

*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

**АВТОРЕФЕРАТ**

*диссертации на соискание учёной степени*

**кандидата физико-математических наук**

Ростов-на-Дону – 2026

Работа выполнена в отделе рентгеновской и электронной спектроскопии Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета.

*Научный руководитель:* доктор физико-математических наук  
**Власенко Валерий Григорьевич**  
(Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики, отдел рентгеновской и электронной спектроскопии, главный научный сотрудник)

*Официальные оппоненты:* доктор физико-математических наук, профессор  
**Лагутин Борис Михайлович**  
(Ростовский государственный университет путей сообщения, кафедра «Физика», профессор)

кандидат физико-математических наук, доцент  
**Ершов Игорь Владимирович**  
(Донской государственный технический университет, кафедра «Физика», доцент)

Защита диссертации состоится **25 сентября 2026** года в **15.00** часов на заседании диссертационного совета **ЮФУ801.01.20** по физико-математическим наукам (специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния и 1.3.20. Кристаллография, физика кристаллов) при НИИ физики ЮФУ по адресу: г. Ростов-на-Дону, пр-т Стачки, 194, НИИ физики ЮФУ, ауд. 411.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке имени Ю. А. Жданова Южного федерального университета по адресу: г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21 Ж и на сайте ЮФУ <https://hub.sfedu.ru/diss/show/1356204/>.

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ августа 2026 года

Отзыв (с указанием ФИО (полностью), учёной степени со специальностью, звания, организации, её подразделения, должности, адреса, телефона, e-mail, даты составления отзыва) с заверенной подписью рецензента и печатью учреждения просим направлять в двух экз. учёному секретарю диссертационного совета ЮФУ801.01.20 при НИИ физики ЮФУ Рудской А. Г. по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, НИИ физики ЮФУ, а также в формате .pdf – на e-mail: [agrudskaya@sfedu.ru](mailto:agrudskaya@sfedu.ru).

Учёный секретарь диссертационного совета ЮФУ801.01.20

при НИИ физики ЮФУ \_\_\_\_\_ Рудская Анжела Григорьевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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 КПД 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 глутарина 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. Установлены универсальные корреляции «структура–свойство» и детально проанализированы ключевые физические процессы, определяющие эффективность устройств: кинетика инжекции электрона и

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

В результате исследований *впервые*:

- для  $\beta$ -аминовинилкетонов установлено, что введение метильной группы в аминометиленовый фрагмент создаёт стерическое напряжение, выступающее ключевым фактором конформационной лабильности, и 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) выявлена корреляция между природой ароматического заместителя лиганда и локальной геометрией координационного узла, где хинолильные заместители стабилизируют пентакоординационные центры Cu(II) с геометрией квадратной пирамиды, тогда как нафтильные заместители имеют плоско-квадратную координацию;

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

- в области оптоэлектронных применений на основе комплексов Zn(II) с гидроксильными лигандами с  $n = 4-6$  изготовлены прототипы OLED-устройств, комплекс электрооптических характеристик которых подтверждает перспективность этих соединений в качестве эффективных электролюминофоров синей области спектра;

- для глауцинсодержащих оснований Шиффа и их хелатов Zn(II) из систематического сравнения структурных и фотоэлектрических свойств

продемонстрировано, что более высокая эффективность сенсibilизаторов DSSC на основе свободных лигандов до 5,18 % по сравнению с комплексами Zn(II) обусловлена их планарной геометрией, обеспечивающей оптимальную адсорбцию на поверхности TiO<sub>2</sub>, и внутримолекулярным механизмом переноса заряда, тогда как координация с 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 сенсibilизаторов для DSSC, а комплексы цинка(II) оснований Шиффа с гидроксильными заместителями  $-(CH_2)_nOH$  — 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 β-аминовинилкетонах, содержащих нафталиновый или хинолиновый заместители, определяется балансом трёх конкурирующих факторов: внутримолекулярной водородной связи N—H $\cdots$ O, n $\rightarrow$ π-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.

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  $(CH_2)_nOH$  ( $n = 4 - 6$ ) 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  $TiO_2$  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.

**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 Всерос. конф. студ.-физ. и молодых учёных, Новосибирск, 2024 и Москва – Пушкино – Черноголовка – Дубна, 2025; X Всерос. науч.-практ. конф. студ. и молодых учёных «Химия: достижения и перспективы», Ростов-на-Дону, 2025; Всерос. ежегод. молодеж. науч. конф. с междунар. участием «Наука Юга России: достижения и перспективы», Ростов-на-Дону, 2024 и 2025; Междунар. междисциплинар. молодеж. симп. «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование эко-систем», Ростов-на-Дону, 2025; Всерос. конф. по люминесценции LUMOS-2026, Санкт-Петербург, 2026.

**Публикации автора.** Основные результаты диссертации опубликованы в 18 работах, 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».

**Личный вклад автора** состоит в участии на всех этапах эксперимента, квантово-химических расчётов, 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.

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

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель, задачи и объекты исследования. Представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, а также основные научные положения, выносимые на защиту. Отражены сведения о достоверности результатов, апробации работы на конференциях, публикациях автора и его личном вкладе.

В **первом** разделе дан обзор строения и свойств молекулярных кристаллов, природы межмолекулярных взаимодействий. Проведён анализ современного состояния исследований координационных соединений 3d-металлов с основаниями Шиффа. Рассмотрены особенности их кристаллического строения, а также принципы применения данных соединений в качестве функциональных материалов — эмиттеров для OLED и фотосенсибилизаторов для DSSC. Особое внимание уделено анализу физических принципов работы OLED и DSSC.

