

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЧЕРКАСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ БОГДАНА ХМЕЛЬНИЦЬКОГО

На правах рукопису

БАРИШНІКОВ ГЛІБ ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 544.18 + 544.144 + 544.174.2

**Структурні та спектральні властивості гетероциркуленів і
сенсibiliзуючих барвників для фотоелектричних перетворювачів**

Спеціальність 02.00.04 – фізична хімія

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Науковий керівник:

Мінаєв Борис Пилипович,
доктор хімічних наук,
професор

Черкаси-2014

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	4
ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. ВІДОМОСТІ ПРО СТРУКТУРУ ТА СПЕКТРИ ГЕТЕРОЦИРКУЛЕНІВ	12
1.1. Структурні особливості гетероциркуленів.....	12
1.2. Спектральні властивості гетероциркуленів.....	23
1.2.1. Дослідження методом мас-спектрометрії.....	23
1.2.2. Дослідження методами спектроскопії ЯМР та ЕПР.....	26
1.2.3. Дослідження методами УФ-видимої, ІЧ та КРС спектроскопії.....	31
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1	35
РОЗДІЛ 2. ВІДОМОСТІ ПРО СТРУКТУРУ ТА СПЕКТРИ СЕНСИБІЛІЗУЮЧИХ БАРВНИКІВ ДЛЯ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ГРЕТЦЕЛЯ	36
2.1. Принципова схема роботи СБСЕ.....	36
2.2. Металокомплексні фотосенсибілізатори для СБСЕ.....	39
2.3. Органічні фотосенсибілізатори для СБСЕ.....	43
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2	48
РОЗДІЛ 3. РОЗРАХУНКИ СТРУКТУРНИХ ТА СПЕКТРАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГЕТЕРОЦИРКУЛЕНІВ	49
3.1. Електронна структура та спектри тетраоксо[8]циркулену.....	49
3.1.1. Електронний спектр поглинання молекули тетраоксо[8]циркулену (ТОЦ).....	51
3.1.2. Коливальні спектри тетраоксо[8]циркулену.....	57
3.1.3. ІЧ спектр молекули ТОЦ у збудженому триплетному стані.....	63
3.2. УФ-видимі спектри поглинання та люмінесценції інших симетричних тетраоксо[8]циркуленів.....	66
3.3. Ароматичність тетраоксо[8]циркуленів.....	70

3.4. Агрегація регіоізомерів тетра- <i>трет</i> -бутилтетраоксо[8]циркулену у розчині та конденсованій фазі.....	74
3.5. УФ-видимі спектри поглинання азаоксо[8]циркуленів.....	81
3.6. Кристалічна структура та електронні спектри поглинання октатіо[8]циркулену та <i>сим</i> -тетратіотетраселено[8]циркулену.....	85
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3.....	98
РОЗДІЛ 4. СТРУКТУРА ТА СПЕКТРИ ФОТОСЕНСИБІЛІЗУЮЧИХ БАРВНИКІВ ДЛЯ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ГРЕТЦЕЛЯ.....	99
4.1. Вплив ефекту спряження на структуру та спектри поглинання металокомплексного барвника С105.....	99
4.2. Вплив розчинника на спектри поглинання фотосенсибілізуючих комплексів Ru(II).....	108
4.3. Будова і спектри органічних сенсibiliзуючих барвників.....	111
4.3.1. Структура та спектри поглинання індолінових барвників...	112
4.3.2. Структура та спектри поглинання труксенових та ізотруксенових барвників.....	121
4.3.3. Структура та спектри поглинання трифеніламінових барвників.....	128
4.3.4. Структура та спектри поглинання <i>біс</i> -диметилфлуореніламінових барвників.....	139
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4	145
РОЗДІЛ 5. ДИМЕРИЗАЦІЯ РОДАНІНУ ТА РЕАКЦІЇ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ЗА УЧАСТЮ РОДАНІНУ В УМОВАХ СБСЕ.....	146
5.1. Таутомери роданіну.....	146
5.2. Комплексоутворення за участю роданіну в умовах СБСЕ.....	148
5.3. Димеризація роданіну у різних таутомерних формах.....	153
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5.....	157
ВИСНОВКИ.....	158
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	160
СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ... 	187

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

АОЦ	– азаоксо[8]циркулен
ВЕДМП	– вектор електричного дипольного моменту переходу
ВЗМО	– вища зайнята молекулярна орбіталь
ЕДОТ	– етилендіокситіофен
ЕЛ	– електролюмінесценція
ЕПР	– електронний парамагнітний резонанс
ЗС	– збуджений стан
ІЧ	– інфрачервоний
ККД	– коефіцієнт корисної дії
КРС	– комбінаційне розсіяння світла
КТ	– критична точка
ЛЛПЗ	– ліганд-лігандне перенесення заряду
МЕП	– молекулярний електростатичний потенціал
МЛПЗ	– метал-лігандне перенесення заряду
МО	– молекулярна орбіталь
НВМО	– нижча вакантна молекулярна орбіталь
НК	– нормальне коливання
НП	– напівпровідник
НТР	– надтонке розщеплення
ОСВД	– органічний світловипромінюючий діод
ОТЦ	– октатіо[8]циркулен
РСА	– рентгеноструктурний аналіз
СБСЕ	– сенсibilізований барвником сонячний елемент
СОВ	– спін-орбітальна взаємодія
СТЦ	– <i>сим</i> -тетраселенотетратіо[8]циркулен
ТОЦ	– тетраоксо[8]циркулен
УФ	– ультрафіолетовий
ХФО	– орбітальний обмін Хартрі-Фока
ЦОТЦ	– циклооктатетраеновий цикл
ЯМР	– ядерний магнітний резонанс
ВЗLYP	– трьохпараметричний обмінно-кореляційний функціонал Becke-Lee-Yang-Parr

B97-2	– гібридний функціонал Becke-Wilson-Bradley-Tozer .
BHandHLYP	– гібридний функціонал Becke “half-and-half”.
BMK	– гібридний функціонал Boese-Martin for Kinetics
bpy	– 2,2'-біпіридин
bpysef	– 4,4'-ди(селенофен-2-іл)-2,2'-біпіридин
Bq	– «уявний» атом
BSSE	– поправка на суперпозицію базисних наборів (Basis Set Superposition Error)
DFT	– теорія функціоналу густини (Density Functional Theory)
DI	– індекс делокалізації електронної густини (Delocalization Index)
GIAO	– наближення калібрувальних-незалежних атомних орбіталей (Gauge Independent Atomic Orbitals)
LI	– індекс локалізації електронної густини (Localization Index)
MAS	– «обертання під магічним кутом» (Magic Angle Spinning)
mPW1PW91	– модифікований гібридний функціонал Perdew-Wang
mRd	– метиліден роданін
NICS	– незалежні від ядер хімічні зсуви (Nucleus-Independent Chemical Shifts)
PBE1PBE	– гібридний функціонал Perdew-Burke-Ernzerhof
PCM	– модель поляризованого континууму (Polarizable Continuum Model)
QTAIM	– теорія Бейдера «Атоми в молекулах» (Quantum Theory of Atoms in Molecules)
TBA	– катіон тетрабутиламонію, $(C_4H_9)_4N^+$
TD DFT	– залежна від часу теорія функціоналу густини (Time Dependent Density Functional Theory)
TPSS	– функціонал Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria
TRIR	– інфрачервона спектроскопія з розділенням в часі (Time Resolved Infra Red)
τ -HCTHh	– гібридний τ -залежний гібридний функціонал Boese-Handy

ВСТУП

Актуальність теми. Нові матеріали, здатні до ефективного взаємоперетворення електричної та світлової енергії, привертають велику увагу дослідників у різних галузях науки і техніки. Це пов'язано, в першу чергу, зі стрімким розвитком технології органічних світловипромінюючих діодів (ОСВД) та сенсibilізованих барвниками сонячних елементів (СБСЕ).

Перспективними матеріалами для застосування в ОСВД є високосиметричні гетероциркулені, які здатні до електролюмінесценції у тонких плівках та виявляють високу термічну та електрохімічну стійкість, що вкрай важливо для пристроїв ОСВД. Аналіз літературних джерел показує, що структурні та спектральні властивості гетероциркуленів практично не мають теоретичного обґрунтування в контексті високої симетрії їх молекул, що відкривало б нові можливості для напрямленого синтезу нових функціональних матеріалів. Таким чином, актуальність даної роботи полягає у дослідженні ефектів симетрії по відношенню до структури та спектрів гетероциркуленів, адже саме висока симетрія цих молекул обумовлює особливу архітектуру їх молекулярних кристалів, незвичайні магнітні, спектральні та інші функціональні властивості.

Матеріали для СБСЕ складають окремий клас органічних та металокомплексних сполук, здатних до ефективного поглинання світла у видимому та ближньому ІЧ діапазонах з подальшим його перетворенням в електричний струм. До таких сполук належать, зокрема, органічні та металоорганічні фотосенсibilізуючі барвники, які масово синтезуються для покращення ефективності та зниження собівартості СБСЕ. Проведений огляд літератури показав, що механізм первинної генерації електронів у пристроях СБСЕ під дією світла не є повністю сформованим (*Chem. Rev.*, 2010. – Vol. 110, N 11. – P. 6595). Крім того, для більшості синтезованих барвників взаємозв'язок між електронними спектрами поглинання барвника

та генерацією електричного струму у СБСЕ взагалі не розглядається та залишається актуальним завданням, вирішення якого запропоновано у даній роботі на прикладі індолінових, труксенових, ізотруксенових, триариламінових фотосенсибілізаторів та сенсibiliзуючих координаційних сполук Ru(II) з похідними 2,2'-біпіридину.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі якості, стандартизації та органічної хімії Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького в рамках наступних проектів: «Синтез і властивості арилсульфурвмісних 1,3-бутадієнів як мономерів модифікованих каучуків та алк(ар)оксиетєнів як оксигенатних додатків бензинів» (№ держреєстрації 0113U001694), «Метод синтезу *n*-карбоксі-, *n*-сульфофєнілсульфоніл-бутадієнів і арилсульфонілізопрєнів та дослідження деяких їх перетворєнь. Метод добування 1-алкокси-2-арилєтилацєтатів» (№ держреєстрації 0109U0002547), які входять у координаційний план Міністерства освіти і науки України; шведсько-українського гранту Visby "Theoretical design of solar cell dyes" (2009-2011, № 00811/2009).

Мета і завдання дослідження. Мета роботи полягала у встановленні взаємозалежності між електронною будовою, спектрами поглинання, випромінювання та функціональними можливостями застосування гєтероциркуленів та сенсibiliзуючих барвників у пристроях ОСВД та СБСЕ.

Завдання роботи полягало в тому, щоб:

- провести інтерпрєтацію електронних та коливальних спектрів серії симетричних тетраоксо[8]циркуленів (ТОЦ) і азаоксо[8]циркуленів (АОЦ).
- дослідити ароматичність гєтероциркуленів на основі магнітного критерію незалежних від ядер хімічних зсувів.

- оцінити роль міжмолекулярних взаємодій у формуванні кристалічної архітектури октатіо[8]циркулену (ОТЦ) та *сим*-тетраселенотетратіо[8]циркулену (СТЦ) на основі аналізу розподілу електронної густини за методом Бейдера у кристалічних упаковках та пояснити явище агрегації тетра-*трет*-бутилтетраоксо[8]циркулену у розчині та конденсованій фазі.
- дослідити вплив π -спряження в органічному ліганді на спектри поглинання та ефективність світлопоглинання металокомплексних сенсibilізаторів, а також обґрунтувати природу поглинання органічних сенсibilізуючих барвників індолінового, трифеніламінового, труксенового та ізотруксенового рядів у видимій області та встановити механізм первинної генерації електричного струму у СБСЕ внаслідок фотозбудження барвників.

дослідити вплив внутрішньомолекулярних невалентних взаємодій та структурних перетворень на конформаційну будову та здатність до електронної інжекції органічних сенсibilізуючих барвників.

Об'єкти дослідження: електронна будова та спектри поглинання гетероциркуленів і сенсibilізуючих барвників для СБСЕ.

Предмет дослідження: ароматичність гетероциркуленів; ефекти симетрії у спектрах поглинання гетероциркуленів; механізм перенесення заряду при фотозбудженні сенсibilізуючих барвників, сольватохромія органічних та металокомплексних фотосенсibilізаторів.

Методи дослідження: метод теорії функціоналу густини (DFT) та залежної від часу теорії функціоналу густини (TDDFT) з використанням серії обмінно-кореляційних функціоналів та різних наборів базисних функцій, квантова теорія Бейдера «Атоми в молекулах» (метод QTAIM), теорія незалежних від ядер хімічних зсувів (NICS) у наближенні калібрувально-незалежних атомних орбіталей (GIAO). Розрахунки проводились з

використанням обмеженого та необмеженого за спіном формалізму Кона-Шема для систем із замкненими та відкритими електронними оболонками, відповідно. Для розрахунків використовувалися програмні пакети Gaussian09, DALTON та AIMAll.

Наукова новизна одержаних результатів. За результатами виконання роботи показано, що перший синглет-синглетний електронний перехід молекули тетраоксо[8]циркулену строго заборонений за симетрією, але під впливом вібронних ефектів набуває низької спостережуваної інтенсивності. Зниження симетрії молекули тетраоксо[8]циркулену шляхом хімічної модифікації дозволяє спостерігати інтенсивну флуоресценцію з високими квантовими виходами, що дає можливість використання даних речовин у ОСВД.

Одержано нові результати про ароматичність гетероциркуленів, а саме встановлено, що молекули гетеро[8]циркуленів містять дві концентричні циклічні системи, внутрішня з яких виявляє типово антиароматичний характер в рамках магнітного критерію напрямку обертання кільцевих струмів, тоді як зовнішня система п'яти- та шестичленних циклів є ароматичною за цим критерієм та стабілізує плоску будову молекул гетероциркуленів.

У роботі вперше запропоновано механізм агрегації молекул тетра-*трет*-бутилтетраоксо[8]циркулену у розчині та у конденсованій фазі. Дане явище є просторово ускладненим, однак експериментально спостерігається за рахунок наявності у розчині різних регіоізомерів тетра-*трет*-бутилтетраоксо[8]циркулену з нерегулярним положенням *трет*-бутильних замісників. Встановлено, що дані регіоізмери формують молекулярні агрегати за рахунок π -стекінг взаємодій за принципом «ключ до замка».

У роботі вперше представлена орбітальна інтерпретація першої найінтенсивнішої смуги поглинання сенсibiliзуючих барвників

індолінового, труксенового ізотруксенового і триариламінового рядів та показано, що вона відповідає за перенесення заряду при фотозбудженні від донорної частини молекули до акцепторної, що є первинним актом світлоперетворення у СБСЕ. Для металокомплексних барвників вперше показано вплив функціоналізації органічних лігандів на інтенсивність поглинання у видимій області та механізм перенесення заряду при фотозбудженні.

Практичне значення одержаних результатів. Одержані у роботі дані про структуру і спектри тетраоксо[8]циркуленів та азаоксо[8]циркуленів можуть бути використані для створення нових електролюмінесцентних матеріалів для органічних світловипромінюючих діодів.

На основі одержаних у роботі даних про можливість таутомерного перетворення роданінового циклу у складі фотосенсибілізатора в умовах приладу СБСЕ Х. Тіан та співавтори синтезували новий клас ефективних трифеніламінових сенсибілізаторів, (*Angew. Chem. Int. Ed.* // 2012. – Vol. 51, N 39. – P. 9873), що хемосорбуються на поверхні напівпровідника за рахунок появи гідроксогрупи внаслідок кето-енольного перетворення роданінового циклу. Крім того, встановлений у роботі взаємозв'язок між структурою та спектрами поглинання фотосенсибілізаторів може бути використаний для напрямленого синтезу нових ефективних сенсибілізуючих барвників.

Окремі матеріали дисертаційної роботи впроваджено до курсів: «Квантова хімія (будова речовини та хімічний зв'язок)», «Спектральні методи дослідження», «Сучасні проблеми хімічної науки», «Наноструктуровані системи та матеріали» навчально-наукового інституту природничих наук Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького; «Фізика електронних зіткнень» фізичного факультету Ужгородського національного університету; «Пристрої молекулярної енергетики нового покоління» кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства Львівської політехніки.

Особистий внесок здобувача. Основний обсяг квантово-хімічних розрахунків, обробка та аналіз одержаних результатів виконані особисто автором. Постановка задач дослідження, обговорення основних результатів проведено спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Б. П. Мінаєвим та к.х.н., доц. В. О. Мінаєвою. Синтез, фізико-хімічні дослідження гетероциркуленів та обґрунтування даних експерименту виконані спільно зі співробітниками Копенгагенського університету (наукова група проф. М. Піттелькова) та Московського державного університету ім. М. В. Ломоносова (д.х.н., проф. В. Г. Ненайденко). Обговорення окремих результатів проведені спільно з проф. М. Гірту (університет Овідія, Констанца, Румунія), проф. Р. Сальседо (Національний автономний університет Мехіко, Мексика), співробітниками відділу теоретичної хімії та біології Вищої Королівської Технічної Школи (проф. Х. Огрен, м. Стокгольм, Швеція), студентами та аспірантами кафедри якості, стандартизації та органічної хімії Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького.

Апробація результатів дослідження. Основні результати дисертаційного дослідження доповідалися на: міжнародних конференціях «International Balkan workshop on applied physics» (Констанца, Румунія, 2009), «Nanotech 2009: Conference and Expo» (Х'юстон, США, 2009), «Львівські хімічні читання» (Львів, 2011, 2013), «Electronic Processes in Organic Materials» (Львів, 2013), міжнародному симпозиумі «Methods and Applications of Computational Chemistry» (Харків, 2013).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 22 наукові праці: 16 статей у міжнародних виданнях з імпаکت-фактором та 6 тез доповідей на міжнародних конференціях.

РОЗДІЛ 1.

ВІДОМОСТІ ПРО СТРУКТУРУ ТА СПЕКТРИ ГЕТЕРОЦИРКУЛЕНІВ

1.1. Структурні особливості гетероциркуленів

Гетероциркуленами [1] називають поліароматичні гетероциклічні сполуки, які складаються з двох концентричних ануленових циклів, внутрішній з яких не містить атомів Гідрогену (на відміну від кекулену [2], септулену [3] та вищих «кекуленів» [4]). Фактично, гетероциркулені є гетероциклічними аналогами вуглеводневих циркуленів, таких як квадранулен **1** ([4]циркулен) [5], коранулен **2** ([5]циркулен) [6], коронен **3** ([6]циркулен) [7] та [7]циркулен **4** [8] (рис. 1.1).

Для пояснення структури та форми циркуленів (як вуглеводневих так і гетероциклічних) Вінберг та Доппер запропонували просту модель [1], згідно якої форму молекули циркулену визначає сума кутів секторів ($\sum_{\text{сект.}}$) окремих циклів, які формують макроцикл (рис. 1.1). За даними рентгеноструктурного аналізу (РСА) відомо, що сектор бензенового кільця складає 60° , а сектори п'ятичленних гетероциклів значно менші: 45° , 32° та 35° для тіофену, фурану та піролу, відповідно [9]. Однак, автори роботи [10] сектор фурану приймають рівними 30° . За такого наближення структурна модель Вінберга набуває геометричної строгості. Згідно даної моделі, єдиним плоским представником вуглеводневих циркуленів є коронен, для якого сума кутів секторів складає 360° ($\sum_{\text{сект.}} = 60^\circ \times 6 = 360^\circ$), що відповідає ненапруженій структурі макроциклу. Дані РСА доводять плоску будову молекул коронену [11]. Якщо сума кутів секторів циркулену менша за 360° , молекула характеризується секторною нестачею, а макроцикл набуває форми зрізаного конусу. Таку форму, за даними РСА, мають, зокрема, квадранулен **1** [5, 12] та коранулен **2** [13], для яких сума кутів секторів складає 240° та 300° відповідно. Якщо ж сума кутів секторів циркулену більша за 360° , молекула характеризується секторним надлишком, а макроцикл набуває гофрованої (сідлоподібної) форми. Така форма встановлена методом РСА для [7]циркулену

($\Sigma_{\text{сект.}} = 60^\circ \times 7 = 420^\circ$) [8, 14] – єдиного синтезованого на сьогодні вуглеводневого циркулену із секторним надлишком. Очевидно, що по мірі зростання секторної нестачі та секторного надлишку, напруженість макроциклу циркулену також зростає, що дестабілізує молекулу. Саме тому вищі представники вуглеводневих циркуленів не виділені в індивідуальному вигляді та є об'єктами теоретичних досліджень. Так, Лільєфорс [15], Сальседо [16], Туркер [17] та Хопф [18] в різний час теоретично передбачили сідловидну структуру [8]циркулену та [9]циркулену, що повністю узгоджується з моделлю Вінберга. Хопф також показав [18], що подальше збільшення розміру макроциклу викликає скручування та спіралізацію молекул циркуленів.

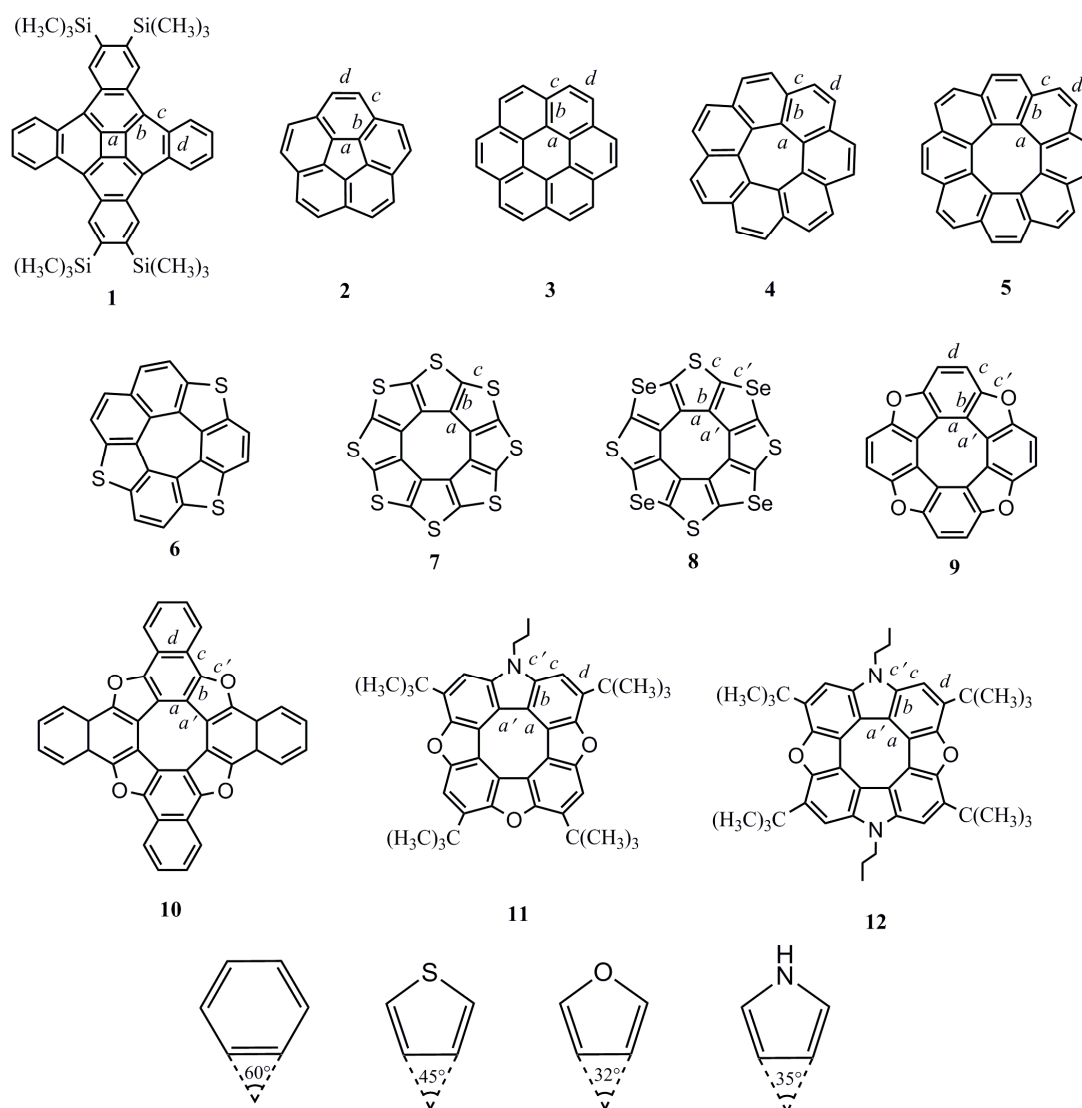


Рис. 1.1. Структурні формули деяких представників вуглеводневих та гетероциклічних циркуленів

Введення гетероциклів до складу циркуленів дозволяє отримувати значно ширше коло стабільних гетероциркуленів. Перший гетероциркулен **10** класу тетраоксо[8]циркуленів (ТОЦ), синтезував Хьогберг та співавтори у 1968 році [19] шляхом циклоолігомеризації α -нафтохінону у присутності сильних мінеральних кислот [20-24]. Аналогічним чином у 1970 році синтезовано ТОЦ **9** з вихідного *n*-бензохінону [20]. Дещо пізніше, у 1972 році, Вінберг та Доппер повідомили про синтез першого тіоциркулену **6** [25] з відповідного гексагеліцену за оригінальною методикою [9, 26]. Молекули ТОЦ **9** та **10** є ненапруженими та абсолютно плоскими за даними РСА [27-29] та згідно моделі Вінберга ($\sum_{\text{сект.}} = 30^\circ \times 4 + 60^\circ \times 4 = 360^\circ$). Для тіоциркулену **6** передбачено близьку до плоскої гофровану структуру ($\sum_{\text{сект.}} = 45^\circ \times 3 + 60^\circ \times 4 = 375^\circ$) [1].

Новий прорив у синтезі ТОЦ та тіоциркуленів здійснили незалежні групи Крістінсена та Ненайденко. Так, великим недоліком ТОЦ є їх низька розчинність у полярних та неполярних розчинниках, що викликає значні труднощі у дослідженні спектральних властивостей. Для усунення даного недоліку, Крістінсен та співавтори вдосконалили методику синтезу ТОЦ Хьогберга та вперше одержали ундецил-похідні ТОЦ **13-17** [30, 31] (рис. 1.2), добре розчинні у дихлорометані та етанолі.

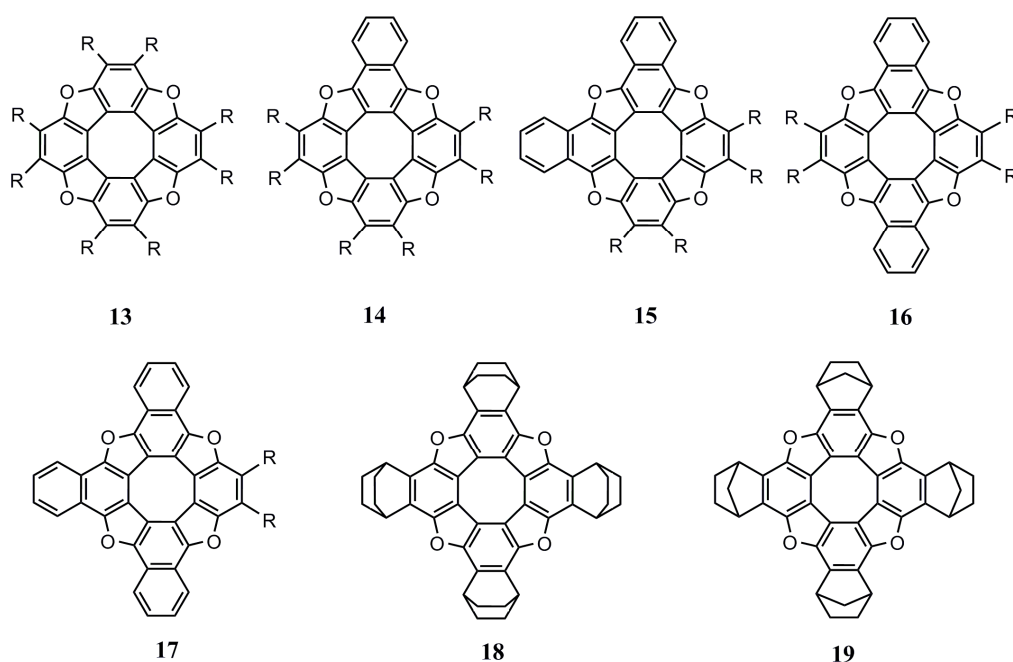


Рис. 1.2. Алкіл- та біциклоалкіл похідні ТОЦ ($R = C_{11}H_{23}$)

Незалежно від Крістінсена, Расор та Абдельвахід синтезували розчинні у дихлорометані та бензені біциклоалкіл-похідні ТОЦ **18** та **19** [32], які утворюють стійкі катіон-радикальні солі при їх електрохімічному окисненні. Модель Вінберга передбачає плоску структуру макроциклу ТОЦ **13-19** ($\sum_{\text{сект.}} = 360^\circ$), так як в основі кожного циркулену лежить родоначальна структура ТОЦ **9**.

У 2006 році група російських вчених під керівництвом В. Ненайденко синтезували перший повністю гетероциклічний циркулен, відомий як октатіо[8]циркулен або «сульфловєр» **7** (співзвучно з англ.: sunflower – соняшник) шляхом вакуумного піролізу відповідного політіолу [33]. Модель Вінберга передбачає плоску структуру сульфловєру ($\sum_{\text{сект.}} = 45^\circ \times 8 = 360^\circ$), що доведено методом РСА [33-35]. Аналогічну плоску будову має і *сим*-тетраселенотетратіо[8]циркулен **8** [36, 37], синтезований у 2008 р.

Останніми синтезованими на сьогодні гетероциркуленами є азаоксо[8]циркулені, до яких належать азатриокса[8]циркулен **11** [38] та діазадіоксо[8]циркулен **12** [39]. Якщо припустити, що сектори молекул фурану та піролу практично однакові і складають близько 30° , модель Вінберга передбачає плоску будову азациркуленів. За даними РСА молекули азациркуленів також є плоскими з незначними відхиленнями від площини для молекул циркулену **11** внаслідок сильних міжмолекулярних взаємодій у кристалі між двома сусідніми паралельними площинами макроциклів. Таким чином, модель Вінберга у застосуванні до циркуленів **1-19** дає правильні якісні висновки про форму макроциклу та напруженість молекули циркулену, але набагато детальнішу інформацію про структуру гетероциркуленів дає метод РСА, включаючи геометричні параметри молекул циркуленів та особливості структурної побудови їх монокристалів. У табл. 1.1 наведені узагальнені дані про геометричну будову молекул вуглеводневих та гетероциклічних циркуленів за даними РСА. Довжини зв'язків, наведені у табл. 1.1, усереднені з урахуванням кількості еквівалентних зв'язків.

Довжини зв'язків у молекулах циркуленів 1-12 за даними РСА

Циркулен	$\Sigma_{\text{сект.}} - 360,$ град.	a (a'), Å	b , Å	c (c'), Å	d , Å	Тип структури
1	-120	1.450	1.359	1.496	1.396	Зрізаний конус [12]
2	-60	1.413	1.391	1.440	1.403	Зрізаний конус [13]
3	0	1.425	1.433	1.415	1.346	Плоска [11]
4	60	1.457	1.434	1.414	1.338	Сідловидна [8]
5	120	1.459	1.431	1.415	1.360	Сідловидна [15-18]
6	15	–	–	–	–	Сідловидна [1]
7	0	1.419	1.380	1.751	–	Плоска [33]
8	0	1.436 (1.433)	1.373	1.793 (1.854)	–	Плоска [37]
9	0	1.406 (1.421)	1.390	1.394 (1.390)	1.377	Плоска [28]
10	0	1.414 (1.430)	1.374	1.421 (1.391)	1.439	Плоска [29]
11	0	1.403 (1.426)	1.406	1.405 (1.393)	1.398	Плоска [38]
12	0	1.407 (1.428)	1.402	1.402 (1.390)	1.396	Плоска [39]

З табл. 1 видно, що усереднені довжини зв'язків a і c (рис. 1.1) у внутрішньому та зовнішньому циклі вуглеводневих циркуленів коливаються у вузькому діапазоні 1.413–1.459 Å та 1.415–1.440 Å, відповідно. Виключення становить значно видовжений за рахунок конденсації зв'язок c в молекулі квадранулену **1**. Для гетероциркуленів спостерігається попарне «вирівнювання» зв'язків a , a' та c , c' за рахунок циклічного спряження. Середнє відхилення у довжинах ($\Delta\bar{R}$) зв'язків a , a' та c , c' для молекул гетероциркуленів **8-12**, розраховане за формулою (1.1) складає 0.016 та 0.024 Å, відповідно:

$$\Delta\bar{R} = \frac{\sum |l - l'|}{n}, \quad (1.1)$$

де n – кількість циркуленів у вибірці ($n = 5$), l та l' – довжини відповідних зв'язків. Таким чином, характерною особливістю гетероциркуленів є наявність у їх складі плоского циклооктатетраєнового циклу (ЦОТЦ) зі слабо вираженою альтернацією довжин зв'язків, на відміну від строго

альтернантного вільного ЦОТЦ [40]. Довжина радіальних зв'язків b у молекулах циркуленів **1-5** поступово наростає при переході від секторної нестачі до плоскої ненапруженої структури та практично не змінюється при подальшому переході до структур із секторним надлишком. Для плоских гетероциркуленів довжини радіальних зв'язків коливаються у вузькому діапазоні 1.373–1.406 Å та є чутливими до типу гетероатома. Периферичні зв'язки d у молекулах вуглеводневих циркуленів зменшуються від 1.403 до 1.338 Å у ряду циркуленів **2 > 3 > 4** при наростанні секторного надлишку. Для вищих $[n]$ циркуленів ($n = 8-20$), починаючи з [8]циркулену, спостерігається сильна деформація та скручування макроциклу [18], внаслідок чого довжина зв'язку d слабо варіюється і набуває значень, близьких до 1.36 Å. У молекулах гетероциркуленів **9-12** довжина зв'язків d дещо більша і коливається в межах 1.377–1.398 Å залежно від типу гетероатома, за виключенням молекули ТОЦ **10**, в якій зв'язок d видовжений внаслідок конденсації.

Плоска будова молекул гетероциркуленів **7-10** обумовлює шарувату структуру їх монокристалів (Рис. 1.3). Так, кристали ТОЦ **10** мають моноклінну структуру (просторова група симетрії $P2_1/n$) та складаються із близько розташованих безперервних молекулярних колон, пов'язаних між собою мережею контактів O---HC [29]. Кожна колона складається з плоских взаємопаралельних молекул з відстанню між найближчими площинами 3.38(2) Å. Кожна пара сусідніх паралельних молекул містить 26 міжмолекулярних C---C взаємодій з відстанню між атомами менше 3.5 Å (найкоротша відстань 3.41(3) Å) та кілька C---O контактів, з відстанню між атомами 3.41 Å [29]. Аналогічну молекулярну архітектуру мають молекулярні кристали ТОЦ **9** з відстанню між сусідніми молекулярними площинами 3.38(2) Å та найкоротшою C---C відстанню між сусідніми площинами 3.41(6) Å [28].

Монокристали тіоциркуленів **7, 8** також мають шарувату структуру (Рис. 1.3 б), подібну до ТОЦ **9, 10** (Рис. 1.3 а). За даними РСА відстань між сусідніми паралельними молекулами октатіо[8]циркулену **7** в колоні складає

близько 3.5 Å [33]. Молекули в сусідніх колонах нахилені одна відносно одної на 131°. Причому відстань S---S між сусідніми молекулами (між колонами) досить мала і складає 3.25 Å, що співмірно з відстанню між двома атомами Сульфуру всередині однієї молекули (3.23 Å).

Кожна пара паралельних молекул (всередині однієї колони) сильно стабілізована міжмолекулярними взаємодіями типу C---C та C---S з відстанню між взаємодіючими атомами 3.5–3,6 Å та 3.5–3,7 Å, відповідно [34]. Таким чином, молекулярні кристали октатіо[8]циркулену сильно стабілізовані за рахунок численних міжмолекулярних взаємодій, що обумовлює низьку розчинність сульфловелу в органічних розчинниках та високу термічну стійкість [33].

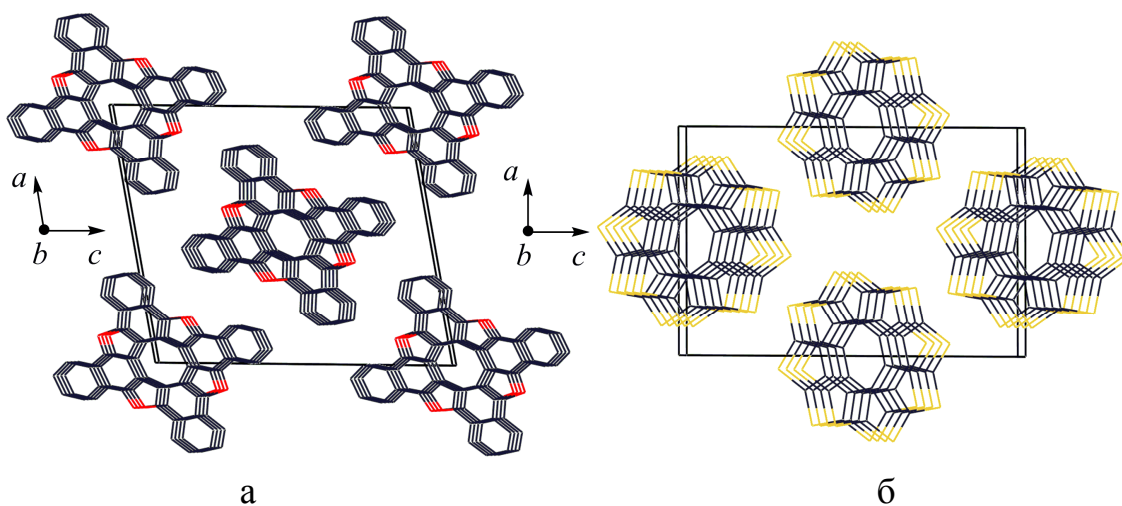


Рис. 1.3. Кристалічна упаковка ТОЦ **10** (а) та «сульфловелу» **7** (б)

Кристалічна упаковка *сим*-тетраселенотетратіо[8]циркулену **8** відрізняється більшими міжмолекулярними відстанями (3.6 Å між паралельними молекулами в колонах та 3.2–3.3 Å між найближчими молекулами в сусідніх колонах [37]) у порівнянні з октатіо[8]циркуленом **7**.

Введення алкільних замісників у зовнішній периметр циркуленів перешкоджає стекінг-організації молекул у молекулярному кристалі [38, 39, 41]. Так, тетра-*трет*-бутилзаміщені молекули азатриоксо[8]циркулену **11** у конденсованому стані (Рис. 1.4 а) асоціюються з утворенням димерів, сполучених π -стекінг взаємодіями (відстань між паралельними площинами молекул складає 3.4 Å). Це призводить до незначної деформації макроциклу молекул та виходу з площини ЦОТЦ з утворенням структури зрізаного конусу.

Наявність чотирьох *трет*-бутильних та двох *n*-пропільних замісників у зовнішньому периметрі молекул діазадіоксо[8]циркулену **12** взагалі унеможлиблює формування стекінг-димерів у конденсованій фазі (Рис. 1.4 б): молекули утворюють нескінченні «стрічки» вздовж площини *ac*, взаємоповернуті одна до одної на 45° , подібно до зигзагу. Аналогічна зигзагоподібна архітектура молекулярних кристалів (кут нахилу стрічок складає близько 70°) характерна і для тетра-*трет*-бутилтетраоксо[8]циркулену з регулярним розташуванням замісників у зовнішньому периметрі [41].

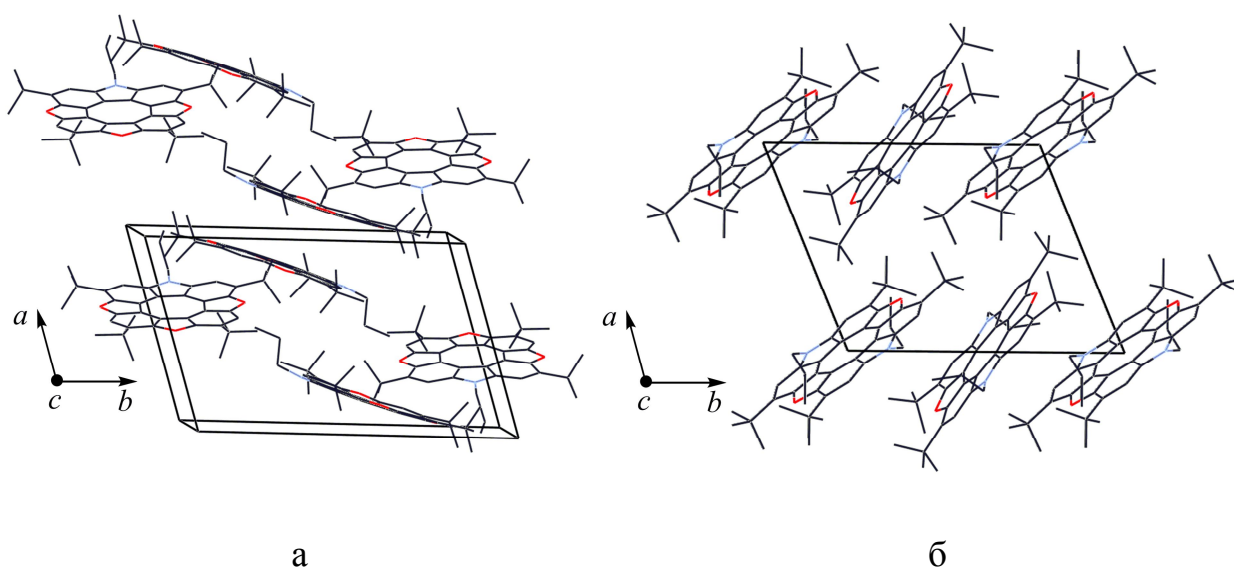


Рис. 1.4. Кристалічна упаковка азаоксо[8]циркуленів **11** (а) та **12** (б)

Окремої уваги заслуговують структурні особливості не виділених у індивідуальному стані або гіпотетичних гетероциркуленів. Так, Накамура та співавтори синтезували плоский тетрамер вільної основи порфіну **20** [42] та відповідні металопорфірини **21** [42, 43] в основі яких лежить плоский тетрааза[8]циркулен (рис. 1.5). Структурні параметри тетрамерів **20** та **21** ($M = Zn$) досліджені в роботах [42, 43] на рівні теорії функціоналу густини (табл. 1.2) з використанням обмінно-кореляційного функціоналу B3LYP та базисних наборів 6-31G(d) (для атомів N, C, H) та Lan12DZ (для атомів Zn). Показано, що альтернація довжин зв'язків *a* та *a'* (ΔR) у ЦОТЦ є досить невеликою і складає 0.039 та 0.052 Å для тетрамерів **20** та **21** ($M = Zn$) [42, 43], відповідно, що, однак, суттєво перевищує аналогічні величини для ТОЦ

9, 10 ($\Delta R = 0.015$ та 0.016 Å, відповідно) та азаоксо[8]циркуленів **11, 12** ($\Delta R = 0.023$ та 0.021 Å, відповідно). Для порівняння, параметр ΔR для вільного ЦОТЦ складає 0.133 Å [40]. Отже, планаризація ЦОТЦ у молекулах гетероциркуленів викликає вирівнювання довжин С–С зв'язків у внутрішньому циклі, що характерно для ароматичних систем. Однак квантово-хімічні розрахунки на рівні теорії незалежних від ядер хімічних зсувів (NICS) для циркулену **7** спростовують ароматичний характер ЦОТЦ і передбачають його антиароматичність [34].

Структурні та ароматичні властивості гіпотетичних гетероциркуленів **22, 23** досліджені у нещодавніх роботах Грибанової та співавторів [44, 45] на рівні методу DFT/B3LYP/6-311G(d). Зокрема, показано, що форма макроциклу даних гетероциркуленів визначається балансом між просторовими факторами і впливом π -електронної делокалізації в залежності від електронегативності гетероатомів. Збільшення розміру периферичних атомів Y та розширення внутрішнього циклу C_{2n} (рис. 1.5) призводить до поступової трансформації чашоподібної структури циркуленів ($Y = N, BF_2$) від плоскої до сідлоподібної форми ($Y = P, As, AlF_2, GaF_2$), що добре узгоджується зі структурною моделлю Вінберга [1]. Крім того, в роботах [44, 45] показано, що циркулени **21b** ($n = 4, X = N, Y = BF_2$) та **21c** ($n = 4, X, Y = BF_2$) здатні до стекінг-димеризації з утворенням гіпотетичних гетерофулеренів, для яких передбачена висока стабільність та спорідненість до протону. Ідея створення функціональних гетерофулеренів на основі гетероциркуленів була також запропонована авторами роботи [46]. Ними, зокрема, показано, що фулерен складу $C_{32}N_{16}$, побудований шляхом стекінг-димеризації гетероциркулену **24** (N-вмісний структурний аналог сульфловелу **7**) є термодинамічно стійким та виявляє високу схильність до гідрування.

Окрема стаття [47] присвячена гіпотетичному декатіо[10]циркулену **25** (рис. 1.5), структура якого була досліджена на рівні методу B3LYP/6-311G(d) в основному та збудженому електронних станах. Показано, що циркулен **25** в основному електронному стані має сідлоподібну форму (точкова група симетрії C_2), що є яскравим підтвердженням моделі Вінберга ($\sum_{\text{сект.}} = 10^\circ \times 45$

= 450°). Відстань S---S між сусідніми тіофеновими циклами складає 3.03–3.04 Å та є суттєво коротшою в порівнянні з циркуленом **7** (3.23 Å), що викликано стисненням тіофенових циклів за бічними гранями внаслідок збільшення макроциклу. Інші структурні параметри циркулену **25** наведені у табл. 1.2.

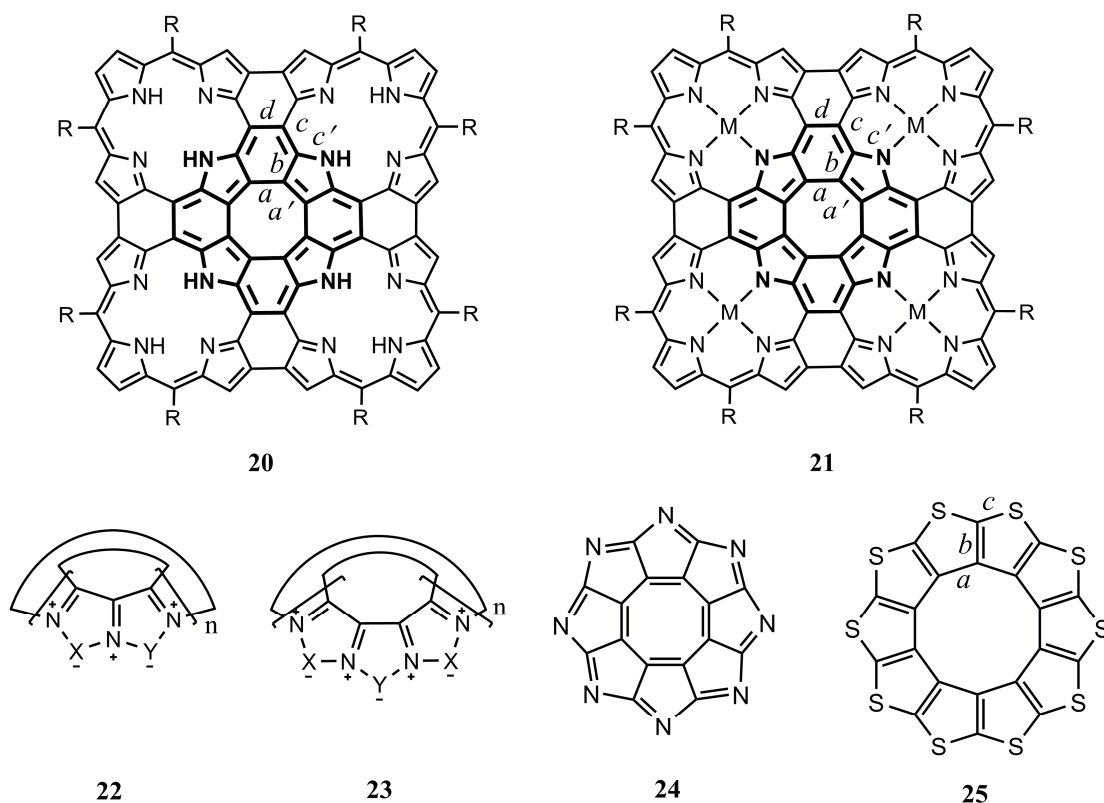


Рис. 1.5. Тетрамери вільної основи порфіну **20**, металопорфіринів **21** (M = Zn, Cu; R = 3,5-ди-*трет*-бутилфеніл) та гіпотетичні гетероциркулені **22** (n = 4, 5), **23** (n = 3) (**a**: X, Y = N, P, As; **b**: X = N, Y = BF₂, AlF₂, GaF₂; **c**: X, Y = BF₂, AlF₂, GaF₂), **24** та **25**

Нечисленні квантово-хімічні дослідження структури дійсно синтезованих гетероциркуленів обмежені лише розрахунком геометричних параметрів двох сульфловєрів **7** та **8** (табл. 2) [48–51]. Розрахунки передбачають плоску структуру циркуленів **7** та **8**, які належать до точкових груп симетрії D_{8h} та D_{4h} , відповідно. Єдина згадка про розрахунок структури ТОЦ **9** міститься у роботі [51], в якій автори наголосили на незначній альтернації довжин зв'язків ЦОТЦ ($\Delta R = 0.035$), що відповідає його антиароматичному характеру. З табл. 1.2 видно, що дослідження на рівні теорії функціоналу густини для циркуленів **7-9** дають коректні структурні

параметри, близькі до даних РСА. Однак, очевидно, що структурні параметри гетероциркуленів в основному та, особливо, збудженому електронних станах маловивчені та вимагають більш ґрунтовних досліджень для пояснення фотофізичних (спектральних) властивостей та особливостей самоорганізації циркуленів в конденсованій фазі.

