37. — P. 2383–2392. — DOI: 10.1039/b710347f.
27. Gupta, K. C. Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes / K. C. Gupta, A. K. Sutar // *Coordination Chemistry Reviews*. — 2008. — Vol. 252, no. 12–14. — P. 1420–1450. — DOI: 10.1016/j.ccr.2007.09.005.
28. Chaturvedi, I. A review of the applications of fluorescent Schiff-base sensors for the metal ions detection and AIE properties / I. Chaturvedi, S. Vyas, R. Mishra // *Dyes and Pigments*. — 2025. — Vol. 239. — P. 112748. — DOI: 10.1016/j.dyepig.2025.112748.

29. Wen, H. Synthesis and acidochromic, electrochromic properties of Schiff bases containing furan and triphenylamine units / H. Wen, H. Niu, B. Li, X. Ma, X. Bai, Y. Zhang, W. Wang // *Synthetic Metals*. — 2015. — Vol. 202. — P. 89–97. — DOI: 10.1016/j.synthmet.2015.01.036.
30. Burlov, A. S. New magnetoactive copper complexes with Schiff's bases / A. S. Burlov, Y. V. Koshchienko, V. N. Ikorskii et al. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. — 2006. — Vol. 51, no. 7. — P. 1065–1070. — DOI: 10.1134/S0036023606070096.
31. Raman, N. Synthesis, spectral characterization of Schiff base transition metal complexes: DNA cleavage and antimicrobial activity studies / N. Raman, J. D. Raja, A. Sakthivel // *Journal of Chemical Sciences*. — 2007. — Vol. 119. — P. 303–310. — DOI: 10.1007/s12039-007-0041-5.
32. Emam, S. M. Synthesis, characterization and anticancer activity of new Schiff bases bearing neocryptolepine / S. M. Emam, I. E.T. El Sayed, M. I. Ayad, H. M.R. Hathout // *Journal of Molecular Structure*. — 2017. — Vol. 1146. — P. 600–619. — DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.06.006.
33. Saha, U. C. A Highly Selective Fluorescent Chemosensor for Zinc Ion and Imaging Application in Living Cells / U. C. Saha, B. Chattopadhyay, K. Dhara, S. K. Mandal, S. Sarkar, A. R. Khuda-Bukhsh, M. Mukherjee, M. Helliwell, P. Chattopadhyay // *Inorganic Chemistry*. — 2011. — Vol. 50, No. 4. — P. 1213–1219. — DOI: 10.1021/ic1015252.
34. Rezaeivala, M. Schiff base and non-Schiff base macrocyclic ligands and complexes incorporating the pyridine moiety—The first 50 years / M. Rezaeivala, H. Keypour // *Coordination Chemistry Reviews*. — 2014. — Vol. 280. — P. 203–253. — DOI: 10.1016/j.ccr.2014.06.007.
35. Liang, Yu-J. A porous anionic zinc(II) metal–organic framework for gas adsorption, selective uptake of dyes and sensing of  $\text{Fe}^{3+}$  by  $\text{Tb}^{3+}$  ion encapsulation / Yu-J. Liang, J. Yao, M. Deng, Y.-E. Liu, Q.-Q. Xu, Q.-X. Li, B. Huang, B. Jing, A.-X. Zhu // *CrystEngComm*. — 2021. — Vol. 23. — P. 7348–7355. — DOI: 10.1039/d1ce01074c.

36. Desiraju, G. R. Supramolecular synthons in crystal engineering—A new organic synthesis / G. R. Desiraju // *Angewandte Chemie International Edition in English*. — 1995. — Vol. 34, no. 21. — P. 2311–2327. — DOI: 10.1002/anie.199523111.
37. Zhang, J. Energy materials based on metal Schiff base complexes / J. Zhang, L. Xu, W. –Y. Wong // *Coordination Chemistry Reviews*. — 2018. — Vol. 355. — P. 180–198. — DOI: 10.1016/j.ccr.2017.08.007.
38. Stuart, A. N. Triplet dynamics reveal loss pathways in multi-resonance thermally activated delayed fluorescence emitters / A. N. Stuart, K. Bergmann, I. Cho, W. J. Kendrick, Z. M. Hudson, W. W. H. Wong, G. Lakhwani // *Chemical Science*. — 2024. — Vol. 15. — P. 14027–14036. — DOI: 10.1039/d4sc03649b.
39. Li, Q. Experimental and computation studies of a Zn (II) coordination complex with isophthalic acid and benzimidazole as ligands / Q. Li, Y. Z. Cui, J. J. Wang, C. B. Li // *Journal of Molecular Structure*. — 2023. — Vol. 1273. — P. 134290. — DOI: 10.1016/j.molstruc.2022.134290.
40. Baldo, M. A. High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer / M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest // *Nature*. — 2000. — Vol. 403. — P. 750–753. — DOI: 10.1038/35001541.
41. Hong, G. A brief history of OLEDs—Emitter development and industry milestones / G. Hong, X. Gan, C. Leonhardt, Z. Zhang, J. Seibert, J. M. Busch, S. Bräse // *Advanced Materials*. — 2021. — Vol. 33, no. 9. — P. 2005630. — DOI: 10.1002/adma.202005630.
42. Adachi, C. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light emitting device / C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest // *Journal of Applied Physics*. — 2001. — Vol. 90, no. 10. — P. 5048–5051. — DOI: 10.1063/1.1409582.
43. Yersin, H. The triplet state of organo-transition metal compounds. Triplet harvesting and singlet harvesting for efficient OLEDs / H. Yersin, A. F. Rausch, R. Czerwieniec, T. Hofbeck, T. Fischer // *Coordination Chemistry Reviews*. —

2011. — Vol. 255, no. 21-22. — P. 2622–2652. — DOI: 10.1016/j.ccr.2011.01.042.
44. Uoyama, H. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence / H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi // *Nature*. — 2012. — Vol. 492. — P. 234–238. — DOI: 10.1038/nature11687.
45. Ren, W. Performance improvement of blue TADF top-emission OLEDs by tuning hole injection barriers using a nickel-doped silicon dioxide buffer layer / W. Ren, K. R. Son, T. G. Kim // *Applied Surface Science*. — 2023. — Vol. 612. — P. 155948. — DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.155948.
46. dos Santos, P. L. Influence of multiple rISC channels on the maximum efficiency and Roll-Off of TADF OLEDs / P. L. dos Santos, D. de Sá Pereira, C. S. Oh, N. Kukhta, H. L. Lee, J. Y. Lee, A. P. Monkman // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2024. — Vol. 128, no. 39. — P. 16308–16319. — DOI: 10.1021/acs.jpcc.4c02993.
47. Cheng, G. Luminescent zinc(II) and copper(I) complexes for high-performance solution-processed monochromic and White organic light-emitting devices / G. Cheng, G. K. M. So, W. P. To, Y. Chen, C. C. Kwok, C. Ma, X. Guan, X. Chang, W. M. Kwok, C. M. Che // *Chemical Science*. — 2015. — Vol. 6. — P. 4623–4635. — DOI: 10.1039/c4sc03161j.
48. Gusev, A. N. Novel zinc complex with an ethylenediamine schiff base for High-Luminance blue fluorescent OLED applications / A. N. Gusev, M. A. Kiskin, E. V. Braga, M. Chapran, G. Wiosna-Sałyga, G. V. Baryshnikov, V. A. Minaeva, B. F. Minaev, K. Ivaniuk, P. Stakhira, H. Ågren, W. Linert // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2019. — Vol. 123, no. 18. — P. 11850–11859. — DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b02171.
49. Gusev, A. N. Schiff base Zinc(II) complexes as promising emitters for blue organic Light-Emitting diodes / A. N. Gusev, M. A. Kiskin, E. V. Braga, M. A. Kryukova, G. V. Baryshnikov, N. N. Karaush-Karmazin, V. A. Minaeva, B. F. Minaev, K. Ivaniuk, P. Stakhira, H. Ågren, W. Linert // *ACS Applied Electronic*

- Materials. — 2021. — Vol. 3, no. 8. — P. 3436–3444. — DOI: 10.1021/acsaelm.1c00402.
50. Fang, X. M. Impact of substituents on the luminescent properties and thermostability of Zn(II) 8-hydroxyquinolinates: insight from experimental and theoretical approach / X. M. Fang, Y. P. Huo, Z. G. Wei, G. Z. Yuan, B. H. Huang, S. Z. Zhu // *Tetrahedron*. — 2013. — Vol. 69, no. 47. — P. 10052–10059. — DOI: 10.1016/j.tet.2013.09.064.
  51. Solanki, J. D. Blue fluorescent Zinc(II) complexes bearing schiff base ligand for solution-processed organic light-emitting diodes with CIEy  $\leq$  0.09 / J. D. Solanki, I. Siddiqui, P. Gautam, V. K. Gupta, J. H. Jou, K. R. Surati // *Optical Materials*. — 2022. — Vol. 134, Part A. — P. 113222. — DOI: 10.1016/j.optmat.2022.113222.
  52. Burlov, A. S. Zinc (II) complexes with schiff bases obtained from N-[2-(cyclohexyliminomethyl)- or 2-(4-cyclohexylphenyliminomethyl) phenyl]-4-methylbenzenesulfonamides and their application as highly luminescent blue emitters for OLEDs / A. S. Burlov, Y. V. Koshchienko, V. G. Vlasenko, O. P. Demidov, B. V. Chaltsev, M. A. Kiskin, D. A. Garnovskii, A. A. Kolodina, A. N. Gusev, E. V. Braga, I. A. Nauhatsky, W. Linert // *Applied Organometallic Chemistry*. — 2024. — Vol. 38, no. 2. — P. e7375. — DOI: 10.1002/aoc.7375.
  53. Burlov, A. S. Synthesis, structure, photo- and electroluminescent properties of methyl- and alkoxy-substituted 4-methyl-N-[2-(phenyliminomethyl)phenyl]benzenesulfamides and their zinc(II) complexes / A. S. Burlov, V. G. Vlasenko, Y. V. Koshchienko, B. V. Chaltsev, O. P. Demidov, A. A. Kolodina, D. A. Garnovskii, E. V. Braga, A. N. Gusev, W. Linert // *Optical Materials*. — 2024. — Vol. 157. — P. 116412. — DOI: 10.1016/j.optmat.2024.116412.
  54. Burlov, A. S. Zinc Complexes of Fluorosubstituted N-[2-(Phenyliminomethyl)phenyl]-4-methylbenzenesulfamides: Synthesis, Structure, Luminescent Properties, and Biological Activity / A. S. Burlov, V. G. Vlasenko, M. S. Milutka, Y. V. Koshchienko, V. A. Lazarenko, A. L. Trigub, A. A.

- Kolodina, A. A. Zubenko, E. V. Braga, A. N. Gusev, W. Linert // *Materials*. — 2024. — Vol. 17, no. 2. — P. 438. — DOI: 10.3390/ma17020438.
55. Burlov, A. S. Synthesis, structure, spectral-luminescent properties and biological activity of chlorine-substituted N-[2-(phenyliminomethyl)phenyl]-4-methylbenzenesulfamide and their zinc(II) complexes / A. S. Burlov, V. G. Vlasenko, M. S. Milutka, Y. V. Koshchienko, N. I. Makarova, V. A. Lazarenko, A. L. Trigub, A. A. Kolodina, A. A. Zubenko, A. V. Metelitsa, D. A. Garnovskii, A. N. Gusev, W. Linert // *International Journal of Molecular Sciences*. — 2022. — Vol. 23, no. 23. — P. 15259. — DOI: 10.3390/ijms232315259.
56. Nayak, P. H. A. Green light emitting fluorescent [Zn(II)(Schiff base)] complexes as electroluminescent material in organic light emitting diodes / P. H. A. Nayak, H. S. B. Naik, R. Viswanath, B. R. Kirthan // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 2021. — Vol. 159. — P. 110288. — DOI: 10.1016/j.jpcs.2021.110288.
57. Burlov, A. S. Synthesis, structure, and photoluminescent and electroluminescent properties of zinc(II) complexes with bidentate azomethine ligands / A. S. Burlov, V. G. Vlasenko, Y. V. Koshchienko, M. S. Milutka, E. I. Mal'tsev, A. V. Dmitriev, D. A. Lypenko, N. V. Nekrasova, A. A. Kolodina, N. I. Makarova, A. V. Metelitsa, V. A. Lazarenko, Y. V. Zubavichus, V. N. Khrustalev, D. A. Garnovskii // *Applied Organometallic Chemistry*. — 2021. — Vol. 35, no. 10. — P. e6107. — DOI: 10.1002/aoc.6107.
58. Janghouri, M. Color optimization of red organic light emitting diodes (OLEDs) through dihydroxyphenyl-substituted zinc porphyrins emitters / M. Janghouri, M. Adineh // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. — 2017. — Vol. 341. — P. 31–38. — DOI: 10.1016/j.jphotochem.2017.03.029.
59. de A. Lima, N. M. Light-emitting porphyrin derivative obtained from a subproduct of the cashew nut shell liquid: a promising material for OLED applications / N. M. de A. Lima, H. J. C. Avila, C. F. do N. Marchiori, S. G. Sampaio, J. P. F. Mota, V. G. P. Ribeiro, C. da S. Clemente, G. Mele, M.