**Второй** раздел посвящён описанию объектов исследования и методологической основы работы. Объектами исследования являются 30 новых соединений — оснований Шиффа и их комплексов с ионами Cu(II) и Zn(II). Подробно охарактеризованы экспериментальные и теоретические методы. Комплекс структурных исследований включал монокристалльную рентгеновскую дифракцию с анализом поверхности Хиршфельда при рассмотрении межмолекулярных взаимодействий в кристаллах, а также рентгеновскую спектроскопию поглощения. Оптические свойства изучены методами УФ-видимой и флуоресцентной спектроскопии. Термические характеристики определены с помощью термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, электрохимические — методом циклической вольтамперометрии. Квантово-химические моделирование выполнено в рамках теории функционала плотности (DFT) и

её нестационарного варианта (TD-DFT). Особое внимание уделено обоснованию выбора гибридного функционала B3LYP и базисных наборов для корректного моделирования электронных спектров поглощения [A1].

В третьем разделе представлено комплексное исследование  $\beta$ -аминовинилкетонов с N-нафтильными и N-хинолильными заместителями **1** - **4** и их комплексов меди **5** - **9** [A2, A15]. С помощью DFT расчётов установлено, что как в растворе, так и в кристаллической фазе соединения **1–4** существуют преимущественно в кето-аминной таутомерной форме А (рисунок 1).

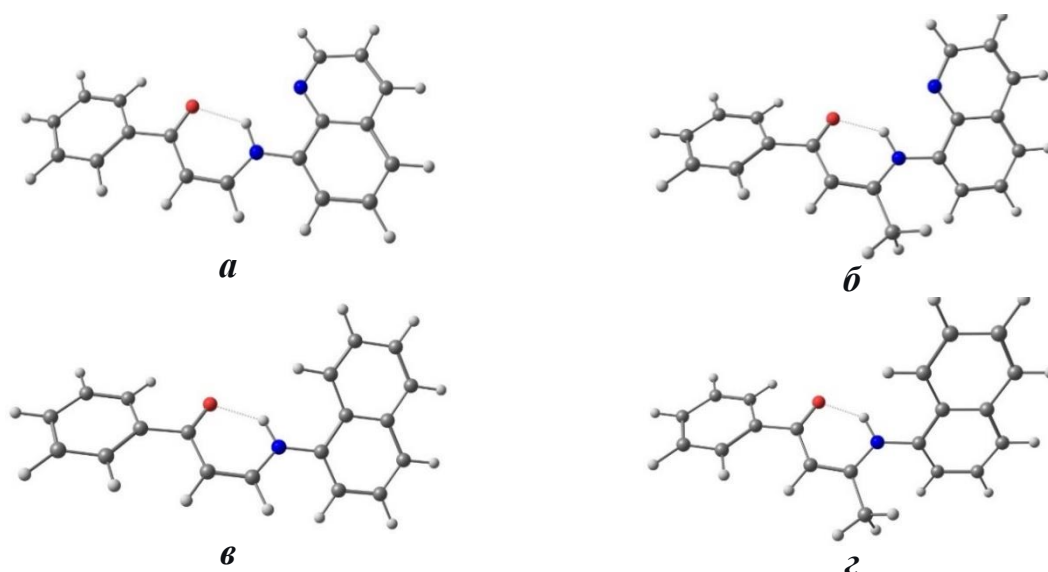


Рисунок 1 – Оптимизированные структуры комплексов **1** - *a*, **2** - *б*, **3** - *в* и **4** - *г*.

Ключевым результатом стало выявление определяющей роли стерического фактора. Показано, что введение метильной группы в аминометиленовый фрагмент приводит к значительному увеличению торсионного угла между плоскостью ароматического заместителя и центральным фрагментом молекулы: для хинолиновых соединений с  $0,5^\circ$  до  $29,2^\circ$ , для нафталинового - с  $26,1^\circ$  до  $51,4^\circ$ . Это приводит к нарушению копланарности, ослаблению  $\pi$ -сопряжения и изменению ширины запрещённой зоны [A18]. NBO-анализ, выполненный в рамках теории возмущения второго порядка, позволил установить, что конформационные различия обусловлены балансом трёх конкурирующих факторов: внутримолекулярной водородной связи  $N-H\cdots O$ ,  $n\rightarrow\pi^*$ -гиперконъюгации неподелённой пары атома азота и стерических эффектов. В соединениях с метильной группой взаимодействие

$LP(N) \rightarrow \pi(C-C)$  ослабляется (энергия стабилизации  $E^{(2)}$  уменьшается от 42,9 до 13,9 ккал/моль), тогда как гиперконъюгация  $LP(N) \rightarrow \pi^*(C=C)$  основного каркаса увеличивается ( $E^{(2)}$  возрастает до 58,3 ккал/моль) [A18].