Таблиця 1.2

Довжини зв'язків у молекулах деяких гетероциркуленів за даними квантово-хімічних розрахунків

Циркулен	Наближення	$a, (a')$ Å	b Å	$c, (c')$ Å	$d, \text{Å}$	ΔR
7	B3LYP/6-31G(d, p) [48, 49]	1.425	1.381	1.766	–	0
	PW-91/TZP [50]	1.420	1.380	1.760	–	0
	B3P86/6-31G(d, p) [51]	1.418	1.378	1.755	–	0
	Експеримент (РСА)	1.419	1.380	1.751	–	0
8	B3P86/6-31G(d, p) [51]	1.429 (1.431)	1.383	1.738 (1.870)	–	0.002
	Експеримент (РСА)	1.436 (1.433)	1.373	1.793 (1.854)	–	0.003
9	B3LYP/6-31G(d, p) [49]	1.396 (1.431)	–	–	–	0.035
	Експеримент (РСА)	1.406 (1.421)	1.390	1.394 (1.390)	1.377	0.015
20	B3LYP/6-31G(d) [42]	1.401 (1.440)	1.401	1.407 (1.436)	1.408	0.039
21 (M = Zn)	B3LYP/6-31G(d)(C, N, H)/Lanl2DZ (Zn) [43]	1.392 1.444	–	–	–	0.052
25	B3LYP/6-311G(d) [47]	1.479	1.399	1.723	–	–

У підсумку слід зазначити, що структурна модель Вінберга у застосуванні до гетероциркуленів дає якісно вірні результати, які зазвичай добре узгоджуються з даними РСА. Однак у деяких випадках структура гетероциркуленів виявляється чутливою до стекінг-взаємодій між молекулами у кристалі, чого модель Вінберга не враховує. Крім того, дана модель не є геометрично строгою, адже сектори багатьох гетероциклів зазвичай відмінні від ідеалізованих 30° , 45° або 60° та змінюються в залежності від ефективності π -спряження. Як наслідок, деякі структури,

плоскі за даними РСА та квантово-хімічних розрахунків, мають секторний надлишок або нестачу. Наприклад, якщо вважати, що сектори фурану та піролу складають 32 та 35°, відповідно, то молекули циркуленів **9** та **12** мають секторний надлишок 8° та 14°, що відповідає квазіплоскій сідлоподібній структурі та протирічить даним РСА. В даному випадку вагомим фактором, який визначає плоский тип структури, є ефективне π -спряження, яке обумовлює ароматичний характер макроциклу та стабілізує його плоску будову.

1.2. Спектральні властивості гетероциркуленів

Спектральні властивості гетероциркуленів складають значний інтерес для дослідження, оскільки вони є перспективними матеріалами для органічних світловипромінюючих діодів [31] та органічних польових транзисторів [36, 52-55]. Однак, вивчення спектрів гетероциркуленів суттєво ускладнене їх екстремально низькою розчинністю. Вирішити дану проблему дозволяє введення у зовнішній периметр гетероциркуленів алкільних замісників (*n*-пропіл, *трет*-бутил, *n*-ундецил тощо) [20-22, 30-32]. Алкілпохідні гетероциркуленів добре розчинні в органічних неполярних розчинниках, завдяки чому їх спектральні властивості експериментально досліджені різноманітними методами молекулярної спектроскопії.

1.2.1. Дослідження методом мас-спектрометрії

Перші мас-спектри гетероциркуленів були одержані Хьогбергом для ТОЦ **9**, **10** та їх похідних [20-22] при енергії налітаючих електронів 70 eV та температурі в камері 250 °C. Було виявлено, що мас-спектр циркулену **10** містить лише три характеристичних сигнали $m/z = 560$ (M^+ , 100%), 280 (M^{2+} , 36%), 186.7 (M^{3+} , 6%). Жодних інших сигналів з відносним виходом йонів більше 1% у мас-спектрі ТОЦ **10** не спостерігається. Одержані дані свідчать про надзвичайно високу стійкість макроциклу ТОЦ та π -електронний характер йонів M^+ , M^{2+} та M^{3+} . На відміну від ТОЦ **10**, мас-спектр ТОЦ **9**, отриманий за тих же умов, є значно складнішим. Показано, що окрім нефрагментованих йонів M^+ та M^{2+} ефективно утворюються йони з послідовним відщепленням чотирьох фрагментів CO ($M_r = 28$) від M^+ та M^{2+}

(Табл. 1.3). Неідентифіковані піки $m/z = 152$ та 120 , на нашу думку, належать йонам $M^{2+}-2CO$ та M^{3+} , відповідно. В мас-спектрах алкіл-заміщених ТОЦ **13** ($R = CH_3$, $R = C_3H_7$) [22] окрім характерних сигналів йонів M^+ та M^{2+} , спостерігається фрагментація за участю алкільних замісників (табл. 1.3).

Циркулени **14-17** ($R = H$) належать до «змішаних» ТОЦ, адже містять бензенові та нафталенові фрагменти у різних співвідношеннях. Всі вони мають схожі мас-спектри [21], які містять лише два основних піки, що належать моно- та дикатіонам M^+ та M^{2+} .

Значний внесок у вивчення мас-спектрів гетероциркуленів внесли Доппер та Вінберг [1, 25]. Вони синтезували серію тіо[7]циркуленів **6**, **26-28** з різними кількістю та розташуванням тіофенових ланок (Рис. 1.6). У мас-спектрах даних циркуленів спостерігаються лише піки, які відповідають молекулярним йонам M^+ та M^{2+} . Подальша фрагментація даних йонів є незначною, що свідчить про їх високу стійкість. Відносний вихід ідентифікованих фрагментів $(M-S)^+$, $(M-H_2S)^+$, $(M-CHS)^+$, $(M-CH_3S)^+$, $(M-C_2S_2)^+$ не перевищує 4%. Виключення становить тетратіо[7]циркулен **27**, в мас-спектрі якого вихід йонів $(M-CHS)^+$ складає 8%. Доречі, це єдиний йон, який ідентифіковано у мас-спектрах всіх тіо[7]циркуленів.

Характерною особливістю тіакоронену **29** є окиснення з утворенням відповідного сульфону, у мас-спектрі якого поряд з сигналом молекулярного йона $m/z = 338$ виявлено інтенсивні піки $m/z = 290$ та 145 , які відповідають моно- та дикатіонам оксокоронену [1]. Інтенсивність піку $m/z = 290$ є незвичайно високою, що свідчить про високу стійкість молекулярного йону оксокоронену.

Сучасні дослідження гетероциркуленів методом мас-спектрометрії [31, 32, 38, 42, 43] зазвичай обмежені лише ідентифікацією молекулярного йона M^+ з метою доведення брутто-формули речовини. Зокрема, методом мас-спектрометрії підтверджений якісний та кількісний склад сульфловелу **7**, азацируленів **11**, **12**, ТОЦ **14-19** та порфіринів **20**, **21**. Подальша фрагментація молекулярних йонів даних речовин детально не аналізується і вимагає більш ґрунтовних досліджень.

Параметри основних піків в мас-спектрах гетероциркуленів

Циркулен	<i>m/z</i> (віднесення, відносний вихід йонів)
6	368 (M^+ , 100%), 184 (M^{2+} , 40%) [1, 25]
7	448 (M^+) [10]
8	639.5 (M^+ , 81%), 319.8 (M^{2+} , 15%), 685 (32^+ , 2%), 589 (31^+ , 8%), 560 (33^+ , 39.5 %), 479.7 (M^+-2Se , 9.4%), 213.2 (M^{3+} , 1.5%), 160 (M^{4+} , 2.8 %) [36]
9	360 (M^+ , 100%), 332 (M^+-CO , 1.2%), 304 (M^+-2CO , 7%), 304 (M^+-3CO , 3.5%), 248 (M^+-4CO , 11%), 180 (M^{2+} , 14%), 152 ($M^{2+}-2CO$, 4%), 124 ($M^{2+}-4CO$, 16%), 120 (M^{3+} , 1.2%) [20]
10	560 (M^+ , 100%), 280 (M^{2+} , 36%), 186.7 (M^{3+} , 6%) [20, 21]
11	625 (M^+) [38]
13 (R = CH₃)	472 (M^+ , 100%), 457 (M^+-CH_3 , 14%), 236 (M^{2+} , 17%), 228.5 ($M^{2+}-CH_3$, 13%) [22]
13 (R = C₃H₇)	696 (M^+ , 100%), 348 (M^{2+} , 16%); 667 (17%), 639 (5%), 623 (4%), 595 (4%), 333.5 (7%), 319.5 (6.5%), 305 (11%), 291 (25%), 269 (7%) [22]
14 (R = H)	410 (M^+), 205 (M^{2+} , 16%) [21]
15 (R = H)	460 (M^+ , 100%), 230 (M^{2+} , 33%) [21]
17 (R = H)	510 (M^+ , 100%), 255 (M^{2+} , 57%) [21]
14-17 (R=C₁₁H₂₃)	14: 1335 (M^+); 15, 16: 1077 (M^+); 17: 818.4 (M^+) [31]
18; 19	18: 680.8 (M^+); 19: 624.7 (M^+) [32]
20, 21	20: 2724.1 (M^+); 21: (M = Zn) 2977.4 (M^+); 21 (M = Cu) 2968.5 (M^+) [42, 43]
26	362 (M^+ , 100%), 181 (M^{2+} , 35%) [1]
27	374 (M^+ , 100%), 187 (M^{2+} , 80%) [1]
28	368 (M^+ , 100%), 184 (M^{2+} , 50%) [1]
29	306 (M^+) [1]
30	290 (M^+), 145 (M^{2+}) [1]

Мас-спектр циркулену **8** є достатньо складним [36], що не характерно для гетероциркуленів. Зокрема, в мас-спектрі ідентифіковані піки, які належать ди-, три- та тетракатіонам сульфловелю **8** (табл. 1.3), а також несиметричним циркуленам (Рис. 1.6) складу $C_{16}S_5Se_3$ (**31**), $C_{16}S_3Se_5$ (**32**) та дегідрогеліцену $C_{16}H_2S_4Se_3$ (**33**), які утворюються як домішки при синтезі цільового циркулену **8** [10].

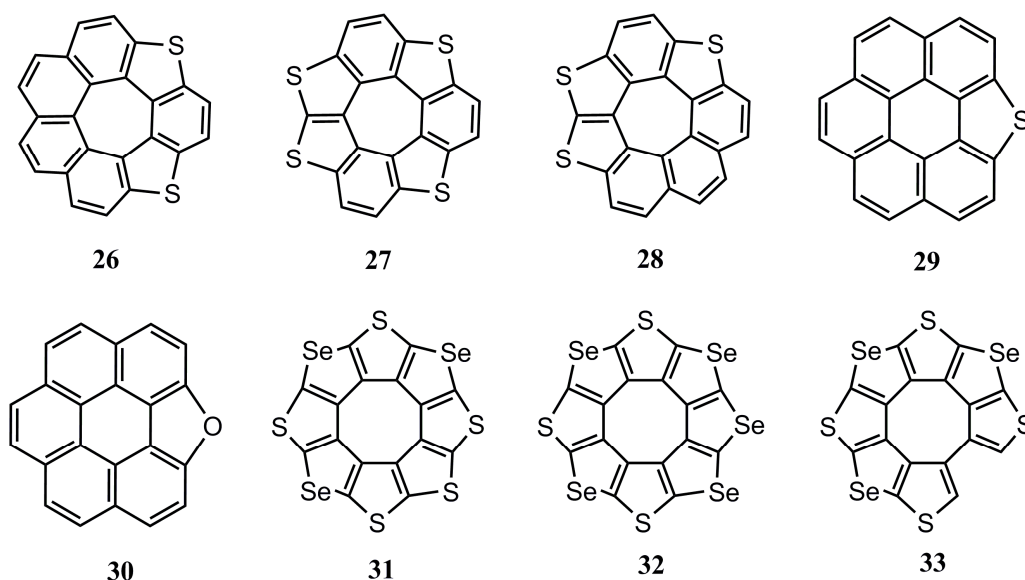


Рис. 1.6. Структура деяких низькосиметричних гетероциркуленів

Нажаль, мас-спектрометричні дослідження сульфловелю **7** обмежені тільки ідентифікацією молекулярного йону $m/z = 448$ (M^+) [10], тому можна лише припустити утворення стабільних багатозарядних катіонів за аналогією до ізоелектронних ТОЦ **9** та сульфловелю **8**.

У підсумку необхідно зауважити, що в літературі накопичений великий обсяг даних мас-спектрометричних досліджень гетероциркуленів, які не мають теоретичного обґрунтування. Факт існування стабільних багатозарядних йонів гетероциркуленів ставить виклик квантовій хімії для створення теорії їх електронної будови та спектрів з урахуванням високої симетрії цих частинок та складних правил відбору, які визначають особливості поглинання світла в оптичному діапазоні.

1.2.2. Дослідження методами спектроскопії ЯМР та ЕПР. Одержання спектрів ЯМР для більшості гетероциркуленів ускладнене їх надзвичайно низькою розчинністю. Зокрема, Вінберг та Доппер не отримали спектри ^{13}C

ЯМР для тіо[7]циркуленів **6**, **26-28**, але виміряли їх спектри ^1H ЯМР у розчині сірковуглецю [1]. У цих спектрах виявлені характерні мультиплети в області 7.6 м.ч., що є типовим для конденсованих Сульфур-вмісних гетероциклів.

Тіо[7]циркулени **6** та **27** здатні до електровідновлення з утворенням відповідних аніон-радикалів. З урахуванням симетрії, аніон-радикали **6** та **27** містять три та чотири групи еквівалентних протонів, відповідно, що доведено спектрами ЕПР. Знайдені константи надтонкого розщеплення (НТР) на протонах (a , Гс) [1] наведені на рис. 1.7.

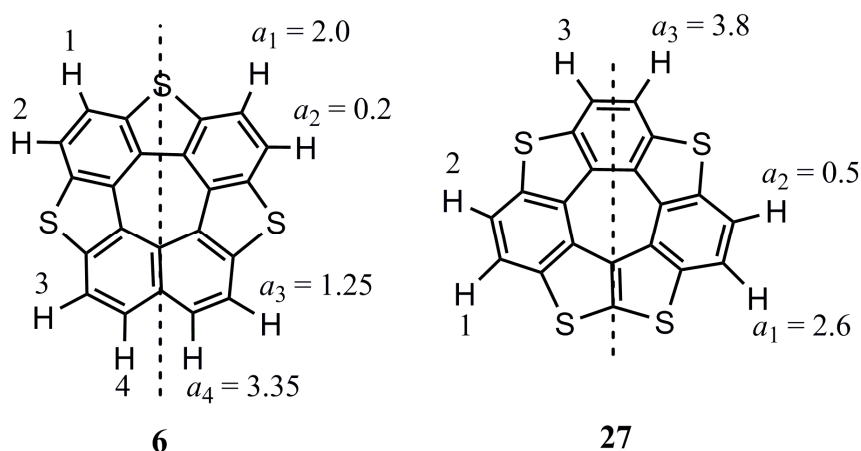


Рис. 1.7. Константи НТР на еквівалентних протонах циркуленів **6** та **27**

Дослідження методом ЕПР виконані також для сульфловелу **7** [33]. Одним з небагатьох розчинників, в яких він розчиняється, є трифлуорометансульфонова кислота, яка є сильним окисником. При цьому утворюється розчин пурпурного кольору (кислота та вихідний аморфний сульфловел безбарвні), ЕПР спектр якого містить широкий синглет (g -фактор 2.008). Найвірогідніше, парамагнітними частинками, які обумовлюють сигнал, є катіон-радикали сульфловелу, які утворюються внаслідок його часткового окиснення, що й обумовлює зміну кольору сульфловелу при розчиненні.

На відміну від інших тіоциркуленів, сульфловел **7** охарактеризований також методом ^{13}C ЯМР у конденсованій фазі з використанням техніки «обертання під магічним кутом» (magic angle spinning, MAS), яка дозволяє отримувати спектри високої роздільної здатності. За рахунок високої

симетрії циркулену **7**, в отриманому спектрі ^{13}C ЯМР містяться лише два сигнали $\delta = 125$ та 138 м.ч., які належать двом групам еквівалентних атомів $^{13}\text{C}^\beta$ та $^{13}\text{C}^\alpha$ у внутрішньому та зовнішньому периметрі макроциклу, відповідно. Сигнал $\delta = 138$ м.ч. спостерігається також в спектрах ^{13}C ЯМР конденсованих ди-, три- та тетраієнів [56, 57]. Сигнал $\delta = 125$ м.ч. в спектрах ^{13}C ЯМР цих сполук не відтворюється. Це свідчить про особливий характер екранування ядер атомів $^{13}\text{C}^\beta$ у внутрішньому антиароматичному ЦОТЦ, що пов'язано з присутністю паратропних кільцевих струмів.

Спектральні властивості незаміщених тетраоксо[8]циркуленів малодосліджені методами ^{13}C та ^1H ЯМР. Це пов'язано з низькою розчинністю цих речовин, на відміну від алкіл-похідних ТОЦ, для яких одержані відповідні спектри ^{13}C та ^1H ЯМР. Цікавими для аналізу, в першу чергу, є спектри ^1H ЯМР цих сполук для встановлення ароматичного характеру макроциклу ТОЦ. Так, в ^1H ЯМР спектрах «змішаних» ТОЦ **14-17** ($\text{R} = \text{C}_{11}\text{H}_{23}$) [31] поряд з сигналами аліфатичних протонів в області 0.9–3.05 м.ч. присутні мультиплети 7.45–8.5 м.ч., які відповідають різним групам «ароматичних» протонів незаміщених нафталенових фрагментів. Прямим доказом ароматичного характеру бензенових та фуранових ланок макроциклу ТОЦ є сигнали «ароматичних» протонів $\delta = 7.68$ (s, 4H) та 7.71 (s, 2H), 7.60 (s, 2H) м.ч. у спектрах ^1H ЯМР ізомерних тетра-*трет*-бутилтетраоксо[8]циркуленів **34** та **35**, відповідно [41] (Рис. 1.8.); аліфатичні атоми Гідрогену дають відповідні резонансні сигнали $\delta = 1.70$ (s, 36 H) та 1.75 (s, 18 H), 1.70 (s, 18 H) м.ч.

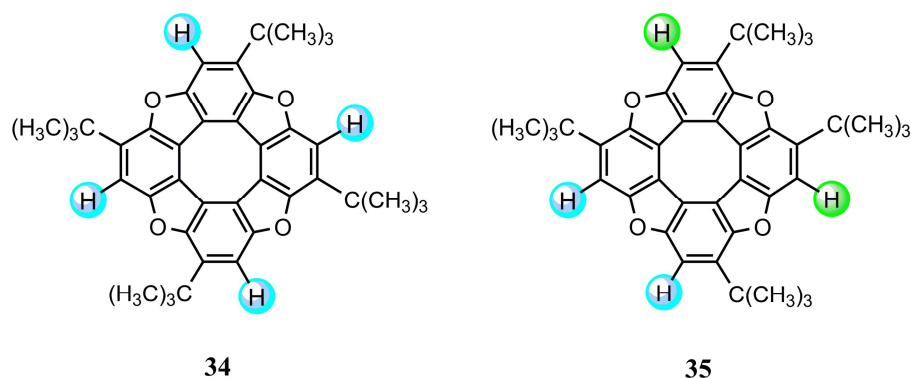


Рис.1.8. Структура регіоізомерів тетра-*трет*-бутилтетраоксо[8]циркулену (кольором показані групи еквівалентних ароматичних протонів)

Аналогічна картина спостерігається в спектрі ^1H ЯМР азатриокса[8]циркулену **11** [38], при чому «ароматичні» протони, суміжні з фурановим циклом, дають характерний синглет $\delta = 7.67$ (s, 2H), тоді як резонансний сигнал протонів, суміжних з пірольним циклом, слабко зсунутий в сильне поле $\delta = 7.34$ (s, 2H).

Молекули гетероциркуленів є цікавими об'єктами для дослідження на рівні теорії незалежних від ядер хімічних зсувів (Nucleus-Independent Chemical Shifts, NICS), яку останнім часом часто використовують для дослідження ароматичності органічних сполук [58, 59]. Відповідно до концепції ядерного магнітного резонансу індекси NICS відповідають абсолютному значенню магнітного екранування, яке обчислюється в обраних точках в області молекули. Зазвичай індекси NICS розраховують в центрі досліджуваного циклу (NICS(0)), а також в точках вище центру з кроком n , зазвичай кратним 1 \AA (NICS(n)). Величини NICS(1) рекомендовані для кращого врахування π -електронних ефектів, порівняно з індексами NICS(0) [58, 59]. Істотно негативні значення NICS(0) та NICS(1) в центрі циклу вказують на наявність індукованих діатропних кільцевих струмів, тобто «ароматичності», в той час як позитивні значення в такій точці вказують на наявність паратропних кільцевих струмів або «антиароматичності» [58].

За даним критерієм встановлено, що внутрішній ЦОТЦ молекул циркуленів **7-10** [34, 49, 51, 60, 61], **14-17** ($R = \text{H}$) [61], порфіринів **20**, **21** [42, 43] та гіпотетичних циркуленів **22**, **23** [44, 45] характеризується позитивними значеннями NICS(0) та NICS(1) (табл. 1.4), а отже має антиароматичний характер. На противагу, індекси NICS(0) та NICS(1) для бензенових та гетероциклічних фрагментів макроциклу мають негативні величини, що свідчить про їх ароматичний характер (табл. 1.5). До аналогічних висновків дійшли С. Радекович та співавтори [61] на основі розрахунків густини розподілу кільцевих струмів в молекулах ТОЦ. Ними встановлено наявність у молекулах ТОЦ двох типів кільцевих струмів: паратропних у внутрішньому ЦОТЦ та діатропних у зовнішньому периметрі.

Індекси NICS (м. ч.) для внутрішнього ЦОТЦ молекул гетероциркуленів

Циркулен	NICS(0)	NICS(1)	Циркулен	NICS(0)	NICS(1)
7 [34, 60]	5.6	2.4	17 [61]	6.57	3.79
8 [60]	5.7	–	20 [42]	21.7	–
9 [61, 49]	8.10 (8.5)	4.48	21 (M = Zn) [43]	61.7	–
10 [61]	6.51	3.73	22a (n = 4) [45]	-3.3–6.6	–
14 [61]	7.45	4.47	22a (n = 5) [45]	3.8–5.5	–
15 [61]	6.87	3.94	23a [45]	-0.3–3.4	–
16 [61]	6.87	3.97	ЦОТЦ (D_{4h}) [59]	30.1	–

Таблиця 1.5

Індекси NICS (м. ч.) для п'яти- та шестичленних циклів гетероциркуленів

Циркулен	NICS(0)	NICS(1)
7 [34, 60]	-9.8 ^a	-7.35
8 [60]	-9.8 ^a -9.1 ^b	–
9, 10, 14–17 (R = H) [61]	-10.51 ÷ -9.29 ^c -8.65 ÷ -7.56 ^d -7.65 ÷ -6.74 ^e	-10.06 ÷ -9.22 -9.66 ÷ -7.92 -6.91 ÷ -6.33
20 [42]	-4.8 ^g , -5.2 ^c	–
22a (n = 4) [45]	-14.0 ^f , -8.9 ^f , -6.4 ^f	–
22a (n = 5) [45]	-14.5 ^f , -6.9 ^f , -2.8 ^f	–
23a [45]	-14.2 ^f , -7.6 ^f , -4.1 ^f	–

a – тіофен, *b* – сленофен, *c* – бензен, *d* – нафтаген, *e* – фуран, *f* – X, Y = N, P, As (рис. 5), *g* – пірол.

Таким чином, молекули тетраоксо[8]циркуленів не підпорядковуються моделі «анулен в анулені», згідно якої зовнішній та внутрішній периметри мають бути антиароматичними (містять $4n$ π -електронів) та характеризуватись наявністю паратропних кільцевих струмів. Виключення становить гіпотетичний циркулен **22a** ($n = 4$; X, Y = N), для якого магнітний критерій NICS передбачає ароматичний характер внутрішнього ЦОТЦ (табл. 1.4.). Очевидно, це обумовлено переважаючим внеском резонансної структури, в якій ЦОТЦ набуває умовного заряду +2 за рахунок електроноакцепторного оточення атомів Нітрогену. Для вільного дикатіону ЦОТЦ, що належить до точкової групи симетрії D_{8h} , індекс NICS(0) складає

-6,4 м.ч. [59], що є достатньо близьким до -3.3 м.ч. для циркулену **22a** ($n = 4$; $X, Y = N$). Циркулени **22a** ($n = 5$) та **23a** є неароматичними, адже для них порушується плоска будова внутрішнього циклу, який, до того ж, у випадку циркуленів **23a**, містить непарну кількість електронів.

1.2.3. Дослідження методами УФ-видимої, ІЧ та КРС спектроскопії.

Коливальні спектри гетероциркуленів майже не описані в літературі. В роботах Вінберга та Доппера, присвячених синтезу тіо[7]циркуленів, майже відсутні дані про їх ІЧ спектри за виключенням проміжних продуктів синтезу, для яких ідентифіковані деякі функціональні групи. Зокрема, для дикарбокситрітіо[7]циркулену ідентифіковані інтенсивні смуги поглинання $\nu(C=O)$ при 1711 та 1720 cm^{-1} та показано відсутність аліфатичних СН-груп.

Першим гетероциркуленом, для якого було одержано ІЧ спектр, є тетраоксо[8]циркулен **10**. Було показано [19], що ІЧ спектр ТОЦ **10** є простим та містить смуги 665, 760, 920, 1030, 1060, 1110, 1350, 1425 cm^{-1} , не ідентифіковані авторами. Спектр ТОЦ **13** ($R = n\text{-C}_3\text{H}_7$) [22] є подібним і містить схожі смуги при 740, 940, 1090, 1230, 1380, 1460, 1690 та високочастотні смуги при 2860, 2920, 2950 cm^{-1} . ІЧ спектри інших ТОЦ, нажаль, не описані в літературі.

Єдиним гетероциркуленом, ІЧ та КР спектри якого детально вивчені, є сульфловєр **7**. Його ІЧ спектр є простим, що обумовлено високою симетрією молекули та наявністю багатьох заборонених за симетрією коливальних мод. У низькочастотній області ІЧ спектру (до 600 cm^{-1}) мають місце лише дві смуги поглинання при 278 та 500 cm^{-1} , перша з яких має низьку інтенсивність та віднесена авторами до площинних коливань макроциклу, а друга, високоінтенсивна, належить позаплощинним деформаціям макроциклу. У середній області частот ідентифіковані дублетні смуги коливань $\nu(C-S)$ при 651/657 та 948/958 cm^{-1} , $\nu(C=C)$ при 1037, 1110, 1405 cm^{-1} та дуже слабка смуга позаплощинних коливань макроциклу при 726 cm^{-1} . Однак, деякі слабкі смуги в ІЧ спектрі сульфловєру (1348, 979, 864, 797 cm^{-1}) лишаються не ідентифікованими та, очевидно, належать забороненим за симетрією

коливанням. На відміну від ІЧ спектру, спектр КР сульфлову 7 є складнішим та виявляється чутливим до типу кристалічної структури. Так, у спектрі КР монокристалічного сульфлову 7 спостерігається більша кількість ліній порівняно з КР спектром аморфного зразку. До того ж інтенсивність цих ліній є порівняно більшою для кристалічного стану. У низькочастотній області спектру (до 200 см^{-1}) аморфного сульфлову 7 лінії КР є сильно уширеними та дуже слабкими, тому важко точно детектувати їх максимуми. Однак у спектрі кристалічного зразку дані лінії є добре розділеними та ідентифіковані при 149 та 164 см^{-1} . Очевидно, вони обумовлені позаплощинними коливаннями макроциклу. Площинні коливання макроциклу обумовлюють серію ліній КР в області до 600 см^{-1} , серед яких варто виділити інтенсивну дублетну лінію з максимумами 345 та 338 см^{-1} . Валентні коливання зв'язків C–S, за даними роботи [34], відповідають лініям середньої інтенсивності при 630 та 829 см^{-1} . В області частот вище 1000 см^{-1} спостерігаються лінії, які відповідають валентним коливанням зв'язків C=C різної форми.

Характерною особливістю ІЧ та КР спектрів кристалічного сульфлову 7 є давидівське розщеплення ліній КР та смуг ІЧ поглинання [62], пов'язане з виникненням резонансних взаємодій між збудженими молекулами внаслідок перенесення збудження від однієї молекули до іншої, відомого як коливальний екситон. Розщеплення ліній у спектрі КР кристалічного сульфлову 7 є досить сильним та складає $2\text{--}4\text{ см}^{-1}$, що доводить існування сильних міжмолекулярних взаємодій у молекулярному кристалі.

Таким чином, дослідження коливальних спектрів гетероциркуленів обмежені, фактично, одним представником – октатіо[8]циркуленом 7, ІЧ та КР спектри якого також вимагають більш детального вивчення. Нові результати вивчення коливальних спектрів гетероциркуленів на основі експериментальних даних та квантово-хімічних розрахунків наведені у даному дисертаційному дослідженні.

На відміну, від коливальних спектрів, електронні спектри поглинання гетероциркуленів в УФ та видимій областях більш детально описані в літературі. Зокрема, в електронних спектрах розчинів тіо[7]циркуленів **6**, **26-28** у хлороформі [1] спостерігається яскраво виражена коливальна структура, подібно до спектрів відповідних дегідрогеліценів [63]. Положення першого довгохвильового максимуму поглинання циркуленів **6**, **26-28** зазнає червоного зсуву в середньому на 20 нм по відношенню до аналогічної смуги дегідрогеліценів. Крім того, спектри поглинання тіо[7]циркуленів є малочутливими до кількості тіофенових ланок у макроциклі.

На відміну від тіо[7]циркуленів, у спектрах поглинання октатіо[8]циркулену коливальна структура не простежується [34, 54], але спостерігається висока чутливість до типу кристалічної структури. Так, аморфний циркулен **7** не поглинає світло у видимій області та має білий колір: у його спектрі поглинання спостерігаються дві інтенсивні смуги з максимумами при 206 та 250 нм. Однак, монокристалічний сульфловєр **7** має червоне забарвлення, яке обумовлене слабкими смугами поглинання у видимій області при 420 та 530 нм. Авага та співавтори [54] пояснили забарвлення сульфловєру в тонких плівках (≈ 500 нм) на основі явища інтерференції світла, але мікрочастинки товщиною близько 10 мкм також мають червоний колір. Очевидно, що забарвлення кристалічного сульфловєру **7** викликане проявом сильних міжмолекулярних взаємодій [34], а поглинання у видимій області має природу колективних збуджень. У аморфному стані поглинання УФ-випромінювання обумовлене виключно ізольованими молекулами, що доведено квантово-хімічними розрахунками: експериментальний спектр поглинання аморфного сульфловєру точно узгоджується з розрахованим спектром поглинання ізольованої молекули [34, 48].

Електронні спектри поглинання тетраоксо[8]циркуленів вперше досліджені на прикладі ТОЦ **13** ($R = n\text{-C}_3\text{H}_7$) [22]. Спектр поглинання ТОЦ **13** містить слабкоінтенсивну смугу поглинання в області 400–415 нм (у вигляді

плеча на основній смузі) з максимумом при 405 нм та дві інтенсивні смуги поглинання в області 300–400 та 250–300 нм з яскраво вираженою коливальною структурою. Причому, обидві смуги мають приблизно однакову інтенсивність. Аналогічне співвідношення інтенсивностей обох смуг спостерігається для біциклоалкілпохідних ТОЦ **18**, **19** та *трет*-бутилпохідного ТОЦ **34** з «короткими» аліфатичними замісниками [32, 41]. При збільшенні довжини бічних вуглеводневих ланцюгів ТОЦ **13** ($R = n-C_{11}H_{23}$) смуга в області 300–400 стає майже втричі менш інтенсивною по відношенню до короткохвильової смуги [31].

Спектри флуоресценції ТОЦ мають яскраво виражену коливальну структуру та є дзеркально-симетричними до відповідних спектрів поглинання (з незначними відхиленнями), що свідчить про несуттєві зміни молекулярної структури та частот коливань у збудженому стані молекул ТОЦ.

Як видно з розділу 1, у науковій літературі останніх років накопичено величезний обсяг фактичної інформації, який вимагає систематизації та теоретичного обґрунтування. Теорія спектрів гетероциркуленів до нещодавнього часу не була узагальнена та детально не вивчалась. Опубліковані лише одиничні статті, в яких повідомляється про розрахунок електронних [34, 48], ІЧ та КР [34] спектрів поглинання сульфловелу **7** в рамках теорії DFT та її нестационарного варіанту TD DFT. У даному контексті спектри високосиметричних гетероциркуленів є предметом дослідження теоретичної фізики та квантової хімії, так як вони підкоряються складним правилам відбору, що повністю керують фотофізичними властивостями циркуленів, як перспективних матеріалів для мікроелектроніки та нанофотоніки.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

1. Плоска будова гетеро[8]циркуленів обумовлює шарувату та досить щільну кристалічну упаковку цих сполук, що викликає помітні збурення в електронних оболонках сусідніх молекул та викликає зміни у спектральних властивостях порівняно з одиничними молекулами. Як наслідок, незаміщені гетероциркулені у аморфному та кристалічному станах можуть мати абсолютно різне забарвлення (наприклад, аморфний октатіо[8]циркулен має білий колір, тоді як його кристали забарвлені у червоний колір). Крім того, ефекти міцних міжмолекулярних взаємодій спостерігаються у КР спектрах циркуленів у формі характерного Давидівського розщеплення деяких ліній.

2. Молекули алкіл-заміщених тетраоксо[8]циркуленів та азаоксо[8]циркуленів схильні до агрегації у розчині та конденсованій фазі за даними електронної спектроскопії та РСА, на відміну від інших алкіл-заміщених макрогетероциклів. Дане явище не знайшло інтерпретації в літературі та вимагає обґрунтування.

3. У молекулах гетеро[8]циркуленів мають місце дві концентричні циклічні спряжені системи, внутрішня з яких має антиароматичний характер, тоді як зовнішня виявляє типові ароматичні властивості, про що можна судити із характерних сигналів у спектрах ^1H ЯМР. Як наслідок, плоский антиароматичний циклооктатетраен «замкнений» поліароматичною системою бензенових та гетаренових циклів. В результаті, молекули гетеро[8]циркуленів сильно стабілізовані за рахунок ароматичного характеру, про що свідчить їх висока термічна та електрохімічна стійкість, а також відсутність фрагментації внаслідок електронного удару, що неодноразово показано за результатами мас-спектрометричного експерименту.

4. Більшість синтезованих гетероциркуленів охарактеризовані методами ІЧ та КР спектроскопії, які мають «просту» структуру за рахунок заборони за симетрією багатьох нормальних коливань. Однак, віднесення смуг в одержаних спектрах зазвичай не обговорюється в літературі (за виключенням єдиного представника – октатіо[8]циркулену) та потребує подальших квантово-хімічних досліджень.

РОЗДІЛ 2

ВІДОМОСТІ ПРО СТРУКТУРУ ТА СПЕКТРИ СЕНСИБІЛІЗУЮЧИХ БАРВНИКІВ ДЛЯ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ГРЕТЦЕЛЯ

Пряме перетворення сонячного випромінювання в електрику є одним з найбільш перспективних відновлювальних джерел енергії на планеті. Тому створення ефективних та економічно рентабельних фотоелектричних перетворювачів привертає увагу дослідників та винахідників вже більше 40 років. У своєму розвитку технологія створення сонячних елементів пройшла три еволюційних періоди [64]:

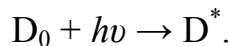
- 1) сонячні елементи на основі монокристалічного кремнію з *p-n*-переходами;
- 2) сонячні елементи на основі аморфного кремнію та багатошарових структур типу GaInP, GaAs, GaInP/GaAs/Ge;
- 3) сенсibilізовані барвником сонячні елементи (СБСЕ) конструкції Гретцеля на основі нанокристалічного напівпровідника TiO_2 в модифікації анатаз.

Вважається, що саме СБСЕ володіють найбільшою перспективою здешевлення та виходу на відкритий ринок [65]. Технології СБСЕ дають можливість для дизайну сонячних елементів зі значними варіаціями у розмірі, кольорі та прозорості. Інтеграція таких технологій у різноманітні пристрої відкривають нові комерційні можливості для СБСЕ.

2.1. Принципова схема роботи СБСЕ

Типова базова конфігурація СБСЕ, показана на рис. 2.1, була запатентована Гретцелем у 1991 році [66] та детально описана у «піонерських» роботах [67, 68]. Всередині пристрою знаходиться мультишаровий нанорозмірний TiO_2 (шари TiO_2 , товщиною 10 мкм, сплавлені між собою для досягнення електронної провідності, розмір наночастинок складає 10–15 нм, пористість – 50–60%), який напилений на прозорий електропровідний оксид на скляній або пластиковій основі. Найбільш поширеною є скляна основа складу $\text{SnO}_2\text{:F}$. На нанопористу поверхню TiO_2 наноситься моношар барвника, здатного до напрямленого

перенесення заряду при фотозбудженні, яке є первинним етапом генерації струму в сонячному елементі:



Фотозбуджений стан барвника релаксує шляхом інжекції електрону в зону провідності TiO_2 з одночасним окисненням барвника. При цьому необхідною вимогою є те, щоб рівень енергії збудженого стану D^* був вищим порівняно з енергією межі зони провідності напівпровідника.

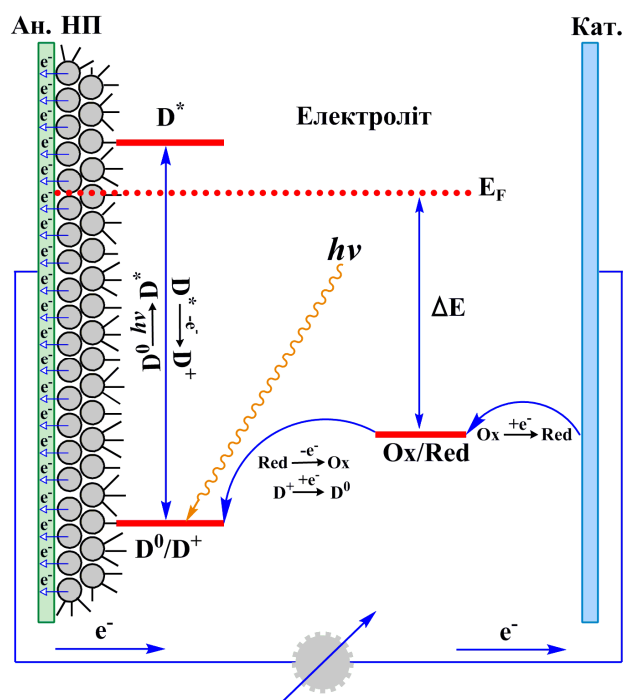
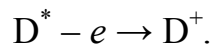
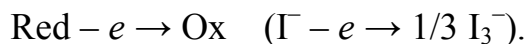
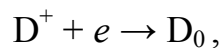
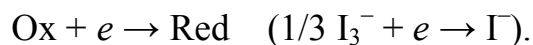


Рис. 2.1. Схема генерації електричного струму в класичному варіанті СБСЕ

Окиснена форма барвника D^+ відновлюється при взаємодії з електролітом, яким є зазвичай органічний розчинник, що містить редокс-пари Γ/I_3^- .



Йони I_3^- , які утворились при окисненні йонів Γ , мігрують до платинового катоду, де відновлюються до йонів Γ , завершуючи тим самим регенеративний цикл утворення струму в електричному колі.



Різниця потенціалів, що генерується при освітленні СБСЕ (ΔE), дорівнює різниці між рівнем Фермі (E_F) для напівпровідника і редокс-потенціалом електроліту.

Однією з основних проблем СБСЕ є підбір барвника-сенсibilізатора, до якого висувається ряд вимог [65], які сприяють ефективному перетворенню світла в електрику:

- 1) Спектр поглинання барвника-сенсibilізатора повинен захоплювати всю видиму область і частину ближньої інфрачервоної області.
- 2) Фотосенсibilізатор повинен мати поверхнево-активні групи ($-\text{COOH}$, $-\text{H}_2\text{PO}_3$, $-\text{SO}_3\text{H}$) для міцної хемосорбції барвника на поверхні напівпровідника.
- 3) Рівень енергії збудженого стану барвника-сенсibilізатора має бути вищим за енергію межі зони провідності оксидного напівпровідника n-типу для забезпечення високої ефективності перенесення електрону від збудженої молекули напівпровідника до зони провідності напівпровідника. Навпаки, для СБСЕ р-типу рівень вищої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) фотосенсibilізатора має бути більш позитивним ніж рівень валентної зони напівпровідника р-типу.
- 4) Для регенерації фотосенсibilізатора рівень енергії збудженого стану має бути більш позитивним, ніж окисно-відновний потенціал редокс-пар електроліту.
- 5) Небажана агрегація барвників на поверхні напівпровідника має перешкоджатись шляхом оптимізації молекулярної структури барвника або введенням в середовище СБСЕ співадсорберів, які попереджають агрегацію барвників. [69]
- 6) Барвник-сенсibilізатор має бути фото-, електро- та термостабільним.

Базуючись на вищевказаних вимогах, велика кількість різних типів фотосенсibilізаторів, включаючи металокомплекси [65, 70–73] та органічні барвники [65, 74-78], застосовуються при створенні прототипів СБСЕ. Зупинимось більш детально на структурі та спектрах цих класів фотосенсibilізаторів.

2.2. Металокомплексні фотосенсибілізатори для СБСЕ

Серед усіх металокомплексів комплекси Ru(II) з 2,2'-біпіридином та його похідними виявляють найкращі фотовольтаїчні властивості [68, 79-91]: широкий спектр поглинання, оптимальні рівні енергії основного та збуджених станів, відносно великий час життя збудженого стану, висока електрохімічна стійкість. Деякі комплекси Ru(II), які використовуються в СБСЕ, дозволяють отримати ефективність елементів на рівні 10-12% за стандартних умов вимірювання. Встановлення взаємозв'язку між структурними особливостями комплексів Ru(II), їх спектральними властивостями та ефективністю фотоелектричного перетворення є надзвичайно важливим завданням сучасної фотовольтаїки, розв'язання якого дозволяє синтезувати нові високоефективні металокомплексні фотосенсибілізатори для СБСЕ. У розділі 2.2 пропонується еволюційна систематика рутеній-органічних сенсибілізаторів з акцентом на їх структурні та спектральні властивості.

У 1991 році Гретцель та О'Реган вперше застосували триядерний комплекс Ru(II) для фотосенсибілізації мезопористого напівпровідника TiO₂ в середовищі органічного електроліту і отримали ефективність сонячного елемента на рівні 7.1–7.9 % [67]. Ще пізніше, у 1993 році, Гретцель і співробітники застосували у СБСЕ серію моноядерних комплексів Ru(II) складу *cis*-(X)₂(2,2'-біпіридин-4,4'-дикарбоксилат) рутеній(II), де X = Cl, Br, I, CN, SCN. Тіоціанатне похідне *cis*-(SCN)₂(2,2'-біпіридин-4,4'-дикарбоксилат), відоме під комерційною назвою N3 (**1**) [68], виявило неординарні фотофізичні властивості, такі як широкий спектр поглинання з межею фотоструму включно до 800 нм, великий час життя збудженого стану (~20 нс) та сильна хемосорбція на поверхні TiO₂ за рахунок наявності чотирьох карбоксильних замісників у біпіридинових циклах. В результаті, сумарна ефективність фотоелектричного перетворення для сонячного елемента, фотосенсибілізованого барвником **1** (комерційна назва N3), склала 10-10.4% в залежності від інтенсивності опромінення [68], що довгий час залишалося недосяжним рекордом в технологіях СБСЕ.

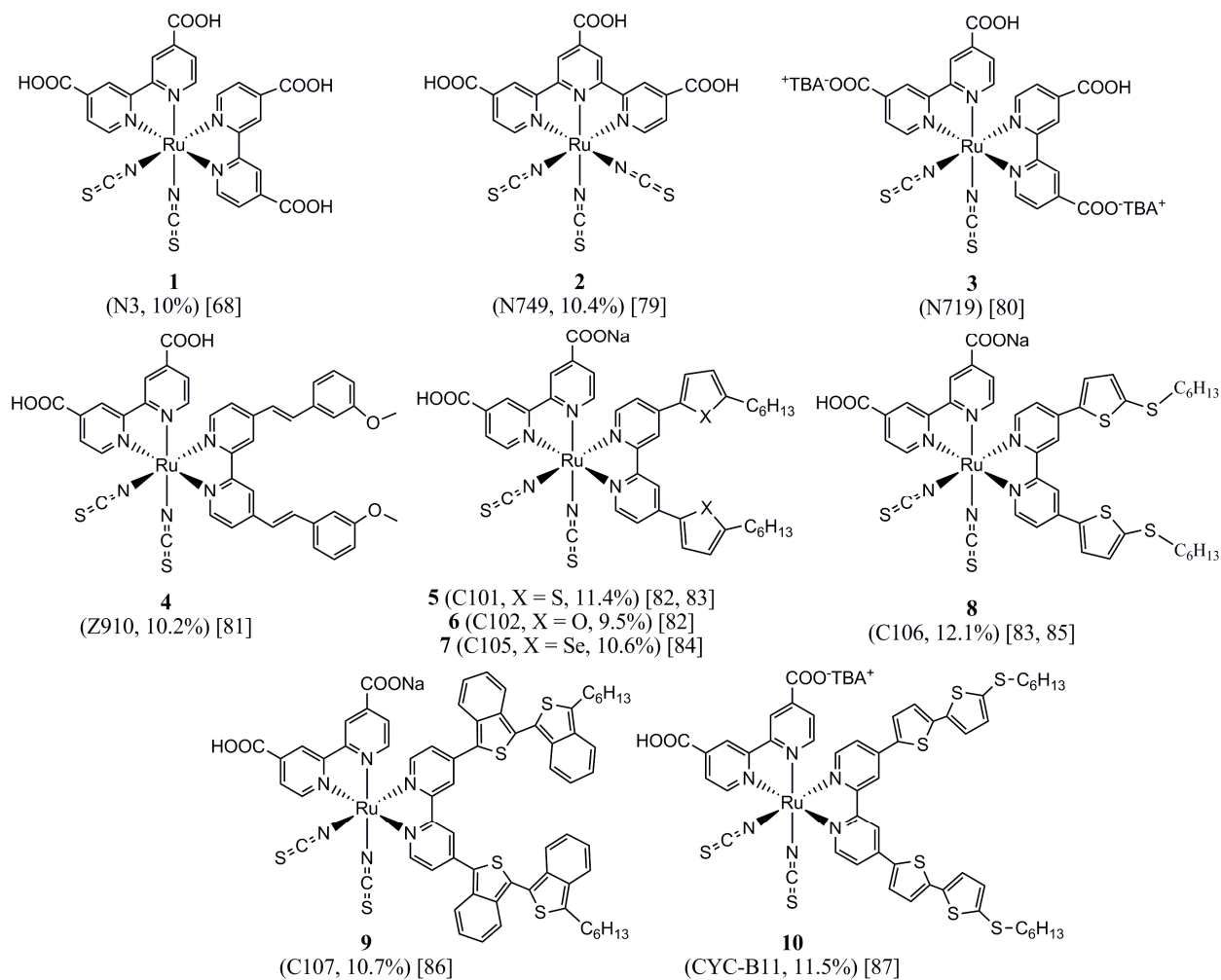


Рис. 2.2. Структурні формули фотосенсибілізуючих комплексів Ru(II) з похідними 2,2'-біпіридину та ізотіоціанатними лігандами. (ТВА = $(C_4H_9)_4N^+$, тетрабутиламоній-катион)

У наступних працях Гретцель і співавтори сконцентрували свою увагу на модифікації структури лігандів центрального йону Ru(II) з метою розширення спектру поглинання барвника у ближню інфрачервону область. В результаті пошуків було синтезовано барвник **2** (N749) [79], відомий також під назвою «чорний барвник», в якому центральний йон Ru(II) сполучений з трьома тіоціанатними лігандами і одним трикарбокситерпіридиновим лігандом. Автори показали [79], що червоний зсув спектру поглинання «чорного барвника» і зокрема смуги, що відповідає за метал-лігандне перенесення заряду (МЛПЗ), обумовлений підвищенням енергії збудженого π^* стану терпіридинового ліганду та зниженням енергії t_{2g} орбіталі комплексоутворювача. Як наслідок, червона межа генерації фотоструму

барвника N749 припадає на 920 нм, а сумарна ефективність сонячного елемента на основі даного барвника склала 10.4 %.