- Cremona, S. E. Mazzetto // *Materials*. — 2019. — Vol. 12, no. 7. — P. 1063. — DOI: 10.3390/ma12071063.
60. Бурлов, А. С. Синтез, строение, фото и электролюминесцентные исследования бис[2(N-тозиламино)бензилиден-4'-диметиламинофенил аминато]цинка / А. С. Бурлов, Е. И. Мальцев, В. Г. Власенко, Д. А. Гарновский, А. В. Дмитриев, Д. А. Лыпенко, А. И. Ураев, Г. С. Бородкин, А. В. Метелица // *Известия РАН. Серия химическая*. — 2014. — № 8. — С. 1759–1764.
61. Burlov, A. S. Synthesis, structure, photo- and electroluminescent properties of bis{(4-methyl-N-[2-[(e)-2-pyridyliminomethyl]phenyl)]benzenesulfonamide}zinc(II) / A. S. Burlov, E. I. Mal'tsev, V. G. Vlasenko, D. A. Garnovskii, A. V. Dmitriev, D. A. Lypenko, A. V. Vannikov, P. V. Dorovatovskii, V. A. Lazarensko, Y. V. Zubavichus, V. N. Khrustalev // *Polyhedron*. — 2017. — Vol. 133. — P. 231–237. — DOI: 10.1016/j.poly.2017.05.045.
62. Dumur, F. Low-cost zinc complexes for White organic light-emitting devices / F. Dumur, L. Beouch, M. A. Tehfe, E. Contal, M. Lepeltier, G. Wantz, B. Graff, F. Goubard, C. R. Mayer, J. Lalevée, D. Gigmes // *Thin Solid Films*. — 2014. — Vol. 564. — P. 351–360. — DOI: 10.1016/j.tsf.2014.06.006.
63. Baranoff, E. Cyclometallated iridium complexes for conversion of light into electricity and electricity into light / E. Baranoff, J. -H. Yum, M. Graetzel, M. K. Nazeeruddin // *Journal of Organometallic Chemistry*. — 2009. — Vol. 694, no. 16. — P. 2661–2670. — DOI: 10.1016/j.jorganchem.2009.02.033.
64. Sharma, K. Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status / K. Sharma, V. Sharma, S. S. Sharma // *Nanoscale Research Letters*. — 2018. — Vol. 13. — P. 381. — DOI: 10.1186/s11671-018-2760-6.
65. Wang, Q. Characteristics of High efficiency Dye-Sensitized Solar Cells / Q. Wang, S. Ito, M. Grätzel, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-sero, J. Bisquert, T. Bessho, H. Imai // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2006. — Vol. 110, no. 50. — P. 25210–25221. — DOI: 10.1021/jp064256o.

66. Gao, F. Enhance the Optical Absorptivity of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Film with High Molar Extinction Coefficient Ruthenium Sensitizers for High Performance Dye-sensitized Solar Cells / F. Gao, Y. Wang, D. Shi, J. Zhang, M. Wang, X. Jing, R. Huumphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel // *Journal of the American Chemical Society*. — 2008. — Vol. 130, no. 32. — P. 10720–10728. — DOI: 10.1021/ja801942j.
67. Kim, B. –G. Organic Dye Design Tools for Efficient Photocurrent Generation in Dye-Sensitized Solar Cells: Exciton Binding Energy and Electron Acceptors / B. –G. Kim, C. –G. Zhen, E. Jeong, J. Kieffer, J. Kim // *Advanced Functional Materials*. — 2012. — Vol. 22, no. 8. — P. 1606–1612. — DOI: 10.1002/adfm.201101961.
68. Mahadevi, P. Mini review on the performance of Schiff base and their metal complexes as photosensitizers in dye-sensitized solar cells / P. Mahadevi, S. Sumathi // *Synthetic Communications*. — 2020. — Vol. 50, no. 15. — P. 2237–2249. — DOI: 10.1080/00397911.2020.1748200.
69. Imer, A. G. The novel pyridine based symmetrical Schiff base ligand and its transition metal complexes: synthesis, spectral definitions and application in dye sensitized solar cells (DSSCs) / A. G. Imer, R. H. B. Syan, M. Gülcan, Y. S. Ocak, A. Tombak // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. — 2017. — Vol. 29. — P. 898–905. — DOI: 10.1007/s10854-017-7986-z.
70. Tsaturyan, A. Binaphthyl-containing Schiff base complexes with carboxyl groups for dye sensitized solar cell: An experimental and theoretical study / A. Tsaturyan, Y. Machida, T. Akitsu, I. Gozhikova, I. Shcherbakov // *Journal of Molecular Structure*. — 2018. — Vol. 1162. — P. 54–62. — DOI: 10.1016/j.molstruc.2018.02.082.
71. Nazeeruddin, M. K. Investigation of sensitizer adsorption and the influence of protons on current and voltage of a dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cell / M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, M. Grätzel // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2003. — Vol. 107, no. 34. — P. 8981–8987. — DOI: 10.1021/jp022656f.

72. Vittadini, A. Formic Acid Adsorption on Dry and Hydrated TiO<sub>2</sub> Anatase (101) Surfaces by DFT Calculations / A. Vittadini, A. Selloni, F. P. Rotzinger, M. Grätzel // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2000. — Vol. 104, no. 6. — P. 1300–1306. — DOI: 10.1021/jp993583b.
73. Gautam, C. Copper(II) and cobalt(III) Schiff base complexes with hydroxyl anchors as sensitizers in dye-sensitized solar cells (DSSCs) / C. Gautam, D. Srivastava, G. Kociok-Köhn, S. W. Gosavi, V. K. Sharma, R. Chauhan, D. J. late, A. Kumar, M. Muddassir // *RSC Advances*. — 2023. — Vol. 13. — P. 9046. — DOI: 10.1039/d3ra00344b.
74. Lüthi, E. Schiff Base Ancillary Ligands in Bis(diimine) Copper(I) Dye-Sensitized Solar Cells / E. Lüthi, P. A. F. Cortés, A. Prescimone, E. C. Constable, C. E. Hoescroft // *International Journal of Molecular Sciences*. — 2020. — Vol. 21, no. 5. — P. 1735. — DOI: 10.3390/ijms21051735.
75. Liao, J. –M. Effect of region-specific arylamine substitution on novel  $\pi$ -extended zinc salophen complexes: density functional and time-dependent density functional study on DSSC applications / J. –M. Liao, Y. –K. Chin, Y. –T. Wu, H. –H. Chou // *RSC Advances*. — 2023. — Vol. 13. — P. 2501. — DOI: 10.1039/d2ra07571g.
76. Qu, S. Y. A novel D-A- $\pi$ -A organic sensitizer containing a diketopyrrolopyrrole unit with a branched alkyl chain for highly efficient and stable dye-sensitized solar cells / S. Y. Qu, C. J. Qin, A. Islam, Y. Wu, W. Zhu, J. Hua, H. Tian, L. Han // *Chemical Communications*. — 2012. — Vol. 48, no. 55. — P. 6972–6974. — DOI: 10.1039/C2CC31998E
77. Patel, D. G. It takes More Than a Imine: The Role of the Central Atom on the Electron-Accepting Ability of Benzotriazole and Benzothiadiazole Oligomers / D. G. Patel, F. Feng, Y. Ohnishi, K. A. Abboud, S. Hirata, K. S. Schanze, J. R. Reynolds // *Journal of the American chemical Society*. — 2012. — Vol. 134, no. 5. — P. 2599–2612. — DOI: 10.1021/ja207978v.
78. Tian, Y. Novel polymeric metal complexes of salicylaldehyde Schiff base derivative being used for dye sensitizer / Y. Tian, K. Wang, H. Zhang, X. Wu,

- C. Zhong // *Tetrahedron*. — 2022. — Vol. 113. — P. 132756. — DOI: 10.1016/j.tet.2022.132756.
79. Chouk, R. A first-principles computational and experimental investigation on Schiff base cobalt complex towards designing solar cells / R. Chouk, C. Aguir, D. Haouanoh, M. Bergaoui, R. Tala-Ighil, E. Stathatos, M. Khalfaoui // *Journal of Molecular Structure*. — 2019. — Vol. 1196. — P. 676–684. — DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.07.026.
80. Yang, S. Efficient electrolyte of N,N'-bis(salicylidene)ethylenediamine zinc(II) iodide in dye-sensitized solar cells / S. Yang, H. Kou, H. Wang, K. Cheng, J. Wang // *New Journal of Chemistry*. — 2010. — Vol. 34, no. 2. — P. 313–317. — DOI: 10.1039/b9nj00405j.
81. Nasr-Esfahani, M. Fabrication and characterization of a new dye sensitized solar cell with a new Schiff base cobalt complex as a redox mediator / M. Nasr-Esfahani, M. Zendehtdel, N. Y. Nia, B. Jafari, M. K. Babadi // *RSC Advances*. — 2014. — Vol. 4, no. 30. — P. 15961. — DOI: 10.1039/c3ra46531d.
82. Burlov, A. S. Complexes of zinc(II) with N-2-(hydroxyalkyliminomethyl)phenyl-4-methylbenzenesulfonamides: Synthesis, structure, photoluminescence properties and biological activity / A. S. Burlov, V. G. Vlasenko, Y. V. Koshchienko, N. I. Makarova, A. A. Zubenko, Y. D. Drobin, G. S. Borodkin, A. V. Metelitsa, Y. V. Zubavichus, D. A. Garnovskii // *Polyhedron*. — 2018. — Vol. 149. — P. 249–258. — DOI: 10.1016/j.poly.2018.01.020.
83. Burlov, A. S. Chemical and electrochemical synthesis, structure and magnetic properties of mono- and binuclear 3d-metal complexes of N-[2-[(hydroxyalkylimino)methyl]phenyl]-4-methylbenzenesulfonamides / A. S. Burlov, V. G. Vlasenko, Yu. V. Koshchienko, S. A. Nikolaevskii, M. A. Kiskin, V. V. Minin, E. A. Ugolkova, N. N. Efimov, A. S. Bogomyakov, A. A. Kolodina, Ya. V. Zubavichus, S. I. Levchenkov, D. A. Garnovskii // *Polyhedron*. — 2018. — Vol. 154. — P. 123–131. — DOI: 10.1016/j.poly.2018.07.053.

84. Kheiker, D. M. The belok station for protein crystallography on the synchrotron radiation beam from the bending magnet in the Sibir-2 storage ring / D. M. Kheiker, M. V. Kovalchuk, Yu. N. Shilin, V. A. Shishkov, S. N. Sulyanov, P. V. Dorovatovskii, A. A. Rusakov // *Crystallography Reports*. — 2007. — Vol. 52, no. 2. — P. 358–364. — DOI: 10.1134/S1063774507020320.
85. Lazarenko, V. A. Crystallographic studies of new coordination compounds / V. A. Lazarenko, P. V. Dorovatovskii, Y. V. Zubavichus, A. S. Burlov, Y. V. Koshchienko, V. G. Vlasenko, V. N. Khrustalev // *Crystals*. — 2017. — Vol. 7, no. 11. — P. 325. — DOI: 10.3390/cryst7110325.
86. Svetogorov, R. D. Belok/XSA diffraction beamline for studying crystalline samples at Kurchatov Synchrotron Radiation Source / R. D. Svetogorov, P. V. Dorovatovskii, V. A. Lazarenko // *Crystal Research and Technology*. — 2020. — Vol. 55, no. 5. — P. 1900184. — DOI: 10.1002/crat.201900184.
87. Kabsch W. Automatic processing of rotation diffraction data from crystals of initially unknown symmetry and cell constants / W. Kabsch // *Journal of Applied Crystallography*. — 1993. — Vol. 26, no. 6. — P. 795–800. — DOI: 10.1107/s0021889893005588.
88. Kabsch, W. Xds / W. Kabsch // *Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography*. — 2010. — Vol. 66, no. 2. — P. 125–132. — DOI: 10.1107/S09074444909047337.
89. Odersky, M. Programming in Scala / M. Odersky, L. Spoon, B. Venners. — First Edition. — Artima Press, 2008.
90. Dolomanov, O. V. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program / O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann // *Journal of Applied Crystallography*. — 2009. — Vol. 42, no. 2. — P. 339–341. — DOI: 10.1107/S0021889808042726.
91. Sheldrick, G. M. Crystal Structure Refinement with SHELXL / G. M. Sheldrick // *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*. — 2015. — Vol. 71, no. 1. — P. 3–8. — DOI: 10.1107/S2053273314026370.

92. Sheldrick, G. M. A short history of SHELX / G. M. Sheldrick // *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*. — 2008. — Vol. 64, no. 1. — P. 112–122. — DOI: 10.1107/S0108767307043930.
93. CrysAlisPro, version 1.171.42.49; Rigaku Oxford Diffraction. 2015.  
<https://www.rigaku.com/en/products/smc/crystalis3>
94. Suda, S. Hirshfeld Surface Analysis for Investigation of Intermolecular Interaction of Molecular Crystals / S. Suda, A. Tateno, D. Nakane, T. Akitsu // *International Journal of Organic Chemistry*. — 2023. — Vol. 13, no. 2. — P. 57–85. — DOI: 10.4236/ijoc.2023.132006.
95. Spackman, P. R. CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals / P. R. Spackman, M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, D. Jayatilaka, M. A. Spackman // *Journal of Applied Crystallography*. — 2021. — Vol. 54, no. 3. — P. 1006–1011. — DOI: 10.1107/S1600576721002910.
96. Turner, M. J. CrystalExplorer17 / M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka, M. A. Spackman. — University of Western Australia, 2017.
97. Кочубей, Д. И. Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия / Д. И. Кочубей, Ю. А. Бабанов, К. И. Замаараев и др. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1988. — 306 с.
98. Zabinski, S. I. Multiple-scattering calculations of x-ray-absorption spectra / S. I. Zabinski, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R. C. Alber // *Physical Review B*. — 1995. — Vol. 52, no. 4. — P. 2995–3009. — DOI: 10.1103/PhysRevB.52.2995.
99. Newville, M. EXAFS analysis using FEFF and FEFFIT / M. Newville // *Journal of Synchrotron Radiation*. — 2001. — Vol. 8, no. 2. — P. 96–100. — DOI: 10.1107/S0909049500016290.
100. Chernyshov, A. A. Structural Materials Science End-Station at the Kurchatov Synchrotron Radiation Source: Recent Instrumentation Upgrades and Experimental Results / A. A. Chernyshov, A. A. Veligzhanin, Ya. V. Zubavichus // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*:

- Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. — 2009. — Vol. 603, no. 1-2. — P. 95–98. — DOI: 10.1016/j.nima.2008.12.167.
101. Funke, H. Wavelet analysis of extended xray absorption fine structure data / H. Funke, A. C. Scheinost, M. Chukalina // *Physical Review B*. — 2005. — Vol. 71, no. 9. — P. 094110. — DOI: 10.1103/PhysRevB.71.094110.
  102. Funke, H. A new FEFF-based wavelet for EXAFS data analysis / H. Funke, M. Chukalina, A. C. Scheinost // *Journal of Synchrotron Radiation*. — 2007. — Vol. 14, no. 5. — P. 426–432. — DOI: 10.1107/S0909049507031901.
  103. Perdew, J. P. Prescription for the design and selection of density functional approximations: more constraint satisfaction with fewer fits / J. P. Perdew, A. Ruzsinszky; J. Tao; V.N. Staroverov; G. E. Scuseria; G. I. Csonka// *The Journal of Chemical Physics*. — 2005. — Vol. 123, no. 6. — P. 062201–062209. — DOI: 10.1063/1.1904565.
  104. Lee, C. Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // *Physical Review B*. — 1988. — Vol. 37, no. 2. — P. 785–789. — DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785.
  105. Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A. D. Becke // *Physical Review A*. — 1988. — Vol. 38, no. 6. — P. 3098–3100. — DOI: 10.1103/PhysRevA.38.3098.
  106. Perdew, J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Physical Review Letters*. — 1996. — Vol. 77, no.18. — P. 3865–3868. — DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
  107. Adamo, C. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model / C. Adamo, V. Barone // *The Journal of Chemical Physics*. — 1999. — Vol. 110, no. 13. — P. 6158–6170. — DOI: 10.1063/1.478522.
  108. Becke, A. D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories / A. D. Becke // *The Journal of Chemical Physics*. — 1993. — Vol. 98, no. 2. — P. 1372–1377. — DOI: 10.1063/1.464304.