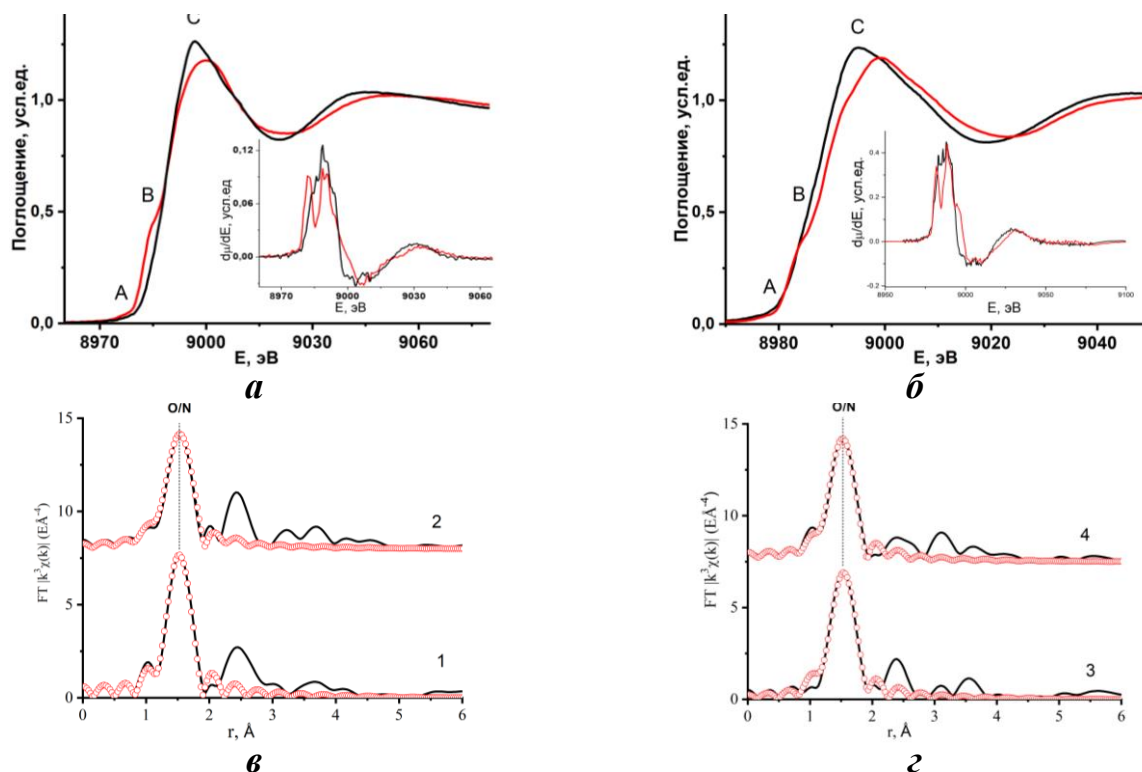


Рисунок 2 – Нормированные CuK-края поглощения для соединений: **6** (чёрная линия) и **8** (красная линия) - **а**; соединений **7** (чёрная линия) и **9** (красная линия), а соответствующие первые производные  $d\mu/dE$  показаны на вставках - **б** и МФТ EXAFS CuK-краёв поглощения для соединений: **6** (кривые 1) и **8** (кривые 2) – **в**; а также **7** (кривые 3) и **9** (кривые 4) - **з**. Сплошной линией показаны экспериментальные МФТ, кружочками изображены теоретически рассчитанные спектры.

Методом рентгеновской спектроскопии поглощения (XANES / EXAFS) исследовано локальное окружение ионов меди в комплексах **5 – 9** (рисунок 2). Анализ XANES Cu K-краёв выявил существенные различия между комплексами с хинолиновыми и нафталиновыми заместителями. Для комплексов **8** и **9** наблюдается характерный для плоско-квадратной геометрии предкраевой пик В, тогда как для **6** и **7** этот пик выражен слабее, что указывает на иную геометрию координационного узла. Количественный анализ EXAFS, включая вейвлет-преобразование, позволил установить, что в комплексах **6** и **7** координационное число иона меди составляет 5, а геометрия близка к квадратной пирамиде (рисунок 2, в). В комплексах **8** и **9**, напротив,

реализуется плоско-квадратное окружение с координационным числом 4 (рисунок 2, г). Это различие объясняется участием дополнительного донорного атома азота хинолильного фрагмента в координации.

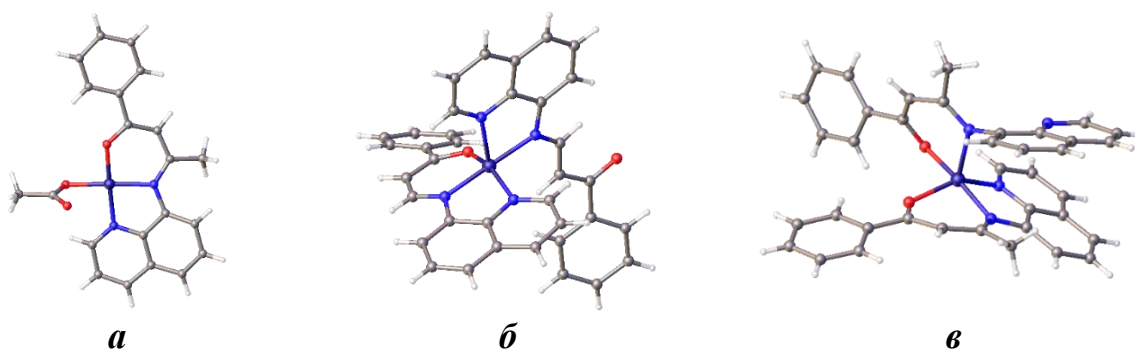


Рисунок 3 -Молекулярная структура комплексов 5 - *a*, 6 - *б* и 7 - *в*.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов комплексов 5–7 полностью подтвердил данные EXAFS. В комплексе 5 координационный полиэдр представляет собой сильно уплощенный тетраэдр (геометрический параметр  $\tau_4 = 0,07$ ) (рисунок 3, *a*). В комплексе 6 реализуется искаженная квадратная пирамида ( $\tau_5 = 0,34$ ) (рисунок 3, *б*), а в комплексе 7 – геометрия, промежуточная между квадратной пирамидой и тригональной бипирамидой ( $\tau_5 = 0,45$ ) (рисунок 3, *в*). Анализ поверхности Хиршфельда показал, что основной вклад в межмолекулярные взаимодействия в кристаллах вносят контакты  $H \cdots H$  (30 – 55 %) и  $C \cdots H/H \cdots C$  (22–46 %), а также направленные  $\pi$ – $\pi$ -взаимодействия с расстояниями между центроидами 3,667–3,988 Å.