Назеруддін і співавтори, вивчаючи ефект вмісту протонів на продуктивність СБСЕ, визначили, що тетрабутиламонійна сіль барвника N3, відома як барвник N719 (**3**) [80], дозволяє підвищити ефективність фотон-електричної конверсії. Дослідження також показали, що депротонування карбоксильних груп барвника N3 зміщує потенціали його окиснення та відновлення в негативну область в розчині.

Одним із напрямків пошуку нових фотосенсибілізаторів Гретцель та співавтори обрали модифікацію 2,2'-біпіридинових лігандів з метою підвищення молярного коефіцієнту поглинання комплексів, запобіганню небажаній агрегації молекул барвників на поверхні напівпровідника та оптимізації їх редокс-потенціалів. За таким принципом було синтезовано барвник **4** (Z910) [81], який містить дві 3-метоксистиренові замісники у біпіридиновому ліганді (рис. 2.2) і виявляє високу термічну стійкість та значну фотоелектричну ефективність (10.2 %).

Родина нових поліпіридинних комплексів **5-9**, функціоналізованих алкілтіофеном (**5**, C101) [82, 83], алкілфураном (**6**, C102) [82], алкілселенофеном (**7**, C105) [84], тіоалкілтіофеном (**8**, C106) [83, 85] або етилендіокситіофеном (ЕДОТ) (**9**, C107) [86] була синтезована групою дослідників під керівництвом П. Вонга. Один із барвників під комерційною назвою C101 [82], встановив серію нових рекордів ефективності: 11.3% з використанням легкого електроліту, ~9% з використанням нелегкого електроліту, 7.4% з використанням йонної рідини як електроліту. Пізніше, у 2009 та 2010 роках рекорд ефективності підвищувався до 11.5% та 12.1%, з використанням відповідних барвників **10** (СУС-В11) [87] та **8** (C106) [85] (рис. 2.2).

Численні квантово-хімічні дослідження показують [92–103], що генерація електричного струму в СБСЕ на основі комплексів типу **1-10** (рис. 2.2) відбувається шляхом перенесення заряду по типу МЛПЗ від

неорганічних NSC лігандів та йону Ru(II) на 4,4'-дикарбокси-2,2'-біпіридин внаслідок фотозбудження $d_{\pi}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ типу (процес **1**, рис. 2.3) з подальшою релаксацією збудженого стану барвника шляхом інжекції електрона в зону провідності напівпровідника (процес **5**, рис. 2.3). Поряд з таким двостадійним (непрямим) механізмом інжекції, Ф. Де Анжеліс та співавтори виділяють механізм прямої інжекції [94, 98, 103] (процес **6**, рис. 2.3) внаслідок фотозбудження з безпосереднім перенесенням заряду від молекули барвника до зони провідності напівпровідника. Обидва механізми підкріплені експериментальними кінетичними даними. Загальноприйнято вважати [65], що процес інжекції електрона (процеси **5**, **6**, рис. 2.3) у зону провідності напівпровідника відбувається у фемто-пікосекундному діапазоні (10^{-15} – 10^{-12} с). Фемтосекундна надшвидка компонента відповідає за пряму інжекцію електрона (**6**, рис. 2.3) в зону провідності напівпровідника, тоді як пікосекундна повільніша компонента відповідає за непрямую інжекцію **5** (рис. 2.3) і є співмірною зі швидкістю коливань молекули (10^{-13} – 10^{-12} с).

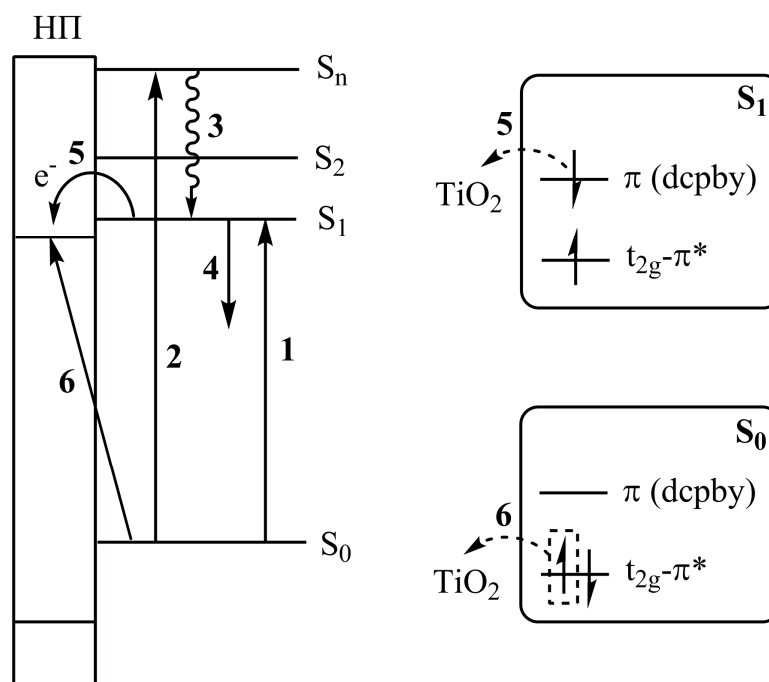


Рис. 2.3. Механізми непрямой (**5**) та прямої (**6**) інжекції електронів у СБСЕ на основі комплексів Ru(II). **1** – фотозбудження комплексу Ru(II) у S₁ стан; **2** – фотозбудження комплексу Ru(II) у вищий S_n стан; **3** – безвипромінювальна синглет-синглетна конверсія S_n \rightsquigarrow S₁; **4** – флуоресценція.

Однак, багато питань про роль модифікованого 2,2'-біпіридинового ліганду, який не містить COOH групи, залишаються нез'ясованими. Зокрема, вищі збуджені синглетні стани S_n з перенесенням заряду на допоміжний ліганд (**2**, рис. 2.3), не можуть напряму релаксувати шляхом інжекції електрона в зону провідності TiO_2 внаслідок просторової віддаленості допоміжного ліганду від поверхні напівпровідника. Єдиним можливим механізмом залучення вищих збуджених станів до інжекції електронів є їх безвипромінювальна релаксація **3** (рис. 2.3) у нижній S_1 стан, який здатний до інжекції **5**.

2.3. Органічні фотосенсибілізатори для СБСЕ.

Органічні барвники є альтернативою використанню благородних комплексів Рутенію (II), завдяки їх багатьом перевагам [65, 74–78]:

1) Молекулярна структура органічних барвників має різноманітну форму, яка може бути легко модифікована і синтезована.

2) Ціна та екологічність органічних барвників є прийнятнішою, ніж для комплексів благородних металів.

3) Молярний коефіцієнт поглинання органічних барвників зазвичай вищий, ніж для комплексів Ru(II), і зберігається високим після адсорбції барвника на поверхні напівпровідника.

Зазвичай, органічні барвники побудовані за схемою «донор-міст-акцептор» (D- π -A, рис. 2.4, 2.5). Завдяки цьому легко синтезувати нові структури барвників з оптимальними оптичними спектрами поглинання, рівнями енергії ВЗМО та НВМО і повним розділенням зарядів. Під час поглинання світла органічним сенсибілізатором спостерігається перенесення заряду з донорної частини барвника на акцепторний фрагмент через π -місток. Надалі, збуджений стан молекули барвника релаксує шляхом інжекції електрона в зону провідності напівпровідника.

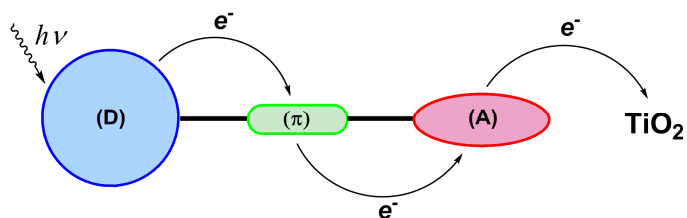


Рис. 2.4. Типова структура органічних фотосенсибілізаторів для СБСЕ

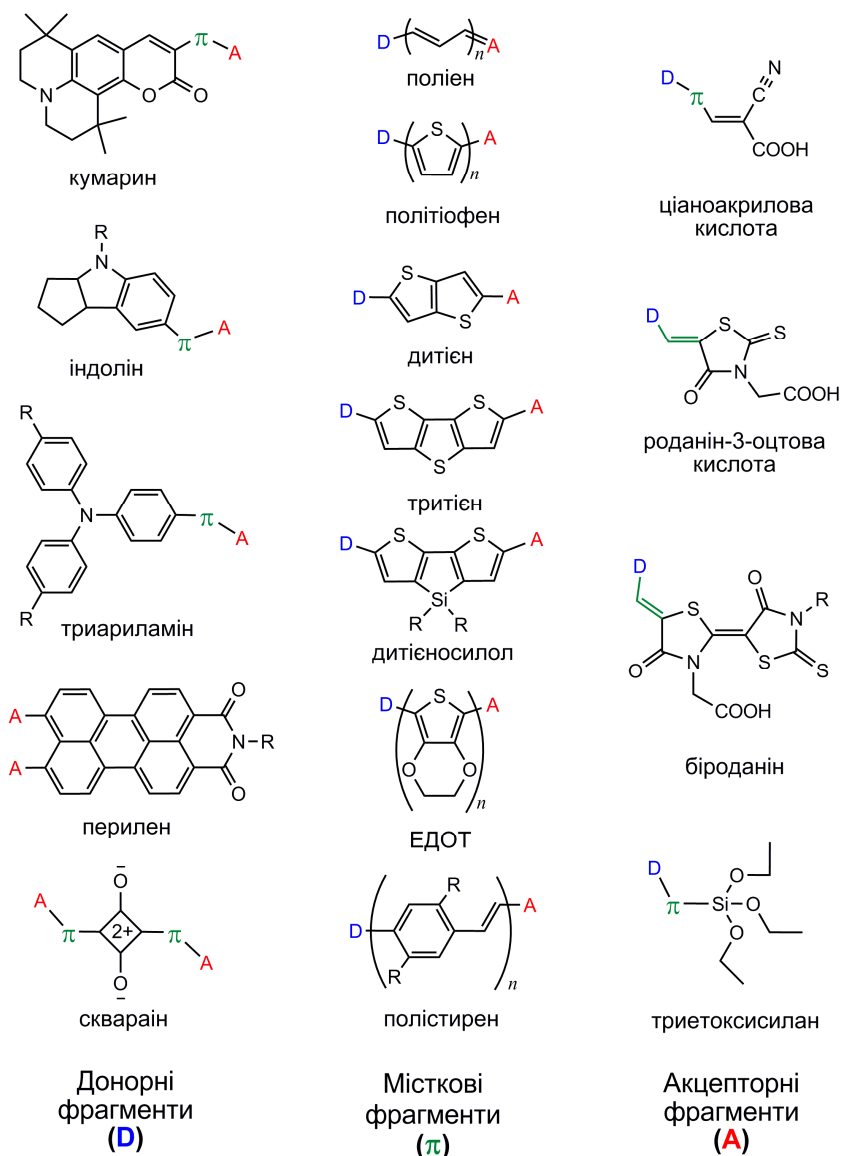


Рис. 2.5. Найпоширеніші донорні, місткові та акцепторні субодиниці органічних фотосенсибілізаторів

Основною стратегією синтезу ефективних органічних фотосенсибілізаторів є модифікація структурних фрагментів органічних барвників, а саме їх донорної, місткової та акцепторної частин [65]. За таким принципом синтезовано сотні фотосенсибілізуючих барвників, які класифікують за типом донорного фрагменту, однак найбільшого поширення

набули барвники триариламінового, індолінового, кумаринового, сквараінового та периленового рядів (рис. 2.5) [74–78], серед яких найвищу ефективність виявляють триариламінові та індолінові барвники. До найпоширеніших та найефективніших акцепторних груп органічних фотосенсибілізаторів належать ціаноакрилова та роданін-3-етанова кислоти, біроданін та його похідні, а також триоксиетилсилан (рис. 2.5). Роль місткових π -спряжених фрагментів зазвичай виконують полієнові, політіофенові, політієнові, полістиренові та полі(3,4-етилендіокситіофенові) групи (рис. 2.5). Шляхом комбінації донорних, місткових та акцепторних груп, зображених на рис. 2.5, було синтезовано найефективніші на сьогоднішній день фотосенсибілізатори **11-13** [104–106] з комерційними назвами D205, D217 та C219 (рис. 2.6); сумарна ефективність СБСЕ на їх основі з використанням легкого електроліту складає 9.5, 9.8 та 10.3 %, відповідно.

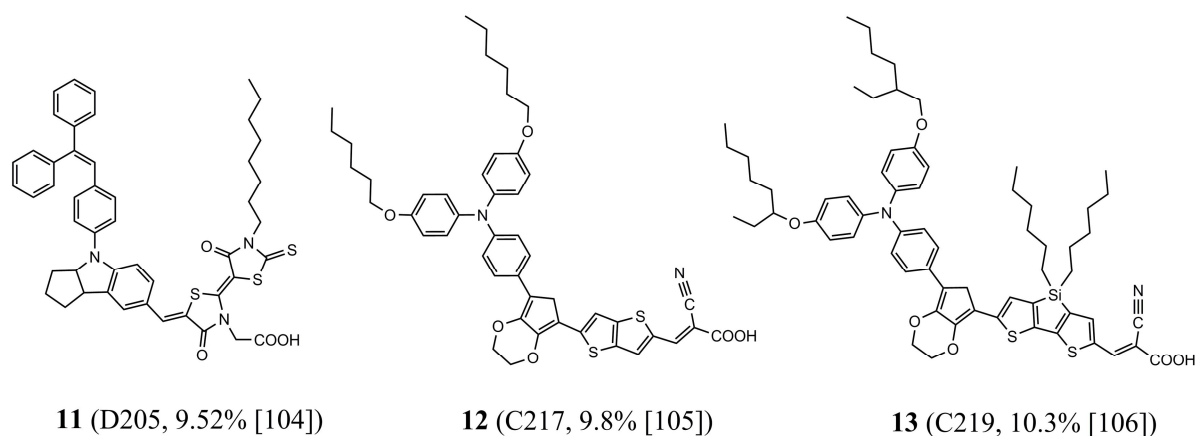


Рис. 2.6. Найефективніші органічні фотосенсибілізатори індолінового (**11**) та трифеніламінового (**12, 13**) рядів

Висока ефективність барвників **11-13** пояснюється вдалим поєднанням структурних D- π -A субодиниць, які дозволяють досягти високого ступеня розділення зарядів у молекулі внаслідок фотозбудження. Крім того, важливу роль у підвищенні ефективності даних барвників відіграють довгі алкільні замісники (рис. 2.6), які не беруть участь у фотозбудженні та не впливають на форму спектру поглинання, але виконують функцію молекулярних діелектриків [107]. Їх роль полягає в максимальному розмежуванні у

просторі електроліту та поверхні напівпровідника. Таким чином концентрація окисно-відновних пар електроліту біля поверхні НП є мінімальною, а отже ймовірність рекомбінації є низькою, що обумовлює підвищення ефективності сонячного елемента в середньому на 0.5–2%.

По аналогії з металокомплексними фотосенсибілізаторами, для органічних фотосенсибілізаторів характерні два механізми інжекції електрона в зону провідності напівпровідника: непрямий за схемою D–A–TiO₂ та прямий за схемою D–TiO₂. Зокрема, М. Пасторе та Ф. Де Анжеліс [108] на основі квантово-хімічних розрахунків показали, що використання ціаноакрилової кислоти у ролі акцепторної групи сприяє інжекції за прямим механізмом D–TiO₂, тоді як введення акцепторної роданін-3-етанової кислоти у молекулу фотосенсибілізатора сприяє непрямій інжекції D–A–TiO₂ типу. Крім того, Б. Албінсон та співавтори показали [109], що роданін-3-етанова кислота є менш ефективним акцептором за рахунок неспряженої CH₂–COOH групи порівняно з повністю спряженою ціаноакриловою кислотою. Мається на увазі, що інжекція електрона з роданінового фрагменту є менш ефективною, за рахунок того, що фотозбуджений електрон (локалізований на роданіновому циклі) є просторово віддаленим від поверхні TiO₂ за рахунок неспряженої метиленової групи. Справді, Харіма та співавтори, показали [110], що основною рушійною силою електронної інжекції є саме просторова наближеність акцепторної групи до поверхні напівпровідника. Для покращення електронно-акцепторних та інжекційних властивостей роданін-3-етанової кислоти було запропоновано використання бі- [104, 111–115] та трироданінових [116] акцепторних груп, які володіють значно сильнішими акцепторними властивостями, що сприяє повнішому розділенню зарядів у молекулі барвника при фотозбудженні. З цією ж метою, у роданіновий цикл вводять сильно електроноакцепторні замісники, такі як малонітрильна група [117, 118]. Альтернативною стратегією покращення інжекційних властивостей роданін-3-етанової кислоти є вилучення з її складу CH₂–COOH групи. За таким принципом було синтезовано барвники **14** та **15** [119] (рис. 2.7), які дозволяють досягти ефективності на рівні 7.1%.

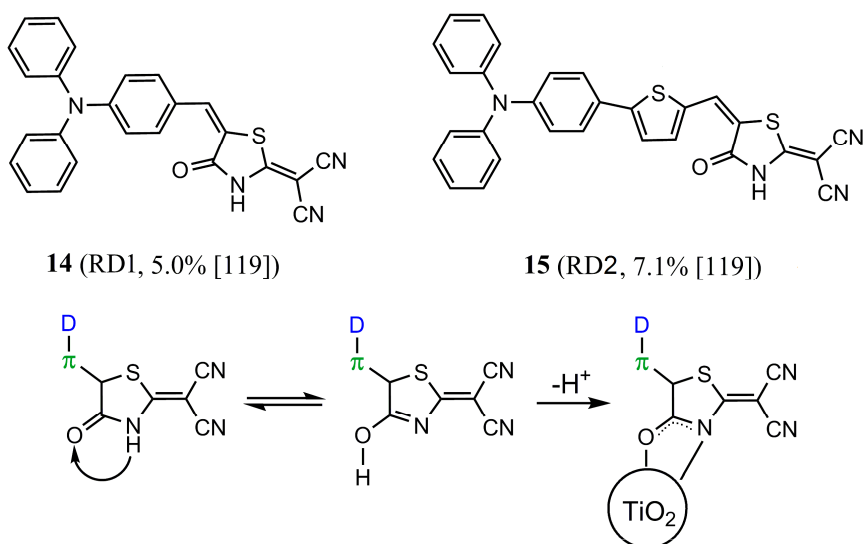


Рис. 2.7. Трифеніламінові барвники, які хемосорбуються на поверхні напівпровідника за рахунок таутомерного перетворення роданіну

У даному випадку, адсорбція на поверхні напівпровідника здійснюється вже не за рахунок карбоксильної групи, а за рахунок таутомерного перетворення роданіну в енольну форму [120–132], яка добре хемосорбується на поверхні TiO₂ за рахунок ОН групи. Таким чином, роданіновий цикл безпосередньо сполучений з поверхнею напівпровідника, що покращує ефективність електронної інжекції.

У підсумку до розділу 2 слід зауважити, що не зважаючи на величезний обсяг накопичених експериментальних даних, теорія перенесення електрону у пристроях СБСЕ (особливо це стосується роданінвмісних органічних сенсibilізаторів) не є повністю сформованою, на чому, зокрема, наголошують Хагфельдт та співавтори у своєму огляді [65]. Зокрема, майже відсутні дані про роль внутрішньомолекулярних невалентних взаємодій у перенесенні електрона по спряженій системі сенсibilізуючого барвника. У багатьох випадках спектри поглинання сенсibilізуючих барвників вимагають квантово-хімічної інтерпретації для розуміння природи поглинання світла барвником. Розв'язання поставлених задач дозволяє передбачати властивості матеріалів на ранніх етапах їх створення та впровадження, що значно звужує коло пошуку високоефективних сенсibilізуючих барвників.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

1. У сенсibilізованих барвниками сонячних елементах конструкції Гретцеля реалізовано механізм перетворення світла у електроенергію за рахунок фотоокиснення сенсibilізатора. Ефективність даного процесу залежить від багатьох факторів: вибору матеріалів СБСЕ, інтенсивності сонячного випромінювання, впливу розчинника, виникнення темнових струмів тощо. Однак визначальним фактором, який визначає ККД СБСЕ, є підбір барвника-сенсibilізатора.

2. Для ефективного фотоелектричного перетворення у СБСЕ застосовують два типи сенсibilізаторів: комплекси йонів благородних металів з 2,2'-біпіридином та суто органічні барвники, побудовані за принципом «донор»-«міст»-«акцептор». Сутність дії будь-якого сенсibilізуючого барвника (D) полягає у перенесенні заряду у зону провідності напівпровідника (НП) при фотозбудженні молекули барвника. Механізм даного процесу є дискусійним та зводиться до двох можливих шляхів електронної інжекції: малоімовірного прямого механізму (за принципом $D \rightarrow \text{НП}$) та більш ймовірного непрямого механізму (за принципом $D \rightarrow D^* \rightarrow \text{НП}$).

3. Для більшості новосинтезованих сенсibilізуючих барвників механізм перенесення заряду при фотозбудженні практично не обговорюється та обмежується вимірюванням сумарної ефективності СБСЕ. Так як первинне перенесення заряду за непрямым механізмом має молекулярну природу ($D \rightarrow D^*$ всередині однієї молекули), даний процес може бути предметом квантово-хімічних досліджень.

4. Функціоналізація молекул органічних сенсibilізаторів дозволяє варіювати їх фотофізичними властивостями та здатністю до хемосорбції на поверхні НП, яка обумовлює ефективність перенесення фотозбудженого електрону $D^* \rightarrow \text{НП}$: чим ближче до поверхні НП розташований акцепторний фрагмент, тим ефективнішою є електронна інжекція. Дане спостереження може свідчити про коливальний механізм процесу $D^* \rightarrow \text{НП}$.

РОЗДІЛ 3

РОЗРАХУНКИ СТРУКТУРНИХ ТА СПЕКТРАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГЕТЕРОЦИРКУЛЕНІВ

Каркасні високосиметричні сполуки Карбону, такі як фулерени, графени і нанотрубки відкрили нову еру як у матеріалознавстві, так і у квантовій теорії багатоелектронних систем. Різноманіття їх незвичайних властивостей є предметом досліджень теоретичної фізики. У той же час, більш прості моделі нових типів поліциклічних сполук залишаються малодослідженими, хоча вивчення особливостей їх електронної структури має бути інформативним для сучасної теорії наноструктур з sp^2 -гібридизацією атомів Карбону. Комбінації п'яти- і шестичленних циклів, характерних для фулеренів і деяких нанотрубок, зустрічаються і в звичайних органічних молекулах з високою симетрією, що включають також атоми Сульфуру, Оксигену та Нітрогену. Прикладами таких сполук є тетраоксо[8]циркулени (ТОЦ) [19–24, 30–32], азаоксо[8]циркулени (АОЦ) [38, 39], октатіо[8]циркулен (ОТЦ) [33, 34] та *сим*-тетраселенотетратіо[8]циркулен (СТЦ) [36, 37], структури та спектри яких обговорюються далі.

3.1. Електронна структура та спектри тетраоксо[8]циркулену

Структурна формула та оптимізована структура молекули тетраоксо[8]циркулену (ТОЦ **4В**) показана на рис. 3.1. Розрахунок рівноважної геометрії, ІЧ та КР спектрів молекули ТОЦ в основному і збудженому триплетному станах проведено в рамках методу теорії функціоналу густини (DFT) [133, 134] з використанням обмінно-кореляційного функціоналу B3LYP [135, 136] та базису 6-31G(d) [137] із застосуванням програмного пакету GAUSSIAN09 [138]. Розрахунок у збудженому триплетному стані проведений необмеженим за спіном методом UB3LYP в аналогічному базисі атомних орбіталей.

За даними наших розрахунків [139], молекула ТОЦ в основному синглетному стані є плоскою (точкова група симетрії D_{4h}). Внутрішній ЦОТЦ

має альтерновану систему коротких (1.396 Å) і довгих (1.431 Å) зв'язків С–С: короткі зв'язки належать бензеновим кільцям, тоді як довгі зв'язки належать фурановим циклам. Зв'язки С–О є найкоротшими в молекулі ТОЦ (1.385 Å), а всі інші С–С зв'язки бензенових циклів за довжиною дуже близькі до типово ароматичних С–С зв'язків. У разі збудження ТОЦ у перший триплетний стан (3B_2) відбувається спотворення симетрії молекули (точкова група симетрії C_{2v}) за рахунок утворення антихіноїдної структури бензенових кілець, порівняно з чисто ароматичною структурою в основному стані. Крім того, у триплетному стані має місце зміна альтернації системи одинарних та подвійних зв'язків у внутрішньому ЦОТЦ.

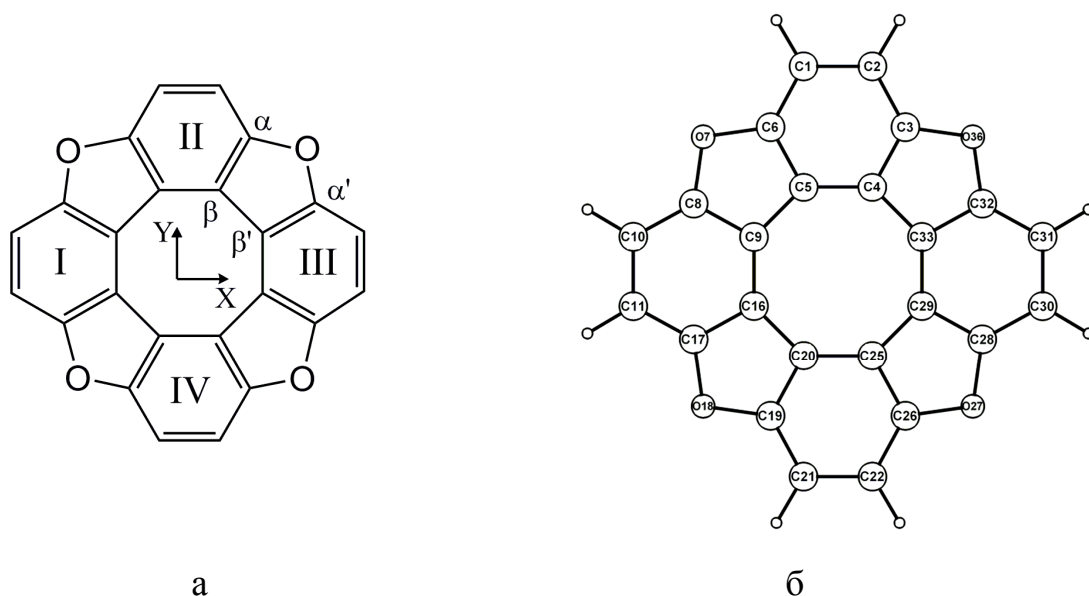


Рис. 3.1. Структурна формула (а) та оптимізована структура (б) молекули тетраоксо[8]циркулену (ТОЦ 4В)

Для оптимізованої структури молекули ТОЦ в основному та збудженому триплетному станах нами також розраховані ІЧ та КР спектри. Дійсні значення всіх частот нормальних коливань (НК) вказують на знаходження істинного мінімуму на гіперповерхні повної енергії молекули. Масштабуючі множники [140], типові для різних спектральних областей ІЧ діапазону (0.950 для височастотної області та 0.969 для іншої частини спектру [141–146]) отримані як середнє значення відношень експериментальних і розрахованих частот НК у відповідних областях спектру.

Оскільки розрахунок активностей ліній КР не враховує енергію збудження молекул лазером, то значення активностей НК (S_i) у спектрах КР, розраховані методом DFT, не ідентичні виміряним інтенсивностям КР. Для перерахунку активності КР у відповідну інтенсивність для i -го НК нами була використана формула (I_i), апробована в роботах [144–148]:

$$I_i = \frac{f(v_0 - v_i)^4 S_i}{v_i \left[1 - \exp\left(-\frac{hc_0 v_i}{kT}\right) \right]}, \quad (3.1)$$

де v_0 – робоча частота лазера (9398.5 см^{-1}), v_i – частота (хвильове число) i -го НК (см^{-1}), c – швидкість світла у вакуумі (см/с), h – стала Планка ($\text{ерг}\cdot\text{с}$), k – стала Больцмана (ерг/К), T – стандартна температура (298 К), f – довільно обраний фактор перерахунку інтенсивності всіх піків.

Електронний спектр ТОЦ, розрахований в рамках нестационарного (залежного від часу) варіанту теорії функціоналу густини (TD DFT) [149, 150] у вакуумному наближенні; для врахування впливу розчинника на енергію електронних збуджень нами використана модель поляризованого континууму РСМ [151].

Розраховані електронні, ІЧ та КР спектри молекул ТОЦ та ОТЦ побудовані за допомогою програми SWizard [152] (функція розподілу Гауса для УФ-видимих спектрів, функція розподілу Лоренца для коливальних спектрів).

3.1.1. Електронний спектр поглинання молекули тетраоксо[8]циркулену (ТОЦ)

УФ-видимий спектр поглинання ТОЦ **4В** у розчині дихлорометану [31, 139] наведено на рис. 3.2, крива 1. У спектрі має місце дуже слабка смуга з максимумом при 415 нм , яку ми віднесли до забороненого $X^1A_{1g} \rightarrow 1^1A_{2g}$ переходу. В області $358\text{-}376 \text{ нм}$ спостерігаються дві більш інтенсивні смуги, а в ультрафіолеті має місце дуже інтенсивна смуга з максимумом при 264 нм . На УФ межі даного спектру спостерігається також наростаюча смуга середньої інтенсивності (рис. 3.2).

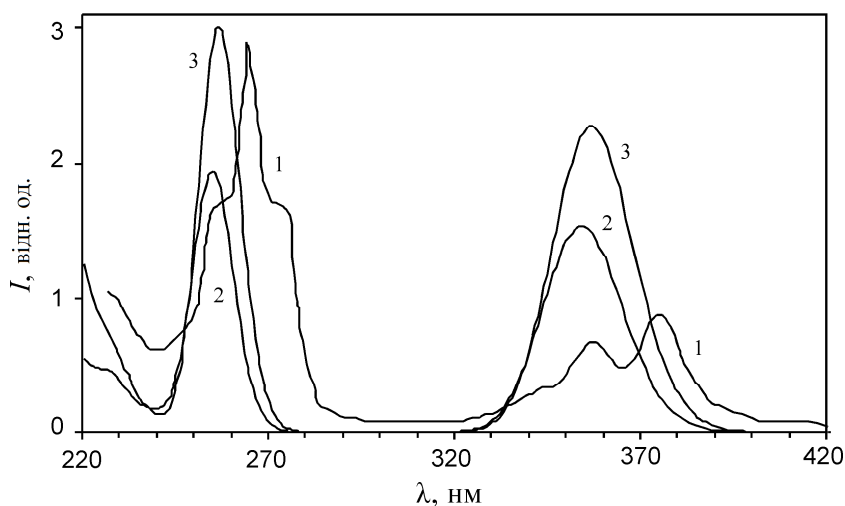


Рис. 3.2. УФ-видимий спектр молекули тетраокса[8]циркулена **4В**:

1 – експеримент [31] (спектр виміряно у дихлорометані), 2 – розрахунок у вакуумі, 3 – розрахунок з урахуванням впливу розчинника CH_2Cl_2

Для пояснення УФ-видимого спектру поглинання ТОЦ нами розраховано 25 вертикальних синглет-синглетних електронних переходів методом TD DFT. Компоненти магнітного дипольного моменту переходу даної молекули (група симетрії D_{4h}) дозволені вздовж осі z для стану ${}^1A_{2g}$, а також у площині молекули (x, y) для переходів у двічі вироджені стани 1E_g . У табл. 3.1 наведені всі 25 нижчих станів, при цьому збуджені стани 1E_g типу лежать вище по енергії і тому в даній таблиці не наведені.

Розглядаючи вертикальні електронні переходи у вакуумному наближенні (табл. 3.1), можна якісно інтерпретувати їх орбітальну природу, так як вона не змінюється при розрахунку в розчиннику. Таким чином, перший перехід $X^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$ відповідає збудженню з ВЗМО симетрії $2b_{2u}$ на НВМО симетрії $2b_{1u}$. Цей перехід при 415 нм є забороненим в електродипольному наближенні і дозволений як магнітно-дипольний; він має порівняно великий магнітний момент переходу $\mu_z = 3.4 \beta$ (β – магнетон Бора). Відповідна сила осцилятора (f) для чисто магнітного переходу дорівнює 1.1×10^{-7} , що не дозволяє пояснити спостережувану інтенсивність, експериментальна оцінка якої на 3–4 порядки вище ($f \approx 10^{-3}$). Очевидно, що даний перехід обумовлений електронно-коливальною взаємодією ${}^1A_{2g}$ і 1E_u

станів за рахунок коливань e_u -типу. Переходи $X^1A_{1g} \rightarrow ^1E_u$ типу дозволені у електро-дипольному наближенні і поляризовані в площині молекули (табл. 3.1); в рамках теорії збурень e_u -коливання змішують стани $^1A_{2g}$ і 1E_u і дозволяють переходам $X^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$ «запозичувати» інтенсивність з дозволених переходів $X^1A_{1g} \rightarrow ^1E_u$. Інтенсивність забороненого переходу можна оцінити з теорії Герцберга-Теллера [153].

Таблиця 3.1*

Розраховані параметри вертикальних електронних переходів у спектрі поглинання молекули ТОЦ

Переходи	$\lambda_{\text{вак.}}$ нм	$\lambda_{\text{розч.}}$ нм	$\lambda_{\text{експ.}}$ нм	$f_{\text{вак}}$	$f_{\text{розч}}$	M , а.о.	Віднесення (у вакуумному наближенні)	μ_z, β
$X^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$	416	415	415	0.000	0.000	0	0.69 (92→93)	3.39
$X^1A_{1g} \rightarrow ^1E_u$	354	357	358^a 376^a	0.236	0.349	1.658	0.65 (90,91→93)	0
$X^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{1g}$	338	334		0.000	0.000	0	0.68 (89→93)	0
$X^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$	287	287		0.000	0.000	0	0.66 (88→93)	0
$X^1A_{1g} \rightarrow ^2A_{1g}$	261	260		0.000	0.000	0	0.48 (91→95) - 0.48 (90→94)	0
$X^1A_{1g} \rightarrow ^2E_u$	255	257	264	0.298	0.462	1.581	0.63 (92→94, 95)	0
$X^1A_{1g} \rightarrow ^2A_{2g}$	252	252		0.000	0.000	0	0.49 [(90→95) + (91→94)]	-0.06
$X^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2g}$	243	242		0.000	0.000	0	0.46 [(91→94) - (90→95)]	0
$X^1A_{1g} \rightarrow ^2B_{1g}$	240	241		0.000	0.000	0	0.43 (92→97) + 0.38[(90→94)+ + (91→95)]	0
$X^1A_{1g} \rightarrow ^3E_u$	239	237		0.022	0.020	1.581	0.62 (89→94, 95)	0
$X^1A_{1g} \rightarrow ^4E_u$	228	228		0.061	0.087	0.413	0.49 (85→93) - 0.39 (86→93) 0.49 (86→93) + 0.39 (85→93)	0
$X^1A_{1g} \rightarrow ^2B_{2g}$	226	227		0.000	0.000	0	0.64 (87→93)	0
$X^1A_{1g} \rightarrow ^3A_{1g}$	222	223		0.000	0.000	0	-0.11 (90→94) + 0.11(91→95)	0
$X^1A_{1g} \rightarrow ^5E_u$	219	219		0.072	0.152	0.519	0.43 (91→97) + 0.38 (91→96)- - 0.35 (88→94)	0
$X^1A_{1g} \rightarrow ^3A_{2g}$	215	219		0.000	0.000	0	0.68 (89→96)	4.01
$X^1A_{1g} \rightarrow ^3B_{1g}$	215	214		0.000	0.000	0	0.52 (92→97) - 0.24 (91→95) - 0.24 (90→94)	0
$X^1A_{1g} \rightarrow ^6E_u$	209	210		0.025	0.655	0.416	0.42 (90→97) + 0.40 (88→95) + 0.36 (92→98)	0
$X^1A_{1g} \rightarrow ^7E_u$	208	209		0.546	0.032	1.934	0.50 (90→96) + 0.27 (90→97) - 0.28 [88→95]	0

*Примітка:

$\lambda_{\text{вак}}$ – довжини хвиль переходів, розраховані у вакуумному наближенні;

$\lambda_{\text{розч}}$ – довжини хвиль переходів, розраховані з урахуванням впливу розчинника CH_2Cl_2 ;

$\lambda_{\text{експ}}$ – експериментальні довжини хвиль переходів, виміряні в CH_2Cl_2 [31];

$f_{\text{вак}}$ – сила осцилятора електронного переходу для розрахунку в вакуумі;

$f_{\text{розч}}$ – сила осцилятора електронного переходу для розрахунку в розчиннику (розч. - CH_2Cl_2);

M – електричний дипольний момент переходу;

μ_z – магнітний дипольний момент переходу (β , магнетон Бора);

a – 0-0 смуга 376 нм і 0-1 смуга 358 нм.

Інтенсивність вібронного переходу $\psi_{i,0} \rightarrow \psi_{f,n}$ визначається як квадрат дипольного моменту переходу:

$$\langle \psi_{i,0} | q + Q | \psi_{f,n} \rangle = M_{i,f}(Q)_0 \langle \chi_0 | \chi_n \rangle + \sum_{\alpha} \frac{\partial M_{i,f}(Q)}{\partial Q_{\alpha}} \langle \chi_0 | \vec{Q}_{\alpha} | \chi_n \rangle, \quad (3.2)$$

де

$$M_{i,f}(Q) = \langle \Phi_i(q, Q) | q | \Phi_f(q, Q) \rangle. \quad (3.3)$$

У формулах (3.2) і (3.3) χ_0 і χ_n означають коливальні хвильові функції нульового і n -го коливальних рівнів у вихідному (Φ_i) і кінцевому (Φ_f) електронних станах. У адіабатичному наближенні електронні хвильові функції $\Phi_i(q, Q)$ і $\Phi_f(q, Q)$, означають функцію, залежну від узагальнених електронних змінних (q), а також від узагальнених ядерних координат (Q); остання залежність є параметричною [153]. Перший доданок у формулі (3.2) враховує внесок фактора Франка-Кондона, а другий – внесок фактора Герцберга-Теллера в інтенсивність вібронного спектру. Вплив зміщення ΔQ_{α} нормальної моди Q_{α} на деформацію поверхні потенціальної енергії збудженого стану Φ_f оцінюється із градієнту G_{α} енергії цього стану E^{Φ_f} ,

$$G_{\alpha} = \frac{\partial E^{\Phi_f}}{\partial Q_{\alpha}} \quad (3.4)$$

$$\Delta Q_{\alpha} = \frac{G_{\alpha}}{\omega_{\alpha}^2} \quad (3.5)$$

де ω_{α} – частота нормальної моди [153].

Вібронну деформацію хвильових функцій можна представити по теорії збурень у вигляді поправок до незбуреної хвильової функції, яку одержують за методом TD DFT за рахунок примішування різних збуджених станів (розв'язок рівняння Шредінгера з різними власними значеннями E^{Φ_f}).

Ступінь змішування визначається матричними елементами оператора $\frac{\partial H}{\partial Q_{\alpha}}$.

Оскільки обидва збуджених стани ${}^1A_{2g}$ і 1E_u відрізняються у заселеності орбіталей $7, 8e_g$ і $2b_{2u}$ (рис. 3.3, табл. 3.1), то найбільш активним у вібронному

перемішуванні має бути коливання $\nu_{73(72)}$ з частотою 1270 см^{-1} , так як воно відповідає активним коливанням С–О (саме відмінністю у заселеності атомних орбіталей атома Оксигену і відрізняються дві дані МО, рис. 3.3). Коливання С–О зв'язків викликають найбільш сильні зміни електронно-ядерних взаємодій, що і повинно обумовлювати вібронну активність цих коливань при переході $X^1A_{1g} \rightarrow 1^1A_{2g}$, який визначає слабку смугу поглинання при 415 нм.

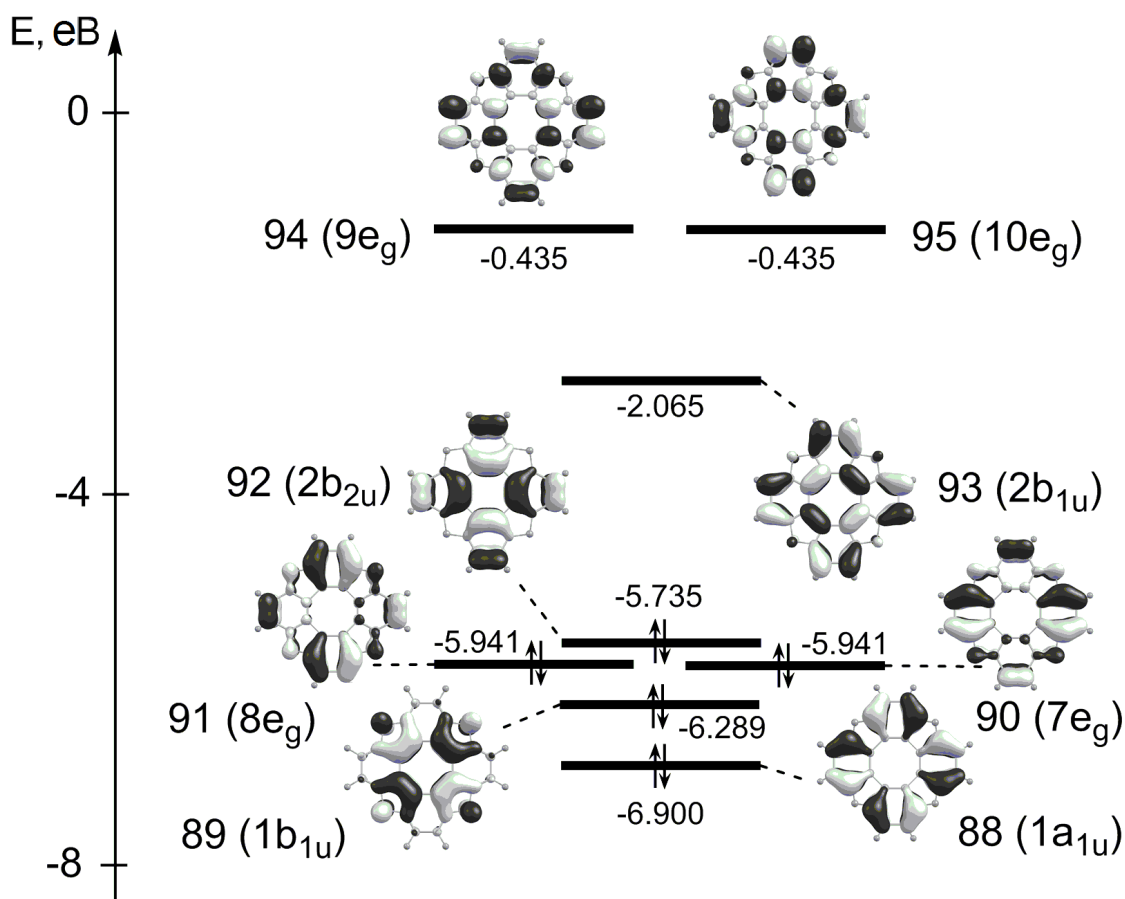


Рис. 3.3. Діаграма молекулярних орбіталей молекули тетраоксо[8]циркулену

Дві наступні, більш інтенсивні, смуги поглинання молекули ТОЦ (358 і 376 нм) обумовлені переходом $X^1A_{1g} \rightarrow 1^1E_u$ (табл. 3.1). Наш розрахунок передбачає лише один дозволений перехід в цій області, тому ми віднесли ці смуги до вібронної прогресії. Електронно-коливальний 0-0 перехід при 376 нм є більш інтенсивним, ніж 0-1 перехід при 358 нм. У спектрі поглинання спостерігається навіть 0-2 перехід як слабкий перегин на даній смугі поглинання (близько 342 нм). Ця коливальна прогресія характеризується

приблизно однаковим інтервалом в 0.16 eV і повинна відповідати повносиметричному коливанню a_{1g} , яке проявляється в спектрі КР при 1240 cm^{-1} . Дана мода ν_{71} включає поряд з деформаційними коливаннями $\delta(\text{CH})$ валентні симетричні CO коливання $\nu_c(\text{CO})$ і $\nu(\text{C}^\beta\text{C}^\beta)$ у фазі, а також симетричні коливання кілець I-IV (рис. 3.1) і ЦОТЦ в протифазі. Той факт, що 0-0 смуга більш активна, означає, що зміна геометрії молекули при електронному переході не надто велика, а, значить, фактор Франка-Кондона для перекривання коливальних функцій має значну величину.

В УФ області спектру ТОЦ спостерігається дуже інтенсивна смуга з максимумом при 264 нм, яка обумовлена двічі виродженим переходом $X^1A_{1g} \rightarrow 2^1E_u$ (рис. 3.2, табл. 3.1). При цьому має місце збудження з ВЗМО $2b_{2u}$ на НВМО+1 ($9e_g$) та НВМО+2 ($10e_g$), відповідно (рис. 3.3). Цей перехід є дозволеним в електро-дипольному наближенні; розрахований момент переходу дає $M = 1.581$ а.о., відповідна сила осцилятора дорівнює 0.462 (табл. 1). У цій же області передбачені близькі за енергією переходи у стани A_{2g} і B_{2g} . З урахуванням електронно-коливальних взаємодій ці заборонені переходи набувають малої інтенсивності і проявляються у вигляді уширення смуги 264 нм. Оскільки ці стани обумовлені $7,8 e_g \rightarrow 9,10 e_g$ переходами (рис. 3.3, табл. 3.1), то таким коливанням має бути валентне асиметричне C=C коливання типу Кекуле. Воно викликає характерні деформації бензенових кілець, які продукують одну з можливих резонансних структур Кекуле (рис. 3.4). Суцільні лінії на рис. 3.4 показують діабатычні зміни потенціальної енергії при деформаціях типу Кекуле, а пунктирні лінії відповідають адабатычним потенціалам основного і збудженого станів. З рис. 3.4 видно, що асиметричні валентні C-C коливання типу Кекуле повинні бути активні у вібронному змішуванні станів. Оскільки кривизна потенціальної кривої визначає частоту коливань, то у верхньому стані частота повинна бути вище, ніж у нижньому стані, де потенційна крива є пологою.