109. Sharkas, K. Double-hybrid density-functional theory made rigorous / K. Sharkas, J. Toulouse, A. Savin // *The Journal of Chemical Physics*. — 2011. — Vol. 134, no. 6. — P. 064113-1–9. — DOI: 10.1063/1.3544215.
110. Vosko, S. H. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis / S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair // *Canadian Journal of Physics*. — 1980. — Vol. 58, no. 8. — P. 1200–1211. — DOI: 10.1139/p80-159.
111. Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Physical Review B*. — 1964. — Vol. 136, no. 3B. — P. B864–B871. — DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864.
112. Kohn, W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L. J. Sham // *Physical Review A*. — 1965. — Vol. 140, no. 4A. — P. A1133–A1138. — DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
113. Frisch, M. J. Gaussian 09 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox. — Wallingford CT : Gaussian, Inc., 2009.
114. Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.8, build 682. <https://www.chemcraftprog.com>
115. Chemissian. Version 4.23. <https://www.chemissian.com>

116. Krishnan, R. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions / R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople // The Journal of Chemical Physics. — 1980. — Vol. 72, no. 1. — P. 650–654. — DOI: 10.1063/1.438955.
117. Clark, T. Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. III. The 3-21+G basis set for first-row elements, Li-F / T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. v. R. Schleyer // Journal of Computational Chemistry. — 1983. — Vol. 4, no. 3. — P. 294–301. — DOI: 10.1002/jcc.540040303.
118. Perdew, J. P. Accurate and Simple Density Functional for the Electronic Exchange Energy: Generalized Gradient Approximation/ J. P. Perdew, Y. Wang // Physical Review B. — 1986. — Vol. 33, no. 12. — P. 8800–8802. — DOI: 10.1103/PhysRevB.33.8800.
119. Perdew, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas / J. P. Perdew // Physical Review B. — 1986. — Vol. 33, no. 12. — P. 8822–8824. — DOI: 10.1103/PhysRevB.33.8822.
120. Handy, N. C. Left-right correlation energy / N. C. Handy, A. J. Cohen // Molecular Physics. — 2001. — Vol. 99, no. 5. — P. 403–412. — DOI: 10.1080/00268970010018431.
121. Stephens, P. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields / P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch // The Journal of Physical Chemistry. — 1994. — Vol. 98, no. 45. — P. 11623–11627. — DOI: 10.1021/j100096a001.
122. Adamo, C. Toward reliable adiabatic connection models free from adjustable parameters / C. Adamo, V. Barone // Chemical Physics Letters. — 1997. — Vol. 274, no. 1-3. — P. 242–250. — DOI: 10.1016/S0009-2614(97)00651-9.
123. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing / A. D. Becke // The Journal of Chemical Physics. — 1996. — Vol. 104, no. 3. — P. 1040–1046. — DOI: 10.1063/1.470829.

124. Boese, A. D. Development of density functionals for thermochemical kinetics / A. D. Boese, J. M. L. Martin // *The Journal of Chemical Physics*. — 2004. — Vol. 121, no. 8. — P. 3405–3416. — DOI: 10.1063/1.1774975.
125. Стариков, А. Г. Квантово-химическое изучение строения и устойчивости димеров бис-дикетонатов меди(II) / А. Г. Стариков, А. А. Старикова, В. И. Минкин // *Координационная химия*. — 2021. — Т. 47, № 3. — С. 147–152. — DOI: 10.31857/S0132344X21030063.
126. Holland, J. P. Evaluation of exchange-correlation functionals for time-dependent density functional theory calculations on metal complexes / J. P. Holland, J. C. Green // *Journal of Computational Chemistry*. — 2010. — Vol. 31, no. 5. — P. 1008–1014. — DOI: 10.1002/jcc.21385.
127. Dudek, G. O. Spectroscopic Studies of Keto-Enol Equilibria. VII. Nitrogen-15 Substituted Schiff Bases / G. O. Dudek, E. P. Dudek // *Journal of the American Chemical Society*. — 1964. — Vol. 86. — P. 4283–4287. — DOI: 10.1021/ja01074a011.
128. Dudek, G. O. Spectroscopic study of keto–enol tautomerization in phenol derivatives / G. O. Dudek, E. P. Dudek // *Chemical Communications (London)*. — 1965. — Vol. 19. — P. 464–466. — DOI: 10.1039/C19650000464.
129. Zhuo, J.-S. NMR of enamines. Part 7:  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, and  $^{17}\text{O}$ -NMR and X-Ray Structure Determinations of 1,2-Disubstituted Conjugated 3-[(tert-butyl)amino]enones / J.-S. Zhuo, K. Schenk // *Helvetica Chimica Acta*. — 1997. — Vol. 80. — P. 2137–2147. — DOI: 10.1002/hlca.19970800713.
130. Sui, C.-X. 1-Phenyl-3-[(1-phenylethyl)amino]but-2-en-1-one / C.-X. Sui, H.-M. Yang, Y.-C. Shi // *Acta Crystallographica Section E*. — 2005. — Vol. 61, No. 10. — P. o3574–o3575. — DOI: 10.1107/S1600536805031648.
131. Weber, B. Structure and Magnetic Properties of Iron(II/III) Complexes with N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>– Coordinating Schiff Base Like Ligands / B. Weber, E.-G. Jäger // *European Journal of Inorganic Chemistry*. — 2009. — Vol. 2009, No. 4. — P. 465–477. — DOI: 10.1002/ejic.200800891.

132. Sachse, A. Rhenium(V) Oxo Complexes with Acetylacetone Derived Schiff Bases: Structure and Catalytic Epoxidation / A. Sachse, N. C. Mösch-Zanetti, G. Lyashenko, J.W. Wielandt, K. Most, J. Magull, F. Dall'Antonia, A. Pal, R. Herbst-Irmer // *Inorganic Chemistry*. — 2007. — Vol. 46. — P. 7129-7135. — DOI: 10.1021/ic700381n.
133. Penner-Hahn, J. E. X-ray absorption spectroscopy in coordination chemistry / J. E. Penner-Hahn // *Coordination Chemistry Reviews*. — 1999. — Vol. 190–192. — P. 1101–1123. — DOI: 10.1016/S0010-8545(99)00160-5.
134. Bunker, G. Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy / G. Bunker. — Cambridge: Cambridge University Press, 2010. — 260 p.
135. Volkov, M. Y. Synthesis of 1-phenyl-3-(quinolin-8-ylamino)prop-2-en-1-one and analysis of its structure by X-ray crystallography, NMR, UV-Vis spectroscopy and DFT calculations / M. Y. Volkov, A. R. Sharipova, O. A. Turanova, A. T. Gubaidullin, A. F. Shaidullina, L. I. Savostina, A. N. Turanov // *ChemistrySelect*. — 2024. — Vol. 9. — P. e202304190. — DOI: 10.1002/slct.202304190.
136. Yang, L. Structural variations in copper(II) complexes with pyridylmethanamide ligands: influence of substitution and counter-anion on complex formation / L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser // *Dalton Transactions*. — 2007. — Iss. 9. — P. 955–964. — DOI: 10.1039/b617136b.
137. Addison, A. W. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate / A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. — 1984. — Iss. 7. — P. 1349–1356. — DOI: 10.1039/DT9840001349.
138. Доровских, С. И. Кристаллические структуры и характеристики поверхности Хиршфельда β-иминокетонатных производных Co(II) / С. И.

- Доровских, Д. А. Прязев, П. А. Стабников, Н. Б. Морозова // Журнал структурной химии. — 2019. — Т. 60, № 7. — С. 1100. — DOI: 10.26902/JSC\_id42954.
139. Mphahlele, M. J. Spectroscopic, XRD, Hirshfeld surface and density functional theory (DFT) studies of the non-covalent interactions in 2-hydroxy-3-iodo-5-nitroacetophenone / M. J. Mphahlele, M. M. Maluleka, T. P. Mokoena // Journal of Molecular Structure. — 2022. — Vol. 1265. — P. 133471. — DOI: 10.1016/j.molstruc.2022.133471.
140. Mahia, J. 2-Tosylaminobenzaldehyde / J. Mahia, M. Maestro, M. Vazquez, M. R. Bermejo, A. M. Gonzalez, M. Maneiro // Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. — 1999. — Vol. 55 — P. 2158–2159. — DOI: 10.1107/S0108270199011580.
141. Nikolaevskii, S. A. Structure of 4-methyl-N-{2-[2-alkylamino-5-nitrophenyliminomethyl]phenyl} benzenesulfonamides / S. A. Nikolaevskii, M. A. Kiskin, Yu. V. Koshchlenko, A. S. Burlov, A. G. Starikov, I. L. Eremenko // Crystallography Reports. — 2013. — Vol. 58. — P. 437–444. — DOI: 10.1134/S1063774513030164.
142. Yahsi, Y. X-ray characterization and magnetic properties of dioxygen-bridged Cu<sup>II</sup> and Mn<sup>III</sup> Schiff base complexes / Y. Yahsi // Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry. — 2016. — Vol. 72. — P. 585–596. — DOI: 10.1107/S2053229616008974.
143. Braga, E. Structure, photo- and electroluminescence of new Zn complexes with pyrazolone-type Schiff bases of aliphatic amines / E. Braga, E. Zamnius, K. Mamontov, A. Gusev, M. Kiskin, W. Linert // Journal of Molecular Structure. — 2025. — Vol. 1348. — P. 143338. — DOI: 10.1016/j.molstruc.2025.143338.
144. Nishal, V. Characterization and luminescent properties of zinc–Schiff base complexes for organic white light emitting devices / V. Nishal, D. Singh, R. K. Saini, V. Tanwar, S. Kadyan, R. Srivastava, P. S. Kadyan // Cogent Chemistry. — 2015. — Vol. 1, Iss. 1. — P. 1079291. — DOI: 10.1080/23312009.2015.1079291.

145. Burlov, A. S. Luminescent Metal Complexes of Polydentate Azomethine Ligands / A. S. Burlov, V. G. Vlasenko, D. A. Garnovskii, A. I. Uraev, Yu. V. Koshchienko, E. I. Mal'tsev, D. A. Lypenko, A. V. Dmitriev // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. — 2023. — Vol. 49. — P. S49–S67. — DOI: 10.1134/S1070328423600845.
146. Saud, P. S. Dye-sensitized solar cells: Fundamentals, recent progress, and Optoelectrical properties improvement strategies / P. S. Saud, A. Bist, A. A. Kim, A. Yousef, A. Abutaleb, M. Park, S.-J. Park, B. Pant // *Optical Materials*. — 2024. — Vol. 150. — P. 115242. — DOI: 10.1016/j.optmat.2024.115242.
147. Bekele, E. T. Recent Progress, Advancements, and Efficiency Improvement Techniques of Natural Plant Pigment-Based Photosensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells / E. T. Bekele, Y. D. Sintayehu // *Journal of Nanomaterials*. — 2022. — Vol. 2022. — P. 1024100. — DOI: 10.1155/2022/1024100.
148. Shanmugam, V. Natural Dye-Sensitized Solar Cells / V. Shanmugam, R. Rathanasamy, S. Raman, A. Ganesan // *Materials for Solar Energy Conversion* / ed. by R. Rajasekar, C. Moganapriya, A. Mohankumar. — 2021. — P. 145-168. — DOI: 10.1002/9781119752202.ch6.
149. Korir, B. K. A review on the current status of dye-sensitized solar cells: toward sustainable energy / B. K. Korir, J. K. Kibet, S. M. Ngari // *Energy Science & Engineering*. — 2024. — Vol. 12. — P. 3188-3226. — DOI: 10.1002/ese3.1815.
150. Rahman, S. Research on dye sensitized solar cells: recent advancement toward the various constituents of dye sensitized solar cells for efficiency enhancement and future prospects / S. Rahman, A. Haleem, M. Siddiq, M. K. Hussain, S. Qamar, S. Hameed, M. Waris // *RSC Advances*. — 2023. — Vol. 13. — P. 19508-19529. — DOI: 10.1039/D3RA00903C.

**Приложение А. Список публикаций автора по теме диссертации****Статьи в научных изданиях, входящих в Перечень ВАК**

1. Атомное и электронное строение кремнийорганических полимеров производных ацетилен: рентгеноспектральное и теоретическое исследование / М. М. Татевосян, В. Г. Власенко, А. А. Ширяева, Т. Н. Жукова // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2024. – № 8. – С. 94-101. – DOI 10.31857/S1028096024080127. – EDN JUZEYE. K2

**Статьи в научных изданиях, входящих в Scopus, Web of Science, RSCI**

2. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of copper(II)  $\beta$ -aminovinyl ketone complexes / A. A. Shiryayeva, V. G. Vlasenko, A. I. Uraev [et al.] // Structural Chemistry. – 2025. – Vol. 36, No. 5. – P. 1913-1923. – DOI 10.1007/s11224-025-02508-4. – EDN QGVKZG. K1

3. Zn(II) complexes based on N-[2-(Hydroxyalkyliminomethyl)Phenyl]-4-Methylbenzenesulfonamides and their application as luminescent emitters for blue organic light-emitting diodes / A. S. Burlov, A. A. Shiryayeva, V. G. Vlasenko [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2026. – Vol. 37, No. 6. – P. 429. – DOI 10.1007/s10854-026-16836-6. – EDN MNAFHZ. K1

**Статьи в журналах, индексируемых в РИНЦ**

4. Локальная атомная структура металлохелатов Co(II), Ni(II) и Cu(II) на основе производных 1-фенил-3-метил-4 формил-5-пиразолона и 1-аминобензимидазолов / А. А. Ширяева, В. Г. Власенко, А. С. Бурлов [и др.] // Координационная химия. – 2025. – Т. 51, № 9. – С. 576-589. – DOI 10.7868/s3034549925090042. – EDN LIOCOF. K1.