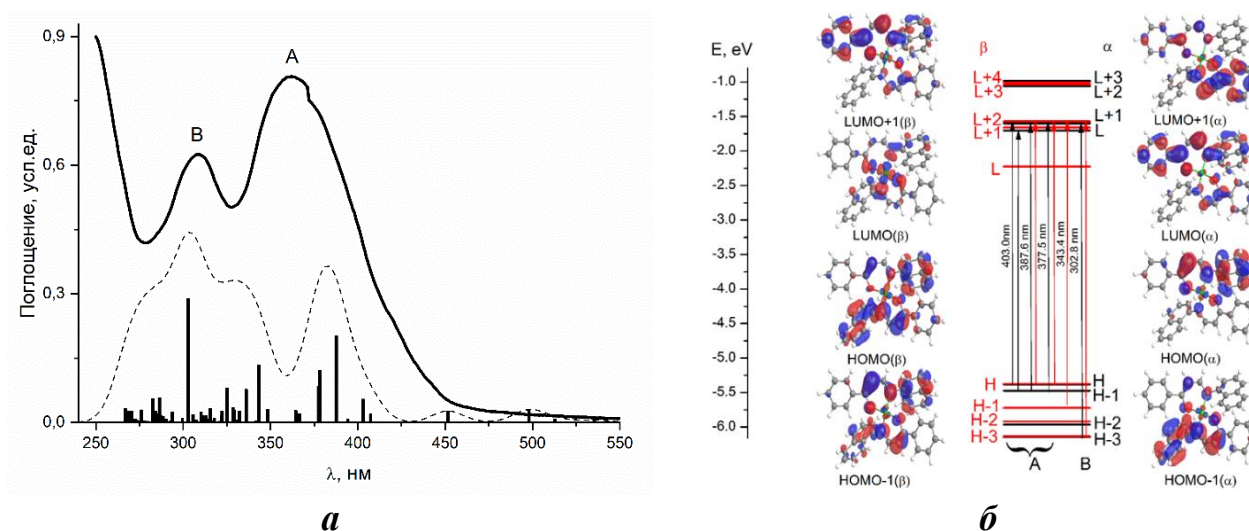


Рисунок 4 - Экспериментальные (чёрная сплошная линия) и рассчитанные методом TD-DFT спектры ЭСП (чёрная пунктирная линия) для 8 – *a*, и диаграмма энергетических уровней и изоповерхности пограничных молекулярных орбиталей комплекса 8 – *б*.

Все экспериментальные электронные спектры поглощения лигандов **1 – 4** и комплексов **6 – 9** сопоставлены с теоретическими спектрами, рассчитанными методом TD-DFT (рисунок 4, *a*). Установлено, что длинноволновые полосы поглощения в спектрах лигандов обусловлены внутрелигандным переносом заряда (ILCT) типа  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Для комплексов **6** и **7** характерен смешанный характер электронных переходов с вкладами ILCT, межлигандного переноса заряда (LLCT) и переноса заряда от лиганда к металлу (LMCT), тогда как для комплексов **8** и **9** преобладают переходы типа LLCT (пример для комплекса **8** см. рисунок 4). Наименьшая ширина запрещённой зоны  $\Delta E = 2,35\text{--}2,78$  эВ зафиксирована для пентакоординационных комплексов **6** и **7**, что коррелирует с повышением их индекса электрофильности  $\omega$ . Таким образом, совокупность полученных результатов обосновывает **первое** и **второе** научные положения, выносимые на защиту.

**Четвёртый** раздел посвящён систематическому исследованию влияния длины гидроксильного фрагмента  $(\text{CH}_2)_n\text{OH}$  с  $n = 2\text{--}6$  на структуру и свойства комплексов цинка(II) **11a – 11д** и меди(II) **12a, 12б, 13a, 13б** [A3]. Методом EXAFS установлено, что во всех комплексах цинка **11a – 11д** формируется идентичный тетраэдрический координационный узел  $\text{ZnN}_4$  со средним расстоянием  $\text{Zn--N} \approx 2,03$  Å. Важно отметить, что этот параметр не зависит от длины  $n$ , что свидетельствует о том, что гидроксильный фрагмент не участвует в координации металла и не влияет на электронную структуру комплекса. Для комплексов меди **13a, 13б** с  $n = 2, 3$ , соответственно, доказано димерное строение с мостиковыми алкокси-группами и расстоянием  $\text{Cu} \cdots \text{Cu} \approx 3,03$  Å.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов **11a – 11д** показал, что все комплексы изоструктурные (пример для **11г** - рисунок 5, *a*), где координационный полиэдр цинка представляет собой искажённый тетраэдр ( $\tau_4 = 0,69\text{--}0,76$ ). Ключевым результатом является установление зависимости супрамолекулярной организации от длины алкильного заместителя: при  $n \geq 3$  в кристаллической решётке дополнительно реализуются стабилизирующие

$\pi$ - $\pi$ -взаимодействия между фенильными кольцами тозиламиновых фрагментов (расстояния между центроидами  $Cg \cdots Cg = 3,736 - 3,831$  Å, (рисунок 5, б). Эти взаимодействия, наряду с разветвленной сеткой водородных связей  $C-H \cdots O$ , определяют упаковку молекул в кристалле.