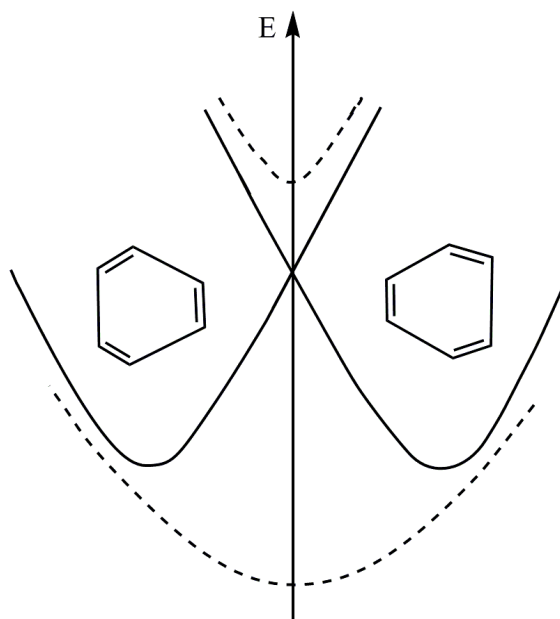


Рис. 3.4. Якісна діаграма потенціальних кривих, яка пояснює відмінність частот коливань типу Кекуле в основному і збудженому стані молекули ТОЦ

Хоча крива побудована для двох синглетних станів, орбітальна природа триплетного стану схожа на орбітальну природу синглетного збудженого стану, тому аналогічне міркування справедливе і для потенціальної кривої триплетного стану.

У спектрі ТОЦ **4В** спостерігається також наростаюча смуга середньої інтенсивності (близько 220 нм), яку можна віднести до переходу $X^1A_{1g} \rightarrow 5^1E_u$, природу якого можна інтерпретувати як змішування конфігурацій $8e_g \rightarrow 4a_{2u}$, $8e_g \rightarrow 3b_{2u}$, $1a_{1u} \rightarrow 9e_g$ (табл. 3.1, рис. 3.3). Ця смуга обумовлена слабо дозволеним ($f = 0.072$) електро-дипольним переходом.

3.1.2. Коливальні спектри тетраоксо[8]циркулену

Молекула ТОЦ (рис. 3.1), що належить до точкової групи симетрії D_{4h} , складається з 36 атомів і має 102 нормальних коливань (НК), які розподіляються за типами симетрії таким чином:

$$\Gamma_{\text{кол}} = 34e_u + 9a_{1g} + 8a_{2g} + 9b_{1g} + 9b_{2g} + 16e_g + 4a_{1u} + 4a_{2u} + 5b_{1u} + 4b_{2u}.$$

У табл. 3.2 наведені характери незвідних представлень точкової групи симетрії D_{4h} , які відповідають перетворенням трансляцій вздовж осей (симетрія електричного дипольного моменту, M), обертань (симетрія орбітального

кутового моменту, μ_z), а також тензора поляризованості (симетрія НК в спектрах КР). Таким чином, в ІЧ спектрі активними є лише площинні коливання e_u і позаплощинні a_{2u} , в КР спектрі – площинні коливання b_{1g} , b_{2g} , і позаплощинні – a_{1u} та e_g . У таблицях 3.3 і 3.4 представлені розраховані та експериментальні дані по ІЧ і КР спектрам молекул ТОЦ.

Таблиця 3.2

Характери групи симетрії D_{4h}

D_{4h}	Обертання і трансляція	Тензор поляризованості
A_{1g}	-	$x^2 + y^2; z^2$
A_{2g}	R_z	-
E_g	(R_x, R_y)	(xz, yz)
B_{1g}	-	$x^2 - y^2$
B_{2g}	-	xy
A_{2u}	z	-
E_u	(x, y)	-

Коливання CH ароматичних циклів можуть бути ідентифіковані нами в області частот $3080\text{--}3030\text{ см}^{-1}$ – ν (CH); $1225\text{--}950\text{ см}^{-1}$ – плоскі CH -деформації, нижче 900 см^{-1} – позаплощинні CH -деформації [154]. У розрахованому ІЧ спектрі молекули ТОЦ до валентних коливань CH зв'язків належать НК $\nu_{101(100)}$, $\nu_{97(96)}$ симетрії e_u , з частотами 3072 і 3061 см^{-1} . В експериментальному ІЧ спектрі ТОЦ вони спостерігаються як слабкі смуги в області $3090\text{--}3056\text{ см}^{-1}$ (табл. 3.3, рис. 3.5). У КР спектрі валентним НК належать моди ν_{102} , ν_{99} , ν_{98} . Найбільш активне коливання ν_{102} (теор. 3072 см^{-1} ; експ. 3078 см^{-1} ; табл. 3.4) має відносну інтенсивність 0.199 .

Площинні деформаційні коливання бензенових кілець, δ (CH). Площинні деформаційні коливання, розраховані в області $1260\text{--}1009\text{ см}^{-1}$ (табл. 3.3), утворюють компактну групу ІЧ смуг в центральній області спектру (рис. 3.5). Ці коливання зазвичай змішані з $\nu(CO)$ фуранових циклів і площинними деформаціями кілець. Наприклад, НК $\nu_{73(72)}$, $\nu_{70(69)}$, $\nu_{65(64)}$, $\nu_{61(60)}$, $\nu_{57(56)}$ – інтенсивні моди, розраховані в ІЧ спектрі молекули ТОЦ при 1260 см^{-1} (експ. 1267 см^{-1}), 1218 см^{-1} (експ. 1218 см^{-1}), 1166 см^{-1} (експ. 1167 см^{-1}), 1093 см^{-1} (експ. 1091 см^{-1}), 1009 см^{-1} (експ. 1009 см^{-1}) відповідно, в яких

змішуються деформаційні коливання $\delta(\text{CH})$ і валентні $\nu(\text{CO})$. Найбільш інтенсивна лінія 1238 cm^{-1} в розрахованому спектрі КР молекули ТОЦ (рис. 3.6) утворена НК ν_{71} , що належить $\delta(\text{CH})$ деформаціям, змішаним з $\nu(\text{CO})$ (табл. 3.4). Менш активні НК ν_{58} (1019 cm^{-1}), ν_{62} (1101 cm^{-1}) також дають чіткі лінії в КР спектрі (рис. 3.6).

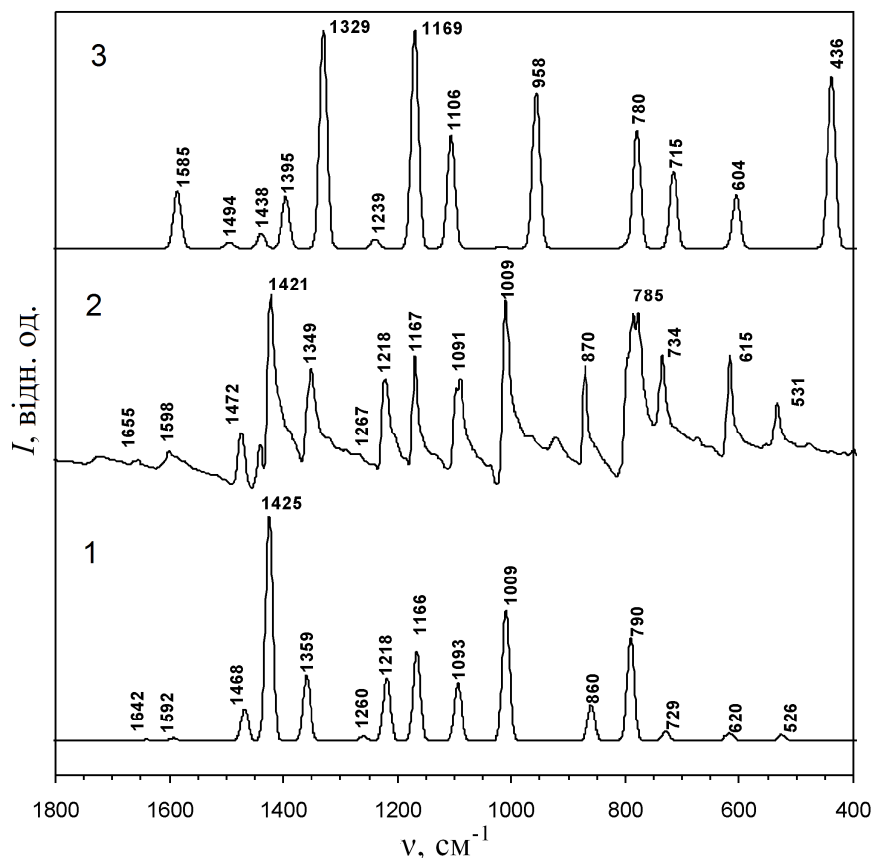


Рис. 3.5. ІЧ спектри ТОЦ: 1 – розрахунок основного стану молекули; 2 – експериментальний ІЧ спектр, 3 – розрахунок збудженого триплетного стану

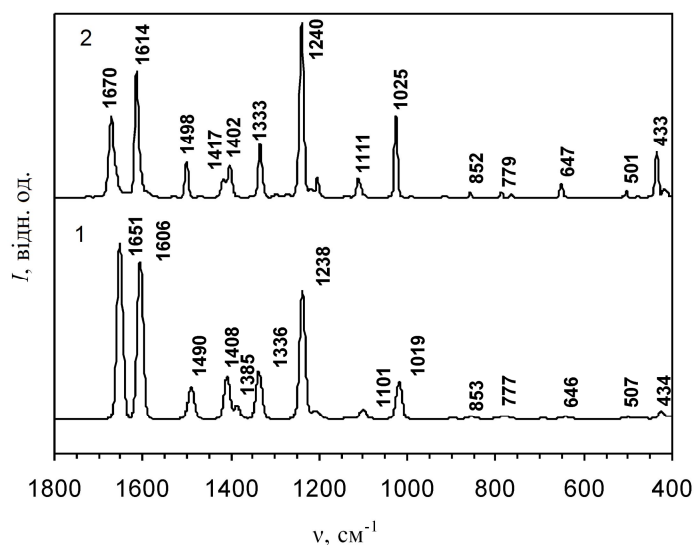


Рис. 3.6. Розрахований (1) і експериментальний (2) спектри КР молекули ТОЦ

**Розраховані та експериментальні дані по ІЧ-спектру молекул
тетраоксо[8]циркулену**

Коливання	Сим.	m , а.о.м.	k , мдин/Å	I_{IC} , км/моль	$\tilde{\nu}$, см ⁻¹		Тип коливань
					теор.	експ.	
V101(100)	e_u	1.095	6.746	14.1	3072	3090	ν_c (CH) I, III у прф. (II, IV у прф.)
V97(96)	e_u	1.089	6.656	0.4	3061	3056	ν_{ac} (CH) I, III (II, IV) у фазі
V93(92)	e_u	10.480	17.701	1.0	1642	1655	ν_c (CC) I, III у прф. (II, IV у прф.)
V88(87)	e_u	8.587	13.661	1.9	1592	1598	ν_c (CC) II, IV у прф. (I, III у прф.)
V85(84)	e_u	4.912	6.638	22.3	1468	1472	ν_{ac} (CC) I, III (II, IV), $\nu(C^{\beta}C^{\beta})$
V82(81)	e_u	3.082	3.925	156.0	1425	1421	ν_{ac} (CC) I, III (II, IV)
V78	a_{1g}	10.465	13.022	0.0	1408	1418	ν_{ac} (CC) Кекуле, $\nu(C^{\beta}C^{\beta})$, $\delta(\angle COC)$
V76(75)	e_u	8.971	10.395	45.8	1359	1349	ν_{ac} (CC) Кекуле, II, IV (I, III)
V73(72)	e_u	5.715	5.690	3.2	1260	1267	ν_{ac} (CO), ν II, IV у прф. (I, III), δ (CH)
V70(69)	e_u	3.028	2.819	44.0	1218	1218	δ (CH) ν_c (CO) I, III у прф. (II, IV)
V65(64)	e_u	3.342	2.850	62.5	1166	1167	δ (CH), ν_c (CO) I, III у прф. (II, IV)
V61(60)	e_u	1.513	1.135	40.2	1093	1091	δ (CH) II, IV у прф. (I, III)
V57(56)	e_u	5.137	3.282	91.7	1009	1009	δ (CH), ν_{ac} (CO) I, III (II, IV)
V55	b_{2g}	6.536	3.951	0.0	982		Деф. I-IV, пл.
V50(49)	e_u	10.392	4.818	25.0	860	870	«Дихання» фур. і I, III у прф., (фур. і II, IV у прф.)
V46	a_{2u}	1.571	0.616	143.8	790	785	γ_c (CH), I-IV у фазі
V41(40)	e_u	8.347	2.783	6.7	729	734	Деф. I, III (II, IV) у прф., с., деф. II, IV (I, III) ас.
V30	a_{2u}	3.809	0.919	6.8	620	615	γ_c (CH), $\delta(\angle COC)$ и цт., у прф.
V29(28)	e_u	6.198	1.461	2.6	613		Деф. II, IV у прф. (I, III)
V26(25)	e_u	7.687	1.331	4.1	526	531	Деф. II, IV і (I, III)
V14(13)	e_u	6.985	0.577	3.0	363		Качання I, III (II, IV), деф. II, IV (I, III) у прф.
V9	a_{2u}	7.904	0.370	7.0	273		Деф. скелете, непл.
V1	a_{2u}	5.579	0.022	2.1	79		Качання скелету

Таблиця 3.4*

**Розраховані та експериментальні дані по спектру КР молекули
тетраоксо[8]циркулену**

Коливання	P	Сим.	m , а.о.м.	k , мдин/Å	I_{KR} , відн. од.	$\tilde{\nu}$, см ⁻¹		Тип коливань
						теор.	експ.	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
V102	0.113	a_{1g}	1.095	6.747	0.1991	3073	3078	ν_c (CH) у фазі
V99	0.750	b_{1g}	1.095	6.745	0.0720	3072	3078	ν_c (CH) I, III и II, IV у прф.
V98	0.750	b_{2g}	1.089	6.658	0.0724	3061	3051	ν_{ac} (CH) I, III у прф., II, IV у фазі
V94	0.126	a_{1g}	10.697	18.306	0.8373	1651	1670	ν (CC) I-IV і $\nu(C^{\beta}C^{\beta})$ у прф.
V91	0.750	b_{2g}	8.158	13.196	0.7801	1606	1614	ν_c (CC), $\delta(\angle COC)$
V90	0.750	b_{1g}	9.561	15.445	0.0075	1604		ν_c (CC), ν_{ac} (C ^{α} C ^{β}), ν_{ac} (C ^{α} C ^{β})
V86	0.123	a_{1g}	5.242	7.301	0.1816	1490	1499	ν_c (C ^{α} C ^{β}), ν_c (C ^{α} C ^{β}), ν (C ^{β} C ^{β}), δ ($\angle COC$)
V80	0.750	b_{1g}	4.225	5.325	0.0003	1417		ν_{ac} (CC) I, III і II, IV у прф.

продовження табл. 3.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9
v ₇₉	0.750	b_{2g}	2.909	3.623	0.1290	1409	1418	ν_{ac} (CC) I, II і III, IV у прф., ν_c ($C^{\alpha}C^{\beta}$), ν_c ($C^{\alpha}C^{\beta}$)
v ₇₈	0.135	a_{1g}	10.465	13.022	0.1397	1408	1418	ν_{ac} (CC) Кекуле, ν ($C^{\beta}C^{\beta}$), $\delta(\angle COC)$
v ₇₇	0.750	b_{2g}	11.439	13.766	0.0880	1385	1403	ν ($C^{\beta}C^{\beta}$), I-IV деф., асим., пл.
v ₇₄	0.750	b_{1g}	11.593	12.987	0.3246	1336	1333	ν_{ac} (CC) Кекуле, I, III і II, IV, у прф.
v ₇₁	0.117	a_{1g}	6.792	6.532	1.000	1238	1240	$\delta(CH)$, ν_c (CO), ν ($C^{\beta}C^{\beta}$) у фазі, сим. коливання кілець I-IV і цт. у прф.
v ₆₈	0.750	b_{2g}	2.149	1.989	0.0488	1214	1219	$\delta(CH)$, ν_c (CO)
v ₆₆	0.750	b_{1g}	11.282	10.230	0.0483	1202	1203	ν_{ac} (CO), коливання кілець I, III і II, IV у прф.
v ₆₃	0.166	a_{1g}	1.663	1.337	0.0011	1132		$\delta(CH)$, у фазі
v ₆₂	0.750	b_{1g}	1.235	0.939	0.0868	1101	1111	$\delta(CH)$, I, III і II, IV у прф.
v ₅₈	0.120	a_{1g}	3.390	2.208	0.3934	1019	1025	«Дихання» I-IV, фур. і цт. у прф., $\delta(CH)$
v ₅₅	0.750	b_{2g}	6.536	3.951	0.0002	982		деф. I-IV, пл.
v ₅₃₍₅₂₎	0.750	e_g	1.266	0.640	0.0007	897		$\gamma_{ac}(CH)$ II, IV (I, III)
v ₄₈	0.750	b_{1g}	8.769	4.019	0.0292	855	857	коливання кілець I, III і II, IV у прф., ν цт., $\nu_{ac}(CO)$
v ₄₅₍₄₄₎	0.750	e_g	1.536	0.594	0.0192	785	787	$\gamma_c(CH)$ I, III (II, IV) у прф.
v ₄₂	0.750	b_{2g}	6.742	2.537	0.0304	774	765	I-IV пл., ν_{ac} , деф., $\delta(\angle COC)$
v ₃₈₍₃₇₎	0.750	e_g	9.602	2.882	0.0007	692		Деф. II, IV (I, III) непл., у фазі
v ₃₄	0.087	a_{1g}	9.603	2.481	0.0465	642	650	Деф. I-IV пл., у фазі, $\delta(\angle COC)$, у фазі
v ₃₂₍₃₁₎	0.750	e_g	4.352	1.108	0.0011	637		Деф. фур. непл., $\gamma_c(CH)$ II, IV (I, III) у прф.
v ₂₄	0.750	b_{1g}	12.018	1.872	0.0499	498	504	Деф. I, III і II, IV с., у прф., деф. цт.
v ₂₃₍₂₂₎	0.750	e_g	4.585	0.708	0.0027	496		Деф. II, IV (I, III) непл., у фазі
v ₁₉	0.750	b_{2g}	4.719	0.649	0.0082	468	476	Деф. I-IV, пл.
v ₁₇	0.101	a_{1g}	9.426	1.069	0.2774	425	434	«Дихання» I-IV, фур. и цт., у фазі
v ₁₆₍₁₅₎	0.750	e_g	8.248	0.847	0.0417	404	417	Деф. фур., I, III (II, IV) непл.
v ₁₀	0.750	b_{1g}	9.046	0.502	0.2739	297	304	Деф. цт., с., пл.
v ₈	0.750	b_{2g}	10.399	0.428	0.0253	256		Деф. цт., ас., пл.
v ₇₍₆₎	0.750	e_g	8.479	0.335	0.0723	251	261	Деф. I-IV, фур., цт. непл.
v ₅₍₄₎	0.750	e_g	5.299	0.109	0.1114	181	193	II, IV (I, III) фур., непл., у прф.

*Примітка до табл. 3.3 і 3.4:

m – приведена маса, k – силова стала, $I_{IЧ}$ – ІЧ інтенсивність НК, $I_{кр}$ – інтенсивність КР, P – деполаризаційне відношення для плоскополяризованого збуджуючого світла, $\tilde{\nu}$ – хвильове число. Типи коливань: ν – валентне; s – симетричне; $ас$ – асиметричне; $пл.$ – площинне; $непл.$ – позаплощинне; δ – деформаційне коливання (зміна валентного кута); γ – позаплощинне СН коливання; I, II, III, IV – нумерація бензенових кілець; цт. – циклооктатетраєновий цикл (ЦОТЦ); фур. – фурановий цикл; деф. – деформація; прф. – у протифазі.

Позаплощинні деформаційні коливання, $\gamma(\text{CH})$. До $\gamma(\text{CH})$ коливань належить НК ν_{46} симетрії a_{2u} ($\nu_{\text{розрах.}} = 790 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{експ.}} = 785 \text{ см}^{-1}$), яке є дуже активним в ІЧ спектрі (табл. 3.3, рис. 3.5). Коливання ν_{30} , яке спостерігається в ІЧ спектрі при 620 см^{-1} (експ. 615 см^{-1}), має меншу інтенсивність, причому розрахунок її суттєво занижує (рис. 3.5). НК ν_{30} також має внесок деформації валентного кута COC фуранового циклу. У КР спектрі молекули ТОЦ розраховані позаплощинні деформаційні коливання e_g симетрії в області $897\text{--}637 \text{ см}^{-1}$ є малоінтенсивними і тому деякі з них $\nu_{53(52)}$ і $\nu_{32(31)}$ не проявляються в КР спектрі (табл. 3.4, рис. 3.6).

Коливання кілець. Валентні коливання CC зв'язків бензенових і фуранових фрагментів. Смуги, які відповідають коливанням зв'язків CC ароматичних фрагментів, зазвичай спостерігаються в експериментальних ІЧ спектрах в області $1650\text{--}1430 \text{ см}^{-1}$ [154]. Симетричні валентні CC коливання не викликають зміни в дипольному моменті молекули ТОЦ і тому неактивні в ІЧ спектрі. На противагу, асиметричні валентні CC коливання активні і спостерігаються в експериментальному ІЧ спектрі як сильні смуги поглинання при 1421 см^{-1} і 1472 см^{-1} , що відповідає двічі виродженим НК симетрії e_u $\nu_{82(81)}$ (теор. 1425 см^{-1} ; табл. 3.3) і $\nu_{85(84)}$ (теор. 1468 см^{-1} ; табл. 3.3). НК $\nu_{85(84)}$ належить змішаним коливанням CC -зв'язків фуранових і бензенових фрагментів. Коливання $\nu_{82(81)}$ утворює найбільш інтенсивну смугу поглинання в ІЧ спектрі ТОЦ (рис. 3.5). Смуга $\nu_{76(75)}$ симетрії e_u (теор. 1359 см^{-1} ; експ. 1349 см^{-1} ; табл. 3.3) відповідає асиметричним коливанням зв'язків C--C в ароматичних циклах (коливання Кекуле).

У розрахованому КР спектрі молекули ТОЦ найбільш інтенсивну лінію (рис. 3.4) утворює НК ν_{94} симетрії a_{1g} з частотою 1651 см^{-1} (експ. 1670 см^{-1} ; табл. 3.4), що належить валентним коливанням змішаних CC -зв'язків бензенових і фуранових фрагментів. Сильну лінію в КР спектрі ($I_{\text{кр}} = 0.780$; табл. 3.4) також дає симетричне CC коливання ν_{91} (теор. 1606 см^{-1} ; експ. 1614 см^{-1} ; табл. 3.4, рис. 3.6). Менш інтенсивні лінії в КР спектрі утворюють НК ν_{86} (теор. 1490 см^{-1} ; експ. 1499 см^{-1}), ν_{78} (теор. 1408 см^{-1} ; експ. 1418 см^{-1})

(табл. 3.4, рис. 3.6). Ці коливання мають також внесок деформаційної зміни кута COC .

Деформаційні коливання кілець. Скелетні коливання кілець пов'язані з розтягуванням і стисненням всіх зв'язків у бензенових, фуранових кільцях і ЦОТЦ, та взаємодією між цими плоскими деформаційними коливаннями. Даний тип коливань спостерігається у формі «дихання» вищенаведених кілець. «Дихання» бензенових і фуранових циклів присутнє у двічі вироджених модах $\nu_{50(49)}$ (теор. 860 cm^{-1} ; експ. 870 cm^{-1} ; табл. 3.3), однак у експериментальному спектрі вони дають більш інтенсивну смугу, ніж передбачає теорія (рис. 3.5). У КР спектрі молекули ТОЦ для НК ν_{58} симетрії a_{1g} , що належить «диханню» бензенових, фуранових кілець і ЦОТЦ в протифазі, а також площинним деформаціям зв'язків CH , розрахунок дає частоту 1019 cm^{-1} (експ.: 1025 cm^{-1} ; табл. 3.4, рис. 3.6). У низькочастотній області найбільш інтенсивним коливанням цього типу є НК ν_{17} (теор.: 425 cm^{-1} ; табл. 3.4), якому в КР спектрі відповідає слабка лінія 434 cm^{-1} (рис. 3.6).

3.1.3. ІЧ спектр молекули ТОЦ у збудженому триплетному стані

ІЧ спектр збудженого триплетного стану молекули ТОЦ можна виміряти експериментально методом розділеного за часом ІЧ поглинання – TRIR (time resolved infra red) [155, 156]. Метод TRIR дає можливість визначити час формування триплетного стану після збудження молекули у розчині. Збуджений триплетний стан живе досить короткий час [156], що відповідає новому сильному поглинанню в ІЧ області, оскільки ІЧ спектри основного і триплетного станів зазвичай істотно різняться.

Розрахунок ІЧ спектру молекули ТОЦ у збудженому триплетному стані проведено необмеженим за спіном методом UB3LYP/6-31G(d). Отримані дані дозволяють точно передбачити різницю між ІЧ спектрами триплетного і синглетного станів (табл. 3.3, 3.5; рис. 3.5). Збуджений триплетний стан є низькосиметричним (точкова група C_{2v}) на відміну від основного синглетного (точкова група D_{4h}). Відповідно до цього, у триплеті відсутнє виродження коливань e_g і e_u симетрії, які розподіляються по частотах (група симетрії C_{2v}) і для яких змінюються правила відбору.

Порівняємо деякі НК в основному і збудженому станах молекули ТОЦ (табл. 3.3, 3.5, рис. 3.5). Так, НК ν_9 , ν_{13} , ν_{14} в синглеті і в триплеті однакові, але їх ІЧ інтенсивність більша в основному стані (табл. 3.3, 3.5).

Таблиця 3.5

Розрахований ІЧ спектр молекули ТОЦ у триплетному стані

Коливання	Сим.	m , а.о.м.	k , мдин/Å	$I_{\text{ИЧ}}$, км/моль	$\tilde{\nu}$, см ⁻¹	Тип коливань
1	2	3	4	5	6	7
ν_{101}	b_2	1.093	6.747	9.71	3075	ν_c (CH) I, III у прф.
ν_{100}	a_1	1.093	6.742	0.06	3074	ν_c (CH) I, III у фазі. (II, IV у фазі)
ν_{99}	a_1	1.093	6.744	9.82	3074	ν_c (CH) II, IV у прф.
ν_{97}	a_1	1.089	6.675	11.91	3064	ν_{ac} (CH) I, III у фазі
ν_{96}	b_2	1.089	6.673	1.09	3064	ν_{ac} (CH) I, III (II, IV) у фазі
ν_{95}	b_2	1.089	6.671	10.98	3064	ν_{ac} (CH) II, IV у фазі
ν_{94}	a_1	11.360	19.696	0.02	1662	ν (CC) I-IV и ν (C ^B C ^B) у прф.
ν_{92}	a_1	7.595	11.994	41.45	1586	ν_c (CC) I, III у прф.
ν_{91}	b_2	7.596	11.981	41.73	1585	ν_c (CC), II, IV у прф.
ν_{90}	b_2	6.067	9.184	0.02	1553	ν_{ac} (CC), I, III и II, IV у прф.
ν_{88}	a_1	7.841	10.982	4.28	1494	ν_c (CC) II, IV у прф.
ν_{87}	b_2	7.706	10.790	4.25	1494	ν_{ac} (C ^a C ^B), ν_{ac} (C ^a C ^B), ν (C ^B C ^B)
ν_{86}	a_1	9.453	13.227	0.29	1493	ν_c (C ^a C ^B), ν_c (C ^a C ^B), ν (C ^B C ^B), δ (\angle COС)
ν_{84}	a_1	4.377	5.687	10.05	1439	ν_{ac} (CC) II, IV, ν (C ^B C ^B)
ν_{83}	b_2	4.367	5.664	10.75	1438	ν_{ac} (CC) I, III, ν (C ^B C ^B)
ν_{82}	a_1	4.456	5.739	0.26	1433	ν_{ac} (CC) Кекуле, ν (C ^B C ^B), δ (\angle COС)
ν_{81}	a_1	11.131	13.957	0.07	1414	ν_{ac} (CC) I, III и II, IV у фазі
ν_{80}	b_2	3.709	4.551	7.57	1398	ν_{ac} (CC) I, II і III, IV у прф., ν_{ac} (C ^a C ^B), ν_{ac} (C ^a C ^B)
ν_{79}	a_1	4.516	5.518	38.26	1395	ν_{ac} (CC) Кекуле, I, III і II, IV у прф., δ (CH)
ν_{78}	b_2	4.314	5.270	29.45	1395	ν_{ac} (CC) Кекуле, I, III у прф., II, IV у фазі, δ (CH)
ν_{77}	b_2	2.922	3.406	0.04	1363	ν (C ^B C ^B), I-IV деф., асим., пл.
ν_{75}	a_1	5.639	6.259	155.20	1330	δ (CH), ν_c (CO) II, IV у прф.
ν_{74}	b_2	5.678	6.295	160.36	1329	ν_{ac} (CC) I, III и II, IV, у прф.
ν_{73}	b_2	2.447	2.357	6.79	1239	δ (CH), ν (I, III) у прф. (II, IV)
ν_{72}	a_1	2.460	2.367	6.52	1238	ν_{ac} (CO), ν (I, III) у фазі, δ (CH)
ν_{68}	a_1	10.636	9.147	3.75	1171	ν_{ac} (CO), коливання кілець I, III і II, IV у прф.
ν_{67}	a_1	2.446	2.097	151.72	1169	δ (CH) I, III і II, IV у прф.
ν_{66}	b_2	2.396	2.054	158.54	1169	δ (CH), ν_{ac} (CO), коливання кілець I, III і II, IV у прф.
ν_{65}	a_1	2.467	1.902	0.31	1108	δ (CH) у фазі, ν_c (CO)
ν_{64}	a_1	2.606	1.999	82.23	1106	δ (CH) II, IV у прф.
ν_{63}	b_2	2.582	1.978	81.92	1105	δ (CH) I, III у прф.
ν_{60}	a_1	7.094	4.593	0.91	1016	δ (CH), ν_c (CO) I, III у прф. (II, IV)
ν_{59}	b_2	7.006	4.531	0.85	1015	δ (CH), ν_{ac} (CO) I, III (II, IV)

продовження табл. 3.5

1	2	3	4	5	6	7
ν_{57}	a_1	4.028	2.318	113.89	958	$\delta(\text{CH})$ II, IV у прф., $\nu_{\text{ac}}(\text{CO})$
ν_{56}	b_2	6.066	3.482	11.42	956	Деф. I-IV, пл., $\nu_{\text{ac}}(\text{CO})$
ν_{55}	b_2	4.356	2.488	107.80	954	$\delta(\text{CH})$ I, III у прф., $\nu_{\text{ac}}(\text{CO})$
ν_{48}	a_1	7.858	3.139	2.12	798	Коливання кілець I і III у фазі, II і IV у прф., ν цт., $\nu_{\text{ac}}(\text{CO})$
ν_{47}	b_2	7.788	3.096	2.81	796	Коливання кілець I і III у прф., II і IV у фазі, ν цт., $\nu_{\text{ac}}(\text{CO})$
ν_{46}	b_1	1.502	0.573	170.52	780	$\gamma_c(\text{CH})$, I-IV у фазі
ν_{45}	b_1	1.446	0.548	0.30	777	$\gamma_c(\text{CH})$ II, IV у прф.
ν_{43}	b_1	1.401	0.526	0.41	774	$\gamma_c(\text{CH})$, I-III, II-IV у фазі
ν_{41}	a_1	8.062	2.591	54.69	716	Деф. II, IV у прф., с., деф. I, III ас.
ν_{40}	b_2	8.023	2.573	57.34	715	Деф. I, III у прф., с., деф. II, IV ас.
ν_{31}	b_1	4.079	0.961	5.53	613	Деф. фур. непл., $\gamma_c(\text{CH})$ II, IV (I, III) у фазі
ν_{30}	a_1	5.540	1.271	36.32	605	Деф. II, IV у прф.
ν_{29}	b_2	5.528	1.266	37.84	604	Деф. I, III у прф.
ν_{20}	a_1	9.415	1.142	123.91	440	Деф. скелету, пл.
ν_{19}	b_2	9.437	1.127	134.67	436	Качання I-IV, пл.
ν_{18}	a_1	9.572	1.085	0.01	425	«Дихання» I-IV, фур. і цт. у фазі
ν_{14}	a_1	7.314	0.595	1.42	360	Качання I, III (II, IV), деф. II, IV (I, III) в прф.
ν_{13}	b_2	7.333	0.595	0.97	359	Качання I, III (II, IV), деф. II, IV (I, III) в прф.
ν_9	b_1	9.331	0.406	4.50	264	Деф. скелету, непл.
ν_8	b_2	10.488	0.408	0.01	249	Деф. цт., ас., пл.
ν_2	b_1	5.352	0.024	1.74	85	Деф. скелету, непл.

*Примітка: див табл. 3.3 і 3.4.

Деякі типи коливань істотно відрізняються в обох станах. Коливанню ν_{55} симетрії b_{2g} (теор. 982 см^{-1} ; табл. 3.3) у синглетному стані, яке заборонене в ІЧ спектрі, в триpletі відповідає НК ν_{56} симетрії b_2 (теор. 956 см^{-1} ; табл. 3.5). Зсув частоти коливання становить 26 см^{-1} . Ці коливання являють собою площинні деформації бензенових кілець.

Коливання типу Кекуле в основному синглетному стані мають частоту меншу, ніж аналогічні коливання в триpletі. Наприклад, коливанням $\nu_{76(75)}$ (теор. 1359 см^{-1} ; табл. 3.3) в ІЧ спектрі основного синглетного стану молекули ТОЦ у спектрі збудженого триpletного стану відповідають НК ν_{79} , ν_{78} (теор. 1395 см^{-1} ; табл. 3.5), але в основному стані їх ІЧ інтенсивність більша. Зсув становить 36 см^{-1} в бік більших частот. Коливанню ν_{78} симетрії a_{1g} (теор. 1408 см^{-1} ; табл. 3.3), забороненого в ІЧ спектрі основного

синглетного стану, але дозволеному в КР спектрі S_0 стану ТОЦ, у збудженому триплетному стані відповідає НК ν_{82} симетрії a_1 (теор. 1433 cm^{-1} ; $I = 0.26$ км/моль, табл. 3.5). Це НК також зазнає зсув у бік великих частот (на 25 cm^{-1}). Таким чином, як видно з діаграми потенціальних кривих (рис. 3.4) з різною кривизною у верхньому і нижньому станах, частоти коливань Кекуле у збудженому триплетному стані лежать вище по енергії в порівнянні з основним синглетним станом молекули ТОЦ.

3.2. УФ-видимі спектри поглинання та люмінесценції інших симетричних тетраоксо[8]циркуленів

Подібно до найпростішого ТОЦ **4В**, у електронних спектрах інших симетричних тетраоксо[8]циркуленів (рис. 3.7) також яскраво проявляється коливальна структура. Прикладом цього може служити спектр поглинання циркулену **p-2B2N** (рис. 3.8).

Автори роботи [31] передбачили у ньому дві 0-0 смуги при 412 і 390 нм, але наші розрахунки методом TDDFT/B3LYP/6-31G(d) показують наявність лише одного електронного переходу типу ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{1u}$ в цій області (табл. 3.6). Таким чином, друга смуга поглинання (390 нм) віднесена нами до 0-1 вібронного переходу. Наш розрахунок коливальних мод показує, що коливання симетрії a_g , які відповідають за вібронне змішування, мають місце в діапазоні $1270\text{--}1370\text{ cm}^{-1}$ (з урахуванням масштабуючого множника 0.97). Дані коливання відповідають деформаціям кілець типу Кекуле всіх циклів.

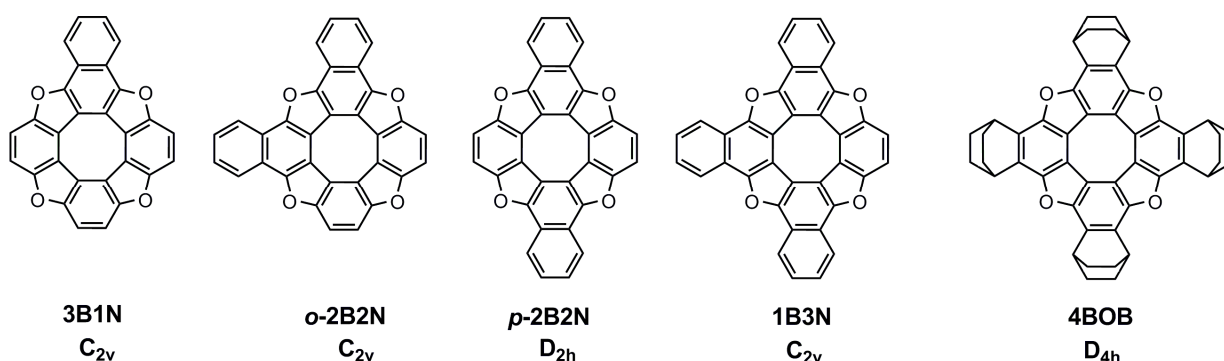


Рис. 3.7. Структурні формули симетричних тетраоксо[8]циркуленів із зазначенням прийнятої класифікації та точкової групи симетрії молекул

Експериментальний спектр сполуки **3B1N** в діапазоні 320–420 нм містить п'ять окремих смуг поглинання. Перша інтенсивна смуга (рис. 3.8) з максимумом при 402 нм обумовлена вертикальним електронним переходом, який розраховано при 390 нм (розрахунок з урахуванням впливу розчинника). Друга смуга поглинання з максимумом при 380 нм може бути віднесена як 0-1 вібронна смуга (по аналогії з циркуленом **p-2B2N** з однаковим інтервалом між 0-0 та 0-1 смугами, рівним 22 нм). Наступний електронний перехід в спектрі циркулену **3B1N**, розрахований при 345 нм (табл. 3.6), у експериментальному спектрі поглинання обумовлює 0-0 смугу при 360 і 0-1 смугу при 339 нм. Слабкий, але яскраво виражений експериментальний максимум при 322 нм обумовлений чисто електронним переходом у 3^1A_1 стан при 327 нм (табл. 3.6), який не дає окремої смуги поглинання у розрахованому спектрі поглинання.

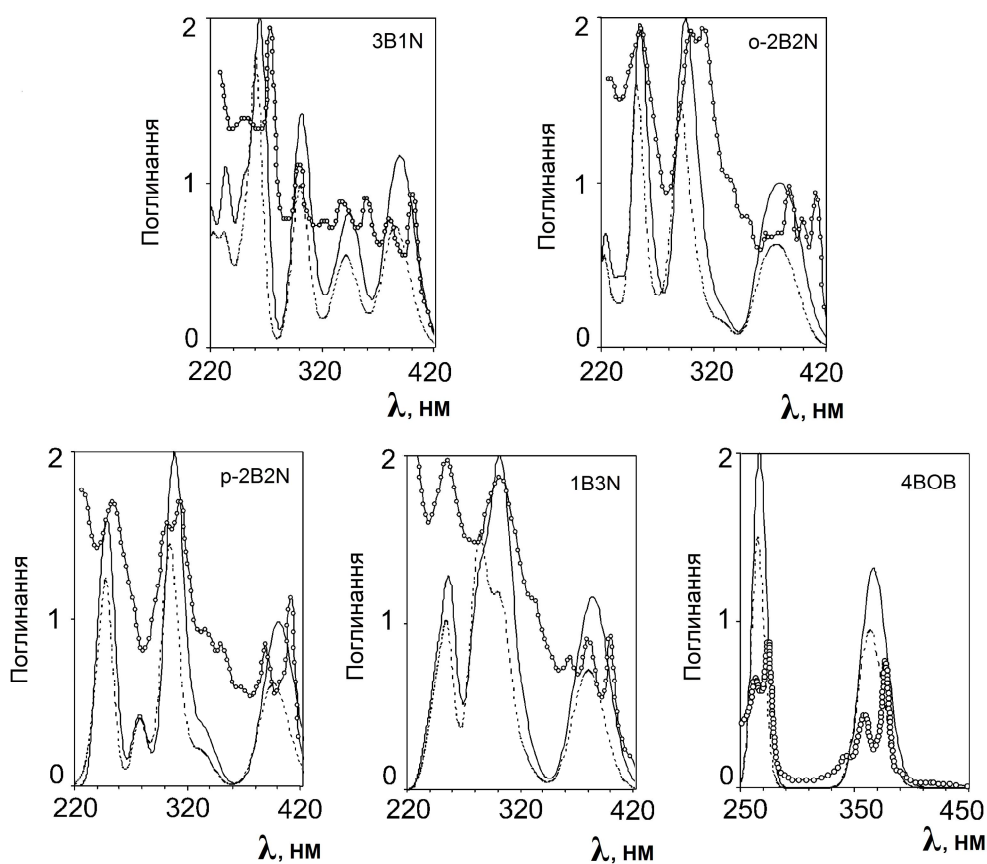


Рис. 3.8. УФ-видимі спектри поглинання симетричних тетраоксо[8]циркуленів: зерниста лінія – експериментальна крива, пунктирна лінія – розрахунок в газовій фазі, суцільна лінія – розрахунок з урахуванням впливу розчинника

**Розраховані параметри вертикальних електронних переходів у
електронних спектрах поглинання симетричних тетраоксо[8]циркуленів**

Циркулен	Перехід	$\lambda_{vac}, \lambda_{solv}^a, (\lambda_{exp})^{b,c}$, нм	$f_s, (f_{solv})^a$	Виродження
3B1N C_{2v}	$X^1A_1 \rightarrow 1^1B_2$	394, 393 ^a , (402) ^b	0.005 (0.008) ^a	1
	$X^1A_1 \rightarrow 2^1A_1$	386, 390 ^a , (402, 380) ^b	0.273 (0.431) ^a	1
	$X^1A_1 \rightarrow 2^1B_2$	343, 345 ^a , (360, 339) ^b	0.195 (0.293) ^a	1
	$X^1A_1 \rightarrow 3^1A_1$	326, 327 ^a , (322) ^b	0.052 (0.074) ^a	1
	$X^1A_1 \rightarrow 4^1A_1$	301, 302 ^a , (301) ^b	0.233 (0.488) ^a	1
	$X^1A_1 \rightarrow 5^1A_1$	299, 299 ^a	0.129 (0.035) ^a	1
	$X^1A_1 \rightarrow 6^1A_1$	261, 265 ^a , (273) ^b	0.584 (0.644) ^a	1
	$X^1A_1 \rightarrow 3^1B_2$	249, 250 ^a , (251) ^b	0.211 (0.326) ^a	1
	$X^1A_1 \rightarrow 4^1B_2$	232, 232 ^a	0.141 (0.223) ^a	1
o-2B2N C_{2v}	$X^1A_1 \rightarrow 1^1B_2$	386, 389 ^a (411, 399) ^b	0.233 (0.375) ^a	1
	$X^1A_1 \rightarrow 1^1B_2$	375, 374 ^a	0.003 (0.002) ^a	1
	$X^1A_1 \rightarrow 1^1A_1$	366, 368 ^a (388, 367) ^b	0.228 (0.373) ^a	1
	$X^1A_1 \rightarrow 1^1A_1$	329, 328 ^a (336) ^b	0.058 (0.078) ^a	1
	$X^1A_1 \rightarrow 1^1B_2$	303, 304 ^a (310) ^b	0.177 (0.224) ^a	1
	$X^1A_1 \rightarrow 1^1A_1$	291, 291 ^a	0.181 (0.310) ^a	1
	$X^1A_1 \rightarrow 1^1B_2$	290, 294 ^a (298) ^b	0.542 (0.630) ^a	1
	$X^1A_1 \rightarrow 1^1A_1$	251, 252 ^a	0.223 (0.064) ^a	1
	$X^1A_1 \rightarrow 1^1A_1$	250, 253 ^a (254) ^b	0.454 (0.715) ^a	1
	$X^1A_1 \rightarrow 1^1A_1$	221, 222 ^a (229) ^b	0.220 (0.191) ^a	1
p-2B2N D_{2h}	$X^1A_g \rightarrow 1^1B_{1u}$	396, 401 ^a (412, 390) ^b	0.399 (0.631) ^a	1
	$X^1A_g \rightarrow 1^1B_{3g}$	375, 374 ^a	0.000 (0.000) ^a	1
	$X^1A_g \rightarrow 1^1B_{2u}$	334, 335 ^a (336) ^b	0.132 (0.297) ^a	1
	$X^1A_g \rightarrow 1^1B_{1u}$	305, 309 ^a (315, 303) ^b	0.906 (1.221) ^a	1
	$X^1A_g \rightarrow 1^1B_{1u}$	278, 278 ^a	0.261 (0.271) ^a	1
	$X^1A_g \rightarrow 1^1B_{2u}$	254, 255 ^a	0.194 (0.340) ^a	1
	$X^1A_g \rightarrow 1^1B_{1u}$	248, 249 ^a (254) ^b	0.634 (0.661) ^a	1
	$X^1A_g \rightarrow 1^1B_{2u}$	239, 241 ^a	0.297 (0.406) ^a	1
1B3N C_{2v}	$X^1A_1 \rightarrow 1^1B_2$	384, 388 ^a (401, 380) ^b	0.352 (0.567) ^a	1
	$X^1A_1 \rightarrow 1^1A_1$	370, 372 ^a (364) ^b	0.153 (0.259) ^a	1
	$X^1A_1 \rightarrow 1^1B_2$	361, 360 ^a	0.001 (0.001) ^a	1
	$X^1A_1 \rightarrow 1^1A_1$	329, 329 ^a (334) ^b	0.059 (0.106) ^a	1
	$X^1A_1 \rightarrow 1^1B_2$	304, 305 ^a (302) ^b	0.408 (0.692) ^a	1
	$X^1A_1 \rightarrow 1^1A_1$	293, 296 ^a	0.125 (0.459) ^a	1
	$X^1A_1 \rightarrow 1^1A_1$	287, 289 ^a	0.293 (0.141) ^a	1
	$X^1A_1 \rightarrow 1^1B_2$	282, 283 ^a	0.436 (0.446) ^a	1
	$X^1A_1 \rightarrow 1^1A_1$	280, 279 ^a	0.135 (0.111) ^a	1
	$X^1A_1 \rightarrow 1^1B_2$	256, 256 ^a (256) ^b	0.462 (0.416) ^a	1
4BOB D_{4h}	$X^1A_{1g} \rightarrow 1^1A_{2g}$	433, 431 ^a	0.000 (0.000) ^a	1
	$X^1A_{1g} \rightarrow 1^1E_u$	364, 367 ^a (377, 360) ^c	0.358×2 (0.494×2) ^a	2
	$X^1A_{1g} \rightarrow 1^1A_{1g}$	330, 326 ^a (340) ^c	0.000 (0.000) ^a	1
	$X^1A_{1g} \rightarrow 1^1A_{2g}$	267, 266 ^a	0.000 (0.000) ^a	1
	$X^1A_{1g} \rightarrow 1^1E_u$	265, 267 ^a (275, 263) ^c	0.566×2 (0.753×2) ^a	2
	$X^1A_{1g} \rightarrow 1^1B_{2g}$	258, 257 ^a	0.000 (0.000) ^a	1

*Примітка:

^a розрахунок в рамках РСМ моделі (розчинник – CH₂Cl₂);^{b, c} експериментальні дані [31] та [32], відповідно.

Аналогічні спектральні особливості характерні для циркулену **o-2B2N** в області поглинання 320–400 нм. Особливість цього спектру полягає у безпосередній близькості двох електронних переходів, розрахованих при 368 і 389 нм (табл. 3.6), які відповідають одній широкій смузі поглинання з максимумом при 377 нм (рис. 3.8). У експериментальному спектрі кожен з цих переходів має яскраво виражену коливальну структуру: добре прослідковуються більш інтенсивні 0-0 смуги, та менш інтенсивні 0-1 вібронні сателіти. Оскільки сполуки **o-2B2N** і **p-2B2N** є ізомерами, їх УФ-видимі спектри поглинання в цілому схожі, але коливальна структура спектру **p-2B2N** виражена в меншій мірі.

Сильне поглинання в області 300 нм у спектрах сполук **1B3N**, **p-2B2N**, **o-2B2N**, **3B1N** добре відтворюється за результатами наших розрахунків. Для сполуки **4BOB** поглинання в цій області відсутнє, що узгоджується з експериментальними спектрами (рис. 3.8).

Для всіх тетраоксо[8]циркуленів, показаних на рис. 3.7, інтенсивні смуги в експериментальних спектрах в області 254-260 нм добре відтворюються за результатами розрахунків. Для циркуленів **4B** та **4BOB**, молекули яких належать до точкової групи симетрії D_{4h} (основний електронний стан X^1A_{1g}), поглинання в цій області визначається двічі виродженим переходом $X^1A_{1g} \rightarrow ^1E_u$ типу.