5. Синтез и строение комплексов меди(II) с N-[(E)-[2-(п-толилсульфониламино)фенил]метиленамино]-пиридин-4-карбоксамидом / А.

А. Ширяева, В. Г. Власенко, А. С. Бурлов [и др.] // Журнал структурной химии. – 2025. – Т. 66, № 6. – С. 145795. – DOI 10.26902/JSC\_id145795. – EDN LNKOIL. K1.

6. Синтез, строение и биологическая активность комплексов Cu(II), Ni(II), Co(II) с n-[2-[(е)-2-фурилметилиминометил]фенил]-4-метилбензолсульфамидом / А. А. Ширяева, В. Г. Власенко, А. С. Бурлов [и др.] // Координационная химия. – 2025. – Т. 51, № 6. – С. 400-410. – DOI 10.7868/s3034549925060053. – EDN KISLQY. K1.

### Публикации в сборниках трудов конференций

7. Структура, фото- и электролюминесценция комплексов Zn(II) с производными N-[2-(гидроксиалкилиминометил)фенил]-4-метилбензолсульфонамида / А. А. Ширяева, А. С. Бурлов, В. Г. Власенко [и др.] // Сборник материалов Всероссийской конференции по люминесценции LUMOS-2026 : Всероссийская конференция по люминесценции LUMOS-2026, Санкт-Петербург, 18–22 мая [2026 г.]. – Санкт-Петербург, 2026. – С. 345. – Режим доступа: <https://lumos-conf.ru/ru/kniga-tezisov/> (дата обращения 05.06.2026)

8. Синтез, структурные и спектральные характеристики комплексов цинка(II) на основе производных глауцина / А. С. Бурлов, А. А. Ширяева, В. Г. Власенко [и др.] // Сборник материалов Всероссийской конференции по люминесценции LUMOS-2026 : Всероссийская конференция по люминесценции LUMOS-2026, Санкт-Петербург, 18–22 мая [2026 г.]. – Санкт-Петербург, 2026. – С. 346. – Режим доступа: <https://lumos-conf.ru/ru/kniga-tezisov/> (дата обращения 05.06.2026).

9. Ширяева, А. А. Анализ поверхности Хиршфельда комплексов меди(II) β-аминовинилкетонов / А. А. Ширяева, В. Г. Власенко, А. И. Ураев // Химия: достижения и перспективы : сборник научных статей по материалам X Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых, Ростов-на-Дону, 22-24 мая 2025 г. / Министерство науки и высшего

образования Российской Федерации, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» ; под редакцией С. И. Левченкова. – Ростов-на-Дону; Таганрог: Издательство Южного федерального университета, 2025. – С. 161-162.

10. Ширяева, А. А. Строение и биологические свойства комплексов меди(II) на основе  $\beta$ -аминовинилкетонс с N-нафтил и N-хинолил заместителями / А. А. Ширяева, В. Г. Власенко // Двадцать восьмая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных (ВНКСФ-28), [Новосибирск, 1-6 апреля 2024 г.] : материалы конференции : информационный бюллетень : [тезисы докладов] / Ассоциация студентов-физиков и молодых учёных России, Институт электрофизики УрО РАН, Сибирское Отделение Российской академии наук, Новосибирский государственный университет [и др.]. – Новосибирск: АСФ России, 2024. – С. 190-191. – Режим доступа: <http://asf.ural.ru/VNKSF/Tezis/v28/VNKSF-28-09.pdf> (дата обращения 05.06.2026).

11. Ширяева, А. А. Строение комплекса {N-[(E)-[2-(п-толилсульфониламино)фенил]метиленамино]пиридин-4-карбоксамидато}- (N,N-диметилформамид)медь(II) (N,N-диметилформамид) / А. А. Ширяева, В. Г. Власенко, А. С. Бурлов // Наука юга России: достижения и перспективы : XXI Всероссийская ежегодная молодежная научная конференция с международным участием, г. Ростов-на-Дону, 14–25 апреля 2025 г. : тезисы докладов / Федеральный исследовательский центр, Южный научный центр Российской академии наук : редколлегия: академик РАН Г. Г. Матишов (гл. ред.) [и др.]. – Ростов-на-Дону: ЮНЦ РАН, 2025. – С. 81. — Режим доступа: [XXI\\_Молодежная\\_конференция\\_2025\\_Сборник.pdf](#) (дата обращения 05.06.2026).

12. Ширяева, А. А. Строение и биологическая активность комплексов Cu(II), Ni(II), Co(II) на основе N-[2-[(E)-2-фурилметилиминометил]фенил]-4-метил-бензолсульфамидом / А. А. Ширяева, В. Г. Власенко // Двадцать девятая

Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных : ВНКСФ – 29, Россия, Москва-Пушкино- Черноголовка-Дубна, 2025 [14 апреля-20 апреля]: материалы конференции : информационный бюллетень / Ассоциация студентов-физиков и молодых учёных России, Институт электрофизики УрО РАН, Институт физики твёрдого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН [и др.]. – Ростов-на-Дону; Таганрог: Издательство Южного федерального университета, 2025. – С. 121-123. — Режим доступа: <http://asf.ural.ru/VNKSF/Tezis/v29/VNKSF-29-09.pdf> (дата обращения 05.06.2026).

13. Кристаллическое строение комплексов  $Zn(II)$  и  $Cd(II)$  на основе N-[2-[(E)-2-фурилметиламинометил)фенил]-4-метилбензолсульфонамид / А. А. Ширяева, А. С. Бурлов, Ю. В. Кошкинко [и др.] // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование эко-систем (анализ современного состояния и перспективы развития) : труды Четырнадцатого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума , Ростов-на-Дону, 01–03 декабря 2025 года : в двух томах. Т. 1. / Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южный федеральный университет", Федеральный исследовательский центр "Южный научный центр Российской академии наук", Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Молодежный физико-технический научно-инновационный центр ЮФУ-ЮНЦ РАН, Совместный студенческий научно-исследовательский институт физического материаловедения ЮНЦ РАН-НИИ физики ЮФУ; редакционная коллегия: Резниченко Л. А. (главный редактор) [и др.]. – Ростов-на-Дону; Таганрог: Издательство Южного федерального университета, 2025. – С. 275-280. — Режим доступа: [LFPM-2025\\_Proceedings\\_V1.pdf](#) (дата обращения 05.06.2026).

14. Ширяева, А. А. Строение и магнитные свойства комплекса меди(II) 4-метил-N-[2-

(пентафторфенилиминометил)фенил]метилбензолсульфамида / А. А. Ширяева, В. Г. Власенко, А. С. Бурлов // Наука юга России: достижения и перспективы : XX Всероссийская ежегодная молодежная научная конференция с международным участием, г. Ростов-на-Дону, 15–26 апреля 2024 г. : тезисы докладов / Федеральный исследовательский центр, Южный научный центр Российской академии наук ; редколлегия: академик РАН Г. Г. Матишов (гл. ред.) [и др.]. – Ростов-на-Дону: ЮНЦ РАН, 2024. – С. 256. – Режим доступа: [Финальный БК 2024 для сайта\\_6749bf8e3dcc2.pdf](#) (дата обращения 05.06.2026).

### Иные публикации

15. Synthesis, structure, physico-chemical properties and biological activity of copper(II) ketoiminate complexes derived from N-naphthyl- and N-quinolyl- $\beta$ -aminovinyl ketones / A. I. Uraev, M. R. Milenković, V. G. Vlasenko [et al.] // *Inorganica Chimica Acta*. – 2025. – Vol. 579. – P. 122560. – DOI 10.1016/j.ica.2025.122560. K1.

16. Design, Synthesis, and Investigation of the Photoelectric Properties of Glaucine Derivatives in Sensitized Solar Cells / A. S. Burlov, A. A. Shiryayeva, V. G. Vlasenko [et al.] // *Inorganics*. – 2026. – Vol. 14, No. 4. – P. 91. – DOI 10.3390/inorganics14040091. K1.

17. Synthesis, structure, and photoluminescence of Zn(II) and Cd(II) complexes with N-[2-[(E)-2-furylmethyliminomethyl)Phenyl]-4-methylbenzenesulfonamide / A. S. Burlov, A. A. Shiryayeva, Yu. V. Koshchienko [et al.] // *Journal of Molecular Structure*. – 2026. – Vol. 1349. – P. 143579. – DOI 10.1016/j.molstruc.2025.143579. K1.

18. Steric and electronic effects in methyl-substituted  $\beta$ -aminovinyl ketones: quantum-chemical modeling and NBO analysis of conformational stability / A. A. Shiryayeva, A. I. Uraev, D. A. Garnovskii [et al.] // *Computational and Theoretical Chemistry*. – 2026. – Vol. 1263. – P. 115927. – DOI 10.1016/j.comptc.2026.115927. K1

## Приложение Б. Дополнительные материалы

Таблица Б.1 – Экспериментальные длины волн ( $\lambda_{\text{э}}$ ) и расчетные длины волн ( $\lambda_{\text{р}}$ ), энергии ( $E$ ), сила осциллятора ( $f$ ), связанные с молекулярными орбиталями и их вкладами в различные электронные переходы в **1-4** в соответствии с расчетами TD-DFT.

| Соед.    | $\lambda_{\text{э}}$ , нм | $\lambda_{\text{р}}$ , нм | $E$ , эВ | Электронные переходы, (вклад, %)          | $f$   | Характер переходов                                                                                                                                                |
|----------|---------------------------|---------------------------|----------|-------------------------------------------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>1</b> | 397,3 (A)                 | 392,3                     | 3,16     | H→L (98%)                                 | 0,71  | $\pi_{\text{A}} \rightarrow \pi^*_{\text{Ph}}$                                                                                                                    |
|          | 330,0 (B)                 | 336,0                     | 3,69     | H→L+1 (97%)                               | 0,05  | $\pi_{\text{A}} \rightarrow \pi^*_{\text{Ph,Quin}}$                                                                                                               |
|          | 255,6 (C)                 | 272,8                     | 4,55     | H-2→L (71%)<br>H-3→L (20%)                | 0,15  | $\pi_{\text{Ph}} \rightarrow \pi^*_{\text{A}}$<br>$\pi_{\text{Ph}} \rightarrow \pi^*_{\text{A,Quin}}$                                                             |
|          |                           | 258,0                     | 4,81     | H-4→L (43%)<br>H-5→L (25%)<br>H→L+2 (20%) | 0,17  | $\pi_{\text{Quin}} \rightarrow \pi^*_{\text{A}}$<br>$\pi_{\text{Ph}} \rightarrow \pi^*_{\text{A,Quin}}$<br>$\pi_{\text{A}} \rightarrow \pi^*_{\text{Quin}}$       |
|          |                           | 244,2                     | 5,08     | H→L+4 (77%)                               | 0,13  | $\pi_{\text{Quin,A}} \rightarrow \pi^*_{\text{Ph}}$                                                                                                               |
| <b>2</b> | 390,0 (A)                 | 389,0                     | 3,19     | H→L (98%)                                 | 0,64  | $\pi \rightarrow \pi^*_{\text{Ph,Quin}}$                                                                                                                          |
|          | 329,0 (B)                 | 331,7                     | 3,74     | H→L+1 (43%)<br>H-1→L (36%)                | 0,07  | $\pi_{\text{A}} \rightarrow \pi^*_{\text{Ph,Quin}}$<br>$\pi_{\text{A,Ph}} \rightarrow \pi^*_{\text{Quin}}$                                                        |
|          |                           | 267,7                     | 4,63     | H-1→L+1 (49%)<br>H-2→L (18%)              | 0,09  | $\pi_{\text{A}} \rightarrow \pi^*_{\text{Quin}}$<br>$\pi_{\text{Ph}} \rightarrow \pi^*_{\text{A}}$                                                                |
|          | 255,0 (C)                 | 259,3                     | 4,78     | H→L+3 (42%)<br>H-4→L (18%)<br>H-3→L (18%) | 0,09  | $\pi_{\text{Quin,A}} \rightarrow \pi^*_{\text{Ph}}$<br>$\pi_{\text{Ph}} \rightarrow \pi^*_{\text{Quin,A}}$<br>$\pi_{\text{Ph}} \rightarrow \pi^*_{\text{Quin,A}}$ |
|          |                           | 257,9                     | 4,81     | H-5→L (56%)<br>H→L+2 (13%)                | 0,10  | $\pi_{\text{Quin}} \rightarrow \pi^*_{\text{A,Ph}}$<br>$\pi_{\text{A,Ph}} \rightarrow \pi^*_{\text{Quin}}$                                                        |
|          |                           | 257,0                     | 4,82     | H→L+3 (42%)<br>H-4→L (31%)                | 0,07  | $\pi_{\text{Quin,A}} \rightarrow \pi^*_{\text{Ph}}$<br>$\pi_{\text{Ph}} \rightarrow \pi^*_{\text{Quin,A}}$                                                        |
| <b>3</b> | 389,7 (A)                 | 387,6                     | 3,20     | H→L (99%)                                 | 0,68  | $\pi_{\text{Nath}} \rightarrow \pi^*_{\text{A,Ph}}$                                                                                                               |
|          | 332,0 (B)                 | 331,8                     | 3,74     | H-2→L (59%)                               | 0,006 | $\pi_{\text{Ph,A}} \rightarrow \pi^*_{\text{Nath}}$                                                                                                               |
|          |                           | 314,7                     | 3,94     | H→L+1 (85%)                               | 0,06  | $\pi_{\text{A}} \rightarrow \pi^*_{\text{Nath,Ph}}$                                                                                                               |
|          | (C)                       | 291,2                     | 4,26     | H-1→L (83%)                               | 0,11  | $\pi_{\text{Nath}} \rightarrow \pi^*_{\text{A,Ph}}$                                                                                                               |
|          |                           | 259,6                     | 4,78     | H-5→L (48%)<br>H→L+3 (19%)                | 0,18  | $\pi_{\text{Ph}} \rightarrow \pi^*_{\text{Nath,A}}$<br>$\pi_{\text{Nath,A}} \rightarrow \pi^*_{\text{Ph}}$                                                        |
| <b>4</b> | 355,0 (A)                 | 364,7                     | 3,40     | H→L (97%)                                 | 0,64  | $\pi_{\text{Nath}} \rightarrow \pi^*_{\text{Ph}}$                                                                                                                 |
|          |                           | 328,1                     | 3,78     | H-2→L (43%)<br>H-1→L (28%)                | 0,03  | $\pi_{\text{A}} \rightarrow \pi^*_{\text{Nath}}$<br>$\pi_{\text{Nath}} \rightarrow \pi^*_{\text{Ph}}$                                                             |
|          | 282,4 (B)                 | 290,8                     | 4,26     | H-1→L (69%)<br>H-2→L (16%)                | 0,07  | $\pi_{\text{Nath}} \rightarrow \pi^*_{\text{Ph}}$<br>$\pi_{\text{A}} \rightarrow \pi^*_{\text{Nath}}$                                                             |
|          | (C)                       | 263,8                     | 4,70     | H-1→L+1 (81%)                             | 0,13  | $\pi_{\text{A}} \rightarrow \pi^*_{\text{Nath,Ph}}$                                                                                                               |