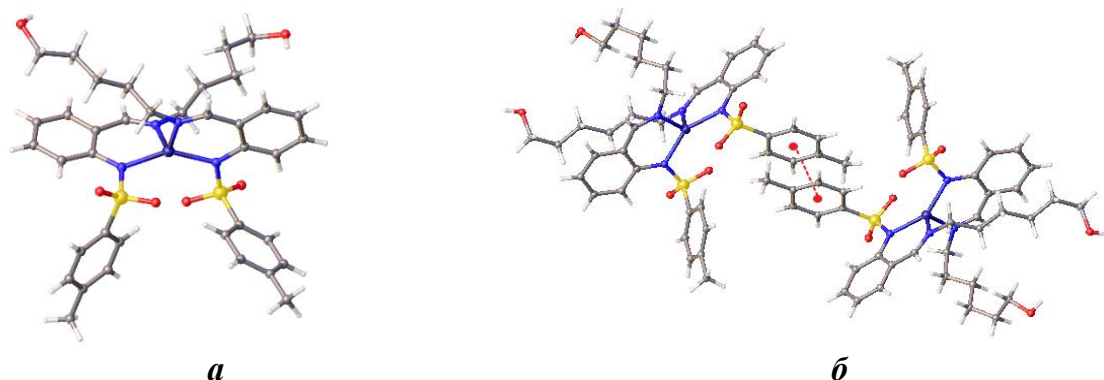


Рисунок 5 – Молекулярная структура **11г** - *а*, и  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие для него - *б*.

Все комплексы **11а** – **11д** показывают практически одинаковые спектры поглощения (рисунок 6, а) в растворе ДМСО, а также демонстрируют ярко-синюю фотолюминесценцию с максимумами около 428–430 нм (рисунок 6, б) и квантовыми выходами 0,32–0,35. В твердом состоянии наблюдается небольшой батохромный сдвиг (до 466 нм), а квантовые выходы составляют 7,4–21,5 % при временах жизни 4,6–5,5 нс. Важно подчеркнуть, что оптические свойства практически не зависят от длины  $n$ , подтверждая вывод о том, что электронная структура комплексов определяется исключительно координационным узлом  $\{ZnN_4\}$ . Наблюдаемый ригидохромизм (сдвиг эмиссии в твёрдой фазе по сравнению с раствором) связан с подавлением внутримолекулярной подвижности в кристаллической матрице.

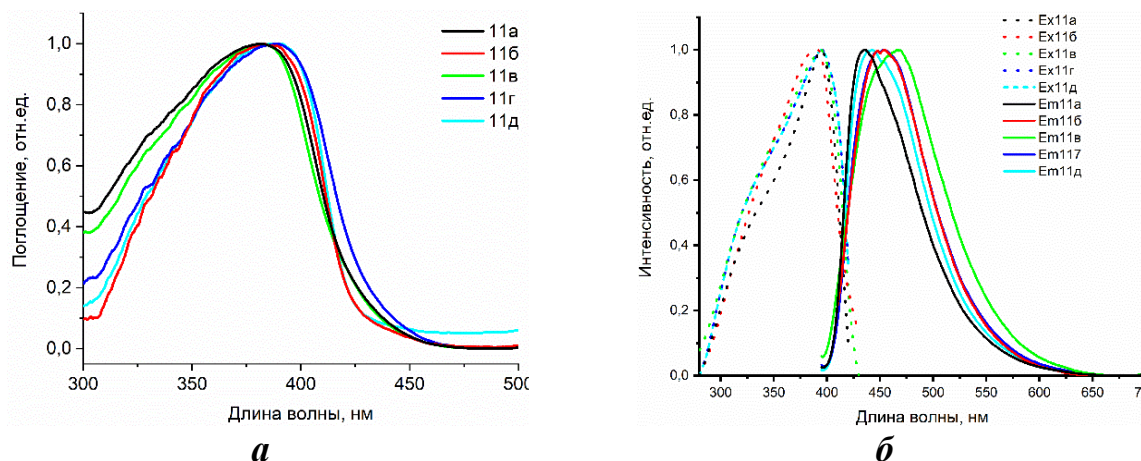


Рисунок 6 –Электронные спектры поглощения комплексов **11а** - **11д** - *а* и их спектры возбуждения (*Ex*) и эмиссии (*Em*) - *б*.

На основе комплексов **11в**, **11г** и **11д** ( $n = 3, 4$ , и  $5$ , соответственно) методом вакуумного напыления были изготовлены прототипы OLED со следующей структурой: ITO/MoO<sub>3</sub>/mCP (30 нм)/комплекс (15 нм)/TSPO1 (10 нм)/TPBi (20 нм)/LiF (1 нм)/Al (рисунок 7, а).