Перейдемо до обговорення спектрів люмінесценції тетраоксо[8]циркуленів, дослідження яких важливе в контексті створення органічних світловипромінюючих діодів (ОСВД). Спектри електролюмінесценції (ЕЛ) таких пристроїв лише частково схожі на спектри люмінесценції тетраоксо[8]циркуленів в розчині, які є дзеркальносиметричними до спектрів поглинання (рис. 3.8) [31]. Флуоресценція розчину найпростішого ТОЦ **4B** з максимумом при 508 нм відбувається з дуже малим квантовим виходом, що обумовлено малою інтенсивністю забороненого в електро-дипольному наближенні першого $^1A_{2g} \rightarrow X^1A_{1g}$ переходу. Як було показано у розділі 3.1.1, даний перехід набуває інтенсивність за рахунок вібронних збурень. Саме тому спектр

флуоресценції містить довгу коливальну прогресію, як показано в роботі [31]. Вимірювання часу життя флуоресценції циркулену **4B** [31] засвідчили два канали розпаду з різними швидкостями (швидка компонента і повільна), що, ймовірно, обумовлено деградацією двох близьких за енергією синглетних збуджених станів 1E_u та $^1A_{2g}$ типу. На противагу, для циркулену **3B1N** експериментально встановлено один канал розпаду флуоресценції з помірною швидкістю. Наш розрахунок передбачає, що перехід у перший «флуоресцентний» збуджений стан 1B_2 є слабко дозволеним (табл. 3.6), тоді як другий електронний перехід у стан 2^1A_1 є інтенсивним та обумовлює в спектрі першу смугу поглинання. Обидва стани є дуже близькими за енергією (енергетична щілина складає лише 0,02 eV), тому логічно передбачити ефективну безвипромінювальну $2^1A_1 \rightarrow ^1B_2$ конверсію, яка, власне, дезактивує флуоресценцію 2^1A_1 стану. Таким чином, природа флуоресцентного стану циркуленів **4B** та **3B1N** є принципово різною, що й спостерігається на досліді. Для циркуленів **o-2B2N**, **p-2B2N** та **1B3N** перший електронний перехід є добре дозволеним, а квантовий вихід флуоресценції цих сполук є високим.

У складі пристроїв ОСВД, всі тетраоксо[8]циркулени виявляють своєрідну ЕЛ, спектри якої відрізняються від спектрів флуоресценції розчинів. Зокрема, спектр ЕЛ циркулену **4B** зазнає гіпсохромного зсуву майже на 50 нм порівняно з розчином, а коливальна структура спектру ЕЛ лишається добре помітною. Спектри ЕЛ інших тетраоксо[8]циркуленів зазнають батохромного зсуву, що є додатковим свідченням різної природи флуоресцентних станів молекули **4B** та інших циркуленів.

3.3. Ароматичність тетраоксо[8]циркуленів

У попередніх розділах нами було показано, що всі тетраокса[8]циркулени є абсолютно плоскими молекулами з конденсованою макроциклічною системою фуранових і бензенових кілець та містять плоский ЦОТЦ всередині. Цікаво, що всі гетеро[8]циркулени (ТОЦ, ОТЦ, АОЦ, СТЦ) містять 32 π -електрони у конденсованій системі (рис. 3.9).

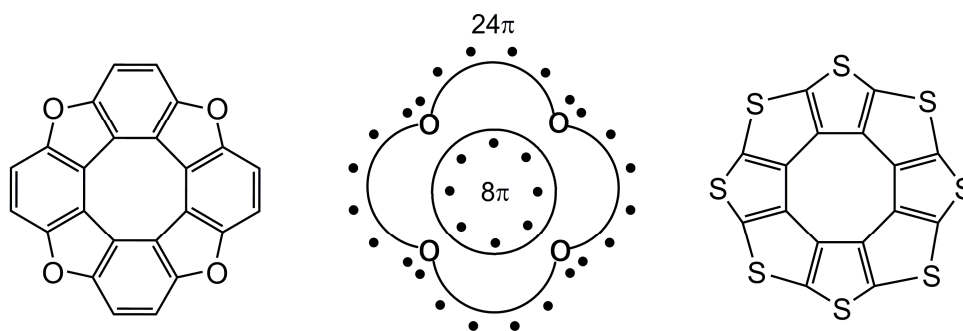


Рис. 3.9. π -Електронна будова гетеро[8]циркуленів

На перший погляд, гетеро[8]циркулені не підкоряються загальновідомому правилу Хюккеля ($4n+2$), яке є одним з критеріїв ароматичності, а, навпаки, належать до антихюккелівських $4n$ π -електронних систем ($n=8$). Застосування концепції «анулен в анулені» до гетеро[8]циркуленів також вказує на їх антиароматичний характер: зовнішній периметр містить 24 π -електрони, а внутрішній периметр – 8 π -електронів (рис. 3.9). Однак відомо, що правило Хюккеля є строго справедливим виключно для моноциклічних систем і дуже часто не виконується для поліциклічних сполук, таких як пірен, бенз[*e*]пірен, [8]циркулен [16]). Тому, для оцінки ароматичних властивостей ТОЦ та інших гетеро[8]циркуленів необхідно застосовувати інші, більш надійні, критерії ароматичності. Зокрема, критерій NICS є найбільш вживаним критерієм ароматичності завдяки своїй простоті та ефективності [58, 59]. Теорія індексів NICS викладена у розділі 1.2.2. У даному розділі обговорюються результати застосування магнітного критерію NICS до симетричних молекул тетраоксо[8]циркуленів у порівнянні з вільними молекулами фурану, бензену та нафталену.

Рівноважні геометричні параметри серії молекул симетричних тетраоксо[8]циркуленів, представлені на рис. 3.10, були розраховані методом DFT у наближенні B3LYP/cc-pVDZ [135, 136, 157] з контролем максимально можливої симетрії молекул в рамках програмного пакету Gaussian 09 [138]. Всі частоти нормальних коливань є дійсними величинами, що вказує на знаходження істинного мінімуму системи на гіперповерхні повної енергії.

Для розрахунку індексів NICS було використано методику уявних атомів (Vq), які визначають точки простору, в яких розраховуються значення індексів NICS. Для розрахунку нами використане наближення калібрувальних незалежних атомних орбіталей (GIAO) [158] з використанням функціоналу B3LYP та тричі валентно-розщепленого базису 6-311+G(d, p) [159], який зазвичай використовують для розрахунків індексів NICS [58, 59].

Положення точки центру кожного циклу, для яких розраховано індекси NICS(0), встановлено як координати критичних точок (КТ) типу (3, +1), знайдених на основі аналізу функції розподілу електронної густини $\rho(\mathbf{r})$ за методом Бейдера (QTAIM) [160]. Подібна методика розрахунку була використана авторами роботи [161]. Аналіз функції $\rho(\mathbf{r})$ проведено за допомогою програмного пакету AIMAll [162].

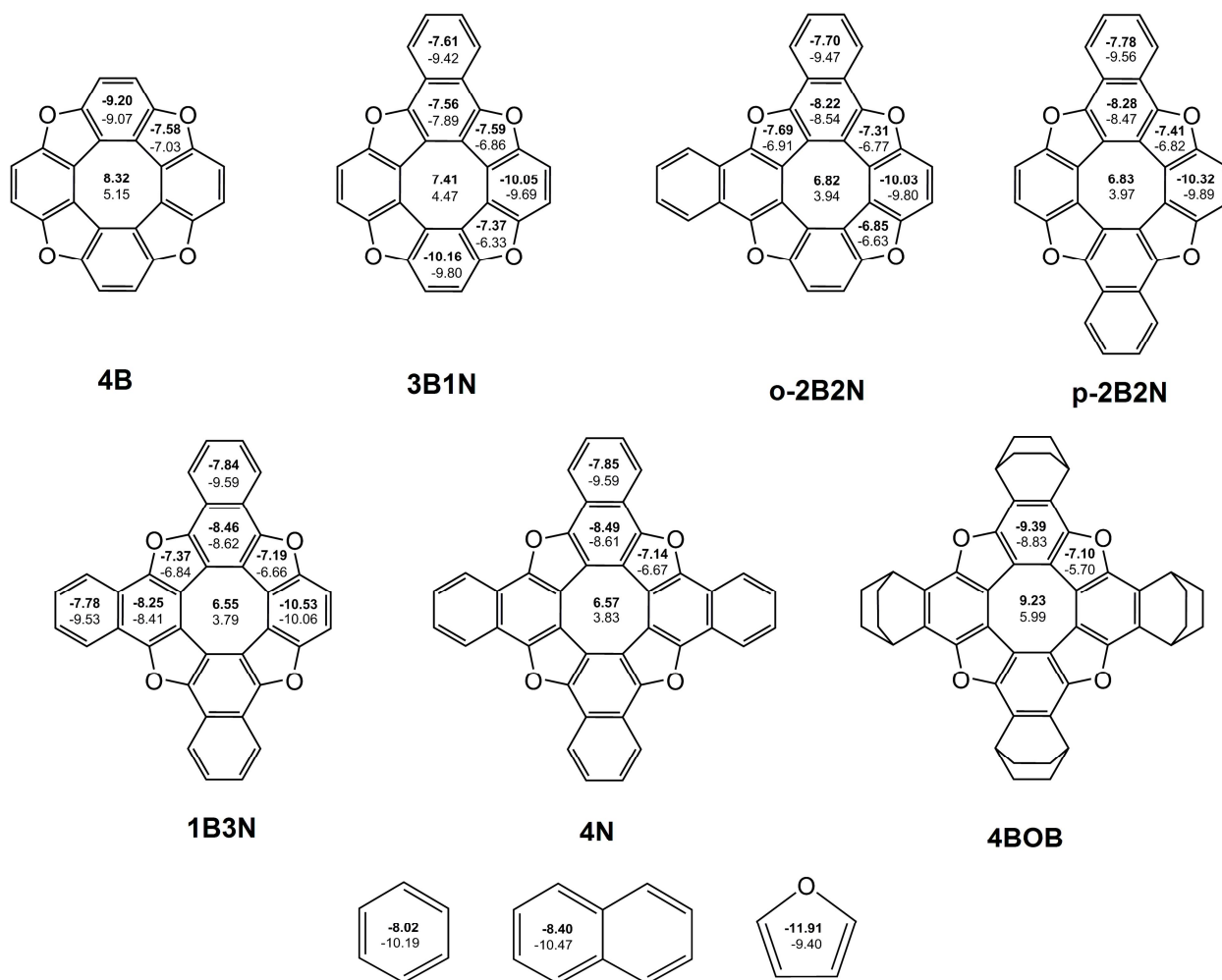


Рис. 3.10. Індекси NICS(0) (зверху) та NICS(1) (знизу) (м.ч.) для молекул тетраоксо[8]циркуленів

Наші розрахунки показують [163], що індекси NICS (0) та NICS (1) для внутрішнього ЦОТЦ є позитивними та варіюються в межах в 6.55–9.23 м.ч. та 3.79–5.99 м.ч., відповідно, що вказує на антиароматичний характер ЦОТЦ. У разі утворення дианіонів ТОЦ (наприклад в умовах електрохімічного експерименту) внутрішній ЦОТЦ зберігає антиароматичний характер (рис. 3.11), однак у випадку дикатіонів ТОЦ, які ідентифіковані в умовах мас-спектрометричного експерименту [20], внутрішній ЦОТЦ набуває ароматичного характеру (для найпростішого циркулену **4B** NICS(0) = –15.2 м.ч., рис. 3.11 а).

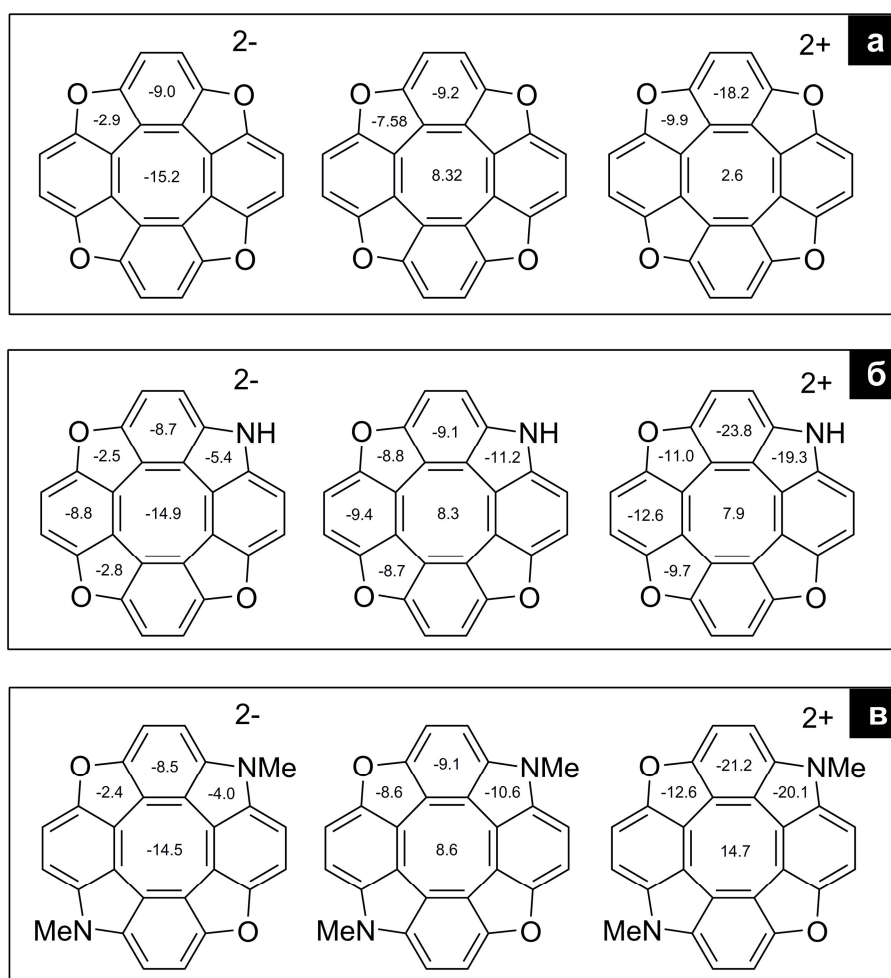


Рис. 3. 11. Індекси NICS(0) для нейтральних та двічі йонізованих молекул тетраоксо[8]циркулену (а), азаоксо[8]циркулену (б) та діазадіоксо[8]циркулену (в)

З рис. 3.10 видно, що всі бензенові кільця в молекулах ТОЦ характеризуються суттєво негативними значеннями NICS(0) та NICS(1), які варіюються в діапазоні від -10.53 – -7,56 м.ч. та -10.06 – -7,89 м.ч.,

відповідно, що є близьким до вільної молекули бензену (рис. 3.10). Аналогічний висновок можна зробити для нафталенових фрагментів ТОЦ порівняно з вільним нафталеном (рис. 3.10). Однак для вільного та конденсованого фуранового циклу індекси NICS(0) та NICS(1) суттєво відрізняються за абсолютною величиною, що обумовлено значною делокалізацією π -системи фурану між сусідніми бензеновими циклами. Таким чином, в молекулах ТОЦ формується стрічкоподібна конденсована ароматична система з бензенових та фуранових кілець, яка замкнена навколо антиароматичного ЦОТЦ. Справді, в спектрах ^1H ЯМР ТОЦ ідентифіковано характерні сигнали «ароматичних» протонів зовнішнього периметру в області 7.7 м.ч. [31], що свідчить про ароматичний характер конденсованого макроциклу.

Введення пірольних циклів замість фуранових до складу макроциклу ТОЦ не призводить до суттєвих змін ароматичності циркуленів [38, 39]. Внутрішній ЦОТЦ азаціркуленів виявляє антиароматичний характер у випадку нейтральної та дикатіонної форм (рис. 3.11 б, в) та набуває ароматичного характеру для дианіонів АОЦ. Пірольні, фуранові та бензенові цикли зберігають ароматичний характер при подвійній йонізації, подібно до молекули ТОЦ.

3.4. Агрегація регіоізомерів тетра-*трет*-бутилтетраоксо[8]циркулену у розчині та конденсованій фазі

У роботі [41] наводяться цікаві експериментальні дані щодо агрегації регіоізомерів тетра-*трет*-бутилзаміщеного тетраоксо[8]циркулену (рис. 3.11) в розчині та у конденсованій фазі. Явище агрегації в даному випадку є досить дивним, зважаючи на наявність у зовнішньому периметрі молекул регіоізомерів об'ємних *трет*-бутильних замісників, які зазвичай перешкоджають агрегації органічних сполук, як це показано у роботі [41].

Для пояснення даного явища нами проведені квантово-хімічні дослідження будови та внутрішньомолекулярної стабілізації регіоізомерів

тетра-*трет*-бутилтетраоксо[8]циркуленів (рис. 3.12), на основі яких запропоновано механізм агрегації даних регіоізомерів в розчині та у конденсованій фазі [164]. Даний механізм визначається, на нашу думку, відносною стабільністю регіоізомерних форм та їх кількісним розподілом у розчині або молекулярному кристалі.

Оптимізація і розрахунок ІЧ спектрів регіоізомерів проведені методом B3LYP/6-31G(d) [135-137]. Відсутність уявних частот в розрахованих ІЧ спектрах поглинання регіоізомерів дає надійний критерій стійкості отриманих структур.

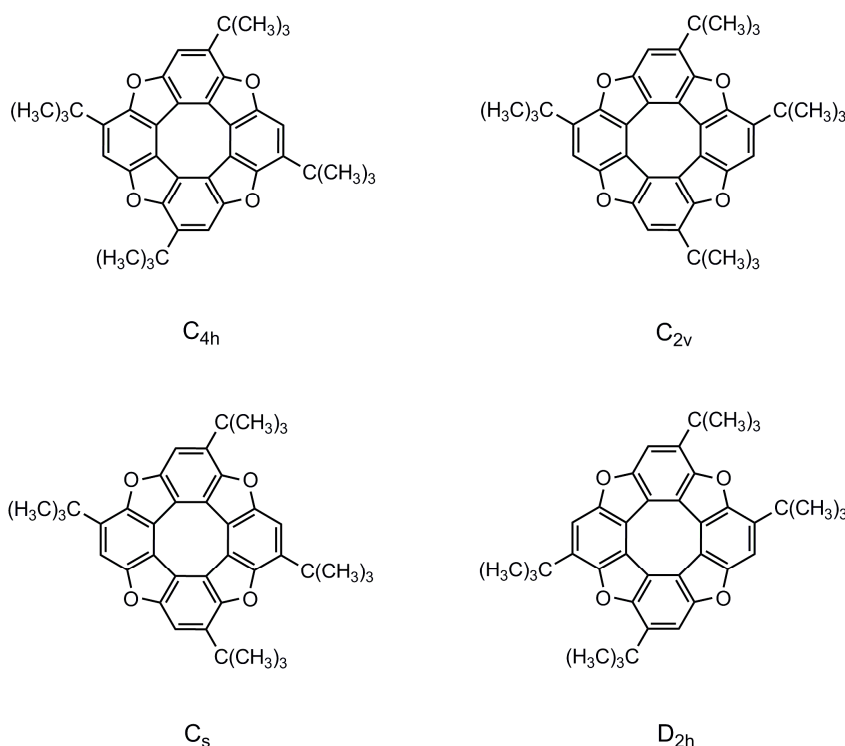


Рис. 3.12. Структурні формули регіоізомерів тетра-*трет*-бутилтетраоксо[8]циркуленів та відповідні точкові групи симетрії молекул

Рівноважні молекулярні структури досліджуваних регіоізомерів представлені на рис. 3.13. На основі аналізу функції розподілу електронної густини $\rho(\mathbf{r})$ за методом Бейдера [160] нами знайдено серію невалентних взаємодій (показані пунктиром на рис. 3.13), які визначають конформаційне положення *трет*-бутильних груп відносно площини макроциклу. Взаєморозташування *трет*-бутильних груп, в свою чергу, визначає ефективність механізму агрегації молекул за схемою "ключ-замок". Дана

схема передбачає агрегацію і, зокрема, димеризацію тетра-*трет*-бутилтетраоксо[8]циркулену в розчині та у твердій фазі таким чином, що одна молекула одного з чотирьох можливих регіоізомерів надає вільні вакансії простору для того, щоб в них могли розташуватися *трет*-бутильні групи молекули іншого регіоізомеру. Таким чином одна з молекул виступає «замком», до якої підходить лише певний тип «ключа» [164].

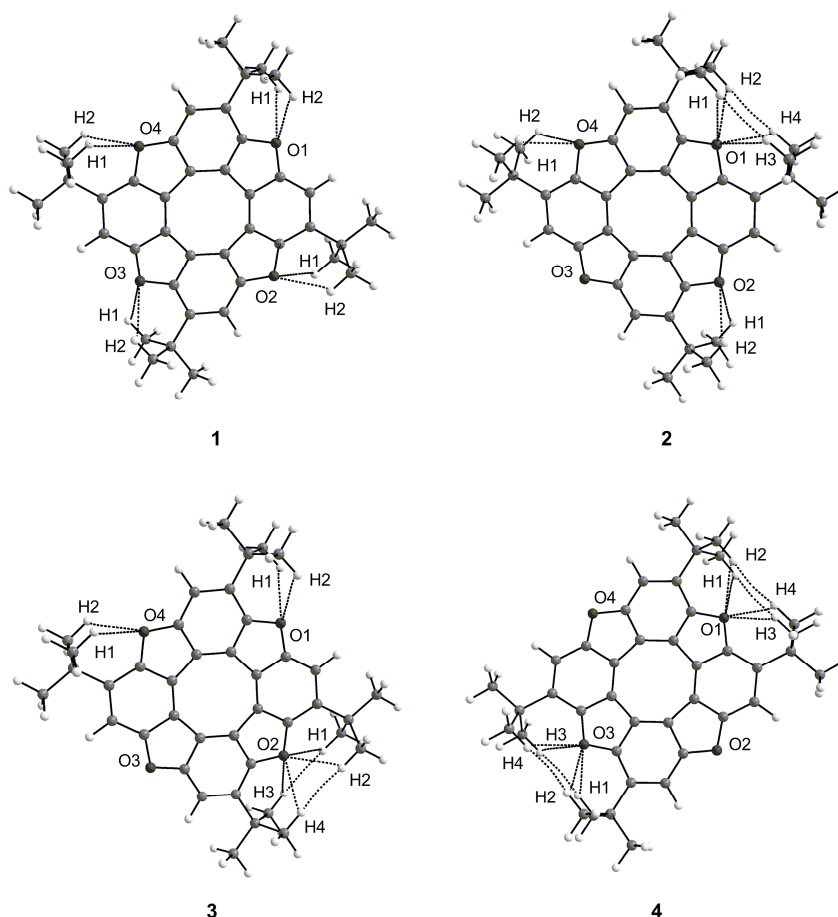


Рис. 3.13. Оптимізовані структури регіоізомерів тетра-*трет*-бутилтетраоксо[8]циркулену

З рисунку 3.13 очевидно, що симетричний регіоізомер **(1)** жодним чином не може димеризуватися, адже його молекули не містять вільних вакансій достатнього розміру, щоб у них могли розташуватися *трет*-бутильні групи другої молекули регіоізомеру **(1)**. Даний висновок підтверджено даними РСА, який показує повну відсутність димерних асоціатів з «π-стекинг» взаємодіями між макроциклами (рис. 3.14 а) [41]. Однак утворення стекинг-димерів експериментально спостерігається для

регіоізомеру **(2)** (рис. 3.13 б) [41]. В його молекулах з'являються вільні вакансії, які займають *трет*-бутильні групи інших молекул. Отже, асоціація регіоізомерів тетра-*трет*-бутилтетраоксо[8]циркуленів можлива в розчині лише за умови наявності в ньому різних регіоізомерних форм. Кількісний розподіл регіоізомерів в розчині визначається конформаційним положенням *трет*-бутильних груп та відповідною енергією стабілізації їх положення за рахунок внутрішньомолекулярних взаємодій. Чим більша енергія стабілізації за рахунок невалентних взаємодій, тим більший вміст даного регіоізомеру в суміші. Сумарну стабілізаційну енергію (E_{tot}) невалентних взаємодій легко оцінити за формулою Еспінози [165, 166]:

$$E_{tot} = \sum_n (313.754 \cdot v_n(\mathbf{r})), \quad (3.6)$$

де $v_n(\mathbf{r})$ – густина потенціальної енергії (а. о.) у відповідній n -ій КТ (3, -1).

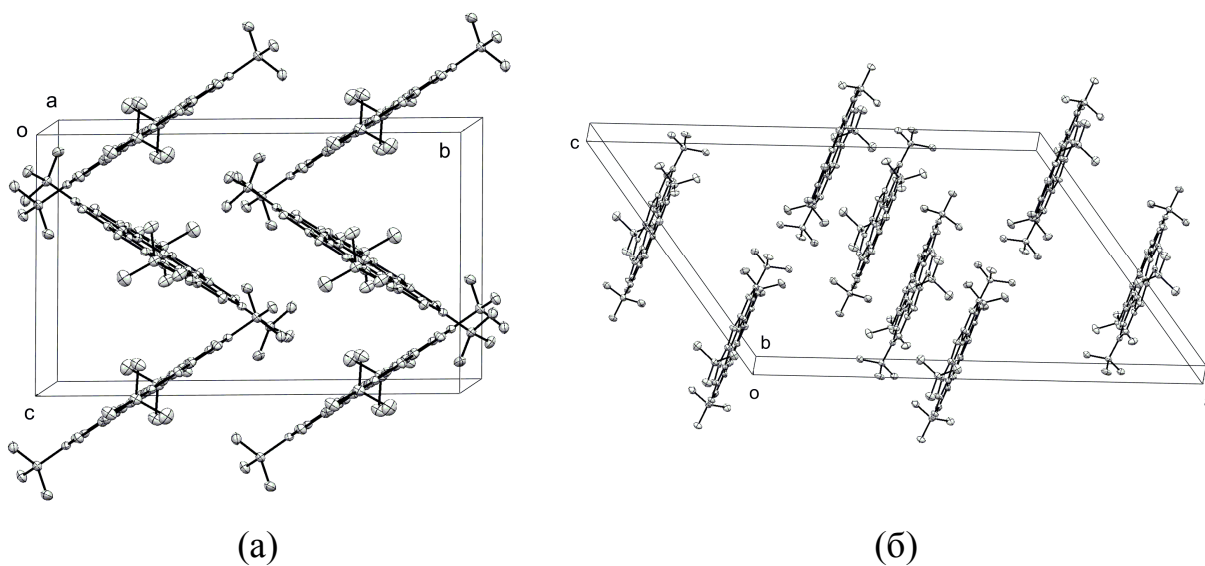


Рис. 3.14. Кристалічна упаковка регіоізомерів **(1)** (а) та **(2)** (б) тетра-*трет*-бутилтетраоксо[8]циркулену, отримана методом РСА

Всі передбачені невалентні зв'язки можна класифікувати як взаємодії замкнених оболонок, адже для них виконується умова $h_e(\mathbf{r}) > 0$ та $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) > 0$, що в рамках теорії Бейдера відповідає сильному розрідженню електронної густини у між'ядерному просторі [167]. Розраховані значення Лапласіана (табл. 3.7) для зв'язків СН---О знаходяться в діапазоні $0.0380 \div 0.0395 e \cdot a_0^{-5}$,

що збігається з усередненим діапазоном Коха-Попельє ($0.024 \div 0.139 e \cdot a_0^{-5}$) для великої вибірки водневих зв'язків [168, 169]. Контакти СН---О належать до слабких водневих взаємодій з енергією зв'язку $-2.29 \div -2.45$ ккал/моль, оціненою за рівнянням Еспінози. Значення електронної густини $\rho(\mathbf{r})$ в критичних точках (табл. 3.7) зв'язків СН---О варіюються в діапазоні $0.0101 \div 0.0108 e \cdot a_0^{-3}$, що збігається з узагальненим діапазоном Коха-Попельє ($0.002 \div 0.035 e \cdot a_0^{-3}$) [168, 169].

Таблиця 3.7*

Топологічні параметри невалентних взаємодій у молекулах регіоізомерів тетра-трет-бутилтетраоксо[8]циркулену

Ізомер	Зв'язок	m^a	$d, \text{Å}$	$\rho(\mathbf{r}), e \cdot a_0^{-3}$	$v(\mathbf{r}), \text{а.о.}$	$h_e(\mathbf{r})^c, \text{а.о.}$	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}), e \cdot a_0^{-5}$	ε	$E, \text{ккал/моль}$
1	O(1)---H(1)	8	2.440 2.462 ^b	0.0108	-0.0078	0.0010	0.0394	0.14	-19.60
2	O(1)---H(1)	4	2.440 2.253 ^b	0.0107	-0.0078	0.0010	0.0394	0.14	-20.08
	O(2)---H(1)	4	2.464 2.447 ^b	0.0102	-0.0074	0.0011	0.0382	0.20	
	H(1)---H(3)	2	2.417 2.629 ^b	0.0040	-0.0016	0.0011	0.0151	1.60	
3	O(1)---H(1)	2	2.439	0.0108	-0.0078	0.0010	0.0395	0.14	-19.90
	O(4)---H(1)	2	2.444	0.0106	-0.0077	0.0010	0.0391	0.14	
	O(2)---H(1)	2	2.467	0.0101	-0.0073	0.0011	0.0382	0.20	
	O(2)---H(3)	2	2.465	0.0101	-0.0073	0.0011	0.0381	0.20	
	H(1)---H(3)	2	2.429	0.0040	-0.0016	0.0011	0.0148	2.60	
4	O(1)---H(1)	8	2.468	0.0101	-0.0073	0.0011	0.0380	0.20	-19.26
	H(1)---H(3)	4	2.445	0.0038	-0.0015	0.0011	0.0145	1.05	

*Примітка:

^a m – кількість еквівалентних зв'язків у молекулі відповідного регіоізомеру;

^b дані PCA (CCDC-822561);

^c $h_e(\mathbf{r})$ – густина електронної енергії Кремера-Крака [170], $h_e(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + g(\mathbf{r})$, де $g(\mathbf{r})$ – густина кінетичної енергії.

Співвідношення елементів кривизни електронної густини в критичній точці (λ_1 і λ_3) якісно описує тип відповідного хімічного зв'язку [160, 169]. Якщо $|\lambda_1/\lambda_3| > 1$, то в міжатомному просторі має місце узагальнення електронної густини, що відповідає ковалентному типу взаємодії. Навпаки,

якщо $|\lambda_1/\lambda_3| < 1$, то електронна густина в основному зосереджена у навколоядерному просторі, що відповідає взаємодії замкнених оболонок (водневі, Ван-дер-Ваальсові та йонні зв'язки). Всі передбачені невалентні зв'язки в молекулах регіоізомерів класифікуються за цими критеріями, як взаємодії замкнених оболонок. Величина співвідношення $|\lambda_1/\lambda_3|$ змінюється в межах $0.171 \div 0.173$ і $0.184 \div 0.190$ для СН---О і Н---Н контактів, відповідно.

Важливою особливістю зв'язку, з точки зору теорії Бейдера, є індекс делокалізації (DI) електронної густини між зв'язаними атомами [160, 171]. Значення DI для будь-якого зв'язку вказує на загальне число електронів в міжатомному просторі. Очевидно, що слабкі СН---О і Н---Н взаємодії характеризуються дуже низькими значеннями DI, які варіюються в межах $0.0293-0.0330$ і $0.0107-0.0113$ для СН---О і Н---Н контактів, відповідно.

Таблиця 3.8

**Значення елементів кривизни (λ), їх співвідношення та індекси
делокалізації (DI) електронної густини для внутрішньомолекулярних
невалентних зв'язків у молекулах регіоізомерів
тетра-*трет*-бутилтетраоксо[8]циркулену**

Ізомер	Зв'язок	λ_1 , а.о.	λ_2 , а.о.	λ_3 , а.о.	$ \lambda_1/\lambda_3 $	DI
1	O(1)---H(1)	-0.0101	-0.0089	0.0585	-0.1732	0.0330
2	O(1)---H(1)	-0.0095	-0.0079	0.0556	-0.1709	0.0330
	O(2)---H(1)	-0.0101	-0.0089	0.0584	-0.1732	0.0294
	H(1)---H(3)	-0.0037	-0.0014	0.0203	-0.1838	0.0113
3	O(1)---H(1)	-0.0102	-0.0089	0.0586	-0.1733	0.0330
	O(4)---H(1)	-0.0100	-0.0088	0.0579	-0.1730	0.0327
	O(2)---H(1)	-0.0095	-0.0079	0.0554	-0.1707	0.0293
	O(2)---H(3)	-0.0095	-0.0079	0.0556	-0.1708	0.0294
	H(1)---H(3)	-0.0036	-0.0011	0.0196	-0.1852	0.0110
4	O(1)---H(1)	-0.0094	-0.0078	0.0552	-0.1707	0.0293
	H(1)---H(3)	-0.0035	-0.0003	0.0183	-0.1899	0.0107

Враховуючи те, що рівноважні геометричні параметри регіоізомерів (1-4) обраховані нами з урахуванням максимально можливої симетрії молекул (рис. 3.12), деякі СН---О і Н---Н контакти є еквівалентними і мають

однакові параметри розподілу електронної густини. Повна енергія стабілізації молекул регіоізомерів за рахунок невалентних зв'язків, оцінена за рівнянням Еспінози з урахуванням коефіцієнта еквівалентності m (табл. 3.7), дорівнює -19.60, -20.08, -19.90 і -19.26 ккал/моль для регіоізомерів **(1)**, **(2)**, **(3)** та **(4)**, відповідно. Незначний внесок в загальну енергію стабілізації регіоізомерів **(1-4)** пов'язаний з наявністю Н---Н контактів між сусідніми метильними групами. Ці контакти теоретично передбачені для сполук **(2-4)**, а їх енергії оцінені нами в діапазоні $-0.47 \div -0.50$ ккал/моль (табл. 3.7). Очевидно, що ці контакти є динамічно нестабільними і можуть бути зруйновані при невеликих зміщеннях атомів Гідрогену (наприклад, в результаті деформаційних коливань метильних груп). Динамічна нестійкість Н---Н контактів підтверджується високими значеннями еліптичності (ϵ) цих зв'язків (табл. 3.7). Контакти з високою еліптичністю є потенційно нестабільними. У таких випадках існує велика ймовірність біфуркаційної катастрофи, тобто злиття критичної точки зв'язку (3, -1) та циклу (3, +1), що призводить до утворення динамічно нестійкої критичної точки [160, 172].

Якщо знехтувати енергією Н---Н зв'язків, повна енергія стабілізації за рахунок зв'язків СН---О (ккал/моль) для молекул регіоізомерів (**1** (-19.6) > **2** (-19.08) > **3** (-18,9) > **4** (-18.32)) пропорційна відноській повній енергії (ккал/моль) регіоізомерів (**1** (0) > **2** (+0.77) > **3** (+0.78) > **4** (+1.33)). У даному випадку повна енергія найстабільнішого регіоізомеру **(1)** прийнята за 0, а повні енергії інших регіоізомерів розраховані відносно неї. Найнижча відносна енергія регіоізомера **(1)** пояснює найбільший хімічний вихід цієї сполуки у порівнянні з іншими ізомерами при тетрамеризації моно-*трет*-бутил-1,4-бензохінону [41]. Вихід регіоізомерів **(2-4)** є значно меншим. Однак наявність цих «домішок» є принципово важливою в процесах агрегації регіоізомерів в розчині та у формуванні молекулярної ґратки у конденсованій фазі. Саме домішки регіоізомерів **(2-4)** створюють передумови для їх агрегації за механізмом «ключ-замок», яка, на перший погляд, має бути забороненою за рахунок стеричних утруднень при зближенні *трет*-бутильних груп.

3.5. УФ-видимі спектри поглинання азаоксо[8]циркуленів

У розділах 3.1 та 3.2 детально обговорюються спектри поглинання та люмінесценції найпростішого тетраоксо[8]циркулену **4В**. Завдяки високій симетрії молекули **4В**, його спектри поглинання та люмінесценції підкоряються чітким правилам відбору. Зокрема, перехід $X^1A_{1g} \rightarrow 1^1A_{2g}$ у перший збуджений синглетний стан є єдиним у видимій області та забороненим за симетрією і стає слабко дозволеним завдяки вібронним ефектам, які детально обговорюються у розділі 3.1. Саме тому, циркулен **4В** характеризується відсутністю поглинання у видимій області та низьким квантовим виходом флуоресценції (~ 0.1). Заміщення фуранових циклів пірольними суттєво змінює фотофізичні властивості циркуленів. Зокрема, азаоксо[8]циркулени (АОЦ) характеризуються наявністю інтенсивного поглинання у видимій області в діапазоні 380–450 нм (рис. 3.15) та порівняно вищим квантовим виходом флуоресценції (0.3 – 0.9) [38, 39]. Для пояснення даних особливостей АОЦ нами проведена квантово-хімічна інтерпретація електронних спектрів поглинання азатриоксо[8]циркулену та діазадіоксо[8]циркулену, оптимізована структура яких показана на рис. 3.16.

Кожна з цих молекул відповідає точковій групі симетрії C_s (основний стан $^1A'$). Передбачається, що атоми Карбону пропільних замісників лежать в одній площині, тому єдиним елементом симетрії молекул АОЦ є площина симетрії XY (рис. 3.16). Таким чином, у спектрі проявляються лише переходи $X^1A' \rightarrow ^1A'$ і $X^1A' \rightarrow ^1A''$ типу, які є дозволеними в електро-дипольному наближенні.

Нами встановлено, що для обох азациркуленів перший електронний перехід характеризується дуже слабкою інтенсивністю, але в експерименті йому відповідають смуги середньої інтенсивності при 420 і 419 нм для азатриоксо[8]циркулену та діазадіоксо[8]циркулену, відповідно. Очевидно, це пов'язано з проявом вібронних ефектів, які обумовлюють сильне змішування між першим та другим збудженими станами симетрії $^1A''$ і $^1A'$, відповідно (табл. 3.9).

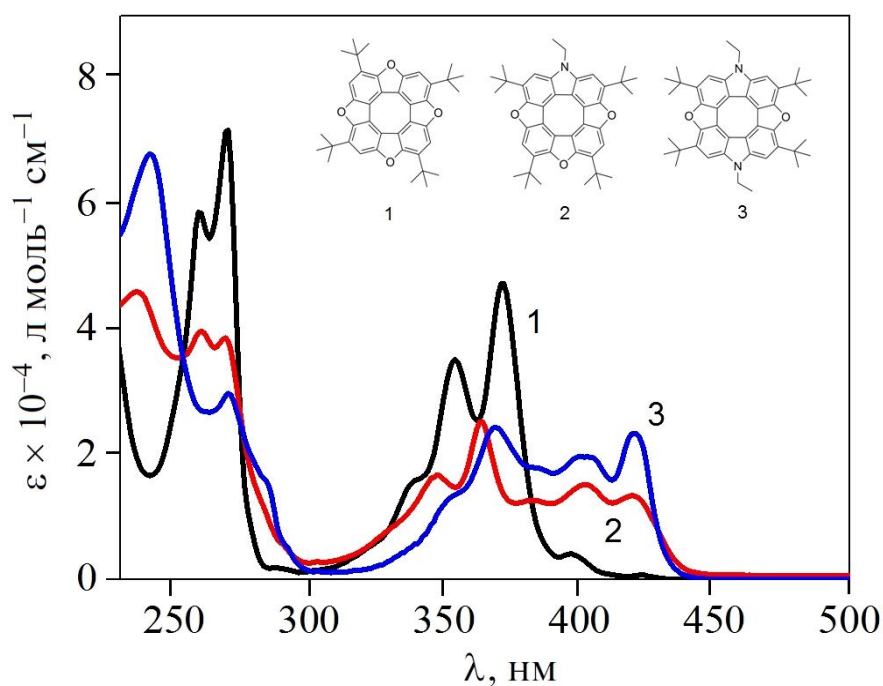


Рис. 3.15. Електронні спектри поглинання алкілзаміщених азаоксо[8]циркуленів у порівнянні з тетра-*tert*-бутилзаміщеним ТОЦ **4В**.

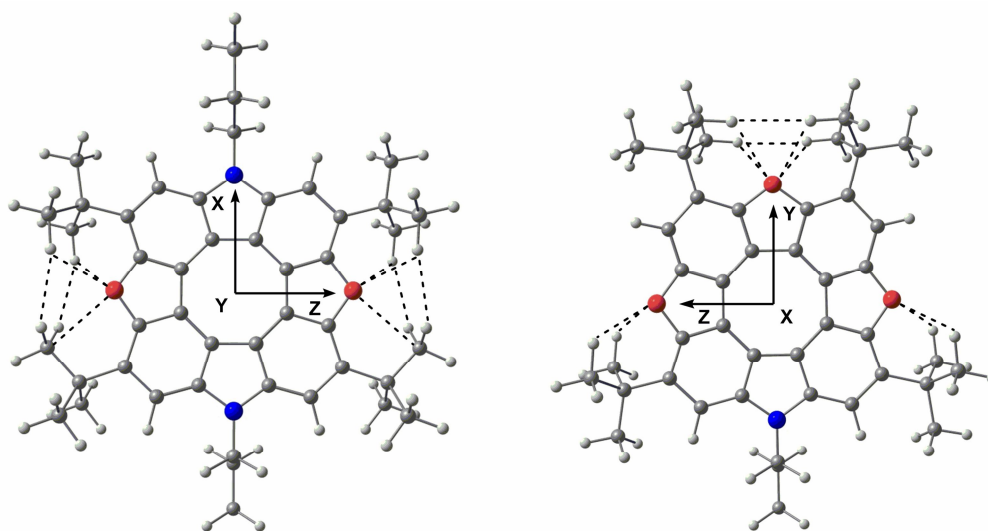


Рис. 3.16. Структури діазадіоксо[8]циркулену (зліва) та азатриоксо[8]циркулену (справа), оптимізовані методом B3LYP/6-31G(d) (пунктиром показані невалентні зв'язки, знайдені за методом Бейдера)

Таке змішування індуковане коливальними модами симетрії a'' в діапазоні $1620\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$, які належать, головним чином, валентним коливанням ЦОТЦ. Вібронне змішування між збудженими станами $1^1A'$ і $1^1A''$ визначається одноелектронною коливальною взаємодією між квазівиродженими ВЗМО та ВЗМО-1 (рис. 3.17).

Аналіз форм МО (рис. 3.17) і коливальних мод якісно вказує на сильну вібронну взаємодію близько розташованих $1^1A'$ і $1^1A''$ станів та ефективно запозичення інтенсивності першим $X^1A' \rightarrow 1^1A''$ переходом від інтенсивного переходу $X^1A' \rightarrow 1^1A'$.

Таблиця 3.9*

Розраховані параметри та віднесення вертикальних електронних переходів у спектрах поглинання молекул діазадіоксо[8]циркулену та азатриоксо[8]циркулену

ЗС ^a	Перехід	$\lambda_{\text{вак.}}, \lambda_{\text{розч.}}, \text{нм}$	$\lambda_{\text{експ.}}, \text{нм}$	$f_{\text{вак.}}, f_{\text{розч.}}$	Віднесення
діазадіоксо[8]циркулен					
S ₁	$X^1A' \rightarrow 1^1A''$	425, 421	420	0.0003, 0.0007	ВЗМО-1 → НВМО (94%)
S ₂	$X^1A' \rightarrow 1^1A'$	397, 403	403	0.2576, 0.3432	ВЗМО → НВМО (88%)
S ₃	$X^1A' \rightarrow 1^1A'$	394, 395	399	0.0017, 0.0002	ВЗМО-2 → НВМО (92%)
S ₄	$X^1A' \rightarrow 1^1A''$	371, 374	368	0.3559, 0.4774	ВЗМО-3 → НВМО (87%)
S ₅	$X^1A' \rightarrow 1^1A''$	293, 293		0.0001, 0.0001	ВЗМО-4 → НВМО (86%)
S ₆	$X^1A' \rightarrow 1^1A'$	279, 279		0.0007, 0.0009	ВЗМО → НВМО+1 (74%) ВЗМО-3 → НВМО+2 (19%)
S ₁₀	$X^1A' \rightarrow 1^1A'$	266, 266		0.2256, 0.2871	ВЗМО -1 → НВМО+2 (61%) ВЗМО-2 → НВМО+1 (21%)
S ₁₁	$X^1A' \rightarrow 1^1A''$	263, 263	269	0.4012, 0.5181	ВЗМО-1 → НВМО+1 (60%) ВЗМО-2 → НВМО+2 (20%)
S ₁₇ , S ₁₈ ^b	$X^1A' \rightarrow 1^1A''$	233, 235		0.0388, 0.1222	ВЗМО-7 → НВМО (67%) ВЗМО → НВМО+3 (22%)
S ₁₈ , S ₁₇ ^b	$X^1A' \rightarrow 1^1A''$	231, 232	240	0.7557, 1.0214	ВЗМО → НВМО+3 (47%) ВЗМО-7 → НВМО (19%)
S ₂₂	$X^1A' \rightarrow 1^1A'$	219, 220	226	0.4686, 0.6928	ВЗМО → НВМО+4 (45%) ВЗМО-3 → НВМО+3 (32%)
S ₂₃	$X^1A' \rightarrow 1^1A''$	219, 219		0.1739, 0.1607	ВЗМО-4 → НВМО+1 (40%) ВЗМО-3 → НВМО+4 (32%)
азатриоксо[8]циркулен					
S ₁	$X^1A' \rightarrow 1^1A''$	414, 411	419	0.0240, 0.0352	ВЗМО-1 → НВМО (90%)
S ₂	$X^1A' \rightarrow 1^1A'$	395, 400	401	0.1960, 0.2671	ВЗМО → НВМО (88%)
S ₃	$X^1A' \rightarrow 1^1A''$	356, 358	363	0.2591, 0.3517	ВЗМО-2 → НВМО (83%)
S ₄	$X^1A' \rightarrow 1^1A'$	340, 340	347	0.1311, 0.1680	ВЗМО-3 → НВМО (88%)
S ₅	$X^1A' \rightarrow 1^1A''$	291, 291		0.0004, 0.0009	ВЗМО-4 → НВМО (85%)
S ₆	$X^1A' \rightarrow 1^1A'$	277, 278		0.0012, 0.0007	ВЗМО → НВМО+2 (73%)
S ₈	$X^1A' \rightarrow 1^1A'$	264, 265	268	0.3526, 0.4614	ВЗМО-1 → НВМО+1 (+73%)
S ₉	$X^1A' \rightarrow 1^1A''$	262, 263	259	0.2960, 0.3962	ВЗМО-1 → НВМО+2 (+65%)
S ₁₅ , S ₁₄ ^b	$X^1A' \rightarrow 1^1A''$	237, 239	236	0.3426, 0.5802	ВЗМО → НВМО+3 (+58%) ВЗМО-3 → НВМО+3 (+14%)
S ₁₇	$X^1A' \rightarrow 1^1A'$	232, 234		0.1479, 0.1909	ВЗМО → НВМО+4 (+38%) ВЗМО-1 → НВМО+3 (+25%)
S ₁₈	$X^1A' \rightarrow 1^1A''$	230, 231		0.1782, 0.1635	ВЗМО-7 → НВМО (+73%)

*Примітка до табл. 3.9:

^a ЗС – збуджений стан;

^b розрахунки в рамках моделі РСМ (розчинник – CH₂Cl₂).

Для незаміщеного тетраоксо[8]циркулену **4В** перший електронний перехід заборонений по симетрії і залишається забороненим для тетра-*трет*-бутилзаміщеного ТОЦ **4В** (точкова група симетрії C_{4h}). Проведені нами розрахунки з використанням сольватаційної моделі РСМ (розчинник – дихлорометан) передбачають гіперхромний ефект всіх смуг поглинання АОЦ, що раніше було передбачено для симетричних тетраоксо[8]циркуленів [139].