Таблица Б.2 – Энергии и составы пограничных МО для 1.

| Индекс | МО          | Энергия, эВ   | Фрагмент, % |             |             |
|--------|-------------|---------------|-------------|-------------|-------------|
|        |             |               | Quin        | Azo         | Ph          |
| 67     | ВЗМО-5      | -7,027        | 0,24        | 0,24        | 0,53        |
| 68     | ВЗМО-4      | -7,016        | 0,86        | 0,03        | 0,11        |
| 69     | ВЗМО-3      | -6,933        | -           | 0,21        | 0,79        |
| 70     | ВЗМО-2      | -6,874        | 0,46        | 0,28        | 0,26        |
| 71     | ВЗМО-1      | -6,701        | 0,01        | 0,72        | 0,27        |
| 72     | <b>ВЗМО</b> | <b>-5,461</b> | <b>0,43</b> | <b>0,54</b> | <b>0,03</b> |
| 73     | <b>НСМО</b> | <b>-1,862</b> | <b>0,42</b> | <b>0,41</b> | <b>0,17</b> |
| 74     | НСМО+1      | -1,243        | 0,59        | 0,23        | 0,18        |
| 75     | НСМО+2      | -0,559        | 0,98        | -           | 0,01        |
| 76     | НСМО+3      | -0,131        | 0,03        | 0,09        | 0,88        |
| 77     | НСМО+4      | 0,122         | 0,27        | 0,22        | 0,51        |

Таблица Б.3 – Энергии и составы пограничных МО для 2.

| Индекс | МО          | Энергия, эВ   | Фрагмент, % |             |             |
|--------|-------------|---------------|-------------|-------------|-------------|
|        |             |               | Quin        | Azo         | Ph          |
| 71     | ВЗМО-5      | -7,001        | 0,94        | 0,03        | 0,03        |
| 72     | ВЗМО-4      | -6,972        | 0,11        | 0,22        | 0,67        |
| 73     | ВЗМО-3      | -6,905        | 0,02        | 0,21        | 0,76        |
| 74     | ВЗМО-2      | -6,782        | 0,45        | 0,28        | 0,28        |
| 75     | ВЗМО-1      | -6,584        | 0,06        | 0,74        | 0,20        |
| 76     | <b>ВЗМО</b> | <b>-5,424</b> | <b>0,37</b> | <b>0,58</b> | <b>0,04</b> |
| 77     | <b>НСМО</b> | <b>-1,774</b> | <b>0,49</b> | <b>0,36</b> | <b>0,15</b> |
| 78     | НСМО+1      | -1,216        | 0,51        | 0,29        | 0,20        |
| 79     | НСМО+2      | -0,550        | 0,98        | 0,02        | -           |
| 80     | НСМО+3      | -0,095        | 0,03        | 0,10        | 0,87        |
| 81     | НСМО+4      | 0,148         | 0,28        | 0,23        | 0,50        |

Таблица Б.4 – Энергии и составы пограничных МО для 3.

| Индекс | МО          | Энергия, эВ   | Фрагмент, % |             |             |
|--------|-------------|---------------|-------------|-------------|-------------|
|        |             |               | Nath        | Azo         | Ph          |
| 67     | ВЗМО-5      | -7,030        | 0,03        | 0,18        | 0,79        |
| 68     | ВЗМО-4      | -6,970        | 0,01        | 0,27        | 0,72        |
| 69     | ВЗМО-3      | -6,812        | 0,70        | 0,19        | 0,11        |
| 70     | ВЗМО-2      | -6,785        | 0,19        | 0,56        | 0,25        |
| 71     | ВЗМО-1      | -6,498        | 0,51        | 0,44        | 0,05        |
| 72     | <b>ВЗМО</b> | <b>-5,425</b> | <b>0,53</b> | <b>0,44</b> | <b>0,03</b> |
| 73     | <b>НСМО</b> | <b>-1,789</b> | <b>0,24</b> | <b>0,53</b> | <b>0,23</b> |
| 74     | НСМО+1      | -0,978        | 0,73        | 0,13        | 0,14        |
| 75     | НСМО+2      | -0,394        | 0,95        | 0,04        | -           |
| 76     | НСМО+3      | -0,139        | 0,02        | 0,07        | 0,91        |

Таблица Б.5 – Энергии и составы пограничных МО для 4.

| Индекс | МО          | Энергия, эВ   | Фрагмент, % |             |             |
|--------|-------------|---------------|-------------|-------------|-------------|
|        |             |               | Nath        | Azo         | Ph          |
| 71     | ВЗМО-5      | -6,975        | 0,02        | 0,18        | 0,80        |
| 72     | ВЗМО-4      | -6,923        | 0,02        | 0,23        | 0,76        |
| 73     | ВЗМО-3      | -6,800        | 0,99        | -           | -           |
| 74     | ВЗМО-2      | -6,690        | 0,06        | 0,65        | 0,29        |
| 75     | ВЗМО-1      | -6,276        | 0,50        | 0,46        | 0,04        |
| 76     | <b>ВЗМО</b> | <b>-5,506</b> | <b>0,43</b> | <b>0,53</b> | <b>0,05</b> |
| 77     | <b>НСМО</b> | <b>-1,614</b> | <b>0,27</b> | <b>0,50</b> | <b>0,23</b> |
| 78     | НСМО+1      | -1,042        | 0,69        | 0,16        | 0,14        |
| 79     | НСМО+2      | -0,389        | 0,97        | 0,02        | -           |
| 80     | НСМО+3      | -0,092        | -           | 0,08        | 0,91        |
| 81     | НСМО+4      | 0,279         | 0,17        | 0,34        | 0,49        |

Таблица Б.6 – Экспериментальные длины волн ( $\lambda_{\text{э}}$ ) и расчетные длины волн ( $\lambda_{\text{р}}$ ), энергии ( $E$ ), мощности генератора ( $f$ ), связанные с молекулярными орбиталями и их вкладами в различные электронные переходы в 6-9 в соответствии с расчетами TD-DFT.

| Соед. | $\lambda_{\text{э}}$ ,<br>нм | $\lambda_{\text{р}}$ ,<br>нм | $E$ ,<br>эВ | Электронные переходы,<br>(вклад, %)                                                                                                                                                                              | $f$                                             | Характер переходов                                                                                                                                                                                                                          |
|-------|------------------------------|------------------------------|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 6     | 452                          | 461,6                        | 2,69        | H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (48%)<br>H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+2( $\beta$ ) (45%)                                                                                                             | 0,39                                            | $\pi_{\text{Azo}}\rightarrow\pi^*_{\text{Quin}}$ ILCT<br>$\pi_{\text{Azo}}\rightarrow\pi^*_{\text{Quin}}$ ILCT                                                                                                                              |
|       |                              | 447,7                        | 2,77        | H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (41%)<br>H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (38%)                                                                                                             | 0,33                                            | $\pi_{\text{Azo}}\rightarrow\pi^*_{\text{Quin}}$ ILCT<br>$\pi_{\text{Azo}}\rightarrow\pi^*_{\text{Quin}}$ ILCT                                                                                                                              |
|       |                              | 431,4                        | 2,87        | H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ ) (49%)<br>H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (10%)                                                                                                           | 0,12                                            | $\pi_{\text{Azo,Quin}}\rightarrow\pi^*_{\text{Cu}}$ LMCT<br>$\pi_{\text{Azo}}\rightarrow\pi^*_{\text{Quin}}$ ILCT                                                                                                                           |
|       | 371                          | 374,6                        | 3,31        | H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+2( $\alpha$ ) (27%)<br>H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+3( $\beta$ ) (25%)<br>H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+4( $\beta$ ) (20%)<br>H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+3( $\alpha$ ) (19%) | 0,16                                            | $\pi_{\text{Azo,Quin}}\rightarrow\pi^*_{\text{Quin}}$ LLCT<br>$\pi_{\text{Azo}}\rightarrow\pi^*_{\text{Quin,Ph}}$ ILCT<br>$\pi_{\text{Azo}}\rightarrow\pi^*_{\text{Ph}}$ ILCT<br>$\pi_{\text{Azo}}\rightarrow\pi^*_{\text{Ph}}$ ILCT        |
|       |                              | 371,7                        | 3,34        | H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+3( $\alpha$ ) (27%)<br>H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+4( $\beta$ ) (27%)<br>H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+2( $\alpha$ ) (17%)<br>H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+3( $\beta$ ) (13%) | 0,30                                            | $\pi_{\text{Azo}}\rightarrow\pi^*_{\text{Ph}}$ ILCT<br>$\pi_{\text{Azo}}\rightarrow\pi^*_{\text{Ph}}$ ILCT<br>$\pi_{\text{Azo,Quin1}}\rightarrow\pi^*_{\text{Quin2}}$ LLCT<br>$\pi_{\text{Azo}}\rightarrow\pi^*_{\text{Quin,Ph}}$ ILCT      |
|       | 7                            | 450                          | 479,6       | 2,60                                                                                                                                                                                                             | H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (61%) | 0,07                                                                                                                                                                                                                                        |
| 458,5 |                              |                              | 2,70        | H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (48%)                                                                                                                                                                  | 0,12                                            | $\pi_{\text{Azo2,Quin1}}\rightarrow\pi^*_{\text{Azo1,Ph2}}$ LLCT                                                                                                                                                                            |
| 403   |                              | 397,7                        | 3,12        | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+2( $\beta$ ) (30%)<br>H-2( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (19%)<br>H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (15%)<br>H-3( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (12%)   | 0,13                                            | $\pi_{\text{Azo}}\rightarrow\pi^*_{\text{Quin}}$ LLCT<br>$\pi_{\text{Azo2,Quin2}}\rightarrow\pi^*_{\text{Quin1,Ph1}}$ LLCT<br>$\pi_{\text{Azo}}\rightarrow\pi^*_{\text{Quin}}$ ILCT<br>$\pi_{\text{Cu}}\rightarrow\pi^*_{\text{Quin}}$ MLCT |

Продолжение таблица Б.6

|   |         |       |      |                                                                                                                                                                                                                        |      |                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|---|---------|-------|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|   |         | 396,7 | 3,13 | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+2( $\beta$ ) (24%)<br>H-2( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (14%)<br>H-3( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (13%)<br>H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+2( $\alpha$ ) (13%)         | 0,05 | $\pi_{\text{Azo}} \rightarrow \pi^*_{\text{Quin}}$ LLCT<br>$\pi_{\text{Azo, Quin2}} \rightarrow \pi^*_{\text{Quin1, Ph}}$ LLCT<br>$\pi_{\text{Cu}} \rightarrow \pi^*_{\text{Quin}}$ MLCT<br>$\pi_{\text{Azo}} \rightarrow \pi^*_{\text{Quin}}$ LLCT                     |
|   |         | 391,8 | 3,16 | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+3( $\beta$ ) (30%)<br>H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+2( $\alpha$ ) (24%)                                                                                                                   | 0,06 | $\pi_{\text{Azo}} \rightarrow \pi^*_{\text{Quin, Ph}}$ ILCT<br>$\pi_{\text{Azo}} \rightarrow \pi^*_{\text{Quin}}$ LLCT                                                                                                                                                  |
|   | 350-366 | 333,8 | 3,71 | H-2( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+2( $\alpha$ ) (20%)<br>H-2( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+3( $\beta$ ) (15%)<br>H-3( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+2( $\alpha$ ) (15%)<br>H-3( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (12%) | 0,12 | $\pi_{\text{Azo}} \rightarrow \pi^*_{\text{Quin}}$ LLCT<br>$\pi_{\text{Azo2, Ph2}} \rightarrow \pi^*_{\text{Azo1, Ph1}}$ LLCT<br>$\pi_{\text{Cu}} \rightarrow \pi^*_{\text{Quin}}$ MLCT<br>$\pi_{\text{Cu}} \rightarrow \pi^*_{\text{Quin}}$ MLCT                       |
| 8 |         | 497,9 | 2,49 | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (32%)<br>H-2( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (11%)<br>H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ ) (11%)                                                                    | 0,03 | $\pi_{\text{Azo, Naph}} \rightarrow \pi^*_{\text{Cu}}$ LMCT<br>$\pi_{\text{Naph}} \rightarrow \pi^*_{\text{Cu}}$ LMCT<br>$\pi_{\text{Azo2, Naph1,2}} \rightarrow \pi^*_{\text{Azo2, Ph2}}$ LLCT                                                                         |
|   |         | 403,0 | 3,08 | H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (50%)<br>H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (13%)<br>H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (10%)                                                          | 0,05 | $\pi_{\text{Azo1, Naph2}} \rightarrow \pi^*_{\text{Azo2, Ph1}}$ LLCT<br>$\pi_{\text{Azo2, Naph1}} \rightarrow \pi^*_{\text{Azo1, Ph2}}$ LLCT<br>$\pi_{\text{Naph}} \rightarrow \pi^*_{\text{Ph}}$ ILCT                                                                  |
|   |         | 387,6 | 3,20 | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ ) (35%)<br>H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (34%)                                                                                                                   | 0,20 | $\pi_{\text{Azo2, Naph1,2}} \rightarrow \pi^*_{\text{Azo2, Ph2}}$ LLCT<br>$\pi_{\text{Azo2, Naph1}} \rightarrow \pi^*_{\text{Azo1, Ph2}}$ LLCT                                                                                                                          |
|   |         | 378,2 | 3,28 | H-2( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (17%)<br>H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+2( $\beta$ ) (17%)<br>H-3( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (15%)<br>H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (10%)           | 0,12 | $\pi_{\text{Azo2, Naph1,2}} \rightarrow \pi^*_{\text{Azo2, Ph2}}$ LLCT<br>$\pi_{\text{Azo1, Naph2}} \rightarrow \pi^*_{\text{Azo2, Ph1}}$ LLCT<br>$\pi_{\text{Azo, Naph}} \rightarrow \pi^*_{\text{Cu}}$ LMCT<br>$\pi_{\text{Naph}} \rightarrow \pi^*_{\text{Ph}}$ ILCT |
|   | 362     | 377,5 | 3,28 | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+2( $\beta$ ) (43%)<br>H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (19%)<br>H-2( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (12%)                                                              | 0,08 | $\pi_{\text{Azo1, Naph2}} \rightarrow \pi^*_{\text{Azo2, Ph1}}$ LLCT<br>$\pi_{\text{Naph}} \rightarrow \pi^*_{\text{Ph}}$ ILCT<br>$\pi_{\text{Naph}} \rightarrow \pi^*_{\text{Cu}}$ LMCT                                                                                |
|   |         | 343,4 | 3,61 | H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+2( $\beta$ ) (53%)                                                                                                                                                                      | 0,13 | $\pi_{\text{Naph1,2}} \rightarrow \pi^*_{\text{Azo2, Ph1}}$ LLCT                                                                                                                                                                                                        |
|   |         | 336,0 | 3,69 | H-2( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (45%)<br>H-2( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ ) (27%)                                                                                                                 | 0,08 | $\pi_{\text{Azo2, Naph1}} \rightarrow \pi^*_{\text{Azo1, Ph2}}$ LLCT<br>$\pi_{\text{Azo2, Naph1}} \rightarrow \pi^*_{\text{Azo1, Ph2}}$ LLCT                                                                                                                            |
|   |         | 325,1 | 3,81 | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+3( $\beta$ ) (23%)<br>H-3( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ ) (17%)<br>H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+4( $\beta$ ) (13%)<br>H-4( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (12%)           | 0,08 | $\pi_{\text{Azo}} \rightarrow \pi^*_{\text{Naph}}$ ILCT<br>$\pi_{\text{Naph}} \rightarrow \pi^*_{\text{Ph}}$ ILCT<br>$\pi_{\text{Azo}} \rightarrow \pi^*_{\text{Naph}}$ ILCT<br>$\pi_{\text{Cu}} \rightarrow \pi^*_{\text{Ph}}$ MLCT                                    |
|   | 308     | 302,8 | 4,09 | H-3( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+2( $\beta$ ) (19%)<br>H-3( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (18%)                                                                                                               | 0,29 | $\pi_{\text{Azo1, Naph2}} \rightarrow \pi^*_{\text{Azo2, Ph1}}$ LLCT<br>$\pi_{\text{Azo1, Naph2}} \rightarrow \pi^*_{\text{Azo2, Ph1}}$ LLCT                                                                                                                            |
| 9 |         | 492,8 | 2,52 | H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (20%)<br>H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ ) (17%)<br>H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (12%)                                                                | 0,01 | $\pi_{\text{Naph}} \rightarrow \pi^*_{\text{Cu}}$ LMCT<br>$\pi_{\text{Azo}} \rightarrow \pi^*_{\text{Ph}}$ ILCT<br>$\pi_{\text{Azo, Naph}} \rightarrow \pi^*_{\text{Ph}}$ ILCT                                                                                          |
|   |         | 484,9 | 2,56 | H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (26%)                                                                                                                                                                        | 0,01 | $\pi_{\text{Naph}} \rightarrow \pi^*_{\text{Cu}}$ LMCT                                                                                                                                                                                                                  |
|   |         | 449,9 | 2,76 | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (25%)                                                                                                                                                                          | 0,03 | $\pi_{\text{Azo}} \rightarrow \pi^*_{\text{Cu}}$ LMCT                                                                                                                                                                                                                   |
|   | 351     | 357,9 | 3,46 | H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ ) (47%)<br>H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (22%)                                                                                                                   | 0,13 | $\pi_{\text{Azo}} \rightarrow \pi^*_{\text{Ph}}$ ILCT<br>$\pi_{\text{Azo, Naph}} \rightarrow \pi^*_{\text{Ph}}$ ILCT                                                                                                                                                    |
|   | 302     | 304,2 | 4,08 | H-7( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (31%)<br>H-4( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (11%)                                                                                                                   | 0,23 | $\pi_{\text{Naph}} \rightarrow \pi^*_{\text{Cu}}$ LMCT                                                                                                                                                                                                                  |