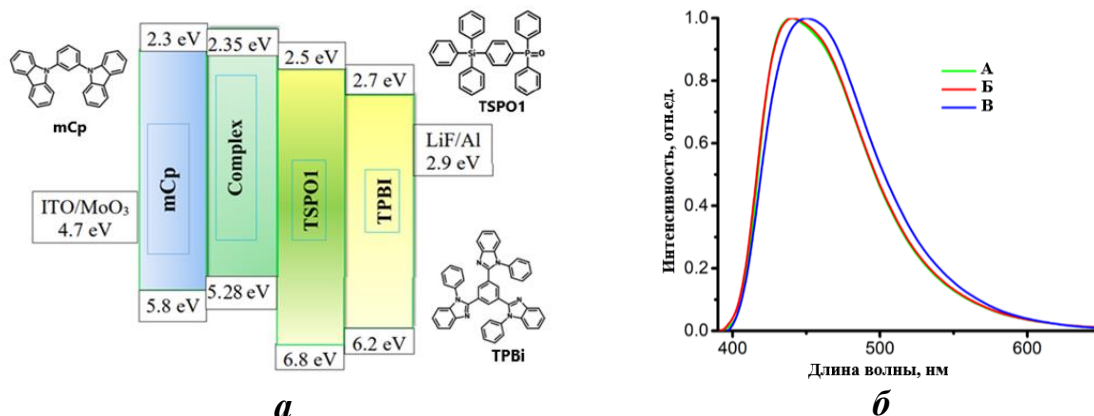


Рисунок 7 - Структура и энергетическая диаграмма OLED – а и спектры электролюминесценции комплексов **11в** - **11д** в OLED А-В – б.

Устройства А–В демонстрируют синюю электролюминесценцию (рисунок 7, б) с напряжением включения 4,6 – 5,0 В, максимальной яркостью до 1017 кд/м<sup>2</sup>, эффективностью по току до 4,4 кд/А и внешней квантовой эффективностью до 2,2 %. Координаты цветности CIE (0,15; 0,10) соответствуют глубокой синей области спектра. Полученные характеристики являются одними из лучших для флуоресцентных эмиттеров на основе комплексов цинка(II) с основаниями Шиффа. Описанные выше результаты позволили сформулировать **третье** научное положение, выносимое на защиту.

В **пятом** разделе представлены результаты исследования оснований Шиффа на основе природного алкалоида глауцина (**14** и **15**) и их комплексов с цинком(II) (**16** и **17**) в качестве сенситизаторов для DSSC [A16]. Рентгеноструктурный анализ показал, что свободные лиганды **14** и **15** имеют плоский сопряженный скелет, образованный четырьмя конденсированными циклами (рисунок 8). Такая планарная архитектура способствует эффективной адсорбции на поверхности TiO<sub>2</sub>.

В комплексе **17** атом цинка координирован двумя атомами азота и двумя атомами кислорода от двух бидентатных лигандов, образуя тетраэдрический координационный полиэдр с  $\tau_4 = 0,93$ . Анализ поверхности Хиршфельда

выявил, что основной вклад в межмолекулярные взаимодействия вносят контакты  $\text{H}\cdots\text{N}$  до 48–53 % и направленные  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия с расстояниями между центроидами, равными 3,559–3,977 Å.

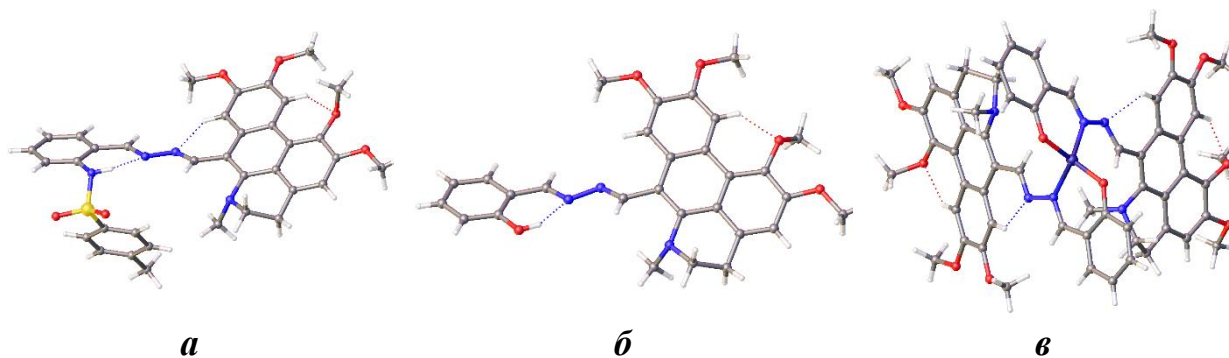


Рисунок 8 – Молекулярная структура комплексов **14** – *a*; **15** – *б* и **17** – *в*.

Электронные спектры поглощения соединений **14** – **17** (рисунок 9, *a*) содержат интенсивные полосы в области 436–506 нм, которые по данным TD-DFT расчётов обусловлены внутрилигандным переносом заряда (ILCT) с глауцинового фрагмента (донор) на азометиновый и альдегидный фрагменты (акцептор). При переходе от свободных лигандов к комплексам цинка наблюдается небольшой гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы, до ~10 нм. Флуоресценция в растворе лежит в жёлто-оранжевой области 572–625 нм с временами жизни 1,6–1,9 нс и квантовыми выходами до 5,9 %. В твёрдом состоянии квантовые выходы возрастают до 10,6 %, что связано с ограничением безызлучательной релаксации в кристаллической матрице.