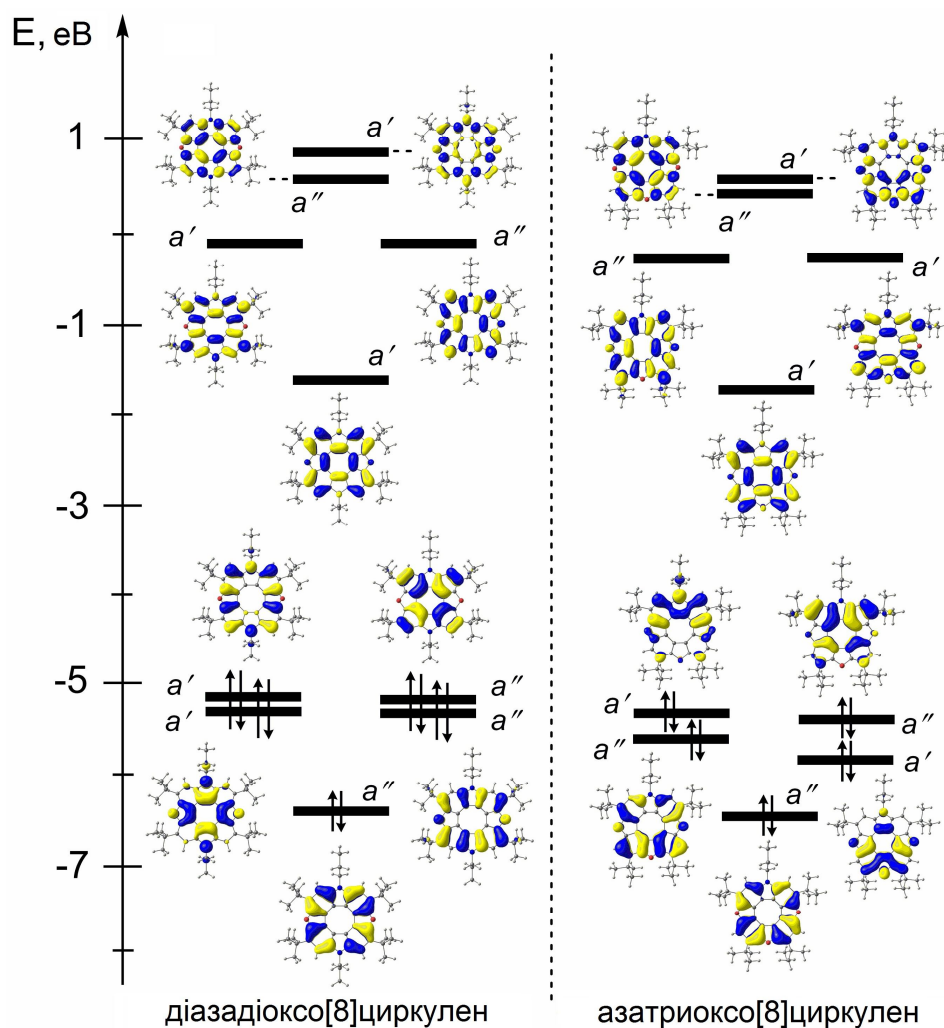


Рис. 3.17. Енергетична діаграма граничних молекулярних орбіталей азаоксо[8]циркуленів (контролююче значення ізоконтуру дорівнює 0.03 а.о.)

Синглет-синглетний перехід у другий збуджений стан, однаково добре дозволений у спектрах обох аза[8]циркуленів, обумовлює другу смугу поглинання при 403 і 401 нм для діазадіоксо[8]циркулену і азатриоксо[8]циркулену, відповідно (табл. 3.9). Близькорозташований слабкий перехід $X^1A' \rightarrow ^1A'$ при 395 нм в спектрі поглинання

діазадіоксо[8]циркулену ми відносимо до спряженого сателіту при 399 нм (табл. 3.9). Інтенсивні смуги поглинання в ближній УФ області спостерігаються при 368 та 363 нм для діазадіоксо[8]циркулену і азатриоксо[8]циркулену та відповідають розрахованим електронним переходам симетрії $X^1A' \rightarrow ^1A''$. В області 300–225 нм спостерігається дуже сильне поглинання (рис. 3.15), яке також добре відтворюється за нашими розрахунками.

На завершення, слід відзначити присутність внутрішньомолекулярних невалентних взаємодій в молекулах АОЦ, які визначають конформаційну структуру досліджуваних молекул. Зокрема, нами виявлено серію слабких зв'язків типу C---O та H---H, які стосуються взаємодії бічних *трет-*бутильних замісників з атомами Оксигену макроциклу. Схожі взаємодії були знайдені в молекулах регіоізомерів тетра-*трет-*бутилтетраоксо[8]циркулену [164], які обговорюються у розділі 3.4. Всі знайдені контакти в молекулах АОЦ класифіковані нами як взаємодії замкнених оболонок ($h_e(\mathbf{r}) > 0$ та $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$). Їх сумарна енергія, оцінена за формулою Еспінози (3.6), складає -20.4 та -18.0 ккал/моль для молекул азатриоксо[8]циркулену та діазадіоксо[8]циркулену, відповідно.

3.6. Кристалічна структура та електронні спектри поглинання октатіо[8]циркулену та *сим*-тетратіотетраселено[8]циркулену

Октатіо[8]циркулен (ОТЦ) та *сим*-тетратіотетраселено[8]циркулен (СТЦ) (рис. 3.18) [10, 33, 36, 37] є перспективними матеріалами для органічних польових транзисторів (OFETs) [10, 37, 52, 54, 55, 60, 173, 174].

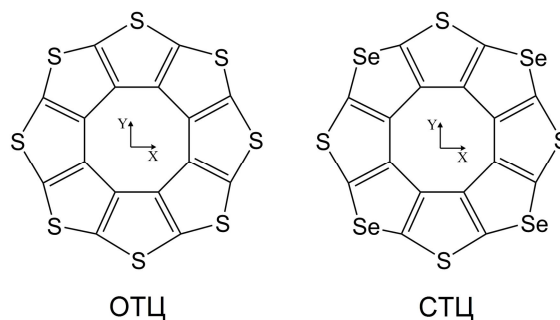


Рис. 3.18. Структура молекул октатіо[8]циркулену (ОТЦ) та *сим*-тетраселено-тетратіо[8]циркулену (СТЦ)

Циркулени, зображені на рис. 3.18, добре вивчені методами РСА, ІЧ, КР та електронної спектроскопії [34, 35]. Цікавим фактом є те, що вакуумна сублімація ОТЦ призводить до утворення двох окремих фаз білого та червоного кольорів. Біла плівка відповідає аморфному стану ОТЦ з хаотичним розташуванням молекул, тоді як червона плівка відповідає кристалічному ОТЦ з впорядкованою кристалічною структурою. Очевидно, що різні кольори одержаних фаз обумовлені різною структурною організацією аморфного та кристалічного ОТЦ: наявність сильних міжмолекулярних взаємодій у кристалічній упаковці ОТЦ викликає появу червоного кольору, тоді як неупорядкована аморфна фаза є безбарвною. Цікаво, що кристалічна та аморфна фази СТЦ, на відміну від ОТЦ, мають однаковий білий колір. Ми передбачаємо, що це обумовлено порівняно слабшими міжмолекулярними взаємодіями у кристалічній фазі СТЦ, порівняно з ОТЦ. Для пояснення та кількісного обґрунтування різного забарвлення циркуленів нами проведено топологічний аналіз функції розподілу електронної густини $\rho(\mathbf{r})$ за методом Бейдера для елементарних упаковок кристалічних ОТЦ та СТЦ, а також розрахунки електронних спектрів поглинання обох циркуленів за методом TD DFT.

Загальна характеристика архітектури молекулярних кристалів ОТЦ та СТЦ. Кожна елементарна упаковка монокристалів ОТЦ та СТЦ (рис. 3.19) містить 6 молекул, які позиціонуються відповідно до точкової групи симетрії C_i . Таким чином, у кристалічній структурі ОТЦ та СТЦ реалізуються лише чотири різних типи парних контактів (**A1**, **A2**, **A3** та **A4**), які кількісно розподілені наступним чином: два димери типу **A1**, по чотири димери типів **A2** і **A3** та один димер типу **A4**. Контакти **A1** ілюструють внутрішньоколонкові π -стікінг взаємодії, у той час як контакти типу **A2–A4** відповідають взаємодії між молекулярними стовпчиками (рис. 3.19).

Таким чином, димери **A1** та **A2–A4** формують, відповідно, поперечну стовпчикову (рис. 3.19 внизу) та поздовжню зигзагоподібну (рис. 3.19 вгорі) архітектуру монокристалів ОТЦ та СТЦ.

За даними прецизійного РСА та наших розрахунків методом QТАІМ (попередній розрахунок орбіталей Кона-Шема проведено методом V3LYP/6-31G(d)), поперечна архітектура кристалів ОТЦ та СТЦ стабілізована слабкими невалентними взаємодіями типу $C \cdots C$, $C \cdots S$ і $C \cdots Se$ (рис. 3.20); поздовжня архітектура стабілізується міцнішими невалентними контактами типу $S \cdots S$ та $S \cdots Se$ (рис. 3.21).

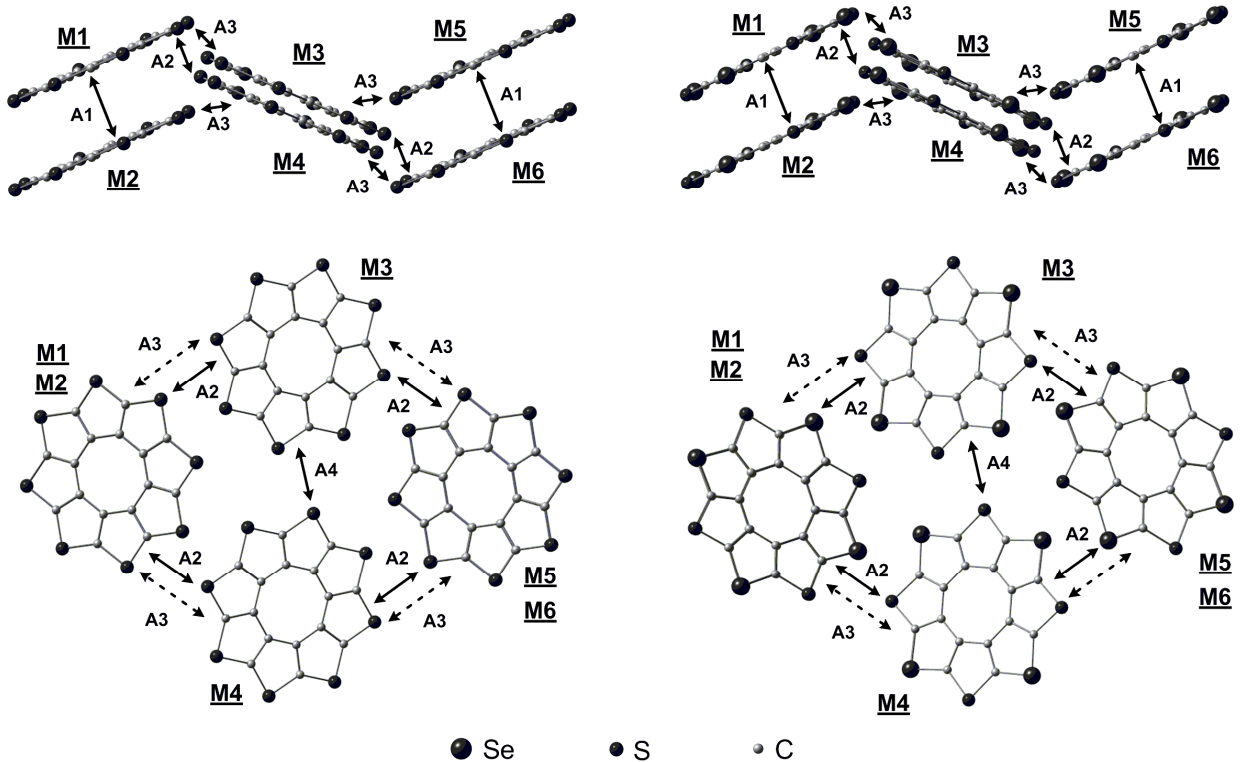


Рис. 3.19. Поздовжня (вгорі) та поперечна (внизу) структура кристалічної упаковки ОТЦ (зліва) та СТЦ (справа). Для простоти, кожна з шести молекул пронумерована від **M1** до **M6**

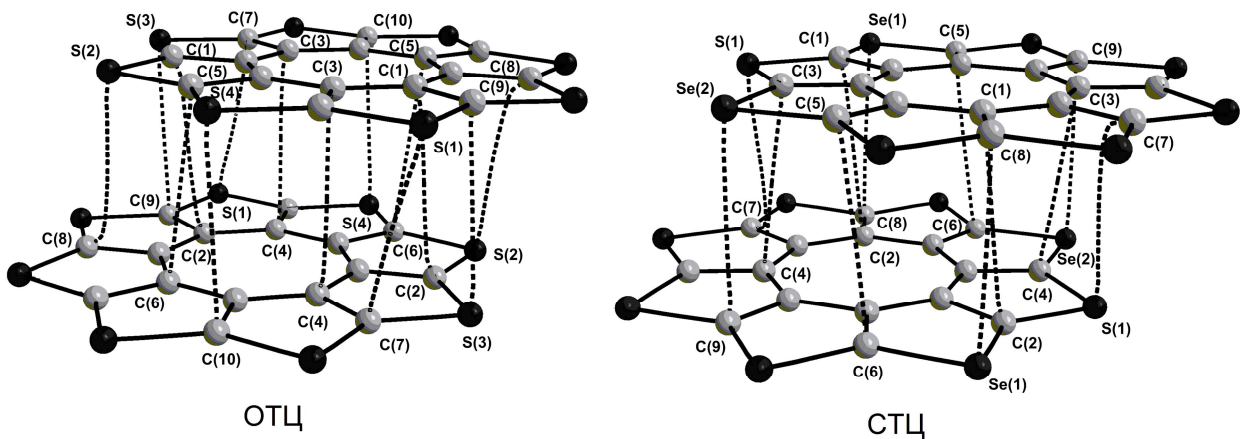


Рис. 3.20. Структура димерів типу **A1** молекул ОТЦ та СТЦ.

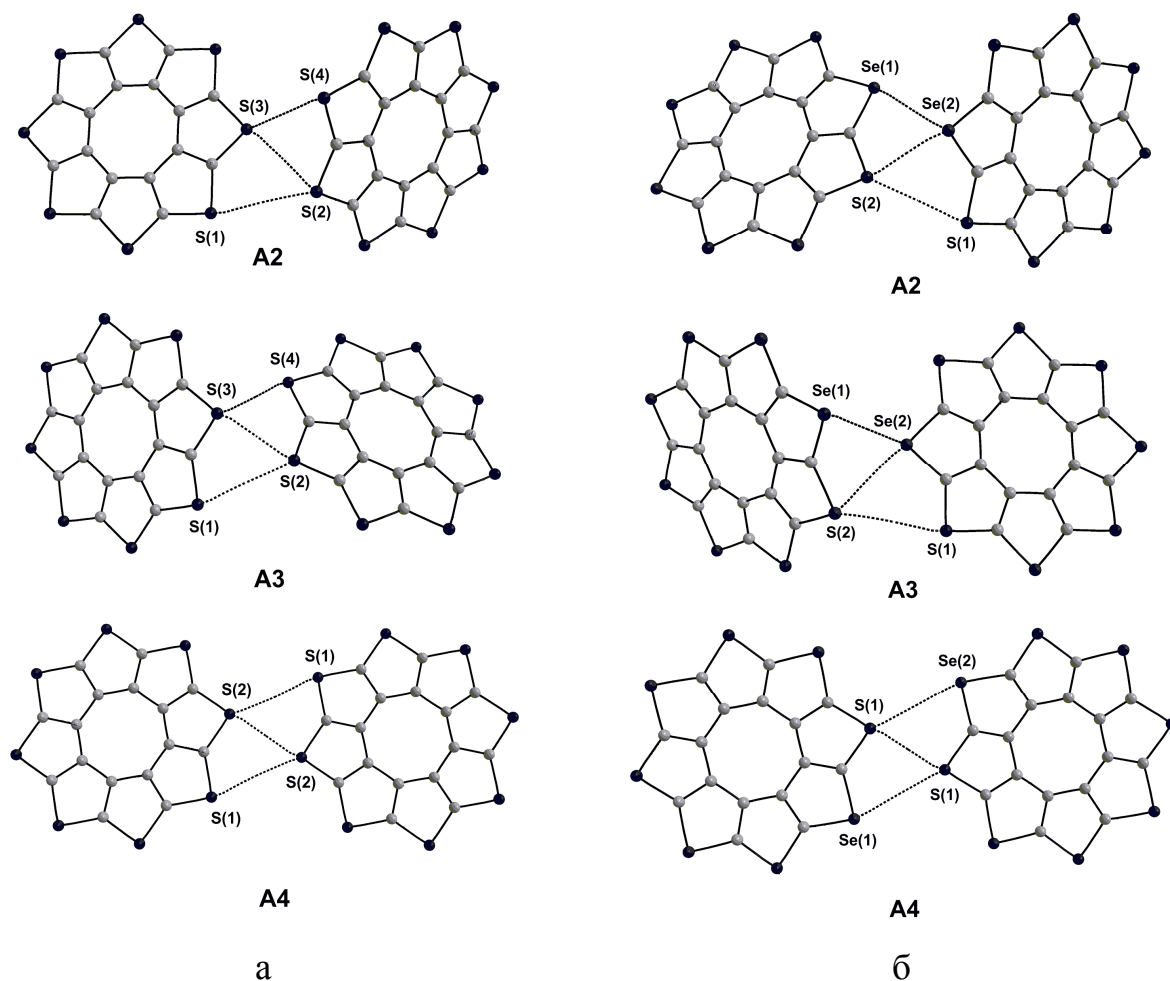


Рис. 3.21. Структура димерів **A2-A4** типу молекул ОТЦ (а) та СТЦ (б)

Розраховані параметри даних невалентних контактів для кристалічного ОТЦ на якісному та кількісному рівнях добре узгоджуються з даними РСА, що свідчить про коректно обрану методику розрахунку та можливість її застосування до кристалічної упаковки СТЦ, для якої експериментальні дані відсутні.

Міжмолекулярні взаємодії у димерах A1 типу. На рис. 3.20 показано, що взаємодії $C \cdots C$, $C \cdots S$ і $C \cdots Se$ забезпечують внутрішньоклонкові π -стікінг взаємодії в монокристалах ОТЦ та СТЦ. Електронні параметри цих контактів були виміряні експериментально, а їх енергії були оцінені за формулою Еспінози. Як показують наші розрахунки, всі контакти $C \cdots C$ типу характеризуються низькими значеннями електронної густини $\rho(\mathbf{r})$ у відповідних критичних точках (3, -1). Значення Лапласіану електронної густини зв'язків $C \cdots C$ також досить низькі за абсолютною величиною і позитивні за знаком, що характерно для взаємодії замкнених оболонок [160].

Густина кінетичної енергії $g(\mathbf{r})$ в КТ зв'язків $C \cdots C$ переважає над густиною потенціальної енергії $v(\mathbf{r})$, що вказує на взаємодію за типом замкнених оболонок. На основі наших QТАІМ розрахунків ми передбачаємо існування додаткових взаємодій $C(5) \cdots C(6)$, які не ідентифіковані експериментально. Слід зазначити, що всі зв'язки $C \cdots C$ у димерах типу **A1** характеризуються високими значеннями еліптичності, що передбачає їх динамічну нестабільність. Енергія зв'язків $C \cdots C$ у димері **A1** ОТЦ, оцінена за рівнянням (3.6) (без операції сумування по n), складає $-0,74 \div -0,76$ ккал/моль, що добре узгоджується з даними роботи [34]. Для СТЦ $C \cdots C$ зв'язки в димері **A1** є дещо слабшими ($-0.63 \div -0,72$ ккал/моль, табл. 3.10).

Таблиця 3.10*

Параметри невалентних взаємодій в димерах ОТЦ та СТЦ

Тип ^a	Зв'язок	n^b	$d, \text{Å}$	$\rho(\mathbf{r}),$ $e \cdot \text{Å}^{-3}$	$v(\mathbf{r}),$ а.о.	$h_e(\mathbf{r}),$ а.о.	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}),$ $e \cdot \text{Å}^{-5}$	ε	$E,$ ккал/моль
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Октагіо[8]циркулен (ОТЦ)									
A1	C(1)⋯C(2)	2	3.582	0.031 0.043 ^c	-0.00234 -0.00258 ^c	0.00053	0.33 0.38 ^c	0.57	-0.74 -0.81 ^c
	C(3)⋯C(4)	2	3.508	0.032 0.043 ^c	-0.00236 -0.00255 ^c	0.00061	0.35 0.38 ^c	10.38	-0.74 -0.81 ^c
	C(5)⋯C(6)	2	3.526	0.033	-0.00241	0.00056	0.34	1.61	-0.76
	C(7)⋯S(1)	2	3.653	0.037 0.042 ^c	-0.00267 -0.00260 ^c	0.00074	0.40 0.40 ^c	0.89	-0.84 -0.82 ^c
	C(8)⋯S(2)	2	3.653	0.040 0.048 ^c	-0.00284 -0.00306 ^c	0.00076	0.42 0.45 ^c	1.84	-0.89 -0.96 ^c
	C(9)⋯S(3)	2	3.519	0.048 0.051 ^c	-0.00340 -0.00332 ^c	0.00082	0.49 0.48 ^c	0.14	-1.07 -1.04 ^c
	C(10)⋯S(4)	2	3.511	0.050 0.051 ^c	-0.00351 -0.00335 ^c	0.00083	0.50 0.49 ^c	0.22	-1.10 -1.05 ^c
A2	S(1)⋯S(2)	1	3.892	0.024 0.031 ^c	-0.00139 -0.00172 ^c	0.00085	0.30 0.29 ^c	0.16	-0.44 -0.54 ^c
	S(2)⋯S(3)	1	3.501	0.054 0.062 ^c	-0.00402 -0.00435 ^c	0.00140	0.66 0.59 ^c	0.34	-1.26 -1.36 ^c
	S(3)⋯S(4)	1	3.540	0.055 0.065 ^c	-0.00404 -0.00469 ^c	0.00142	0.66 0.63 ^c	0.42	-1.27 -1.47 ^c
A3	S(1)⋯S(2)	1	3.722	0.034	-0.00221	0.00113	0.43	0.42	-0.69
	S(2)⋯S(3)	1	3.512	0.052 0.057 ^c	-0.00383 -0.00384 ^c	0.00136	0.63 0.53 ^c	0.08	-1.20 -1.20 ^c
	S(3)⋯S(4)	1	3.187	0.089 0.096 ^c	-0.00811 -0.00796 ^c	0.00150	1.07 0.92 ^c	0.14	-2.54 -2.5 ^c
A4	S(1)⋯S(2)	2	3.903	0.022	-0.00128	0.00084	0.29	0.55	-0.40
	S(2)⋯S(2)	1	3.321	0.067 0.073 ^c	-0.00559 -0.00546 ^c	0.00156	0.84 0.70 ^c	0.26	-1.75 -1.71 ^c

Продовження таблиці 3.10.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>сим</i> -тетраселенотетратіо[8]циркулен (СТЦ)									
A1	C(1)···C(2)	2	3.636	0.028	-0.00207	0.00050	0.297	3.65	-0.65
	C(3)···C(4)	2	3.621	0.028	-0.00200	0.00052	0.292	3.71	-0.63
	C(5)···C(6)	2	3.624	0.030	-0.00228	0.00046	0.309	4.07	-0.72
	C(7)···S(1)	2	3.720	0.036	-0.00244	0.00072	0.374	2.54	-0.77
	Se(1)···C(8)	2	3.605	0.048	-0.00324	0.00072	0.451	0.23	-1.01
	Se(2)···C(9)	2	3.577	0.051	-0.00340	0.00075	0.473	0.28	-1.07
A2	S(1)···S(2)	1	3.753	0.032	-0.00203	0.00106	0.399	0.27	-0.64
	Se(1)···Se(2)	1	3.585	0.061	-0.00364	0.00120	0.583	0.04	-1.14
	S(2)···Se(2)	1	3.247	0.090	-0.00718	0.00154	0.989	0.16	-2.25
A3	S(1)···Se(1)	1	3.908	0.029	-0.00167	0.00075	0.306	0.10	-0.53
	S(2)···Se(2)	1	3.616	0.056	-0.00359	0.00126	0.589	0.37	-1.13
	Se(3)···Se(3)	1	3.578	0.063	-0.00386	0.00124	0.611	0.20	-1.21
A4	S(1)···Se(1)	2	3.879	0.026	-0.00150	0.00082	0.303	0.07	-0.47
	S(1)···S(1)	1	3.326	0.067	-0.00551	0.00153	0.826	0.24	-1.73

*Примітка до табл. 3.10:

^a тип димеру зображений на рис. 3.20, 3.21;

^b *n* – кількість еквівалентних зв'язків в димері;

^c експериментальні дані.

Окрім невалентних C···C зв'язків, у димерах типу **A1** мають місце контакти C···S: 4 пари у димері ОТЦ та одна пара у димері СТЦ. Подібно до C···C зв'язків, контакти C···S належать до взаємодії замкнених оболонок з розрахованою енергією $-0.84 \div -1.10$ ккал/моль для димеру ОТЦ. Два еквівалентні зв'язки C···S у димері СТЦ мають нижчу енергію (-0.77 ккал/ моль) за рахунок більшої міжатомної відстані (табл. 3.10). Всі C···S контакти динамічно нестійкі через їх високу еліптичність. Зв'язки C···Se у димері СТЦ за електронними параметрами є дуже схожими на зв'язки C···S з порівняно вищою енергією (~ 1 ккал/моль). Таким чином, сумарна енергія стабілізації **A1** димерів ОТЦ та СТЦ складає $-12,25$ та $-9,68$ ккал/моль відповідно (табл. 3.11).

Таблиця 3.11

Загальна енергія (ккал/моль) міжмолекулярних взаємодій в димерах октатіо[8]циркулену (ОТЦ) та сим-тетраселенотетратіо[8]циркулену (СТЦ)

Циркулен	A1	A2	A3	A4	Гексамер
ОТЦ	-12.25 -22.52 [174]	-2.97 -2.19 [174]	-4.44 -2.06 [174]	-2.56 -1.39 [174]	-56.70
СТЦ	-9.68	-4.03	-2.86	-2.67	-49.59

У роботі [174] енергія стабілізації димеру **A1** ОТЦ, оцінена методом M06-2x/6-31+G(d,p), складає -22,52 ккал/моль, що майже вдвічі більше, порівняно з нашими розрахунками та даними роботи [34]. Таку розбіжність оцінених енергій важко пояснити, так як алгоритм розрахунку у роботі [174] не конкретизовано. Зокрема, невідомо, чи використані авторами роботи [174] поправки на суперпозицію базисних наборів та енергію нульових коливань. Крім того, енергія π -стекінг взаємодій методом DFT сильно залежить від міри врахування функціоналом орбітального обміну Хартрі-Фока [175]. Для функціоналу M06-2X частка орбітального обміну Хартрі-Фока є високою та складає 54%. Таким чином, розрахована у роботі [174] величина стабілізації -22,52 ккал/моль, вірогідно, суттєво занижена за рахунок переоцінки орбітального обміну.

Міжмолекулярні взаємодії у димерах A2-A4 типу. Міжмолекулярні зв'язки у димерах **A2-A4** (рис. 3.21) забезпечують жорсткість та щільність розташування молекулярних колон **A1** типу. У кристалічному ОТЦ до таких зв'язків належать лише S \cdots S взаємодії (рис. 3.21 а, табл. 3.10) з оціненою енергією -0,44 ÷ -2,54 ккал/моль. Більшість S \cdots S зв'язків є міцнішими, ніж аналогічні зв'язки у димерах **A1** типу. Всі S \cdots S контакти у димерах **A2-A4** класифікуються як взаємодії замкнених оболонок та добре узгоджуються з експериментальними даними за величиною та знаком основних параметрів розподілу електронної густини у критичних точках (3, -1). Крім того, ми передбачили існування двох нових дуже слабких взаємодій S(1) \cdots S(2) у димерах A3 і A4 (рис. 3. 21), які експериментально не ідентифіковані [34].

У зовнішньому периметрі молекул СТЦ атоми Сульфуру і Селену симетрично чередуються, за рахунок чого між молекулами СТЦ у поздовжній проекції кристалу (рис. 3.21) виникають три різних типи взаємодій: S \cdots S, S \cdots Se і Se \cdots Se. За енергією та параметрами розподілу електронної густини у КТ вони схожі на аналогічні S \cdots S контакти у димерах **A2-A4** ОТЦ. Однак, загалом, спостерігається зменшення абсолютних значень $\rho(\mathbf{r})$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ і похідних параметрів через порівняно більші міжатомні відстані (табл. 3.10). Сумарні енергії стабілізації димерів

A2-A4 наведені у табл. 3.11, причому розраховані нами величини добре узгоджуються з розрахунками методом DFT/M06-2x/6-31+G(d,p) [174]. Очевидно, це пов'язано з тим, що молекули в димерах A2-A4 розташовані таким чином, що між ними не виникають суттєві обмінні сили (перекривання орбіталей практично неможливе), тому енергія взаємодії між молекулами визначається слабкими дисперсійними силами, які не чутливі до вибору функціоналу, що не містить дисперсійної поправки.

З табл. 3.11 видно, що сумарна енергія стабілізації елементарної упаковки ОТЦ та СТЦ складає -56,70 і -49,59 ккал/моль, відповідно, що якісно узгоджується з твердженням про те, що червоний колір монокристалічного ОТЦ обумовлений сильнішими міжмолекулярними взаємодіями у кристалі порівняно з СТЦ, який має білий колір та не поглинає у видимій області спектру.

Електронні спектри поглинання ОТЦ та СТЦ. У цьому розділі наведено аналіз електронних спектрів поглинання молекул ОТЦ та СТЦ з урахуванням їх максимально можливої симетрії (D_{8h} і D_{4h} для ОТЦ та СТЦ відповідно). Характери незвідних представлень групи симетрії D_{8h} наведені у табл. 3.12. Вектор електричного дипольного моменту переходу перетворюється як незвідне представлення для вектору трансляції. Переходи з основного повносиметричного стану X^1A_{1g} у збуджений двічі вироджений синглетний 1^1E_{1u} стан $\pi\pi^*$ типу поляризовані в площині молекули (x, y). Переходи у 1^1A_{2u} стани $\sigma\pi^*$ та $\pi\sigma^*$ типів поляризовані перпендикулярно до площини молекули. Компоненти магнітного дипольного моменту переходу молекули ОТЦ дозволені вздовж осі z для стану 1^1A_{2g} , а також у площині молекули (x, y) для переходу в стан E_{1g} (табл. 3.12). Характери незвідних представлень групи симетрії D_{4h} та їх аналіз наведені раніше у табл. 3.2.

Експериментальні електронні спектри поглинання молекули ОТЦ, наведені в роботі [34], залежать від агрегатного стану речовини. Свіжосублімована плівка білого кольору має широку негаусову форму смуги поглинання з максимумом при 244 нм (рис. 3.22, крива 1). Шляхом розкладання контуру смуги в ній виділено плече при 277 нм і дуже слабкий перехід на довгохвильовому крилі при 308 нм (рис. 3.22) [34]. Аналогічні

гаусові криві виділені і в спектрі розчину ОТЦ в гексані з невеликими зсувами в синю область. Після кристалізації ОТЦ набуває червоного забарвлення, що пояснюється сильними міжмолекулярними взаємодіями у кристалічній решітці [34]. Дане явище детально описане в роботі [176].

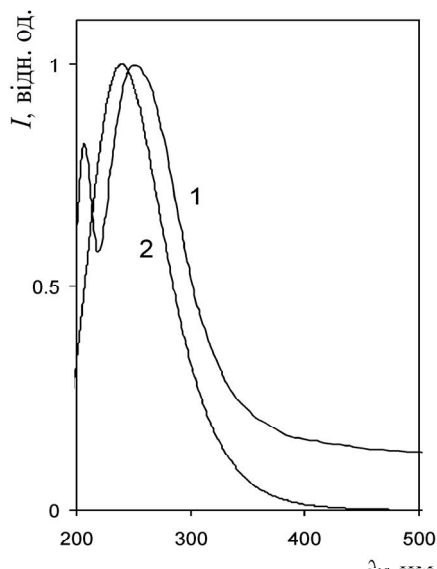


Рис. 3.22. УФ спектри октатіо[8]циркулену: 1 – спектр свіжосублімованої плівки білого кольору (час сублімації 2.5 хв) [34], 2 – розрахований методом TD DFT/B3LYP/6-31G(d)

Наш розрахунок спектру поглинання молекули ОТЦ за методом TD DFT (табл. 3.13) передбачає найбільш інтенсивну смугу поглинання при 239 нм, що ми співвідносимо з експериментальним максимумом 244 нм. Крім того, у розрахованому спектрі має місце слабкий електронний перехід при 262 нм, який ми співвідносимо з контуром смуги при 277 нм, отриманого при комп'ютерному розкладанні експериментального спектру поглинання.

Таблиця 3.12

Характери незвідних представлень групи симетрії D_{8h}

D_{8h}	Обертання і трансляція	Тензор поляризованості
A_{1g}	-	$x^2+y^2; z^2$
A_{2g}	R_z	-
E_{1g}	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	-	(x^2-y^2, xy)
A_{2u}	z	-
E_{1u}	(x, y)	-

Розраховані параметри вертикальних електронних переходів у спектрі поглинання октатіо[8]циркулену (ОТЦ)

ЗС	Перехід	$\lambda_{\text{вак}} \text{ нм}$	$f_{\text{вак}}$	M_{xy} а.о.	M_z а.о.	μ_{xy}, β	μ_z, β	Природа переходу (у вакуумному наближенні)
T ₁	X ¹ A _{1g} → 1 ³ B _{1g}	421	0.0000	0	0	0	0	0.40[(111→115) + (112→116)] + +0.35(108→113)
T ₂₍₃₎	X ¹ A _{1g} → 1 ³ E _{3u}	401	0.0000	0	0	0	0	0.42(112→113)
S ₁₍₂₎	X ¹ A _{1g} → 1 ¹ E _{3g}	315 (308) ^a	0.0000	0	0	0	0	0.61 (111, 112→114)
S ₁₂₍₁₃₎	X ¹ A _{1g} → 1 ¹ E _{1g}	272	0.0000	0	0	0.279	0	0.47[(112→118) – (111→117)] 0.47[(111→118) + (112→117)]
S ₂₀₍₂₁₎	X ¹ A _{1g} → 2 ¹ E _{1g}	266	0.0000	0	0	0.905	0	0.62(111, 112→119)
S ₂₄₍₂₅₎	X ¹ A _{1g} → 1 ¹ E _{1u}	262 (277) ^a	0.0664	0.757	0	0	0	0.41 [(109→115) – (110→116)] 0.41 [(109→116) + (110→115)]
S ₂₈	X ¹ A _{1g} → 1 ¹ A _{2u}	260	0.0002	0	-0.043	0	0	0.42 [(111→124) + (112→125)]
S ₃₅	X ¹ A _{1g} → 1 ¹ A _{2g}	247	0.0000	0	0	0	-3.94	0.49[(110→120) – (109→121)]
S ₄₂	X ¹ A _{1g} → 2 ¹ A _{2u}	239	0.0019	0	0.123	0	0	0.45 [(109→118) + (110→117)]
S ₄₆₍₄₇₎	X ¹ A _{1g} → 2 ¹ E _{1u}	239 (244) ^a	0.8348	2.560	0	0	0	0.33[(111→120) + (112→121)] 0.33[(111→121) – (112→120)]
S ₄₈₍₄₉₎	X ¹ A _{1g} → 3 ¹ E _{1g}	236	0.0000	0	0	0.236	0	0.44 [(109→123) + (110→122)] 0.44[(110→123) – (109→122)]
S ₅₂₍₅₃₎	X ¹ A _{1g} → 4 ¹ E _{1g}	231	0.0000	0	0	0.001	0	0.42 [(110→125) – (109→124)] 0.42[(110→124) + (109→125)]
S ₅₄₍₅₅₎	X ¹ A _{1g} → 5 ¹ E _{1g}	231	0.0000	0	0	0.235	0	0.39 [(109→124) + (110→125)] 0.39[(109→125) – (110→124)]
S ₆₀	X ¹ A _{1g} → 3 ¹ A _{2u}	223	0.0005	0	0.063	0	0	0.65(108→119)
S ₆₄₍₆₅₎	X ¹ A _{1g} → 6 ¹ E _{1g}	218	0.0000	0	0	0.347	0	0.61(108→124) + 0.32(108→125) 0.61(108→125) – 0.32(108→124)

*Примітка до табл. 3.13:

$\lambda_{\text{вак}}$ – довжини хвиль переходів, розрахованих у вакуумному наближенні (нм);

$f_{\text{вак}}$ – сила осцилятора при розрахунку у вакуумному наближенні;

M – електричний дипольний момент переходу;

μ_z – магнітний дипольний момент переходу;

β – магнетон Бора;

^a – експериментальні дані [34].

Слабкий обертон комп'ютерного розкладання при 308 нм [34] ми відносимо до першого розрахованого синглет-синглетного переходу X¹A_{1g} → 1¹E_{3g} при 315 нм (табл. 3.13). Цей перехід є забороненим і дозволяється за рахунок електронно-коливальних взаємодій і змішування з 1¹E_{1u} станами за рахунок коливань e_{2u}-типу (аналіз аналогічний попередньому для молекули ТОЦ з урахуванням рис. 3.23), чим можна пояснити малу, але ненульову інтенсивність даної довгохвильової смуги.

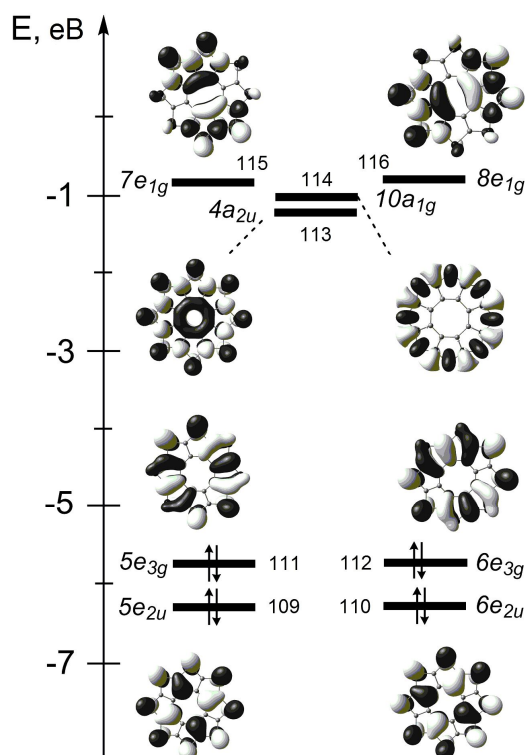


Рис. 3.23. Діаграма молекулярних орбіталей молекули октатіо[8]циркулену

У табл. 3.13 наведені також розраховані дипольні моменти електронних переходів у магнітно-дипольному наближенні. Незважаючи на велику величину цих моментів, наприклад для переходу в стан S_{35} , розрахована сила осцилятора для них не перевищує 10^{-6} ; таку інтенсивність неможливо спостерігати в спектрі поглинання молекули ОТЦ. Однак такі переходи становлять інтерес для аналізу спектрів оптичного кругового дихроїзму для несиметричних похідних ОТЦ, де можливі переходи, дозволені одночасно в електричному та магнітному дипольному наближеннях.

Найнижчий триплетний стан 1^3B_{1g} має енергію 2.95 eV, що повинно відповідати фосфоресценції з довжиною хвилі 421 нм (табл. 3.13). Цей триплет-синглетний перехід заборонений навіть з урахуванням спин-орбітальної взаємодії (СОВ) і може дозволятися тільки за рахунок спин-вібраційних збурень або за одночасного урахування СОВ та електронно-коливальної взаємодії.

Розрахований УФ-спектр поглинання молекули СТЦ (табл. 3.14) дуже схожий на аналогічний для ОТЦ, що обумовлено схожістю граничних молекулярних орбіталей (рис. 3.23, 3.24). Але наявність важких атомів Se

викликає зниження симетрії молекули до точкової групи D_{4h} та зміну енергії граничних молекулярних орбіталей, що обумовлює незначні відмінності в енергіях відповідних збуджених станів.

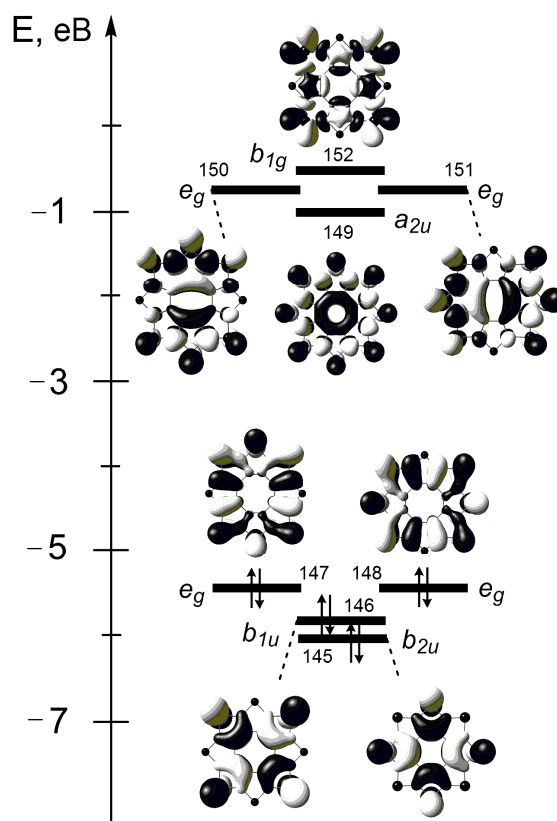


Рис. 3.24. Діаграма молекулярних орбіталей молекули *сим*-тетраселено-тетратіо[8]циркулену

Наприклад, двічі вироджена ВЗМО e_g -симетрії молекули СТЦ має вищу енергію, ніж аналогічні орбіталі симетрії e_{3g} молекули ОТЦ (рис. 3.24). У той же час енергії НВМО a_{2u} -типу для обох молекул дуже близькі. Як наслідок, триплетні збуджені стани СТЦ мають нижчу енергію порівняно з ОТЦ.

У підсумку слід відзначити, що форма УФ-спектрів поглинання ОТЦ та СТЦ утворюється за рахунок інтенсивних двічі вироджених збуджень типу $X^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1u}$ і $X^1A_{1g} \rightarrow ^1E_u$, відповідно. Електронні переходи симетрії $X^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2u}$ для обох молекул мають набагато слабшу інтенсивність в електро-дипольному наближенні, так як вони поляризовані перпендикулярно до площини молекули та фактично є $\pi \rightarrow \sigma^*$ збудженнями. Логічно, що ці переходи перебиваються більш інтенсивними переходами в $^1E_{1u}$ і 1E_u стани і в спектрах обох сполук не проявляються.

Розраховані параметри вертикальних електронних переходів у спектрі поглинання *сим*-тетраселенотетратіо[8]циркулену (СТЦ)

	Перехід	$\lambda_{\text{вак}}$, нм	$f_{\text{вак}}$	M_{xy} , а.о.	M_z , а.о.	μ_{xy} , β	μ_z , β	Віднесення переходу (у вакуумному наближенні)
T₁	$X^1A_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$	433	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.40[(147→151) – (148→150)]
T_{2,3}	$X^1A_{1g} \rightarrow {}^3E_u$	414	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.48(148→149) – 0.27(144→150); 0.48(147→149) + 0.27(144→151)
S_{1,2}	$X^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$	309	0.000	0.000	0.000	0.279	0.000	0.51 (147→152) – 0.43 (148→152); 0.51 (148→152) + 0.43 (147→152)
S_{3,4}	$X^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$	307	0.003	0.159	0.000	0.000	0.000	0.70(147→149); 0.70(148→149)
S_{18,19}	$X^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$	277	0.027	0.491	0.000	0.000	0.000	0.54(146→150) + 0.24(145→151); 0.54(146→151) – 0.24(145→150)
S_{23,24}	$X^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$	271	0.013	0.340	0.000	0.000	0.000	0.41(147→157) – 0.32(148→157); 0.41(148→157) + 0.32(147→157).
S_{29,30}	$X^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$	265	0.079	0.833	0.000	0.000	0.000	0.43 [(148→159) + (145→150)] 0.43 [(147→159) – (145→151)]
S_{48,49}	$X^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$	245	0.751	2.459	0.000	0.000	0.000	0.52(148→159) + 0.33(147→157) 0.52(147→159) – 0.33(148→157);
S₅₁	$X^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2u}$	243	0.002	0.000	0.013	0.000	0.000	0.56(144→154) – 0.40(146→158)

*Примітка:

$\lambda_{\text{вак}}$ – довжини хвиль переходів, розрахованих у вакуумі;

$f_{\text{вак}}$ – сила осцилятора при розрахунку у вакуумі;

M – електричний дипольний момент переходу;

μ – магнітний дипольний момент переходу;

β – магнетон Бора;

За даними табл. 3.13 та 3.14 можна стверджувати, що ОТЦ та СТЦ є безбарвними речовинами, якщо ми розглядаємо спектри поглинання одиничних молекул в газовій фазі. Цей висновок узгоджується з експериментальними спостереженнями [34], так як ОТЦ та СТЦ в аморфному стані справді є безбарвними речовинами.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. У електронному спектрі ТОЦ перший електронний перехід $X^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$ в області 415 нм є забороненим за симетрією, але стає слабко дозволеним та спостерігається у експериментальному спектрі поглинання за рахунок запозичення інтенсивності від другого дозволеного $X^1A_{1g} \rightarrow ^1E_u$ переходу. Широка смуга флуоресценції ТОЦ обумовлена розпадом двох близькорозташованих синглетних збуджених станів симетрії 1E_u та $^1A_{2g}$.

2. Невалентні взаємодії у молекулах регіоізомерів тетра-*трет*-бутилтетраоксо[8]циркулену стабілізують конформаційне положення *трет*-бутильних замісників у зовнішньому периметрі таким чином, що це не перешкоджає утворенню π -стекинг агрегатів у розчині та конденсованій фазі. Явище агрегації, у даному випадку, визначається присутністю у розчині різних регіоізомерів з нерегулярним положенням *трет*-бутильних замісників та відбувається за принципом «ключ до замка».

3. Перший електронний перехід у спектрах поглинання алкілпохідних азаоксо[8]циркуленів слабкодозволений за рахунок пониження симетрії молекул до точкової групи симетрії C_s . З урахуванням вібронних ефектів, інтенсивність першого переходу значно зростає та обумовлює першу смугу поглинання у спектрах АОЦ. Таким чином, флуоресценція АОЦ також є добре дозволеною, що є важливим фактором їх застосування у блакитних ОСВД.

4. Всі досліджені гетеро[8]циркулени є ізоелектронними аналогами та характеризуються ароматичним характером макроциклу та антиароматичним характером внутрішнього ЦОТЦ, який стає ароматичним при подвійному відновленні молекул циркуленів.

5. Міжмолекулярні взаємодії у кристалічних упаковках ОТЦ та СТЦ є достатньо міцними та зумовлюють розщеплення граничних електронних орбіталей, яке виражається у зміні кольору кристалів ОТЦ (червоний) порівняно з аморфним станом (білий). Для монокристалів СТЦ енергія міжмолекулярних взаємодій є дещо меншою, що не викликає зміни кольору при кристалізації.

РОЗДІЛ 4

СТРУКТУРА ТА СПЕКТРИ ФОТОСЕНСИБІЛІЗУЮЧИХ БАРВНИКІВ ДЛЯ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ГРЕТЦЕЛЯ

Ефективне перетворення сонячного випромінювання у електроенергію є актуальним завданням, для розв'язання якого ведеться активна розробка різних типів фотоперетворювачів. До таких пристроїв належать, зокрема, сонячні батареї конструкції Гретцеля (СБСЕ), принцип дії яких засновано на фотоелектрохімічному перетворенні світлової енергії у електричний струм.

Ефективність класичних СБСЕ на сьогодні сягає 12% з використанням цинк-порфіринового барвника **YD2-o-C8** [177], або металокомплексних барвників типу **C106** або **CYC-B11** [83, 85, 87] (рис. 2.2). Нещодавно М. Гретцель та співавтори повідомили про створення СБСЕ на основі перовскіту, ефективність якого сягає 15% [178]. Таким чином, вони встановили новий рекорд ефективності СБСЕ та започаткували нову родину СБСЕ на основі твердотільних світлопоглинаючих матеріалів.

Очевидно, що визначальну роль у підвищенні ефективності класичних СБСЕ відіграє підбір барвника-фотосенсибілізатора з інтенсивним поглинанням у широкому спектральному діапазоні, який би максимально охоплював видимий та ближній ІЧ діапазон. Таким вимогам задовольняють досить багато органічних та металокомплексних барвників, структурні та спектральні властивості яких розглянуті у даному розділі.

4.1. Вплив ефекту спряження на структуру та спектри поглинання металокомплексного барвника **C105**

Однією зі стратегій підвищення ефективності металокомплексних барвників є введення до їх складу π -спряжених субодиниць [81, 88, 89], які сприяють більш інтенсивному поглинанню світла у видимому діапазоні. Представником таких барвників є селенофен-спряжений сенсибілізуючий барвник **C105** (комплекс $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{bpysef})(\text{COOH})_2(\text{NCS})_2]$, де $\text{bpy} = 2,2'$ -біпіридин, $\text{bpysef} = 4,4'$ -*bis*-(5-гексилселенофен-2-іл)-2,2'-біпіридин), який

було з успіхом використано у СБСЕ [84]. Для встановлення впливу спряження на структуру та спектри поглинання барвника **C105** нами проведені відповідні квантово-хімічні дослідження методом DFT у наближенні B3LYP/Lan12DZ [135, 136] у порівнянні з родоначальним барвником **N3** [179] (комплекс складу $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{COOH})_4(\text{NCS})_2]$, який не містить селенофенових фрагментів), що дозволяє порівняти їх геометричні параметри та спектри поглинання і виявити вплив ефекту спряження біпіридинового ліганду з 5-гексилселенофеном в молекулі барвника **C105** (рис. 4.1).