Таблица Б.7 – Энергии и составы пограничных МО для **6**.

| Индекс | МО $\alpha$ | Энергия, эВ | Фрагмент, % |      |       |       |      |      |      |
|--------|-------------|-------------|-------------|------|-------|-------|------|------|------|
|        |             |             | Azo1        | Azo2 | Quin1 | Quin2 | Ph1  | Ph2  | Cu   |
| 154    | H-4         | -6,587      | 0,01        | 0,35 | 0,02  | 0,55  | 0,01 | 0,04 | 0,01 |
| 155    | H-3         | -6,278      | 0,08        | 0,62 | 0,04  | -     | 0,01 | 0,19 | 0,06 |
| 156    | H-2         | -5,991      | 0,22        | 0,22 | 0,13  | 0,10  | 0,03 | 0,03 | 0,27 |
| 157    | H-1         | -5,394      | 0,54        | -    | 0,32  | 0,03  | 0,06 | -    | 0,05 |
| 158    | H           | -4,876      | -           | 0,59 | -     | 0,34  | -    | 0,03 | 0,01 |
| 159    | L           | -2,094      | 0,27        | -    | 0,62  | -     | 0,10 | -    | -    |
| 160    | L+1         | -1,722      | -           | 0,18 | -     | 0,73  | -    | 0,07 | -    |
| 161    | L+2         | -1,498      | 0,34        | 0,01 | 0,43  | -     | 0,19 | -    | 0,01 |
| 162    | L+3         | -1,087      | -           | 0,35 | 0,02  | 0,31  | -    | 0,32 | -    |
| 163    | L+4         | -0,760      | 0,02        | -    | 0,94  | 0,02  | -    | -    | -    |

Таблица Б.8 – Энергии и составы пограничных МО для **6**.

| Индекс | МО $\beta$ | Энергия, эВ | Фрагмент, % |      |       |       |      |      |      |
|--------|------------|-------------|-------------|------|-------|-------|------|------|------|
|        |            |             | Azo1        | Azo2 | Quin1 | Quin2 | Ph1  | Ph2  | Cu   |
| 153    | H-4        | -6,599      | 0,07        | 0,07 | 0,05  | 0,25  | 0,09 | 0,04 | 0,42 |
| 154    | H-3        | -6,575      | 0,02        | 0,33 | 0,04  | 0,52  | 0,01 | 0,04 | 0,05 |
| 155    | H-2        | -6,211      | -           | 0,69 | -     | 0,04  | -    | 0,21 | 0,04 |
| 156    | H-1        | -5,333      | 0,53        | -    | 0,30  | 0,05  | 0,05 | -    | 0,07 |
| 157    | <b>H</b>   | -4,841      | -           | 0,59 | 0,01  | 0,34  | -    | 0,03 | 0,02 |
| 158    | <b>L</b>   | -2,114      | 0,23        | 0,01 | 0,54  | 0,03  | 0,07 | -    | 0,12 |
| 159    | L+1        | -1,912      | 0,14        | 0,06 | 0,18  | 0,06  | 0,04 | -    | 0,51 |
| 160    | L+2        | -1,722      | -           | 0,17 | 0,01  | 0,72  | -    | 0,07 | 0,01 |
| 161    | L+3        | -1,467      | 0,33        | -    | 0,43  | -     | 0,19 | -    | 0,03 |
| 162    | L+4        | -1,074      | -           | 0,34 | 0,02  | 0,31  | -    | 0,32 | -    |

Таблица Б.9 – Энергии и составы пограничных МО для **7**.

| Индекс | МО $\alpha$ | Энергия, эВ | Фрагмент, % |      |       |       |      |       |      |
|--------|-------------|-------------|-------------|------|-------|-------|------|-------|------|
|        |             |             | Azo1        | Azo2 | Quin1 | Quin2 | Ph1  | Ph2   | Cu   |
| 162    | H-4         | -6,665      | 0,15        | 0,19 | 0,12  | 0,21  | 0,10 | 0,11  | 0,13 |
| 163    | H-3         | -5,901      | 0,33        | 0,10 | 0,16  | 0,09  | 0,08 | 0,03  | 0,22 |
| 164    | H-2         | -5,663      | 0,05        | 0,41 | 0,05  | 0,27  | -    | 0,07  | 0,15 |
| 165    | H-1         | -5,314      | 0,35        | 0,27 | 0,22  | 0,05  | 0,04 | 0,03  | 0,04 |
| 166    | <b>H</b>    | -5,129      | 0,18        | 0,47 | 0,09  | 0,13  | 0,02 | 0,05  | 0,06 |
| 167    | <b>L</b>    | -1,930      | 0,27        | -    | 0,61  | -     | 0,10 | -     | 0,01 |
| 168    | L+1         | -1,411      | 0,12        | 0,08 | 0,18  | 0,52  | 0,07 | 0,02  | 0,01 |
| 169    | L+2         | -1,368      | 0,12        | 0,08 | 0,18  | 0,52  | 0,07 | 0,02  | 0,01 |
| 170    | L+3         | -1,051      | -           | 0,44 | 0,03  | 0,19  | -    | 0,32  | -    |
| 171    | L+4         | -0,635      | 0,02        | -    | 0,95  | 0,01  | -    | 0,01- | -    |
| 172    | L+5         | -0,394      | -           | 0,03 | -     | 0,93  | 0,01 | -     | -    |

Таблица Б.10 – Энергии и составы пограничных МО для 7.

| Индекс | МО $\beta$ | Энергия, эВ | Фрагмент, % |      |       |       |      |      |      |
|--------|------------|-------------|-------------|------|-------|-------|------|------|------|
|        |            |             | Azo1        | Azo2 | Quin1 | Quin2 | Ph1  | Ph2  | Cu   |
| 161    | H-4        | -6,596      | 0,40        | 0,03 | 0,35  | 0,02  | 0,05 | 0,02 | 0,13 |
| 162    | H-3        | -6,514      | 0,04        | 0,17 | 0,03  | 0,39  | 0,05 | 0,04 | 0,28 |
| 163    | H-2        | -5,607      | 0,10        | 0,32 | 0,07  | 0,28  | 0,03 | 0,03 | 0,18 |
| 164    | H-1        | -5,293      | 0,21        | 0,43 | 0,13  | 0,07  | 0,03 | 0,07 | 0,06 |
| 165    | <b>H</b>   | -5,057      | 0,24        | 0,35 | 0,13  | 0,12  | 0,02 | 0,03 | 0,11 |
| 166    | <b>L</b>   | -2,156      | 0,28        | 0,03 | 0,38  | 0,01  | 0,10 | -    | 0,19 |
| 167    | L+1        | -1,624      | 0,10        | 0,05 | 0,52  | 0,02  | -    | 0,02 | 0,27 |
| 168    | L+2        | -1,379      | 0,03        | 0,11 | 0,03  | 0,77  | 0,01 | 0,03 | 0,02 |
| 169    | L+3        | -1,281      | 0,31        | 0,06 | 0,25  | 0,05  | 0,19 | 0,02 | 0,11 |
| 170    | L+4        | -1,042      | 0,02        | 0,33 | 0,02  | 0,34  | 0,03 | 0,24 | 0,03 |
| 171    | L+5        | -0,658      | 0,02        | -    | 0,93  | 0,04  | -    | -    | -    |

Таблица Б.11 – Энергии и составы пограничных МО для 8.

| Индекс | МО $\alpha$ | Энергия, эВ | Фрагмент, % |      |       |       |      |      |      |
|--------|-------------|-------------|-------------|------|-------|-------|------|------|------|
|        |             |             | Azo1        | Azo2 | Naph1 | Naph2 | Ph1  | Ph2  | Cu   |
| 154    | H-4         | -6,363      | 0,23        | 0,18 | 0,13  | 0,11  | 0,06 | 0,07 | 0,22 |
| 155    | H-3         | -6,157      | 0,38        | 0,08 | 0,01  | 0,38  | 0,03 | 0,09 | 0,02 |
| 156    | H-2         | -5,966      | 0,02        | 0,39 | 0,37  | 0,10  | 0,07 | -    | 0,05 |
| 157    | H-1         | -5,473      | 0,10        | 0,37 | 0,38  | 0,04  | 0,03 | 0,02 | 0,06 |
| 158    | <b>H</b>    | -5,384      | 0,38        | 0,08 | 0,04  | 0,36  | 0,01 | 0,04 | 0,09 |
| 159    | <b>L</b>    | -1,703      | 0,42        | 0,11 | 0,04  | 0,16  | 0,05 | 0,20 | 0,01 |
| 160    | L+1         | -1,598      | 0,12        | 0,48 | 0,06  | 0,03  | 0,24 | 0,06 | 0,01 |
| 161    | L+2         | -1,059      | -           | 0,05 | 0,83  | 0,07  | 0,02 | -    | 0,02 |
| 162    | L+3         | -0,984      | 0,08        | 0,02 | 0,06  | 0,73  | 0,01 | 0,08 | 0,02 |
| 163    | L+4         | -0,352      | -           | 0,03 | 0,89  | 0,03  | 0,02 | -    | 0,02 |

Таблица Б.12 – Энергии и составы пограничных МО для 8.

| Индекс | МО $\beta$ | Энергия, эВ | Фрагмент, % |      |       |       |      |      |      |
|--------|------------|-------------|-------------|------|-------|-------|------|------|------|
|        |            |             | Azo1        | Azo2 | Naph1 | Naph2 | Ph1  | Ph2  | Cu   |
| 153    | H-4        | -6,695      | 0,01        | 0,01 | -     | 0,94  | 0,02 | -    | -    |
| 154    | H-3        | -6,130      | 0,33        | 0,09 | 0,04  | 0,42  | 0,03 | 0,07 | 0,02 |
| 155    | H-2        | -5,918      | 0,05        | 0,27 | 0,48  | 0,08  | 0,04 | -    | 0,07 |
| 156    | H-1        | -5,723      | 0,10        | 0,26 | 0,26  | 0,23  | 0,06 | 0,03 | 0,06 |
| 157    | <b>H</b>   | -5,374      | 0,33        | 0,19 | 0,14  | 0,24  | 0,02 | 0,04 | 0,04 |
| 158    | <b>L</b>   | -2,226      | 0,13        | 0,13 | 0,07  | 0,06  | 0,02 | 0,02 | 0,56 |
| 159    | L+1        | -1,661      | 0,46        | 0,09 | 0,02  | 0,14  | 0,04 | 0,22 | 0,04 |
| 160    | L+2        | -1,571      | 0,09        | 0,50 | 0,06  | 0,03  | 0,26 | 0,05 | 0,02 |
| 161    | L+3        | -1,036      | 0,01        | 0,04 | 0,69  | 0,21  | 0,01 | 0,01 | 0,02 |
| 162    | L+4        | -0,947      | 0,08        | 0,03 | 0,17  | 0,58  | 0,02 | 0,07 | 0,05 |