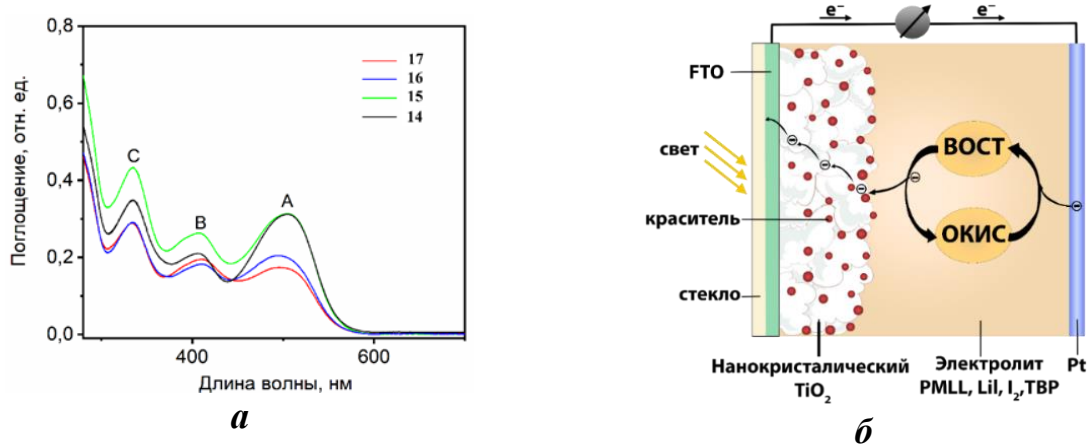


Рисунок 9 – ЭСП соединений **14** – **17** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . - *a* и архитектура DSSC - *б*.

На основе соединений **14** – **17** были изготовлены сенсibilизированные красителем солнечные элементы (рисунок 9, *б*). Фотоэлектрические

измерения показали, что органические сенсibilизаторы **14** и **15** демонстрируют высокую эффективность преобразования энергии: 4,83 % и 5,18 %, соответственно (рисунок 10, *а*), которые существенно, в  $\sim 2,5$  раза превышают эффективность соответствующих комплексов цинка **16** и **17**, где эффективность около 2,1 %. Анализ спектров внешней квантовой эффективности (IPCE) показал, что более высокие значения плотности тока короткого замыкания  $J_{sc} = 11,24\text{--}12,18 \text{ мА/см}^2$  для органических сенсibilизаторов связаны с их усиленным и более широким поглощением в области 400–550 нм (рисунок 10, *б*).

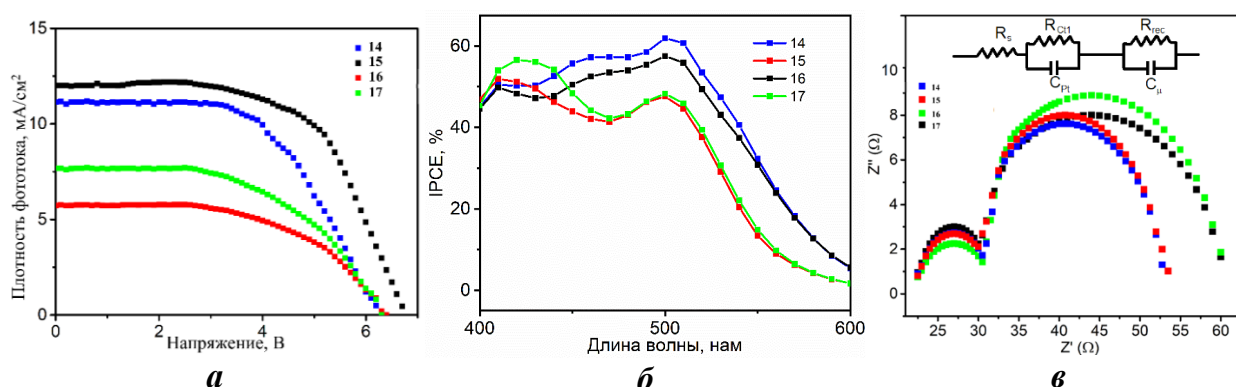


Рисунок 10 –  $J$ - $V$  кривые для DSSC на основе совместно сенсibilизированных фотоэлектродов при облучении - *а*; IPCE спектры – *б*, и диаграмма Найквиста - *в*.

Методом импедансной спектроскопии установлено, что органические сенсibilизаторы характеризуются меньшим сопротивлением восстановления  $\text{I}_3^-$  на платиновом противэлектроре ( $R_{CT1} = 4,75\text{--}4,88 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ), что указывает на улучшенную кинетику регенерации красителя (рисунок 10, *в*). Снижение эффективности комплексов цинка объясняется двумя факторами: (1) гипсохромным сдвигом полосы поглощения, уменьшающим светособирающую способность, и (2) сменой механизма возбуждения с внутрилигандного (ILCT) на межлигандный (LLCT), который является менее эффективным для инжекции электрона в зону проводимости  $\text{TiO}_2$ . Вышеизложенные результаты позволили сформулировать **четвёртое** научное положение, выносимое на защиту.

В **Заключении** сформулированы основные результаты и выводы:

1. Введение метильного заместителя приводит к ослаблению  $\text{LP(N)} \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{C})$ -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  $0,5\text{--}26,1^\circ$  до  $29,2\text{--}51,4^\circ$ . 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 всём ряду комплексов цинка **11a** - **11d** формируется идентичный локальный тетраэдрический координационный узел  $ZnN_4$  ( $R\{Zn-N\} \approx 2,03 \text{ \AA}$ ), инвариантный к длине  $(CH_2)_nOH$  ( $n = 2\text{--}6$ ). Для комплексов меди

**13a, 13b** ( $n = 2, 3$ ) доказано димерное строение с мостиковыми алкокси-группами и Cu...Cu расстояниями  $\sim 3,03$  Å.

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 ( $\text{Cg} \cdots \text{Cg} \approx 3,74 - 3,83$  Å), дополняющие сетку водородных связей  $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ .