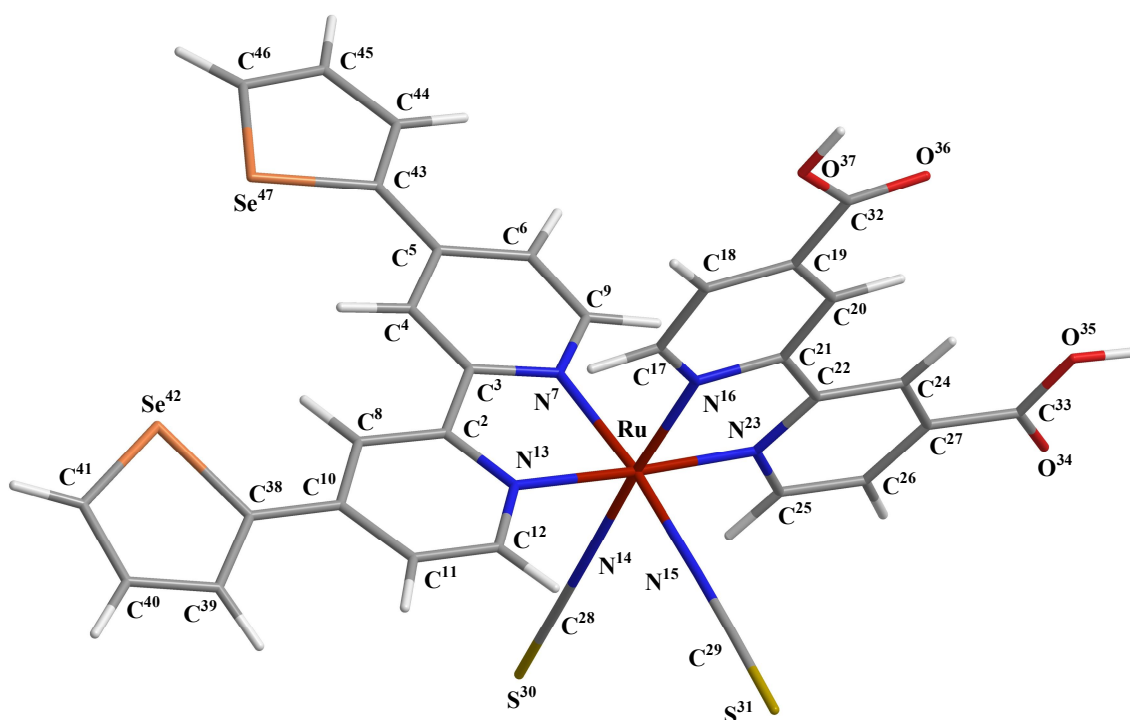


Рис. 4.1. Оптимізована структура і нумерація атомів в молекулі комплексу $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{bpysef})(\text{COOH})_2(\text{NCS})_2]$ (барвник **C105**)

Для зменшення витрат машинного часу нами були умовно видалені гексильні замісники селенофенових циклів, що, на нашу думку, суттєво не впливає на достовірність отриманих геометричних і спектральних характеристик молекули барвника **C105**. Розраховані геометричні параметри досліджуваних барвників, а також експериментальні дані для **N3** [180] наведені в табл. 4.1. Нами встановлено, що при сполученні одного з bpy-лігандів з селенофеновим циклом будова другого bpy-ліганду істотно не змінюється, тому в табл. 4.1 наведені геометричні параметри тільки bpysef-

ліганду молекули комплексу $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{bpysef})(\text{COOH})_2(\text{NCS})_2]$ у порівнянні з відповідним йому bpy-лігандом молекули барвника N3.

Таблиця 4.1

Довжини зв'язків (Å) в молекулах барвників-сенсibilізаторів C105 і N3, розраховані методом DFT/B3LYP/Lanl2DZ

Зв'язок	C105	N3	
	Розрахунок	Розрахунок	Експ. [180]
Ru – N ⁷	2.070	2.056	2.041
Ru – N ¹³	2.076	2.067	2.051
Ru – N ¹⁶	2.044	2.056	2.041
Ru – N ²³	2.059	2.066	2.051
Ru – N ¹⁴	2.055	2.046	2.056
Ru – N ¹⁵	2.050	2.048	2.056
C ² – C ³	1.477	1.472	1.452
C ² – N ¹³	1.375	1.379	1.350
C ³ – N ⁷	1.378	1.383	1.352
N ⁷ – C ⁹	1.362	1.368	1.349
C ¹² – N ¹³	1.362	1.362	1.340
C ²⁸⁽²⁹⁾ – N ¹⁴⁽¹⁵⁾	1.196	1.197	1.125
C ²⁸⁽²⁹⁾ – S ³⁰⁽³¹⁾	1.675	1.671	1.654
C ² – C ⁸	1.403	1.403	1.407
C ³ – C ⁴	1.402	1.403	1.407
C ¹¹ – C ¹²	1.394	1.399	1.402
C ⁹ – C ⁶	1.392	1.395	1.402
C ⁸ – C ¹⁰	1.414	1.405	1.365
C ¹⁰ – C ¹¹	1.421	1.411	1.371
C ⁴ – C ⁵	1.413	1.405	1.365
C ⁵ – C ⁶	1.423	1.412	1.371

Як видно з табл. 4.1, спряження з селенофеном істотно не впливає на будову ізотіоціанатних лігандів, але призводить до значних змін у будові спряженого біпіридинового ліганду. Так, довжини зв'язків C⁸–C¹⁰, C¹⁰–C¹¹, C⁴–C⁵, C⁵–C⁶, безпосередньо прилеглих до місця сполучення (рис. 4.1, табл. 4.1), істотно збільшуються, що свідчить про значне зміщення електронної густини обох піридинових кілець в сторону селенофенових ядер. При цьому відбувається також збільшення довжини місткового зв'язку C₂–C₃. Ефект спряження виявляється також в істотному збільшенні довжин

зв'язків Ru–N⁷ та Ru–N¹³ і зменшенні довжин зв'язків Ru–N¹⁶ і Ru–N²³ (табл. 4.1), що є наслідком індукційного ефекту замісників при сполученні. Слід зауважити, що селенофенові цикли комплексу [Ru(bpy)(bpysef)(COOH)₂(NCS)₂] знаходяться в одній площині з біпіридиновим лігандом, що також є наслідком π-спряження. Виходячи з аналізу будови молекул барвників **N3** і **C105**, логічно прогнозувати відмінності в електронних спектрах поглинання цих молекул.

У спектрі поглинання молекули барвника **C105**, розрахованому у вакуумному наближенні, в області 400–850 нм (рис. 4.2) спостерігається широка смуга поглинання з максимумом при 746 нм ($\epsilon = 12.6 \cdot 10^3 \text{ моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$), обумовлена двома синглет-синглетними електронними переходами при 795 і 704 нм.

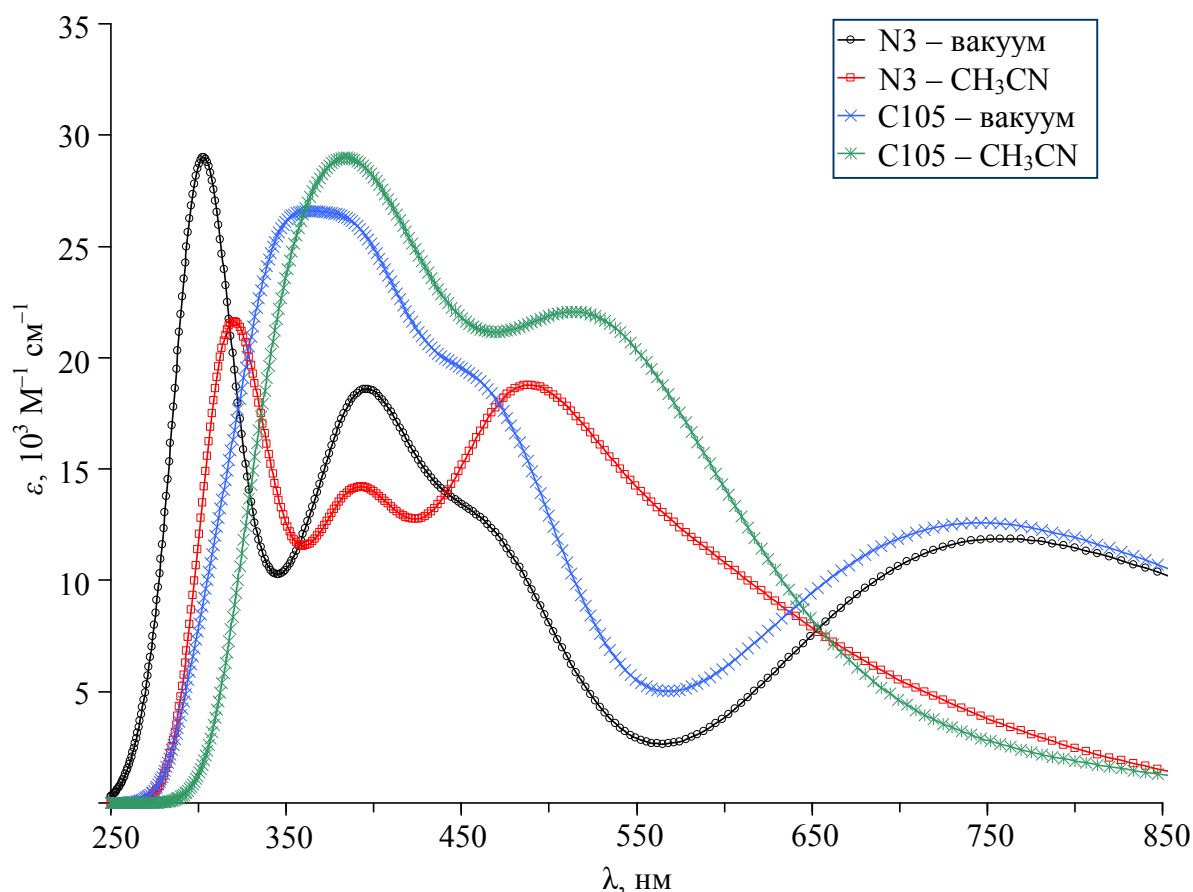


Рис. 4.2. Електронні спектри поглинання молекул барвників **N3** і **C105**, розраховані методом TD DFT B3LYP/Lanl2DZ

Електронний перехід при 795 нм відповідає збудженню з ВЗМО на НВМО+2 (рис. 4.3 *a*) з незначним внеском інших конфігурацій (табл. 4.2). Більш інтенсивний електронний перехід при 704 нм відповідає збудженню ВЗМО → НВМО+3 (рис. 4.3). У спектрі поглинання молекули барвника **N3** спостерігається аналогічна смуга з максимумом при 763 нм ($\epsilon = 11.9 \times 10^3 \text{ моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$), що відповідає електронному переходу при 771 нм (табл. 4.2).

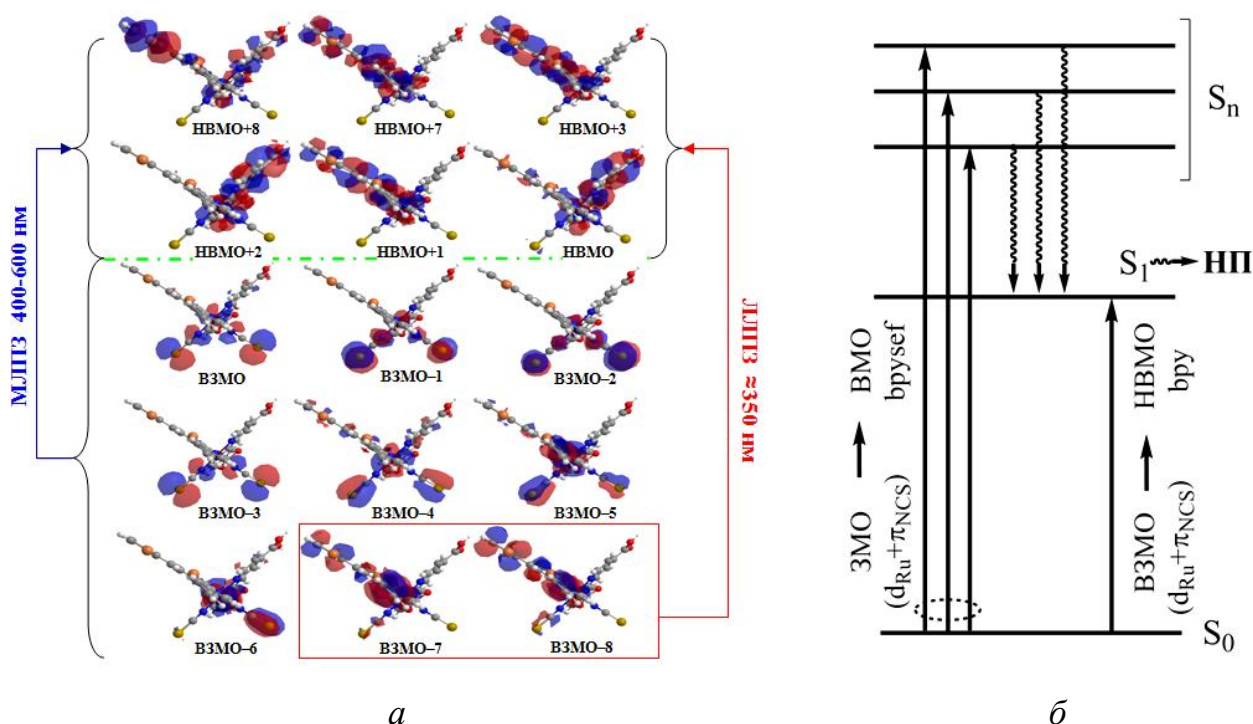


Рис. 4.3. Схема перенесення заряду при фотозбудженні молекули барвника **S105** (*a*) та запропонований механізм електронної інжекції у СБСЕ на основі даного барвника (*б*).

Слід зазначити, що шість верхніх зайнятих МО обох барвників є близькими за енергією і різняться між собою лише за симетрією. Дані МО локалізовані в основному на йоні Ru^{2+} і ізотіоціанатних лігандах (рис. 4.3 *a*). Чотири вакантні орбіталі НВМО – НВМО+4 квазівироджені і локалізовані в основному на bpy -лігандах зі значним внеском на йоні Ru^{2+} . Таким чином, всі можливі конфігурації збуджень між даними зайнятими і вакантними МО відповідають перенесенню заряду за типом «метал-ліганд» (МЛПЗ). Електронні збудження з більш глибоких зайнятих МО, таких як ВЗМО-7 та

ВЗМО-8, відповідають локальним збудженням біпіридинових лігандів, або, в окремих випадках, міжлігандному (ліганд-лігандному) перенесенню заряду (ЛЛПЗ) (рис. 4.3 а).

Таблиця 4.2

Максимуми поглинання (λ_{max}) і їх інтенсивність (ϵ), довжини хвиль переходів (λ), їх енергії (E), віднесення, природа і сили осциляторів (f) в електронних спектрах поглинання барвників N3 і C105, розраховані у вакуумному наближенні

λ_{max} , нм	λ , нм	Віднесення	E , еВ	f	ϵ , моль ⁻¹ см ⁻¹	Природа переходу
C105						
746	795	ВЗМО→НВМО+2 (51%) ВЗМО-1→НВМО+2 (7%)	1.56	0.053	12.6·10 ³	S ₀ -S ₉ * МЛПЗ
	704	ВЗМО→НВМО+3 (78%)	1.76	0.055		S ₀ -S ₁₂ * МЛПЗ
457	475	ВЗМО-6→НВМО (45%) ВЗМО-5→НВМО+1 (26%)	2.61	0.235	19.2·10 ³	S ₀ -S ₂₈ * МЛПЗ
	441	ВЗМО-5→НВМО+2 (29%) ВЗМО-6→НВМО+1 (25%) ВЗМО-4→НВМО+2 (18%)	2.81	0,088		S ₀ -S ₃₀ * МЛПЗ
361	406	ВЗМО-6→НВМО+2 (48%) ВЗМО-4→НВМО+2 (19%) ВЗМО-5→НВМО+2 (15%)	3.06	0.050	27.0·10 ³	S ₀ -S ₃₂ * МЛПЗ
	399	ВЗМО-6→НВМО+2 (34%) ВЗМО-4→НВМО+3 (31%)	3.11	0.209		S ₀ -S ₃₃ * МЛПЗ
	344	ВЗМО-7→НВМО+1 (66%)	3.60	0.094		S ₀ -S ₅₄ * ЛЛПЗ
N3						
763	771	ВЗМО→НВМО+3 (+9%) ВЗМО-3→НВМО+2 (11%) ВЗМО-2→НВМО+2 (6%)	1.61	0.055	11.9·10 ³	S ₀ -S ₁₀ * МЛПЗ
463	467	ВЗМО-6→НВМО (58%) ВЗМО-5→НВМО+1 (24%)	2.65	0.192	12.7·10 ³	S ₀ -S ₂₉ * МЛПЗ
394	407	ВЗМО-4→НВМО+2 (66%) ВЗМО-5→НВМО+3 (21%)	3.04	0.054	18.6·10 ³	S ₀ -S ₃₁ * МЛПЗ
	398	ВЗМО-5→НВМО+3 (66%) ВЗМО-4→НВМО+2 (23%)	3.11	0.169		S ₀ -S ₃₃ * МЛПЗ
301	310	ВЗМО-8→НВМО (73%) ВЗМО-7→НВМО+1 (15%)	4.00	0.066	28.9·10 ³	S ₀ -S ₅₈ * ЛЛПЗ
	301	ВЗМО-7→НВМО+1 (58%) ВЗМО-2→НВМО+9 (15%)	4.11	0.253		S ₀ -S ₆₃ * ЛЛПЗ
	301	ВЗМО-8→НВМО+1 (71%) ВЗМО-3→НВМО+8 (18%)	4.12	0.077		S ₀ -S ₆₄ * ЛЛПЗ

Розрахунок впливу розчинника (ацетонітрилу) на спектр поглинання молекули барвника **C105** показав зсув першої смуги поглинання на 228 нм в короткохвильову область (гіпсохромний зсув, негативна сольватохромія). Утворена внаслідок гіпсохромного зсуву нова смуга з максимумом при 518 нм ($\epsilon = 22.1 \cdot 10^3 \text{ моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$) (550 нм за експериментальними даними [84]) обумовлена чотирма синглет-синглетними електронними переходами при 611, 540, 511 та 482 нм (табл. 4.3). Найбільш інтенсивний електронний перехід при 540 нм відповідає збудженню ВЗМО-1 \rightarrow НВМО+1 зі значним внеском конфігурації ВЗМО \rightarrow НВМО+2.

У розрахованому спектрі молекули барвника **N3** аналогічна смуга проявляється при 492 нм ($\epsilon = 18.8 \cdot 10^3 \text{ моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$) і також обумовлена чотирма синглет-синглетними електронними переходами при 521, 499, 472 і 469 нм (табл. 4.3). Найбільш інтенсивний електронний перехід при 521 нм відповідає одноелектронному збудженню ВЗМО \rightarrow НВМО+2 (табл. 4.3). Широка область поглинання на даній смузі праворуч (рис. 4.2) обумовлена інтенсивним електронним переходом при 598 нм з домішками ряду інших збуджень.

Порівняння спектрів поглинання барвників **N3** і **C105**, розрахованих з використанням сольватаційної моделі, показує, що спряження селенофену з 2,2'-біпіридином у bpysef-ліганді комплексу $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{bpysef})(\text{COOH})_2(\text{NCS})_2]$ сприяє синхронному червоному зсуву всього спектру поглинання порівняно зі спектром комплексу $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{COOH})_4(\text{NCS})_2]$. При цьому також відбувається суттєве зростання інтенсивності поглинання у видимій області, що сприяє підвищенню коефіцієнта фотон-електричної конверсії для барвника **C105**, а отже призводить до підвищення ефективності роботи відповідного сонячного елемента. Аналіз орбітальної природи смуг поглинання барвника **C105** у видимій області показує, що їх інтенсивність зростає за рахунок інтенсивних переходів МЛПЗ типу за участю спряженого bpysef-ліганду. Такі збуджені S_n стани швидко релаксують у нижчий збуджений S_1 стан, причому фотозбуджений електрон локалізується на неспряженому $\text{bpy}(\text{COOH})_2$ ліганді, що відповідає вигляду НВМО барвника **C105** (рис. 4.3 б).

Максимуми поглинання (λ_{\max}) і їх інтенсивність (ε), довжини хвиль переходів (λ), їх енергії (E), віднесення, природа и сили осциляторів (f) в електронних спектрах поглинання барвників N3 і C105, розраховані в рамках РСМ-моделі

λ_{\max} , нм	λ , нм	Віднесення	E , еВ	f	ε , моль ⁻¹ см ⁻¹	Природа переходу
C105						
518 (550) [84]	611	V3MO→HBM0+1 (+49%) V3MO-2→HBM0+1 (27%) V3MO→HBM0+2 (+14%)	2.03	0.085	22.1·10 ³	S ₀ -S ₃ * МЛПЗ
	540	V3MO-1→HBM0+1 (+45%) V3MO→HBM0+2 (+32%)	2.30	0.189		S ₀ -S ₅ * МЛПЗ
	511	V3MO-1→HBM0+1 (+39%) V3MO-1→HBM0+2 (+17%) V3MO→HBM0+2 (+16%)	2.42	0.062		S ₀ -S ₇ * МЛПЗ
	482	V3MO-2→HBM0+2 (+74%)	2.57	0.066		S ₀ -S ₉ * МЛПЗ
382 (420) [84]	446	V3MO→HBM0+3 (+46%) V3MO→HBM0+4 (+37%)	2.78	0.108	29.0·10 ³	S ₀ -S ₁₂ * МЛПЗ
	415	V3MO-1→HBM0+4 (+59%) V3MO-1→HBM0+3 (+28%)	2.99	0.096		S ₀ -S ₁₇ * МЛПЗ
	398	V3MO-6→HBM0 (+62%) V3MO-5→HBM0 (+12%)	3.12	0.092		S ₀ -S ₂₁ * МЛПЗ
	379	V3MO-4→HBM0+1 (+54%) V3MO-2→HBM0+5 (15%) V3MO-7→HBM0 (14%)	3.28	0.112		S ₀ -S ₂₅ * МЛПЗ
	365	V3MO-5→HBM0+1 (+61%)	3.40	0.133		S ₀ -S ₂₇ * МЛПЗ
N3						
	598	V3MO-1→HBM0+1 (+38%) V3MO-2→HBM0 (33%)	2.07	0.126		S ₀ -S ₅ * МЛПЗ
492 (540) [92]	521	V3MO→HBM0+2 (+91%)	2.38	0.098	18.8·10 ³	S ₀ -S ₇ * МЛПЗ
	499	V3MO→HBM0+3 (+56%) V3MO-3→HBM0 (+19%)	2.49	0.068		S ₀ -S ₈ * МЛПЗ
	472	V3MO-3→HBM0+1 (+69%) V3MO-2→HBM0+2 (+13%)	2.63	0.052		S ₀ -S ₁₁ * МЛПЗ
	469	V3MO-1→HBM0+2 (+28%) V3MO-2→HBM0+2 (+27%) V3MO-3→HBM0+1 (19%)	2.64	0.055		S ₀ -S ₁₂ * МЛПЗ
391 (397) [92]	390	V3MO-3→HBM0+3 (+87%) V3MO-6→HBM0 (7%)	3.18	0.065	14.2·10 ³	S ₀ -S ₂₆ * МЛПЗ
	383	V3MO-6→HBM0 (+82%) V3MO-3→HBM0+3 (+9%)	3.24	0.078		S ₀ -S ₂₇ * МЛПЗ
319 (314) [92]	337	V3MO-5→HBM0+2 (+41%) V3MO-4→HBM0+3 (+30%) V3MO-3→HBM0+5 (20%)	3.68	0.085	21.6·10 ³	S ₀ -S ₃₁ * МЛПЗ
	318	V3MO-7→HBM0 (+75%)	3.90	0.075		S ₀ -S ₃₇ * π-π*
	314	V3MO-8→HBM0 (+61%) V3MO-5→HBM0+4 (+16%)	3.95	0.181		S ₀ -S ₃₉ * π-π*

У спектрі молекули барвника **C105**, розрахованому у вакуумному наближенні, в області 340–390 нм передбачена широка смуга поглинання з максимумом при 361 нм ($\epsilon = 27.0 \cdot 10^3 \text{ моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$), яка обумовлена трьома синглет-синглетними переходами при 406, 399, 344 нм. Найбільш інтенсивний електронний перехід при 399 нм відповідає збудженню ВЗМО-6 \rightarrow НВМО+2 з рівноцінним внеском конфігурації ВЗМО-4 \rightarrow НВМО+3 (табл. 4.2). Плече праворуч на цій смузі (рис. 4.2) має максимум при 457 нм ($\epsilon = 19.2 \cdot 10^3 \text{ моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$) і відповідає двом електронним переходам при 475 і 441 нм, перший з яких відповідає збудженню ВЗМО-6 \rightarrow НВМО зі значним внеском конфігурації ВЗМО-5 \rightarrow НВМО+1, а другий – багатоконфігураційному збудженню (табл. 4.2) з переважаючим внеском конфігурації ВЗМО-5 \rightarrow НВМО+2. Під впливом розчинника дана складна смуга трансформується в одну широку інтенсивну смугу поглинання з максимумом при 382 нм ($\epsilon = 29.0 \cdot 10^3 \text{ моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$), обумовлену електронним переходом при 379 нм з домішкою переходів при 365, 398, 415 і 446 нм (табл. 4.3).

У спектрі молекули барвника **N3**, розрахованому у вакуумному наближенні, в області 340–500 нм спостерігається складна смуга поглинання з максимумом при 394 нм ($\epsilon = 18.6 \cdot 10^3 \text{ моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$), який обумовлений, переважно, електронним переходом при 398 нм і підсилюється переходом при 407 нм (табл. 4.2). Плече праворуч на даній смузі має максимум при 463 нм ($\epsilon = 12.7 \cdot 10^3 \text{ моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$) і обумовлене електронним переходом при 467 нм, якому відповідає збудження ВЗМО-6 \rightarrow НВМО з незначним внеском конфігурації ВЗМО-5 \rightarrow НВМО+1. В присутності розчинника ацетонітрилу відбувається розщеплення даної смуги поглинання на дві окремі з одночасним зсувом їх максимумів в короткохвильову область (рис. 4.2). При цьому плече при 463 нм трансформується в самостійну смугу поглинання з максимумом при 391 нм і визначається електронним переходом при 383 нм, якому відповідає збудження ВЗМО-6 \rightarrow НВМО з незначним внеском конфігурації ВЗМО-3 \rightarrow НВМО+3. Суттєвий внесок в інтенсивність даної смуги вносить також електронний перехід при 390 нм, обумовлений

аналогічною комбінацією збуджень (табл. 4.3). Таким чином, дана смуга поглинання може бути розглянута на рівні чотирирівневої моделі за участю двох зайнятих (ВЗМО-6, ВЗМО-3) і двох вакантних МО (НВМО і НВМО+3).

Інтенсивне поглинання в області 319 нм ($\epsilon = 21.6 \cdot 10^3 \text{ моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$) у спектрі поглинання барвника **N3** обумовлене трьома синглет-синглетними електронними переходами при 337, 318 і 314 нм, які здійснюються за участю «глибоких» зайнятих МО, зокрема ВЗМО-7 і ВЗМО-8 і перших п'яти вакантних МО (табл. 4.2, 4.3). Всі ці орбіталі локалізовані в основному на біпіридинових лігандах і є π -орбіталями. Таким чином, поглинання барвника **N3** в короткохвильовій області обумовлене, в основному, внутрішньолігандними $\pi\pi^*$ електронними переходами, що також показано авторами роботи [181] на прикладі споріднених сполук. Інтенсивне поглинання в області 300-350 нм (як у вакуумному наближенні, так і з урахуванням впливу розчинника) є також характерним для молекули барвника **C105** [84, 179].

4.2. Вплив розчинника на спектри поглинання фотосенсибілізуючих комплексів Ru(II)

У прототипах та комерційних версіях СБСЕ фотосенсибілізуючі барвники зазвичай знаходяться у безпосередньому контакті з органічним розчинником, який містить редокс-пари електроліту, необхідного для відновлення фотоокисненого барвника [65]. Взаємодія металокомплексних фотосенсибілізаторів з молекулами розчинника, як відомо [92, 179, 181–184], відчутно впливає на енергію збуджених станів цих сенсibilізаторів, що дозволяє варіювати колір СБСЕ в залежності від обраного розчинника. Зокрема, сольватаційні ефекти викликають сильний гіпсохромний зсув смуг, які відповідають за перенесення заряду [92, 179, 184]. Типовими прикладами такої поведінки є ціанок комплекси Ru(II) з 2,2'-біпіридином [182]. Для того, щоб зрозуміти природу сольватохромного ефекту в даних комплексах нами проведені квантово-хімічні розрахунки енергії збуджених синглетних станів

комплексів складу $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]$ та $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^{2-}$ з різною кількістю ціанолігандів (рис. 4.4).

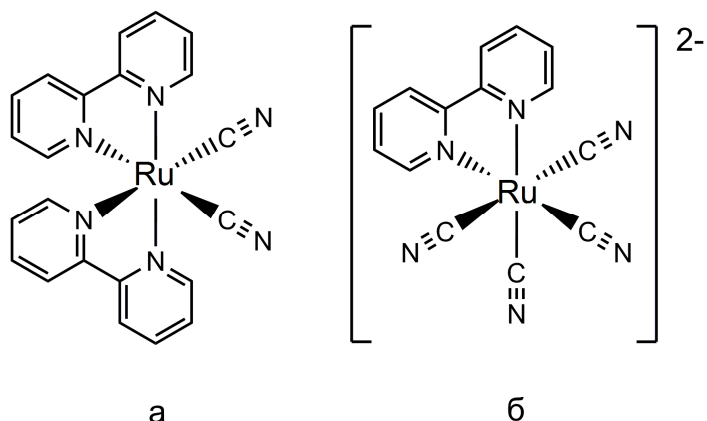


Рис. 4.4. Структура комплексів $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]$ (а) та $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^{2-}$ (б)

Розрахунок електронних спектрів поглинання було проведено нами методом TD-DFT/B3LYP/Lan12DZ [135, 136] в рамках моделі поляризованого континууму (PCM) [151]. Для комплексів $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]$ та $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^{2-}$ найінтенсивнішими та цікавими для аналізу впливу розчинника є електронні переходи у S_5 та S_3 збуджені стани, відповідно, які мають однакову орбітальну природу МЛПЗ (ВЗМО-2 \rightarrow НВМО) незалежно від вибору розчинника: НВМО обох комплексів переважно локалізована на біпіридинових лігандах, ВЗМО-2 зосереджена на йоні металу та ціанолігандах.

Розраховані спектри поглинання обох комплексів містять також ряд нижчих за енергією слабоінтенсивних синглет-синглетних електронних переходів. Зокрема, збуджений S_1 стан комплексу $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^{2-}$ (перехід ВЗМО \rightarrow НВМО, МЛПЗ) має енергію лише 1.11 eV у вакуумному наближенні, а сила осцилятора переходу є мізерно малою ($f = 1.7 \cdot 10^{-3}$). Електронне збудження у S_3 стан має енергію 1.71 eV та є значно інтенсивнішим ($f = 3 \cdot 10^{-2}$) у тому ж наближенні. При переході до полярного розчинника спостерігається сильний гіпсохромний зсув усіх електронних переходів МЛПЗ типу, який супроводжується гіперхромним ефектом (Табл. 4.4). Зокрема, в присутності ацетонітрилу наші TDDFT розрахунки передбачають енергію S_1 стану рівною

2.16 eV ($f=2.5 \cdot 10^{-3}$), а для S_3 стану – 2.54 eV ($f=9 \cdot 10^{-2}$), що добре узгоджується з експериментальним значенням 2.57 eV [183].

Аналогічна поведінка характерна для комплексу $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]$: у вакуумному наближенні енергія S_1 стану складає 1.74 eV ($f=6 \cdot 10^{-3}$), тоді як енергія найінтенсивнішого електронного переходу $S_0 \rightarrow S_5$ рівна 2.19 eV ($f=0.11$). В умовах впливу розчинника ацетонітрилу енергія першого збудженого стану оцінена нами як 2,34 eV ($f=10^{-3}$), а найінтенсивніший перехід до стану S_5 передбачено при 2.64 eV ($f=0.17$), що добре узгоджується з експериментальним значенням 2,51 eV, вимірним у тому ж розчиннику [182]. Розрахунки спектрів обох комплексів з використанням інших полярних розчинників дає схожі результати, при чому помічено, що енергія збуджених станів зростає зі зростанням полярності розчинника. Ця тенденція відтворюється також експериментально [182, 183] (табл. 4.4).

Таблиця 4.4

Енергія (E , eV) та сили осциляторів (f) n -их електронних переходів у спектрах комплексів $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]$ ($n=5$) та $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^{2-}$ ($n=3$)

Розчинник	$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]$			$[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^{2-}$		
	TDDFT		Експ. [182]	TDDFT		Експ. [182, 183]
	E_n (λ , нм)	f_{0-n}	E_n (λ , нм)	E_n (λ , нм)	f_{0-n}	E_n (λ , нм)
CH_3CN	2.64 (470)	0.17	2.51 (494)	2.54 (488)	0.09	2.57 (482)
THF	2.54 (488)	0.17	2.35 (527)	2.35 (527)	0.09	2.22 (558)
H_2O	2.68 (463)	0.17	2.87 (432)	2.60 (477)	0.09	3.07 (404)
CH_2Cl_2	2.56 (484)	0.17	2.47 (502)	2.38 (521)	0.09	2.35 (527)
Ацетон	2.62 (473)	0.17	2.43 (510)	2.50 (496)	0.09	2.30 (539)
Вакуумне наближення	2.19 (566)	0.11	–	1.71 (725)	0.03	–

Ці результати можна пояснити шляхом зміни енергії граничних орбіталей та дипольного моменту комплексу в присутності розчинника. Розрахований постійний дипольний момент комплексів сильно зростає в розчині. Це пов'язано зі значною поляризацією комплексу під впливом розчинника, яка обумовлена, в першу чергу, сольватацією ціаногруп. Таким чином, зайняті граничні орбіталі ($d_{(\text{Ru})} + \pi_{(\text{CN})}$) типу обох комплексів сильно

стабілізуються у розчині, а їх енергія суттєво знижується при збільшенні полярності розчинника. НВМО, яка локалізована на ν -лігандах, навпаки, слабо дестабілізується, але у набагато меншій мірі, ніж стабілізується ВЗМО. Це добре пояснює синій зсув смуг поглинання обох комплексів в присутності розчинника та збільшення такого зсуву при збільшенні полярності розчинника.

Енергія та форма граничних МО відіграють також важливу роль у кінетиці окисно-відновних процесів, які мають місце у СБСЕ [65]. В умовах прототипів СБСЕ барвник-сенсibilізатор майже завжди містить функціональну карбоксильну групу ($-\text{COOH}$) у 4 та 4' положеннях 2,2'-біпіридинового ліганду для хемосорбції на поверхні наночастинок TiO_2 .

Розрахунок форми НВМО комплексу $[\text{Ru}(\nu\text{-COOH})_2(\text{CN})_2]$ показує, що дана МО в основному локалізована на ν -ліганді з помітним внеском на кожній з COOH груп. Ефективність спряження між ν -лігандом і COOH групами є важливим фактором, який визначає швидкість інжекції електронів в зону провідності TiO_2 . Збудження комплексу за типом МЛПЗ відповідає перенесенню електрона від однократно зайнятої НВМО в зону провідності TiO_2 , який містить вакантні 3d-орбіталі атомів Титану [185]. Перекривання НВМО барвника з вакантними МО TiO_2 забезпечується за рахунок міжмолекулярних коливань і низькочастотних коливальних мод барвника, які детально проаналізовані у роботах [184, 186]. Високоінтенсивні валентні коливання COOH груп також є важливими в даному контексті. Таким чином, коливальні взаємодії продукують змішування НВМО барвника і кластера TiO_2 , що є основною рушійною силою інжекції електронів.

4.3. Будова і спектри органічних сенсibilізуючих барвників

Значним недоліком металокомплексних барвників, про які йшла мова в розділах 4.1 та 4.2, є наявність у їх молекулах атомів благородних металів, що обумовлює їх високу вартість. Крім того, використання металокомплексних сенсibilізаторів вимагає застосування у прототипах

СБСЕ токсичних органічних розчинників, що складає екологічну небезпеку та складнощі при утилізації таких пристроїв. Альтернативою є органічні фотосенсибілізуючі барвники, що не містять йонів металу. Вони характеризуються простотою синтезу, не вимагають застосування летких розчинників, а ефективність таких СБСЕ співмірна з класичними елементами Гретцеля і досягає 10% [104–106]. До органічних барвників-сенсibilізаторів, як власне і до металокомплексних барвників, висувається ряд умов, які дозволяють використовувати їх в СБСЕ [65]. Найголовнішими серед них є:

- 1) інтенсивне поглинання світла у видимому діапазоні;
- 2) можливість адсорбції барвника на поверхні TiO_2 ;
- 3) термічна та електрохімічна стійкість;
- 4) високий коефіцієнт фотон-електричної конверсії.

Таким вимогам відповідає обмежена кількість барвників трифеніламінового, індолінового, труксенового та ізотруксенового рядів. Однак, механізм та принцип дії даних фотосенсибілізаторів залишається актуальною проблемою теоретичної фізики та хімії. Зокрема, залишається нез'ясованою роль міжмолекулярних взаємодій у ефективності перенесення електрона при фотозбудженні. Крім того, механізм самого фотозбудження та подальшої електронної інжекції вимагає теоретичного обґрунтування. Надалі пропонується розв'язання зазначених питань на прикладі різних типів органічних сенсibilізуючих барвників на основі квантово-хімічних розрахунків їх структури та спектрів поглинання.

4.3.1. Структура та спектри поглинання індолінових барвників

Індолінові барвники **D149** [111], **D205** [104], **DN317** та **DN319** [117], що обговорюються в цьому розділі, містять у своєму складі родонавальну структуру, яка відповідає найпростішому індоліновому барвнику **D102** [187] (Рис. 4.5). Молекула барвника **D102** належить до типових D- π -A систем та містить донорну (D) трифенілвініл-індолінову групу, спряжений вініленовий π -місток та акцепторний (A) роданіновий цикл. Нами розглянуто відносну стабільність ряду найбільш вірогідних геометричних ізомерів на основі

розрахунків методом DFT/B3LYP/6-31G(d) [135–137] з урахуванням аналізу їх коливальних частот. Ізомер, наведений на рис. 4.5, є найбільш стійким (взаєморозташування індолінового та біроданінового фрагментів у вигляді *Z*-ізомеру (рис. 4.5) є на 4 ккал/моль стійкішим, ніж у формі *E*-ізомеру), а розрахунок ІЧ-спектрів дає дійсні значення всіх коливальних частот.

Індолінові барвники **D149**, **D205**, **DN317**, **DN319**, на відміну від барвника **D102**, містять біроданінову акцепторну групу (у вигляді *E*-ізомеру), функціоналізовану алкільними замісниками та малонітрильною групою (у випадку барвника **DN319**). Таким чином, всі досліджувані барвники існують у формі *Z,E*-ізомерів, що неодноразово показано в літературі [112, 114, 115, 188–190] та обумовлено проявом невалентних внутрішньомолекулярних взаємодій. Зокрема, взаєморозташування індолінового та роданінового фрагментів у формі *Z*-ізомеру стабілізується за рахунок невалентного зв'язку S(1)---H(1) з оціненою за формулою Еспінози енергією ≈ 2.5 ккал/моль. Дані зв'язки характеризуються низькими значеннями електронної густини (табл. 4.5), а також позитивними значеннями Лапласіану електронної густини ($\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) > 0$) та густини електронної енергії ($h_e(\mathbf{r}) > 0$), що дозволяє класифікувати їх як взаємодію замкнених оболонок.

Таблиця 4.5

Топологічні параметри невалентних взаємодій у молекулах індолінових фотосенсибілізуючих барвників **D102**, **D149**, **D205**, **DN317** та **DN319**

Барвник	Зв'язок	$\rho(\mathbf{r})$, $e \cdot a_0^{-3}$	$v(\mathbf{r})$, <i>a.o.</i>	$g(\mathbf{r})$, <i>a.o.</i>	$h_e(\mathbf{r})$, <i>a.o.</i>	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$, $e \cdot a_0^{-5}$	E , ккал/моль
D102	S(1)---H(1)	$1.19 \cdot 10^{-2}$	$-7.55 \cdot 10^{-3}$	$9.19 \cdot 10^{-3}$	$1.64 \cdot 10^{-3}$	$4.33 \cdot 10^{-2}$	-2.37
D149 , D205	S(1)---O(1)	$2.19 \cdot 10^{-2}$	$-1.64 \cdot 10^{-2}$	$1.68 \cdot 10^{-2}$	$3.44 \cdot 10^{-4}$	$6.84 \cdot 10^{-2}$	-5.15
	S(1)---H(1)	$1.24 \cdot 10^{-2}$	$-8.04 \cdot 10^{-3}$	$9.67 \cdot 10^{-3}$	$1.63 \cdot 10^{-3}$	$4.52 \cdot 10^{-2}$	-2.52
	S(2)---H(2)	$1.16 \cdot 10^{-2}$	$-7.11 \cdot 10^{-3}$	$9.18 \cdot 10^{-3}$	$2.06 \cdot 10^{-3}$	$4.51 \cdot 10^{-2}$	-2.23
	O(2)---H(3)	$1.98 \cdot 10^{-2}$	$-1.60 \cdot 10^{-2}$	$1.81 \cdot 10^{-2}$	$2.18 \cdot 10^{-3}$	$8.11 \cdot 10^{-2}$	-5.02
DN317	S(1)---O(1)	$2.24 \cdot 10^{-2}$	$-1.69 \cdot 10^{-2}$	$1.72 \cdot 10^{-2}$	$3.19 \cdot 10^{-4}$	$7.00 \cdot 10^{-2}$	-5.30
	S(1)---H(1)	$1.25 \cdot 10^{-2}$	$-8.12 \cdot 10^{-3}$	$9.73 \cdot 10^{-3}$	$1.61 \cdot 10^{-3}$	$4.54 \cdot 10^{-2}$	-2.55
	S(2)---H(2)	$1.21 \cdot 10^{-2}$	$-7.42 \cdot 10^{-3}$	$9.48 \cdot 10^{-3}$	$2.06 \cdot 10^{-3}$	$4.62 \cdot 10^{-2}$	-2.33
	O(2)---H(3)	$2.00 \cdot 10^{-2}$	$-1.61 \cdot 10^{-2}$	$1.83 \cdot 10^{-2}$	$2.16 \cdot 10^{-3}$	$8.17 \cdot 10^{-2}$	-5.05
DN319	S(1)---O(1)	$2.17 \cdot 10^{-2}$	$-1.63 \cdot 10^{-2}$	$1.67 \cdot 10^{-2}$	$3.87 \cdot 10^{-4}$	$6.83 \cdot 10^{-2}$	-5.11
	S(1)---H(1)	$1.23 \cdot 10^{-2}$	$-7.95 \cdot 10^{-3}$	$9.59 \cdot 10^{-3}$	$1.64 \cdot 10^{-3}$	$4.49 \cdot 10^{-2}$	-2.49
	S(2)---H(2)	$1.18 \cdot 10^{-2}$	$-7.23 \cdot 10^{-3}$	$9.32 \cdot 10^{-3}$	$2.08 \cdot 10^{-3}$	$4.56 \cdot 10^{-2}$	-2.27
	O(2)---H(3)	$2.00 \cdot 10^{-2}$	$-1.61 \cdot 10^{-2}$	$1.82 \cdot 10^{-2}$	$2.14 \cdot 10^{-3}$	$8.15 \cdot 10^{-2}$	-5.05

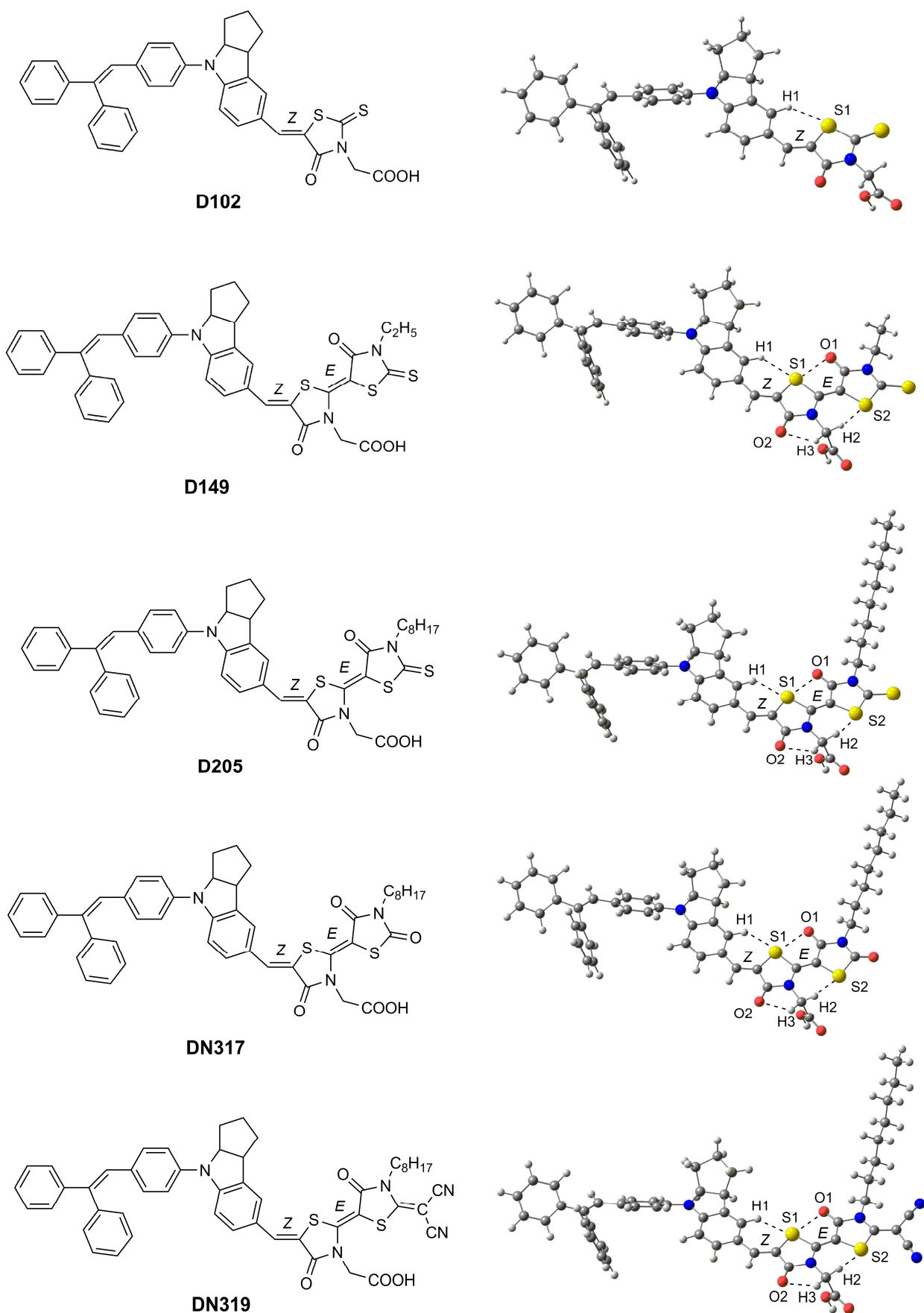


Рис. 4.5. Структура індолінових фотосенсибілізуючих барвників **D102**, **D149**, **D205**, **DN317** та **DN319**, оптимізована методом DFT/B3LYP/6-31G(d)

Біроданінові групи досліджуваних барвників існують у формі *E*-ізомерів відносно подвійного зв'язку між двома тiazолідиновими циклами. Така структура стабілізована достатньо міцними S(1)---O(1) взаємодіями з оціненою енергією ≈ 5 ккал/моль. Дані контакти мають σ -діркову природу [191, 192] (так званий халькогеновий зв'язок [192–194]), що слідує з аналізу молекулярного електростатичного потенціалу (МЕП) навколо молекул барвників. Як видно з рис. 4.6, на атомі Оксигену O(1) сконцентрована область негативного МЕП, тоді як на атомі Сульфуру S(1) чітко вирізняються дві області позитивного МЕП (σ -дірки), одна з яких напрямлена до атома O(1). Аналогічні σ -діркові контакти мають місце у молекулах ізольованих бі- та трироданінів з оціненою нами енергією 3.5 – 5.0 ккал/моль [190].