Таблица Б.13 – Энергии и составы пограничных МО для **9**.

| Индекс | МО $\alpha$ | Энергия, эВ | Фрагмент, % |      |       |       |      |      |      |
|--------|-------------|-------------|-------------|------|-------|-------|------|------|------|
|        |             |             | Azo1        | Azo2 | Naph1 | Naph2 | Ph1  | Ph2  | Cu   |
| 162    | H-4         | -6,352      | 0,21        | 0,18 | 0,16  | 0,14  | 0,08 | 0,04 | 0,19 |
| 163    | H-3         | -5,809      | 0,17        | 0,36 | 0,02  | 0,34  | 0,03 | 0,05 | 0,02 |
| 164    | H-2         | -5,713      | 0,12        | 0,11 | 0,50  | 0,21  | 0,02 | 0,01 | 0,02 |
| 165    | H-1         | -5,574      | 0,49        | 0,21 | 0,11  | 0,04  | 0,06 | 0,02 | 0,08 |
| 166    | <b>H</b>    | -5,442      | 0,15        | 0,27 | 0,16  | 0,22  | 0,02 | 0,04 | 0,14 |
| 167    | <b>L</b>    | -1,480      | 0,21        | 0,37 | 0,02  | 0,08  | 0,11 | 0,19 | 0,02 |
| 168    | L+1         | -1,427      | 0,39        | 0,22 | 0,03  | 0,02  | 0,21 | 0,12 | -    |
| 169    | L+2         | -1,075      | 0,05        | 0,03 | 0,66  | 0,22  | -    | 0,01 | 0,02 |
| 170    | L+3         | -1,053      | 0,02        | 0,05 | 0,25  | 0,65  | -    | -    | -    |
| 171    | L+4         | -0,327      | 0,01        | 0,02 | 0,09  | 0,84  | 0,01 | -    | 0,01 |

Таблица Б.14 – Энергии и составы пограничных МО для **9**.

| Индекс | МО $\beta$ | Энергия, эВ | Фрагмент, % |      |       |       |      |      |      |
|--------|------------|-------------|-------------|------|-------|-------|------|------|------|
|        |            |             | Azo1        | Azo2 | Naph1 | Naph2 | Ph1  | Ph2  | Cu   |
| 161    | H-4        | -6,639      | 0,05        | 0,09 | 0,58  | 0,11  | 0,03 | 0,08 | 0,06 |
| 162    | H-3        | -5,883      | 0,18        | 0,11 | 0,36  | 0,21  | 0,05 | 0,03 | 0,06 |
| 163    | H-2        | -5,763      | 0,15        | 0,32 | 0,04  | 0,40  | 0,03 | 0,04 | 0,03 |
| 164    | H-1        | -5,664      | 0,11        | 0,12 | 0,47  | 0,24  | 0,01 | 0,01 | 0,03 |
| 165    | <b>H</b>   | -5,460      | 0,39        | 0,30 | 0,06  | 0,07  | 0,05 | 0,03 | 0,10 |
| 166    | <b>L</b>   | -2,145      | 0,13        | 0,13 | 0,07  | 0,07  | 0,02 | 0,03 | 0,56 |
| 167    | L+1        | -1,451      | 0,21        | 0,37 | 0,02  | 0,08  | 0,11 | 0,19 | 0,02 |
| 168    | L+2        | -1,403      | 0,38        | 0,22 | 0,04  | 0,02  | 0,21 | 0,12 | -    |
| 169    | L+3        | -1,044      | 0,05        | 0,02 | 0,63  | 0,29  | -    | -    | -    |
| 170    | L+4        | -1,007      | 0,03        | 0,07 | 0,26  | 0,54  | 0,02 | 0,02 | 0,07 |

Таблица Б.15 – Рассчитанные длины волн ( $\lambda$ ), энергии ( $E$ ), сила осциллятора ( $f$ ), задействованные молекулярные орбитали и их вклады в различные электронные переходы в **116** ( $n=2$ ) в соответствии с расчетами TD-DFT.

| $\lambda_{теор}$ , нм | $E$ , эВ | Электронные переходы, (вклад, %)                                   | $f$   | Характер                |
|-----------------------|----------|--------------------------------------------------------------------|-------|-------------------------|
| 356,45                | 3,4783   | НОМО $\rightarrow$ LUMO (84 %)                                     | 0,070 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| 353,25                | 3,5098   | НОМО $\rightarrow$ LUMO+1 (79)                                     | 0,144 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| 342,54                | 3,6196   | НОМО-1 $\rightarrow$ LUMO (79)                                     | 0,062 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| 335,45                | 3,6961   | НОМО-1 $\rightarrow$ LUMO+1 (86)                                   | 0,019 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| 292,47                | 4,2392   | НОМО-1 $\rightarrow$ LUMO+2 (32)<br>НОМО $\rightarrow$ LUMO+2 (63) | 0,001 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| 289,45                | 4,2835   | НОМО-1 $\rightarrow$ LUMO+3 (12)<br>НОМО $\rightarrow$ LUMO+3 (79) | 0,014 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |

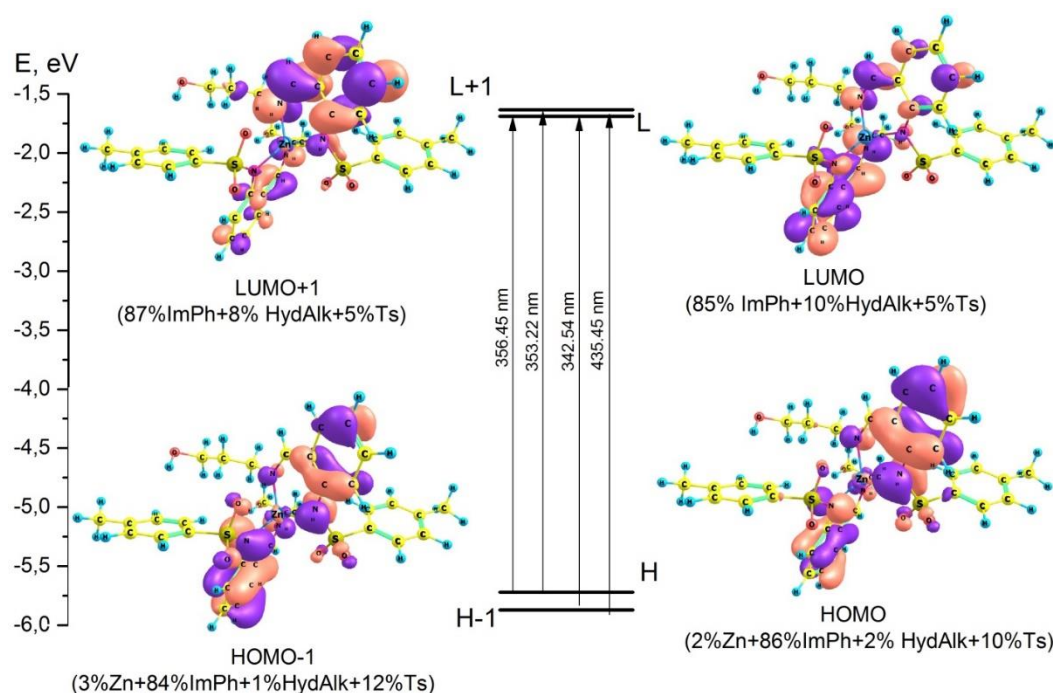


Рисунок Б.1 – Диаграмма энергетических уровней и изоповерхности пограничных молекулярных орбиталей для **11б** и длины волн полученных электронных переходов, где иминометилфенильный (ImPh), тозилый (Ts), гидроксипропиловый  $(\text{CH}_2)_3\text{OH}$  (HydAlk) фрагменты.

Таблица Б.16 – Рассчитанные длины волн ( $\lambda$ ), энергии ( $E$ ), сила осциллятора ( $f$ ), задействованные молекулярные орбитали и их вклады в различные электронные переходы в **11в** ( $n=3$ ) в соответствии с расчетами TD-DFT.

| $\lambda_{\text{теор}}$ , нм | $E$ , эВ | Электронные переходы, (вклад, %)                                                                     | $f$   | Характер                |
|------------------------------|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------------------------|
| 355,99                       | 3,4828   | НОМО $\rightarrow$ LUMO (86)                                                                         | 0,091 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| 350,12                       | 3,5412   | НОМО $\rightarrow$ LUMO+1 (80)                                                                       | 0,131 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| 338,47                       | 3,6631   | НОМО-1 $\rightarrow$ LUMO (84)                                                                       | 0,039 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| 334,26                       | 3,7092   | НОМО-1 $\rightarrow$ LUMO+1 (90)                                                                     | 0,036 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| 291,03                       | 4,2602   | НОМО-1 $\rightarrow$ LUMO+3 (13)<br>НОМО $\rightarrow$ LUMO+2 (66)<br>НОМО $\rightarrow$ LUMO+3 (14) | 0,007 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| 288,30                       | 4,3005   | НОМО-1 $\rightarrow$ LUMO+2 (24)<br>НОМО $\rightarrow$ LUMO+2 (13)<br>НОМО $\rightarrow$ LUMO+3 (54) | 0,010 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |

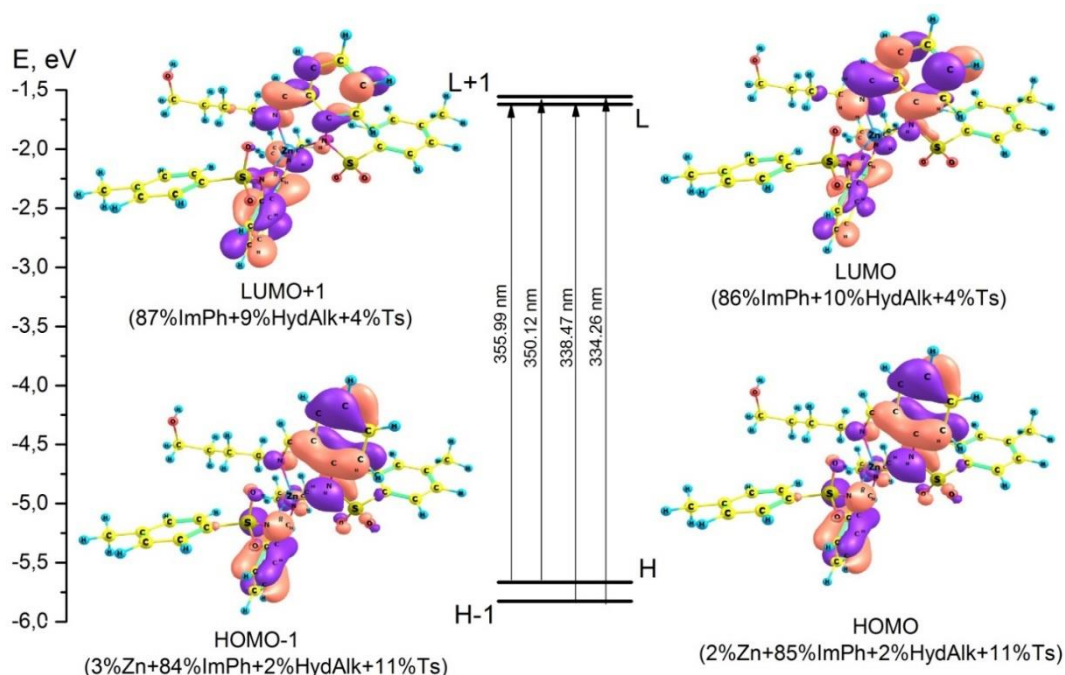


Рисунок Б.2 – Диаграмма энергетических уровней и изоповерхности пограничных молекулярных орбиталей для **11в** и длины волн полученных электронных переходов, где иминометилфенильный (ImPh), тозильный (Ts), гидроксиалкильный  $(\text{CH}_2)_n\text{OH}$  (HydAlk) фрагменты.

Таблица Б.17 – Рассчитанные длины волн ( $\lambda$ ), энергии ( $E$ ), сила осциллятора ( $f$ ), задействованные молекулярные орбитали и их вклады в различные электронные переходы в **11г** ( $n=4$ ) в соответствии с расчетами TD-DFT.

| $\lambda_{\text{теор}}$ , нм | $E$ , эВ | Электронные переходы, (вклад, %)                                   | $f$   | Характер                |
|------------------------------|----------|--------------------------------------------------------------------|-------|-------------------------|
| 374.72                       | 3.309    | НОМО $\rightarrow$ LUMO (90)                                       | 0.055 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| 368.69                       | 3.363    | НОМО $\rightarrow$ LUMO+1 (86)                                     | 0.102 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| 359.36                       | 3.450    | НОМО-1 $\rightarrow$ LUMO (89)                                     | 0.043 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| 354.72                       | 3.495    | НОМО-1 $\rightarrow$ LUMO+1 (92)                                   | 0.029 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| 295.02                       | 4.203    | НОМО-1 $\rightarrow$ LUMO+2 (27)<br>НОМО $\rightarrow$ LUMO+3 (67) | 0.011 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| 272.60                       | 4.548    | НОМО-4 $\rightarrow$ LUMO (13)<br>НОМО-3 $\rightarrow$ LUMO (46)   | 0.039 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |

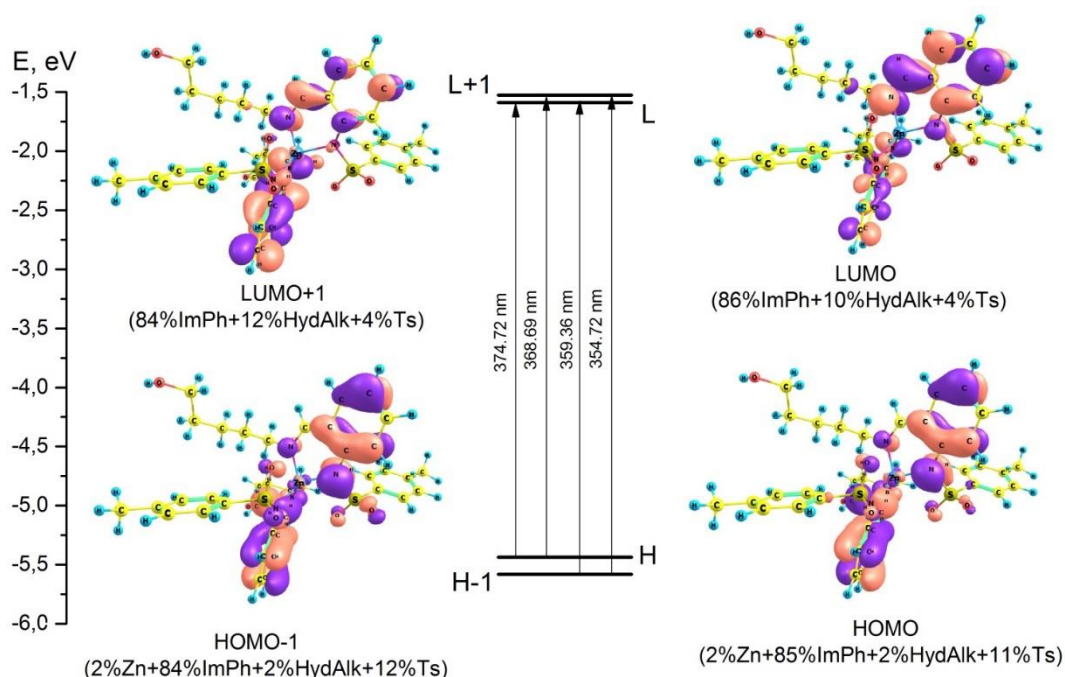


Рисунок Б.3 – Диаграмма энергетических уровней и изоповерхности пограничных молекулярных орбиталей для **11г** и длины волн полученных электронных переходов, где иминометилфенильный (ImPh), тозилый (Ts), гидроксипалкинный  $(\text{CH}_2)_n\text{OH}$  (HydAlk) фрагменты.