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

8. Показано, что комплексы  $\text{Zn(II)}$  характеризуются высокими температурами термической стабильности до  $\sim 285$  °C и способностью к образованию стеклообразного состояния,  $T_g$  до 145 °C, что, в сочетании с эффективной электролюминесценцией 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 и 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 сопряжённый  $\pi$ -системный скелет, что способствует интенсивному поглощению в видимой области спектра ( $\lambda_{\text{max}} \sim 436\text{--}470$  нм) за счёт внутрелигандных переходов с переносом заряда (ILCT). Для комплекса цинка определено тетраэдрическое координационное окружение металла, а их оптические свойства обусловлены межлигандными 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  $\text{TiO}_2$  (-4,00 эВ). Одновременно, уровень НОМО находится ниже редокс-потенциала пары  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  (-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  $\text{PCE} = 4,83\%$  и  $5,18\%$ , соответственно, по сравнению с их координационными соединениями с цинком для которых  $\text{PCE} \sim 2,1\%$ .

13. Более высокая плотность тока короткого замыкания ( $J_{\text{sc}} \sim 11\text{--}12$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) у органических красителей коррелирует с их усиленным и более широким поглощением в области 400–550 нм, что подтверждено спектрами  $\text{IPCE}$  и свидетельствует о лучших свето-собирающих способностях.

14. Методом импедансной спектроскопии выявлено, что DSSC на основе органических сенсibilизаторов характеризуются меньшим сопротивлением восстановления  $\text{I}_3^-$  на платиновом противоэлектроре ( $R_{\text{CT1}}$ ), что указывает на улучшенную кинетику регенерации красителя. Хотя для них отмечено меньшее сопротивление рекомбинации ( $R_{\text{rec}}$ ), свидетельствующее о

несколько ускоренной обратной реакции на границе  $\text{TiO}_2$ /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  $\text{TiO}_2$  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.

### СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Статьи в научных изданиях, входящих в Перечень ВАК*

- A1. Атомное и электронное строение кремнийорганических полимеров производных ацетилена: 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*

- A2. 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
- A3. 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*

A4. 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.

A5. 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.

A6. Синтез, строение и биологическая активность комплексов Cu(II), Ni(II), Co(II) с n-[2-[(e)-2-фурилметилиминометил]фенил]-4-метил-бензолсульфамидом / **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*

A7. Структура, фото- и электролюминесценция комплексов Zn(II) с производными N-[2-(гидроксикалиминометил)фенил]-4-метилбензолсульфонамида / **А. А. Ширяева**, А. С. Бурлов, В. Г. Власенко [и др.] // Сб. 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-tezisev/> (дата обращения 05.06.2026).

A8. Синтез, структурные и спектральные характеристики комплексов цинка(II) на основе производных глауцина / А. С. Бурлов, **А. А. Ширяева**, В. Г. Власенко [и др.] // Сб. 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-tezisev/> (дата обращения 05.06.2026).

A9. **Ширяева, А. А.** Анализ поверхности Хиршфельда комплексов меди(II) β-аминовинилкетон / **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: Изд-во Южного федерального университета, 2025. – С. 161–162. –

A10. **Ширяева, А. А.** Строение и биологические свойства комплексов меди(II) на основе β-аминовинилкетон 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).

A11. **Ширяева, А. А.** Строение комплекса  $\{N-[(E)-[2-(\text{п-толилсульфониламино})\text{фенил}]\text{метиленамино}]\text{пиридин-4-карбоксамида}\}-(N,N\text{-диметилформамид})\text{медь(II)}$  (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 Молодёжная конференция, 2025 - Сборник.pdf (дата обращения 05.06.2026).

A12. **Ширяева, А. А.** Строение и биологическая активность комплексов Cu(II), Ni(II), Co(II) на основе N-[2-[(E)-2-фурилметилиминометил)фенил]-4-метилбензолсульфамидом / А. А. Ширяева, В. Г. Власенко // 29 Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных : ВНКSF – 29, Россия, Москва–Пушкино–Черноголовка–Дубна, 2025 [14–20 апреля]: материалы конференции : информационный бюллетень / Ассоциация студентов-физиков и молодых учёных России, Институт электрофизики УрО РАН, Институт физики твёрдого тела имени Ю. А. Осипяна 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).

A13. 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. Кошиенко [и др.] // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование эко-систем (анализ современного состояния и перспективы развития) : труды 14 Международного междисциплинарного молодёжного 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, Молодёжный 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).

A14. **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 молодёжная 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*

A15. Synthesis, structure, physicochemical 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.

A16. Design, Synthesis, and Investigation of the Photoelectric Properties of Glaucine Derivatives in Sensitized Solar Cells / A. S. Burlov, **A. A. Shiryaeva**, V. G. Vlasenko [et al.] // *Inorganics*. – 2026. – Vol. 14, No. 4. – P. 91. – DOI 10.3390/inorganics14040091. K1.

A17. Synthesis, structure, and photoluminescence of Zn(II) and Cd(II) complexes with N-[2-[(E)-2-furylmethyliminomethyl)Phenyl]-4-methyl-benzenesulfonamide / A. S. Burlov, **A. A. Shiryaeva**, Yu. V. Koshchienko [et al.] // *Journal of Molecular Structure*. – 2026. – Vol. 1349. – P. 143579. – DOI 10.1016/j.molstruc.2025.143579. K1.

A18. Steric and electronic effects in methyl-substituted B-aminovinyl ketones: quantum-chemical modeling and NBO analysis of conformational stability / **A. A. Shiryaeva**, 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.

*Исследование выполнено в рамках государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России номер научной темы FENW-2026-0010 (ГЗ0110/26-05-ИФ) 2026-2028 гг.*