Таблица Б.18 – Рассчитанные длины волн ( $\lambda$ ), энергии ( $E$ ), сила осциллятора ( $f$ ), задействованные молекулярные орбитали и их вклады в различные электронные переходы в **11д** ( $n=5$ ) в соответствии с расчетами TD-DFT.

| $\lambda_{\text{теор}}, \text{нм}$ | $E, \text{эВ}$ | Электронные переходы, (вклад, %)                                                                       | $f$   | Характер                |
|------------------------------------|----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------------------------|
| 374,10                             | 3,3142         | НОМО $\rightarrow$ LUMO (90)                                                                           | 0,059 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| 365,90                             | 3,3884         | НОМО $\rightarrow$ LUMO+1 (84)                                                                         | 0,102 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| 358,45                             | 3,4589         | НОМО-1 $\rightarrow$ LUMO (87)                                                                         | 0,037 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| 351,73                             | 3,5250         | НОМО-1 $\rightarrow$ LUMO+1 (92)                                                                       | 0,030 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| 296,25                             | 4,1851         | НОМО-1 $\rightarrow$ LUMO+2 (21)<br>НОМО-1 $\rightarrow$ LUMO+3 (10)<br>НОМО $\rightarrow$ LUMO+3 (66) | 0,013 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| 272,30                             | 4,5532         | НОМО-4 $\rightarrow$ LUMO (15)<br>НОМО-3 $\rightarrow$ LUMO (52)                                       | 0,028 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| 270,63                             | 4,5813         | НОМО-2 $\rightarrow$ LUMO (76)                                                                         | 0,038 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |

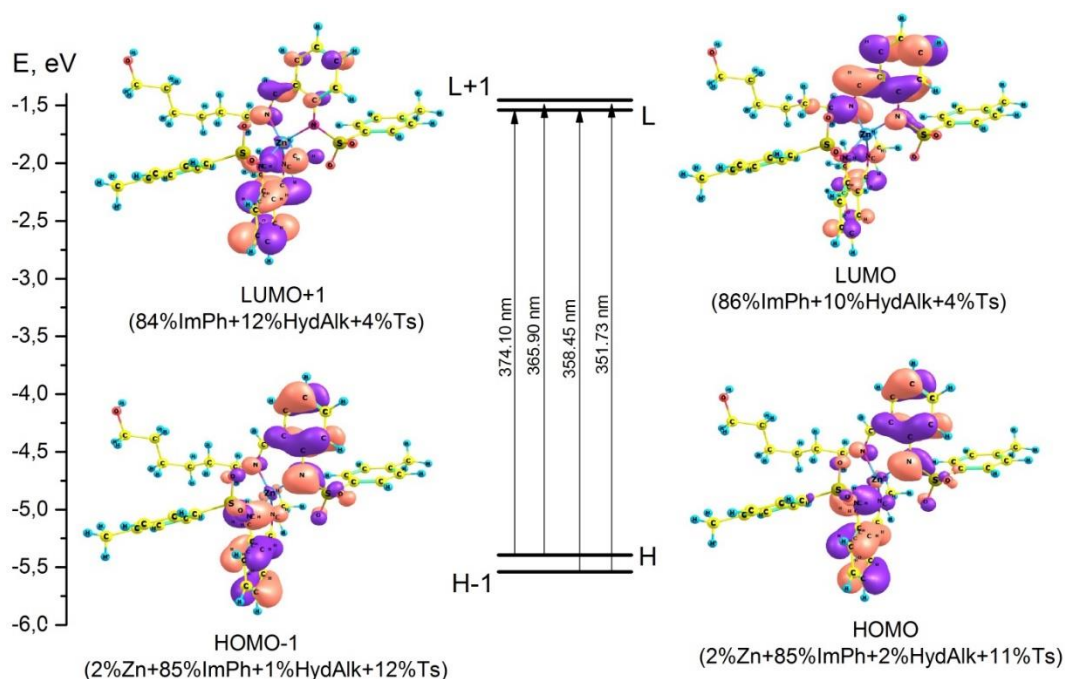


Рисунок Б.4— Диаграмма энергетических уровней и изоповерхности пограничных молекулярных орбиталей для **11д** и длины волн полученных электронных переходов, где иминометилфенильный (ImPh), тозилый (Ts), гидроксипропиловый ( $(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ ) (HydAlk) фрагменты.

Таблица Б.19 – Экспериментальные и рассчитанные длины волн ( $\lambda$ ), энергии ( $E$ ), сила осциллятора ( $f$ ), задействованные ГМО и вклад в различных электронных переходах для **14-17** в соответствии с расчетами TD-DFT.

| Соединение | $\lambda_{\text{эксп}}$ , нм | $\lambda_{\text{теор}}$ , нм | $E$ , эВ | Электронные переходы, (вклад, %)     | $f$  | Характер r                                                                                                                                                   |
|------------|------------------------------|------------------------------|----------|--------------------------------------|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>14</b>  | 505 (A)                      | 454,0                        | 2,73     | H→L (97%)                            | 0,58 | $\pi_{\text{Gl}} \rightarrow \pi^*_{\text{Ald,N}}$                                                                                                           |
|            | 406 (B)                      | 386,7                        | 3,21     | H-1→L(92%)                           | 0,33 | $\pi_{\text{Gl}} \rightarrow \pi^*_{\text{Ald,N}}$                                                                                                           |
|            | 334 (C)                      | 337,3                        | 3,68     | H→L+3(43%)<br>H→L+1(20%)             | 0,40 | $n \rightarrow \pi^*_{\text{Gl}}$<br>$\pi_{\text{Gl,N}} \rightarrow \pi^*_{\text{Ald,N}}$                                                                    |
| <b>15</b>  | 506 (A)                      | 438,5                        | 2,83     | H→L (96%)                            | 0,59 | $\pi_{\text{Gl}} \rightarrow \pi^*_{\text{Ald,N}}$                                                                                                           |
|            | 406 (B)                      | 379,0                        | 3,27     | H-1→L(91%)                           | 0,37 | $\pi_{\text{Gl}} \rightarrow \pi^*_{\text{Ald,N}}$                                                                                                           |
|            | 335 (C)                      | 337,7                        | 3,67     | H→L(34%)<br>H→L+2(33%)<br>H-3→L(33%) | 0,39 | $\pi_{\text{Gl}} \rightarrow \pi^*_{\text{Ald,N}}$<br>$\pi_{\text{Gl}} \rightarrow \pi^*_{\text{Ald}}$<br>$\pi_{\text{Ald}} \rightarrow \pi^*_{\text{Gl,N}}$ |

Продолжение таблица Б.19

|    |            |       |      |                                |      |                                                                                                  |
|----|------------|-------|------|--------------------------------|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 16 | 495<br>(A) | 483,9 | 2,56 | H-1→L(92%)                     | 0,41 | $\pi_{G11} \rightarrow \pi^*_{Ald1}$                                                             |
|    |            | 478,4 | 2,59 | H→L+1(95%)                     | 0,34 | $\pi_{G12} \rightarrow \pi^*_{Ald2}$                                                             |
|    | 410<br>(B) | 414,7 | 2,99 | H-3→L(54%)<br>H-2→L(37%)       | 0,18 | $\pi_{G11,Ald1} \rightarrow \pi^*_{Ald2, G12}$<br>$\pi_{G11,Ald1} \rightarrow \pi^*_{Ald2, G12}$ |
|    |            |       |      | H-2→L+1(89%)                   |      | $\pi_{G12,Ald2} \rightarrow \pi^*_{Ald1, G11}$                                                   |
|    |            | 408,7 | 3,03 | H-2→L(72%)<br>H-3→L (34%)      | 0,15 | $\pi_{G11,Ald1} \rightarrow \pi^*_{Ald2, G12}$<br>$\pi_{G11,Ald1} \rightarrow \pi^*_{Ald2, G12}$ |
|    | 335<br>(C) | 329,1 | 3,77 | H-8→L (58%)                    | 0,11 | $\pi_{G11,2} \rightarrow \pi^*_{Ald1,2}$                                                         |
| 17 | 497<br>(A) | 451,0 | 2,75 | H→L (45%)<br>H-1→L(30%)        | 0,41 | $\pi_{G11} \rightarrow \pi^*_{Ald2, G12}$<br>$\pi_{G11,2} \rightarrow \pi^*_{Ald1,2}$            |
|    |            | 444,8 | 2,79 | H→L+1 (64%)<br>H-1→L(28%)      | 0,81 | $\pi_{G11} \rightarrow \pi^*_{Ald1}$<br>$\pi_{G11,2} \rightarrow \pi^*_{Ald1,2}$                 |
|    | 410<br>(B) | 395,8 | 3,13 | H-2→L (58%)<br>H-3→L (58%)     | 0,24 | $\pi_{G11,Ald1} \rightarrow \pi^*_{Ald2, G12}$<br>$\pi_{G11,Ald1} \rightarrow \pi^*_{Ald2, G12}$ |
|    |            | 393,1 | 3,15 | H-2→L+1 (49%)<br>H-3→L+1 (27%) | 0,30 | $\pi_{G12,Ald2} \rightarrow \pi^*_{Ald1, G11}$<br>$\pi_{G12,Ald2} \rightarrow \pi^*_{Ald1, G11}$ |
|    | 336<br>(C) | 338,3 | 3,67 | H→L+2 (32%)<br>H-1→L+2 (23%)   | 0,17 | $\pi_{G11} \rightarrow \pi^*_{Ald2, G12}$<br>$\pi_{G11,2} \rightarrow \pi^*_{Ald1,2}$            |
|    |            | 331,6 | 3,74 | H-1→L+4 (46%)                  | 0,15 | $\pi_{G11,Ald2} \rightarrow \pi^*_{G12}$                                                         |

## Приложение В. Перечень используемых в тексте аббревиатур и обозначений

|       |                                                                                                   |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| BD    | Связывающую орбиталь (англ. bond)                                                                 |
| CCDC  | Кембриджский центр кристаллографических данных (англ. Cambridge Crystallographic Data Centre)     |
| DFT   | Теория функционала плотности (англ. Density functional theory)                                    |
| DSSC  | Органический сенсibilизированный красителем солнечный элемент (англ. Dye-Sensitized Solar Cell)   |
| EXAFS | Extended X-ray Absorption Fine Structure                                                          |
| ILCT  | Внутрилигандным переносом заряда (англ. Intraligand charge transfer)                              |
| IPCE  | Эффективности преобразования падающих фотонов в ток (англ. Incident Photon-to-Current Efficiency) |
| IQE   | Внутренняя квантовая эффективность (англ. Internal Quantum Efficiency)                            |
| ISC   | Межсистемный переход (англ. Intersystem crossing)                                                 |
| ITO   | Оксид индия-олова                                                                                 |
| LLCT  | Межлигандный перенос заряда (англ. Ligand to ligand charge transfer)                              |
| LP    | Неподеленной пары (англ. Lone pair)                                                               |
| MLCT  | Перенос заряда от металла к лиганду (англ. Metal to Ligand Charge Transfer)                       |
| NBO   | Натуральные связывающие орбитали (англ. Natural Bond Orbital)                                     |
| OLED  | Органическое электролюминесцентное устройство (англ. Organic Light-Emitting Diode)                |
| PLQY  | Квантовый выход люминесценции (англ. Photoluminescence Quantum Yield)                             |

|             |                                                                                                      |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|             | Термически активированная замедленная флуоресценция (англ. Thermally activated delayed fluorescence) |
| TADF        |                                                                                                      |
| TD-DFT      | Нестационарный метод функционала плотности (англ. Time-dependent density functional theory)          |
| WT          | Метод вэйвлет-преобразования (англ. Wavelet Transformation)                                          |
| XANES       | X-ray Absorption Near-Edge Structure                                                                 |
| АО          | Атомные орбитали                                                                                     |
| ВЗМО (HOMO) | Высшая занятая молекулярная орбиталь (англ. Highest Occupied Molecular Orbital)                      |
| ГМО         | Граничные молекулярные орбитали                                                                      |
| ДМСО        | Диметилсульфоксид                                                                                    |
| ДСК         | Дифференциальная сканирующая калориметрия                                                            |
| КС          | Координационной сферы                                                                                |
| КЧ          | Координационное число                                                                                |
| МО          | Молекулярные орбитали                                                                                |
| МФТ         | Модуль Фурье трансформат                                                                             |
| НСМО (LUMO) | Низшая свободная молекулярная орбиталь (англ. Lowest Unoccupied Molecular Orbital)                   |
| РСА         | Рентгеноструктурный анализ                                                                           |
| ТГА         | Термогравиметрический анализ                                                                         |
| ФЛ          | Фотолюминесценция                                                                                    |
| ЦВА         | Циклическая вольтамперометрия                                                                        |
| ЭЛ          | Электролюминесценция                                                                                 |
| ЭСП         | Электронные спектры поглощения                                                                       |