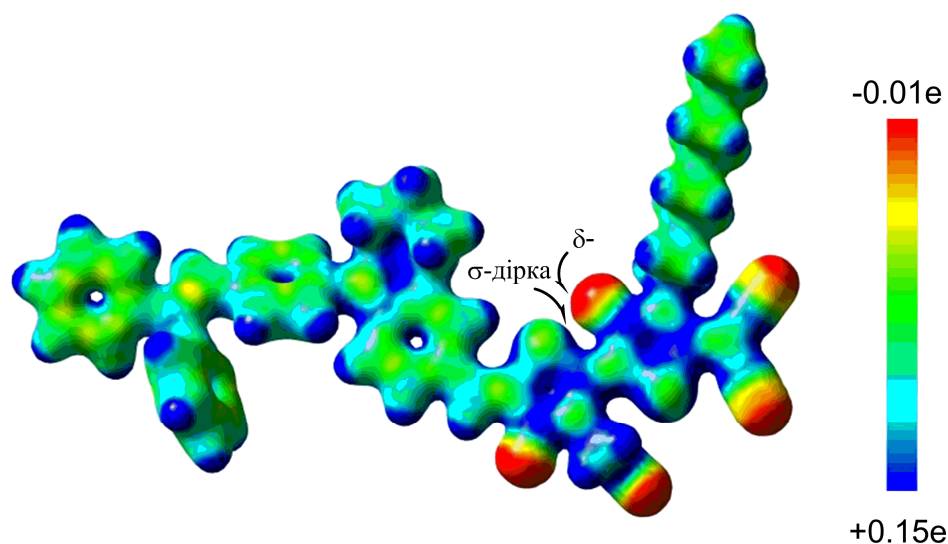


Рис. 4.6. Молекулярний електростатичний потенціал навколо молекули барвника DN319

Взаємодії типу S(2)---H(2) O(2)---H(3), що мають місце в барвниках **D149**, **D205**, **DN317** та **DN319**, стабілізують положення ацетатного залишку перпендикулярно до умовної площини індолін-біроданінового фрагменту. Енергія обох зв'язків у кожній молекулі складає ≈ 7 ккал/моль. Таке розташування карбоксильної групи сприяє ефективній адсорбції індолінових барвників на поверхні напівпровідника, що є однією з основних вимог до фотосенсибілізаторів для СБСЕ. Важливу роль у підвищенні ефективності індолінових барвників відіграє також наявність вуглеводневого замісника у

роданіновому циклі [117], який виконує роль своєрідного діелектрика та стерично перешкоджає рекомбінації електронів із зони провідності НП з окисно-відновними парами електроліту. Насправді, ефективність СБСЕ на основі барвника **D205** з довгим октильним замісником на 1% вища, ніж для приладу на основі барвника **D149** з коротким етильним замісником за однакових умов вимірювання [111].

Електронні спектри поглинання індолінових барвників. У розрахованих електронних спектрах поглинання найбільший інтерес для аналізу складає перша смуга, яка відповідає за інтенсивне поглинання світла у видимій області (рис. 4.7).

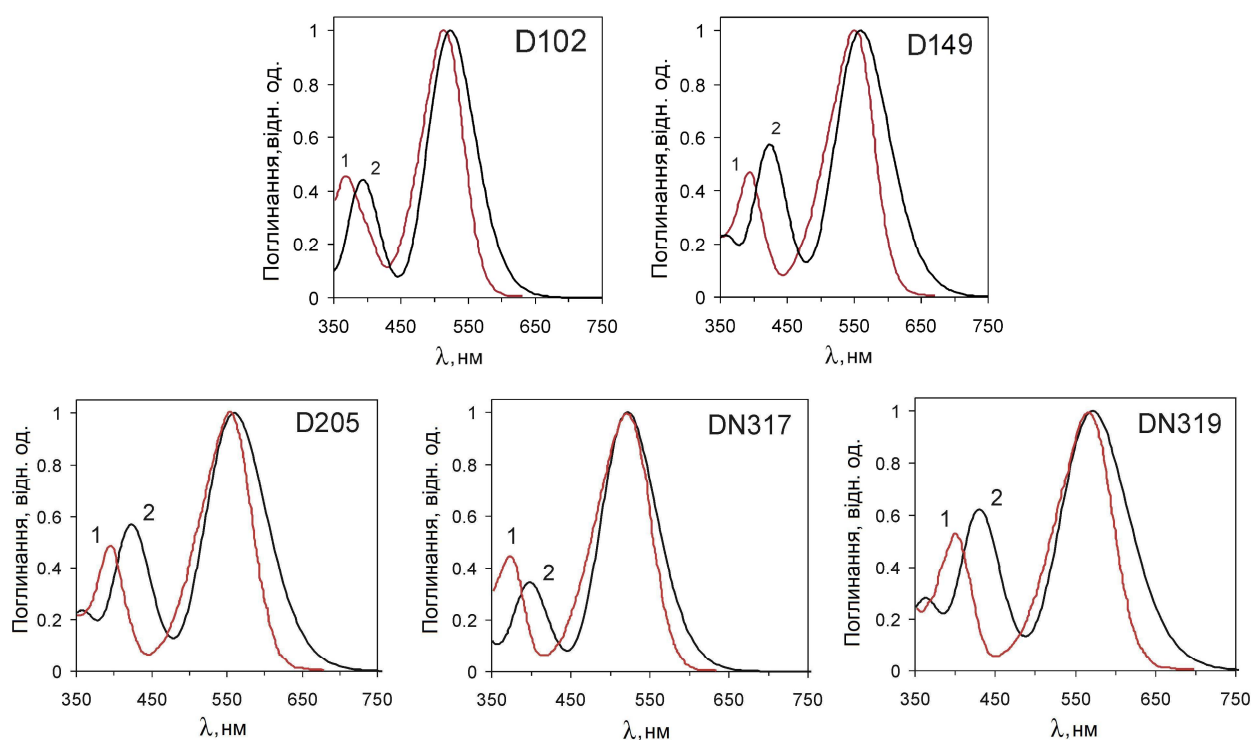


Рис. 4.7. Електронні спектри поглинання індолінових фотосенсибілізуючих барвників **D102**, **D149**, **D205**, **DN317** та **DN319**

1 – експериментальний спектр поглинання у хлороформі [117, 195, 196].

2 – розрахований методом TDDFT/B3LYP/6-31G(d) (з урахуванням впливу розчинника хлороформу в рамках моделі PCM);

Дана смуга обумовлена інтенсивним одноелектронним збудженням $\pi\pi^*$ типу між граничними орбіталями (за схемою ВЗМО \rightarrow НВМО) у перший синглетний збуджений стан (S_1). Візуалізація даних орбіталей показує, що

перший електронний перехід супроводжується сильним перенесенням заряду з донорних трифенілвінільного та індолінового фрагментів на акцепторну біроданінову групу (рис. 4.8). Таким чином, початковий механізм генерації електричного струму в СБСЕ передбачає фотозбудження електрона у донорній частині барвника з миттєвим перенесенням його на акцепторну групу, з якої збуджений електрон інжектується в зону провідності напівпровідника під впливом валентних коливань карбоксильної групи. Отже, саме на початковому етапі взаємодії барвника зі світлом відбувається фундаментальний акт перетворення енергії електромагнітного випромінювання в електронну енергію, яка надалі відповідає за генерацію електричного струму в СБСЕ.

Важливим фактором, який визначає ефективність фотосенсибілізатора, є інтенсивність його поглинання у видимій області спектру. З позицій квантової хімії інтенсивність поглинання світла речовиною визначається величиною вектору електричного дипольного моменту переходу (ВЕДМП). У табл. 4.6 наведені розраховані значення ВЕДМП вздовж осі X, яка напрямлена вздовж умовної площини молекули від донорної до акцепторної частини барвника. Розраховані значення $|\mu_x|$ для першого найінтенсивнішого електронного переходу є дуже високими (≈ 5 а.о.) та вказують на сильне перенесення заряду при фотозбудженні у S_1 стан. Електронний перехід у другий синглетний збуджений стан S_2 також суттєво поляризований вздовж осі X та відповідає одноелектронному збудженню за схемою ВЗМО–1 \rightarrow НВМО. Він обумовлює другу смугу поглинання в області 350–450 нм та має природу перенесення заряду від трифенілвінільної донорної групи до роданінового акцептора. Однак вірогідність інжекції електрона від збудженого S_2 стану є малою, так як швидкість внутрішньої конверсії $S_2 \rightarrow S_1$ є набагато більшою, ніж швидкість електронної інжекції. Таким чином, принцип дії індолінових фотосенсибілізаторів зводиться до «накачки» першого збудженого S_1 стану, який з ефективністю $\approx 90\%$ інжектує електрон у зону провідності напівпровідника.

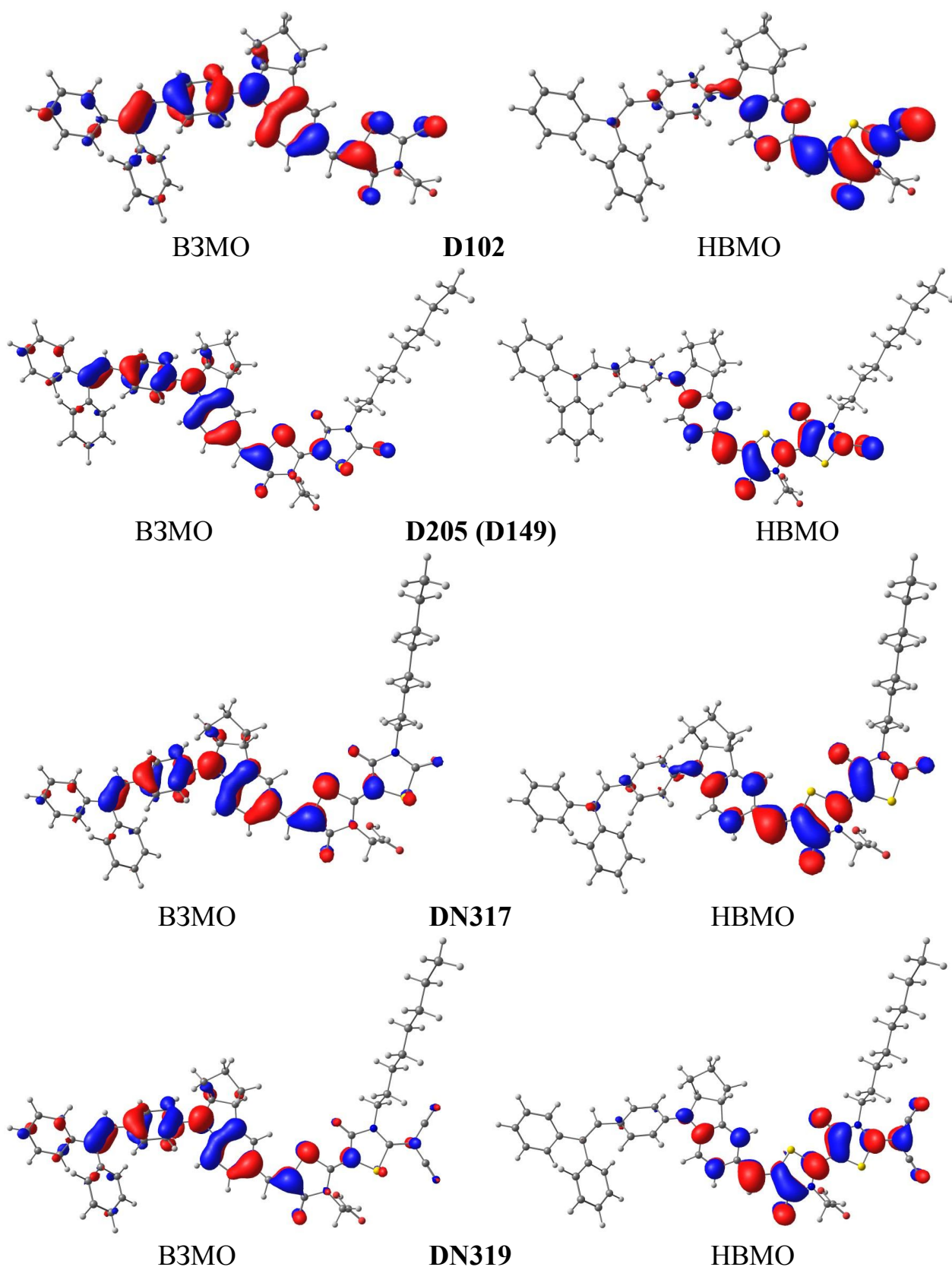


Рис. 4.8. Форма граничних молекулярних орбіталей індолінових барвників, розрахована методом B3LYP/6-31G(d) (контролююче значення ізоповерхні складає 0.03 а.о.)

**Спектральні характеристики індолінових фотосенсибілізуючих
барвників D102, D149, D205, DN317 та DN319**

Барвник*	S _n	$\lambda_{\text{abs,calc}}$, нм	$\lambda_{\text{abs,exp}}$, нм	f	$ \mu_x $, а.о.	$\lambda_{\text{fl,calc}}$, нм	$\lambda_{\text{fl,exp}}$, нм	$\Delta\nu_{\text{calc}}$, см ⁻¹	$\Delta\nu_{\text{exp}}$, см ⁻¹
D102 ($\omega_1 = 7.6 \text{ см}^{-1}$)	S ₁	524	514 ^a	1.278	4.670	658	620 ^a	3886	3326 ^a
	S ₂	401	368 ^a	0.333	2.092	–	–	–	–
D149 ($\omega_1 = 6.2 \text{ см}^{-1}$)	S ₁	560	550 ^b	1.334	4.950	661	643 ^b	2729	2498 ^b
	S ₂	427	395 ^b	0.575	2.833	–	–	–	–
D205 ($\omega_1 = 5.3 \text{ см}^{-1}$)	S ₁	560	554 ^c	1.335	4.827	660	640 ^c	2705	2426 ^c
	S ₂	427	395 ^c	0.573	2.834	–	–	–	–
DN317 ($\omega_1 = 5.2 \text{ см}^{-1}$)	S ₁	522	521 ^c	1.482	4.862	622	607 ^c	3080	2720 ^c
	S ₂	402	373 ^c	0.400	2.294	–	–	–	–
DN319 ($\omega_1 = 4.3 \text{ см}^{-1}$)	S ₁	571	566 ^c	1.319	4.862	688	662 ^c	2978	2562 ^c
	S ₂	435	400 ^c	0.605	2.933	–	–	–	–

* Примітка до табл. 4.6:

ω_1 – хвильове число першої коливальної моди молекули барвника, $\Delta\nu$ – величина стоксового зсуву максимуму поглинання (λ_{abs}) у спектрі флуоресценції (λ_{fl}), ^{a,b,c} – експериментальні дані [195], [196], [197], відповідно.

Зважаючи на те, що електронний перехід у S₁ є добре дозволеним та найінтенсивнішим у спектрі поглинання, для індолінових фотосенсибілізаторів спостерігається характерна флуоресценція з максимумом в області 600–700 нм, причому спектри поглинання та флуоресценції є дзеркально-симетричними відносно один одного, що, згідно правила Льовшина, свідчить про незначні зміни геометрії молекули у збудженому стані. Дійсно, конформаційна структура збудженого S₁ стану індолінових барвників майже не відрізняється від основного стану [198, 199], а основних змін зазнають рівноважні довжини зв'язків у роданінових фрагментах, що обумовлено природою НВМО (рис. 4.8).

Відсутність елементів симетрії і наявність центрів хіральності в молекулах індолінових барвників дозволяє нам передбачити їх оптичну активність на основі високих розрахованих значень обертальної сили для електронних переходів [198]. Ґрунтуючись на цьому, можна припустити

існування характерних спектрів оптичного кругового дихроїзму для досліджуваних молекул.

Подібно до металокомплексних сенсibilізаторів, для індолінових барвників також характерне явище сольватохромії. Але, на відміну від комплексів Ru(II), для індолінових сенсibilізаторів спостерігається позитивна сольватохромія, яка викликає батохромний зсув смуг поглинання в присутності розчинника порівняно з вакуумним наближенням. Походження батохромного зсуву добре пояснюється в рамках орбітального підходу і полягає у стабілізації НВМО та дестабілізації НВМО в присутності розчинника, внаслідок чого енергетична щілина (ΔE) між ними зменшується в середньому на 0.2 eV (табл. 4.7).

Таблиця 4.7

Енергії орбіталей (eV) та дипольні моменти (Дебай) молекул індолінових барвників, розраховані методом DFT/B3LYP/6-31G(d) у вакуумному наближенні та у присутності розчинника

Барвник	Середовище	E (ВЗМО), eV		E (НВМО), eV		ΔE , eV		μ , D	
D102	Вакуум	-5.13	-4.97 ^a	-2.31	-2.71 ^a	2.82	2.16 ^a	9.3	7.3 ^b
	CHCl ₃	-5.09		-2.44		2.65		11.4	
D149	Вакуум	-5.06	-4.90 ^a	-2.36	-2.87 ^a	2.70	2.03 ^a	10.0	8.0 ^b
	CHCl ₃	-4.99		-2.47		2.52		12.5	
D205	Вакуум	-5.06	-5.06 ^c	-2.35	-2.36 ^c	2.71	2.70 ^c	9.9	7.9 ^b
	CHCl ₃	-4.99		-2.47		2.52		12.5	
DN317	Вакуум	-5.00	-4.99 ^c	-2.16	-2.15 ^c	2.84	2.84 ^c	8.4	-
	CHCl ₃	-4.92		-2.24		2.70		10.3	
DN319	Вакуум	-5.20	-5.18 ^c	-2.56	-2.53 ^c	2.64	2.65 ^c	14.5	-
	CHCl ₃	-5.03		-2.56		2.47		17.4	

* Примітка до табл. 4.7:

^a – експериментальні дані [200],

^b – розрахунок методом DFT/B3LYP/6-31G(d) [107],

^c – розрахунок методом B3LYP/6-31G(d,p)//B3LYP/3-21G [117].

Таким чином, саме звуження енергетичної щілини між граничними орбіталями під впливом розчинника викликає сильний червоний зсув першої смуги поглинання (близько 40 нм) порівняно з вакуумним наближенням.

4.3.2. Структура та спектри поглинання труксенових та ізотруксенових барвників

Труксенові [201–206] та ізотруксенові [207, 208] барвники (рис. 4.9) належать до нового класу перспективних фотосенсибілізаторів для СБСЕ завдяки особливій конусоподібній формі їх молекул. Як наслідок, такі молекули адсорбуються на поверхні напівпровідника конусами вгору таким чином, що утворюється молекулярна "шуба" навколо наночастинок напівпровідника, яка перешкоджає небажаним процесам рекомбінації електронів зони провідності напівпровідників з редокс-парами електроліту.

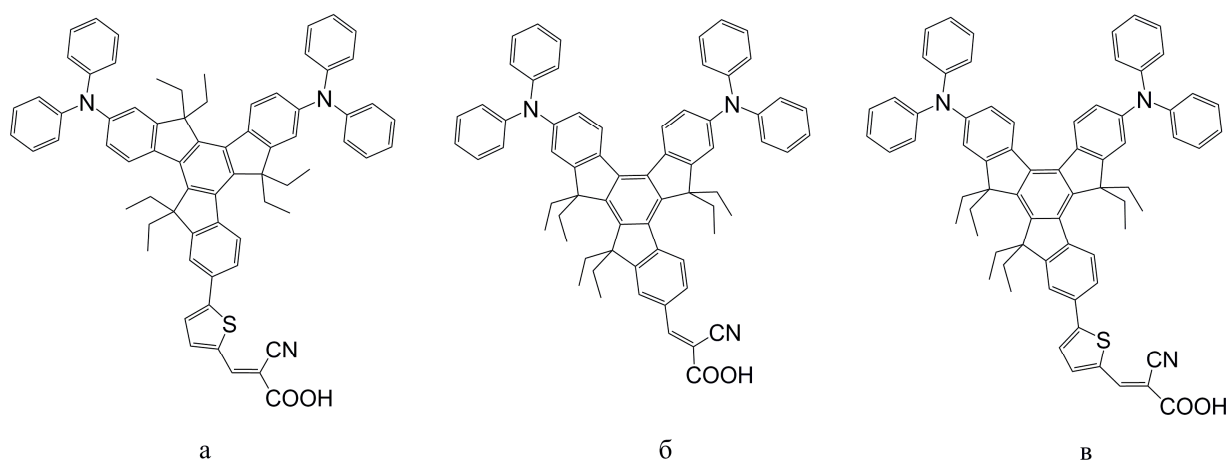


Рис. 4.9. Будова труксенового барвника **S5** (а) та ізотруксенових барвників **ITD** (б) та **ITD-S** (в).

Як видно з рис. 4.9, ізотруксенові барвники відрізняються від труксенових взаємним розташуванням інденових груп у труксеновому фрагменті, завдяки чому порушується плоска будова труксену. Отже, має змінюватися і динаміка перенесення електрона при фотозбужденні, про що можна судити з віднесення електронних переходів у спектрах і величин електричних дипольних моментів відповідних переходів. З цією метою нами проведено порівняльний аналіз структурних особливостей молекул труксенових та ізотруксенових барвників для пояснення відмінностей у їх електронних спектрах поглинання та механізмі інжекції фотозбудженого електрона.

Розрахунок рівноважної геометрії барвників **S5**, **ITD** та **ITD-S** методом DFT/B3LYP/6-31G(d) [135–137] показав, що труксеновий та ціаноакриловий

(ціано-тіофен-акриловий) фрагменти (рис. 4.10) мають плоску будову (відхилення від площини менше 1°). Кут взаємного обертання цих фрагментів складає 21° . Планарність труксенового фрагмента обумовлена його π -електронною будовою як ароматичної конденсованої системи. Ізотруксеновий фрагмент є неплоским, що пов'язано з просторовими перешкодами для плоского взаєморозташування інденових фрагментів у ізотруксені. Це є основною відмінністю досліджуваних ізотруксенових барвників від труксенового барвника **S5**.

Плоска структура ціаноакрилового та ціано-тіофен-акрилового фрагментів стабілізована внутрішньомолекулярними взаємодіями C---H та S---C і O---H, відповідно (рис. 4.10), наявність яких доведена на підставі існування критичних точок типу (3, -1) між взаємодіючими атомами. Параметри даних взаємодій наведено в табл. 4.8.

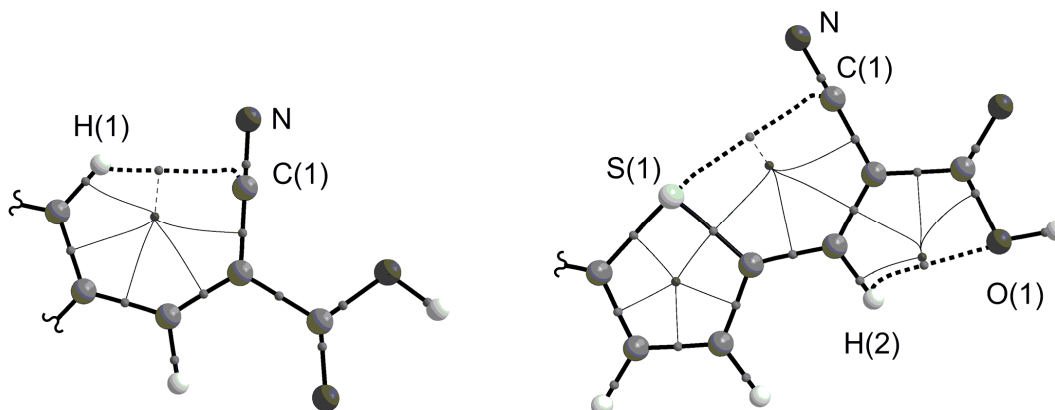


Рис. 4.10. Молекулярні граfi ціаноакрилового фрагменту (ліворуч) барвника ITD та ціано-тіофен-акрилового фрагменту (праворуч) барвників **S5** та ITD-S

На основі знаків Лапласіану електронної густини і густини електронної енергії ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$, $h_e(\mathbf{r}) > 0$) у критичних точках зв'язків H(1)---C(1), H(2)---O(1), S(1)---C(1) дані контакти класифікуються як взаємодії замкнених оболонок за ознакою сильного розрідження електронної густини у міжатомному просторі. Про це також свідчать низькі значення електронної густини $\rho(\mathbf{r})$ у відповідних КТ. Сумарна енергія стабілізації плоскої структури ціаноакрилового та ціано-тіофен-акрилового фрагментів за

рахунок знайдених внутрішньомолекулярних взаємодій, оцінена за формулою Еспінози (3.6), становить -2,16 ккал/моль і -5,36 ккал/моль відповідно.

Таблиця 4.8

Довжини та топологічні параметри електронної густини у КТ (3, -1) невалентних взаємодій у ціаноакриловому та ціано-тіофен-акриловому фрагментах барвників S5, ITD та ITD-S

Зв'язок	$d, \text{Å}$	$\rho(\mathbf{r}), e \cdot a_0^{-3}$	$v(\mathbf{r}), \text{а.о.}$	$g(\mathbf{r}), \text{а.о.}$	$h_e(\mathbf{r}), \text{а.о.}$	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}), e \cdot a_0^{-5}$	ϵ	$E, \text{ккал/моль}$
H(1)---C(1)	2.44	0.0121	-0.0069	0.0089	0.0020	0.0436	0.51	-2.16
H(2)---O(1)	2.29	0.0151	-0.0119	0.0146	0.0027	0.0691	1.89	-3.73
S(1)---C(1)	3.14	0.0094	-0.0052	0.0068	0.0016	0.0336	0.45	-1.63

Окрім внутрішньомолекулярних контактів, показаних на рис. 4.10, у труксеновому та ізотруксеновому фрагментах молекул барвників має місце серія невалентних Н---Н і С---Н взаємодій між етильними замісниками та найближчими групами СН бензенових циклів. Дані взаємодії обумовлені особливостями просторового розташування етильних замісників. Значення густини потенціальної енергії $v(\mathbf{r})$ у відповідних критичних точках коливаються в межах $-1.42 \cdot 10^{-2} \div -1.1 \cdot 10^{-3}$ а.о. для Н---Н взаємодій та $-4.4 \cdot 10^{-3} \div -1.4 \cdot 10^{-3}$ а.о. для С---Н взаємодій. Очевидно, що дані зв'язки є слабкими з оціненою за формулою (3.6) енергією $-4,5 \div -0,3$ ккал/моль. Крім того, вони є динамічно нестабільними, про що свідчать високі значення еліптичності даних зв'язків ($\epsilon = 0.3 \div 1.9$). Однак сумарна енергія даних взаємодій, оцінена нами за формулою (3.6), становить 22.4, 19.3 та 20.1 ккал/моль для молекул барвників ITD, ITD-S та S5 відповідно, що дає вагомий внесок у стабілізацію оптимізованої конформації досліджуваних молекул.

Електронні спектри поглинання індолінових барвників. Розрахунки електронних спектрів молекул барвників ITD, ITD-S та S5 були проведені в рамках нестационарного варіанту теорії функціоналу густини TDDFT двома методами: B3LYP/6-31G(d) [135-137] і BMK/6-31G(d) [209, 137]. Порівняння

експериментальних спектрів поглинання [201, 207] з розрахованими (рис. 4.11) показало, що дані розрахунку методом ВЗЛР погано співвідносяться з експериментом щодо положень максимумів поглинання, а саме даний метод суттєво занижує енергію електронних переходів, що проявляється у сильному батохромному зсуві розрахованого спектру поглинання відносно експерименту. Передбачається, що це пов'язано з недостатньою мірою урахування орбітального обміну Хартрі-Фока (у обмінно-кореляційній частині функціоналу ВЗЛР) при описанні станів з перенесенням заряду [210]. Гібридний функціонал ВМК, у свою чергу, більшою мірою враховує орбітальний Хартрі-Фоківський обмін, що дає більш точне узгодження розрахованих спектрів з експериментом. При цьому обидва функціонали показують однакову природу відповідних електронних переходів. Тому надалі при описанні електронних спектрів поглинання барвників **ITD**, **ITD-S** та **S5** ми будемо користуватися даними розрахунків методом ВМК/6-31G(d), в рамках якого були розраховані 20 синглет-синглетних вертикальних переходів у вакуумному наближенні і в рамках сольватаційної моделі поляризованого континууму РСМ [151] (розчинники – CH_2Cl_2 для **S5** та ТГФ для **ITD**, **ITD-S**, які використовувалися при експериментальному вимірюванні спектрів поглинання [201, 207]) (рис. 4.11).

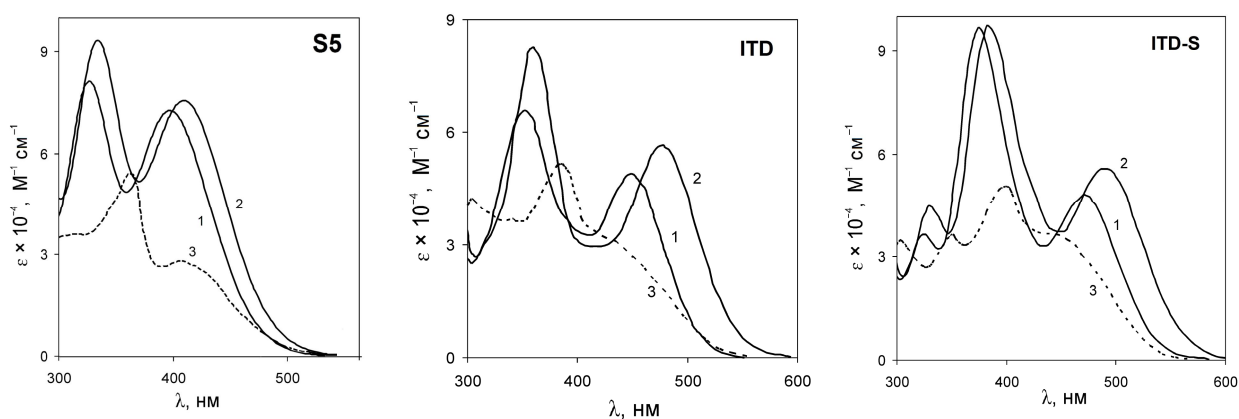


Рис. 4.11. Спектри поглинання барвників **S5**, **ITD** та **ITD-S**: 1 – розрахунок методом ВМК/6-31G(d) у вакуумному наближенні, 2 – розрахунок методом ВМК/6-31G(d) з урахуванням впливу розчинника ТГФ в рамках моделі РСМ. 3 – експериментальний спектр поглинання [201, 207].

У спектрах поглинання молекул ізотруксенових барвників **ITD** та **ITD-S**, розрахованих з урахуванням впливу розчинника (в рамках моделі РСМ), в області 420–560 нм спостерігається інтенсивна широка смуга з максимумом при 477 нм ($\epsilon = 5.6 \times 10^4$ моль⁻¹ см⁻¹) та 491 нм ($\epsilon = 5.6 \times 10^4$ моль⁻¹ см⁻¹), відповідно (рис. 4.11, табл. 4.9). Аналогічна смуга поглинання у спектрі барвника **S5** має місце в області 380–500 нм з максимумом при 410 нм ($\epsilon = 7,6 \times 10^4$ моль⁻¹ см⁻¹).

Таблиця 4.9

Максимуми поглинання (λ_{max}), їх інтенсивність (ϵ), довжини хвиль електронних переходів (λ), їх віднесення та сили осциляторів (f) в електронних спектрах поглинання барвників **S5, **ITD** та **ITD-S**, розраховані методом ВМК/6-31G(d) в рамках моделі РСМ (в дужках наведені експериментальні значення ϵ та λ_{max} [201, 207])**

λ_{max} , нм	ϵ , моль ⁻¹ см ⁻¹ $\times 10^{-4}$	S_n	λ , нм	Віднесення	f
S5 (розчинник – CH₂Cl₂)					
410 (406)	7.6 (2.8)	S ₁	432	VЗМО → НВМО (95%)	0.010
		S ₂	424	VЗМО-1 → НВМО (59%) VЗМО-2 → НВМО (32%)	0.822
		S ₃	395	VЗМО-2 → НВМО (49%) VЗМО-1 → НВМО (39%)	0.747
333 (361)	9.3 (5.5)	S ₄	336	VЗМО-1 → НВМО+2 (48%) VЗМО → НВМО+1 (22%)	1.360
		S ₅	329	VЗМО → НВМО+2 (66%)	0.308
ITD (розчинник – ТГФ)					
477	5.6	S ₁	477	VЗМО → НВМО (+87%) VЗМО-2 → НВМО (< 5%)	0.762
360 (386)	8.3 (5.2)	S ₂	414	VЗМО-1 → НВМО (+86%)	0.340
		S ₃	365	VЗМО → НВМО+1 (+71%) VЗМО-2 → НВМО (11%)	0.769
		S ₄	350	VЗМО-2 → НВМО (+63%)	0.489
ITD-S (розчинник – ТГФ)					
491	5.6	S ₁	491	VЗМО → НВМО (+83%) VЗМО-2 → НВМО (< 5%)	0.763
383 (400)	9.7 (5.1)	S ₂	421	VЗМО-1 → НВМО (+71%)	0.488
		S ₃	387	VЗМО-2 → НВМО (+53%) VЗМО-1 → НВМО (20%)	0.658
		S ₄	376	VЗМО → НВМО+1(+73%)	0.648

Слід зазначити, що за експериментальними даними [207] перша смуга поглинання ізотруксенових барвників спостерігається в області 420–560 нм і не має чітко вираженого максимуму, однак за формою та інтенсивністю добре збігається з розрахованими кривими спектрів поглинання (рис. 4.11). Перша смуга поглинання в експериментальному спектрі барвника **S5** [201], на відміну від ізотруксенів, має нечітко виражений максимум при 406 нм.

Як видно з рис. 4.11, в присутності розчинника спектри поглинання всіх трьох барвників зазнають червоного зсуву, що обумовлено проявом позитивного сольватохромного ефекту, походження якого аналогічне до індолінових барвників (розділ 4.3.1, [198, 204]) та полягає у звуженні енергетичної щілини між відповідними МО під впливом електростатичного потенціалу розчинника. Крім того, розчинник викликає гіперхромний ефект щодо першої смуги поглинання. За своєю природою перша смуга поглинання ізотруксенових барвників відповідає інтенсивному вертикальному переходу в S_1 стан, в який переважний внесок ($\approx 85\%$) дає конфігурація $V_3MO \rightarrow H_1MO$ і значно менший внесок ($\approx 5\%$) конфігурація $V_3MO-2 \rightarrow H_1MO$. Перша смуга у спектрі труксенового барвника **S5** обумовлена двома інтенсивними електронними переходами в S_2 та S_3 стани, в той час як перший електронний перехід відповідає суто одноелектронному збудженню $V_3MO \rightarrow H_1MO$ та має дуже низьку інтенсивність ($f = 0.01$), на відміну від добре дозволених $S_0 \rightarrow S_1$ переходів у спектрах ізотруксенів **ITD** та **ITD-S**. Аналіз орбітальних коефіцієнтів для граничних МО всіх трьох досліджуваних барвників показав, що V_3MO є π -орбіталлю, яка сильно локалізована на атомах Нітрогену дифеніламінових груп; H_1MO є типовою π -орбіталлю, яка локалізована на акцепторних ціаноакриловому та ціано-тіофен-акриловому фрагментах (рис. 4.12). Таким чином, V_3MO та H_1MO досліджуваних барвників не мають спільної області «перекривання», що давало б внесок в електричний дипольний момент переходу та його інтенсивність. Невелика домішка добре дозволеного за симетрією збудження $V_3MO-2 \rightarrow H_1MO$ до $S_0 \rightarrow S_1$ переходу ізотруксенів обумовлює високу інтенсивність цього переходу. В

електронному спектрі труксенового барвника **S5** перший синглет-синглетний перехід відповідає виключно одноконфігураційному слабкодозволеному за симетрією збудженню ВЗМО \rightarrow НВМО типу, тому даний перехід має дуже слабку інтенсивність і в спектрі поглинання не проявляється [201], а перша (довгохвильова) смуга поглинання обумовлена інтенсивними $S_0 \rightarrow S_2$ та $S_0 \rightarrow S_3$ переходами $\pi\pi^*$ типу (табл. 4.9). Слабка інтенсивність першого синглет-синглетного переходу показана також авторами роботи [211] на прикладі 2-(*N,N*-дифеніламін)-7-(2-тіофеніл)-5,5',10,10',15,15'-гексаетилтруксену.

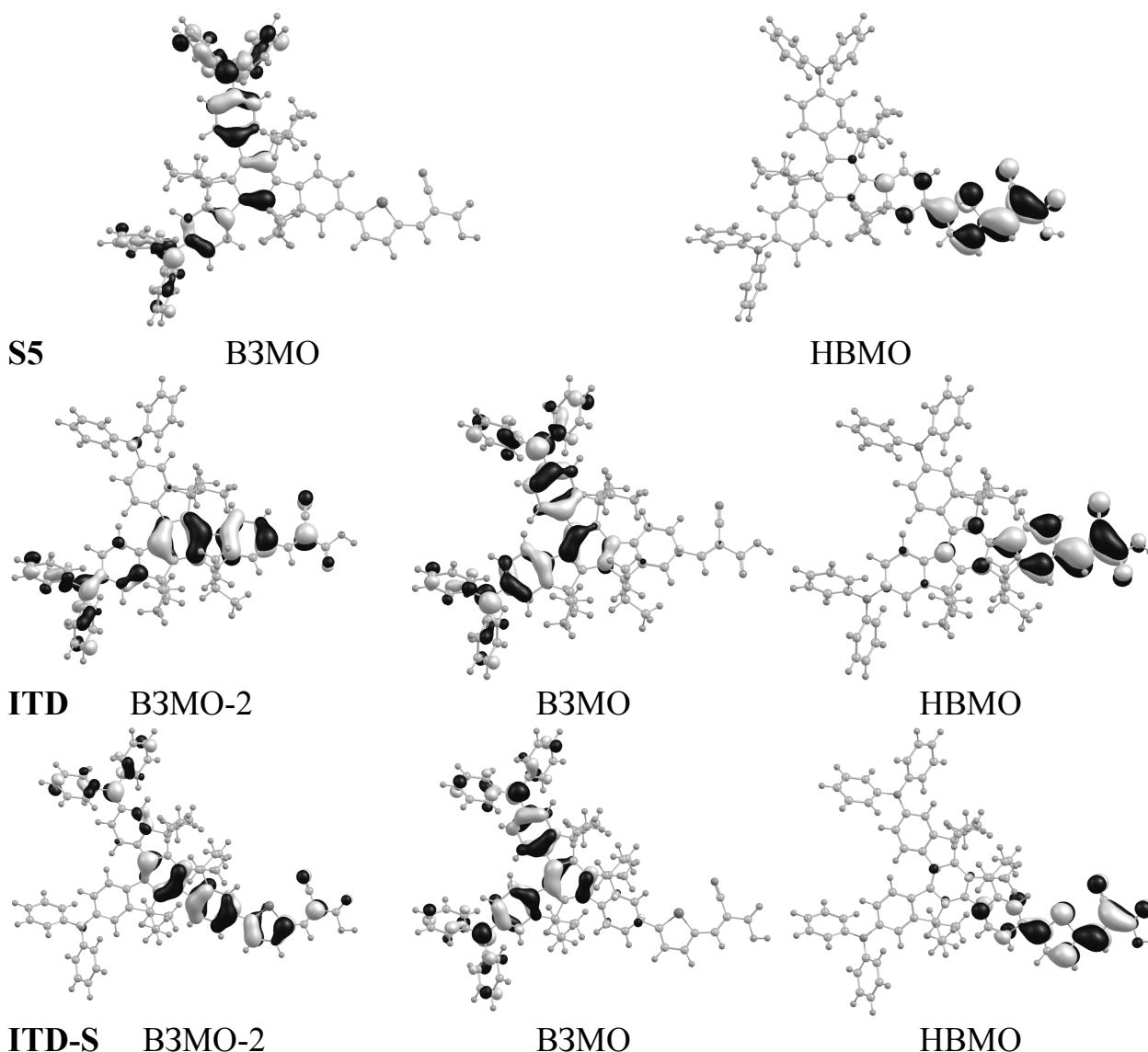


Рис. 4.12. Форма граничних молекулярних орбіталей труксенового барвника **S5** та ізотруксенових барвників **ITD** та **ITD-S**, розрахована методом ВМК/6-31G(d) (контролююче значення ізоповерхні складає 0.03 а.о.)

Важливо, що перший ВЗМО \rightarrow НВМО електронний перехід у спектрах всіх досліджуваних барвників має природу перенесення заряду з донорних дифеніламінових та ізотруксенового фрагментів на акцепторну ціаноакрилову групу. В результаті даного переходу відбувається сильне розділення зарядів в молекулах барвників: у донорній частині виникає «дірка», а в акцепторній частині локалізується електрон, який в результаті коливального руху атомів та змішування електронних рівнів барвника та напівпровідника інjektується в зону провідності напівпровідника. При цьому, інтенсивність переходу не має принципового значення, адже перший збуджений стан може заселятися як прямим способом за рахунок інтенсивного збудження в S_1 стан, так і непрямим за рахунок інтенсивного збудження у вищі збуджені стани S_n з їх подальшою безвипромінювальною релаксацією в S_1 стан, який відповідальний за інжекцію електрона в зону провідності НП. Про це свідчить також приблизно однакова ефективність СБСЕ ($\approx 4-5\%$) на основі барвників **S5**, **ITD** та **ITD-S**. Таким чином, головною умовою ефективної інжекції електрона є максимально повне розділення зарядів у молекулі барвника в S_1 стані, яке не залежить від інтенсивності вертикального $S_0 \rightarrow S_1$ переходу та способу «накачки» S_1 стану.

4.3.3. Структура та спектри поглинання трифеніламінових барвників

До органічних фотосенсибілізаторів, які використовуються в СБСЕ, належать багато барвників трифеніламінового ряду [65, 76], які дозволяють досягти ефективності сонячних елементів на рівні 10–10.3% [105, 106]. Кожен новосинтезований барвник трифеніламінового ряду відрізняється від попереднього модифікацією донорної, місткової або акцепторної частин, однак найбільшого різноманіття, зазвичай, зазнають місткові групи, які сприяють більш інтенсивному поглинанню світла та ефективному розподілу зарядів при фотозбудженні у S_1 стан. У даному розділі розглянуто будову та електронно-спектральні властивості кількох трифеніламінових барвників з різними варіантами місткових та акцепторних груп.

Спершу розглянемо особливості будови та спектри поглинання найпростішого трифеніламін-роданінового барвника 2-(5-(4(дифеніламіно)-бензиліден)-4-оксо-2-тіоксотіазолідин-3-іл)етанової кислоти, названого далі ТФАР, який є родоначальною структурою багатьох вискоєфективних фотосенсибілізаторів [76].

Оптимізація геометрії молекули ТФАР проведена нами на рівні теорії функціоналу густини в рамках методу B3LYP/6-31+G(d) [135-137]. Для пошуку найбільш енергетично стабільної форми існування молекули ТФАР було розраховано ряд можливих геометричних і конформаційних ізомерів. Найбільш енергетично вигідними виявилися два геометричних ізомери – *Z*-ТФАР і *E*-ТФАР (рис. 4.13).

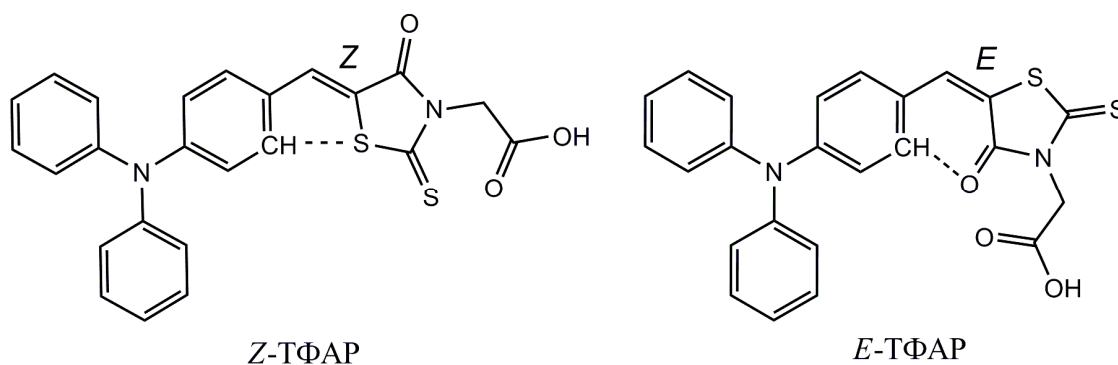


Рис. 4.13. Структура геометричних ізомерів ТФАР

Нами встановлено, що *Z*-ТФАР на 4 ккал/моль стабільніший, ніж *E*-ТФАР. Даний факт узгоджується з відомими уявленнями про стабільність геометричних ізомерів ариліден роданінів [126, 212], які переважно існують у *Z*-формі. Стабільність *Z*-форми можна пояснити більш енергетично вигідним взаємним просторовим положенням роданінового циклу і арильного замісника, а також утворенням внутрішньомолекулярного водневого зв'язку S---H (довжина 2.564 Å, оцінена енергія 2.3 ккал/моль, рис. 4.13). Комбінація цих двох факторів виявилася більш енергетично вигідною порівняно з утворенням міцнішого внутрішньомолекулярного водневого зв'язку O---N (2.046 Å, оцінена енергія 6 ккал/моль) у *E*-ТФАР (рис. 4.13). На цій підставі, розрахунок спектральних властивостей ТФАР було проведено на

оптимізованій геометрії Z-ТФАР. Роданіновий цикл молекули ТФАР моделювався у найбільш стабільній кетонній таутомерній формі [128-131, 189, 190, 213]. Серед множини оптимізованих конформерів з різним просторовим положенням карбоксиметильної групи єдиною можливим варіантом є її розташування перпендикулярно площині роданінового циклу, що узгоджується з даними роботи [198, 214].

Електронний спектр поглинання ТФАР. Розрахунок електронного спектру поглинання ТФАР виконано методом TDDFT з використанням серії гібридних функціоналів та сольватаційної моделі РСМ (моделний розчинник – ацетонітрил).

Порівнюючи спектр поглинання, розрахований методом TDDFT/B3LYP/6-31+G(d) [135-137, 149, 150], з експериментальним [215], нами було встановлено їх значну розбіжність щодо положення максимумів поглинання: розрахунок суттєво занижує енергію вертикальних збуджень, а спектр зазнає сильного батохромного зсуву (табл. 4.10). Тому для кращого кількісного узгодження з експериментом ми застосували для розрахунку енергії електронних переходів інші гібридні обмінно-кореляційні функціонали, а саме B3PW91 [135, 216], mPW1PW91 [216, 217], PBE1PBE [218, 219] та BMK [209]. За результатами розрахунків нами встановлено, що обмінний функціонал B3 дає велику похибку при розрахунку енергії збуджених станів ТФАР порівняно з експериментом та обмінними функціоналами mPW1 і PBE1. Кореляційні функціонали LYP, PW91 і PBE в рівній мірі добре підходять для розрахунку збуджених станів ТФАР. Однак, найкраще кількісне узгодження з дослідом дає функціонал BMK (табл. 4.10). Слід відзначити, що незалежно від вибору функціоналу, орбітальна природа розрахованих електронних переходів лишається незмінною.

У розрахованому нами спектрі поглинання молекули барвника ТФАР (рис. 4.14, крива 3) спостерігаються дві широкі смуги поглинання: перша (довгохвильова) в області 380–530 нм з максимумом при 450 нм (експ.: 459 нм [215]) і друга (короткохвильова) в області нижче 330 нм без яскраво вираженого

максимуму. Довгохвильова смуга обумовлена одним синглет-синглетним переходом при 468 нм в S_1 стан, який відповідає одноелектронному збудженню з ВЗМО на НВМО (рис. 4.15). Даний електронний перехід супроводжується перенесенням заряду з донорного трифеніламінового фрагмента на акцепторну роданінову групу та є сильно поляризованим вздовж осі X, яка умовно сполучає донорну та акцепторну групи ($\mu_x = 4.171$ а. о.).

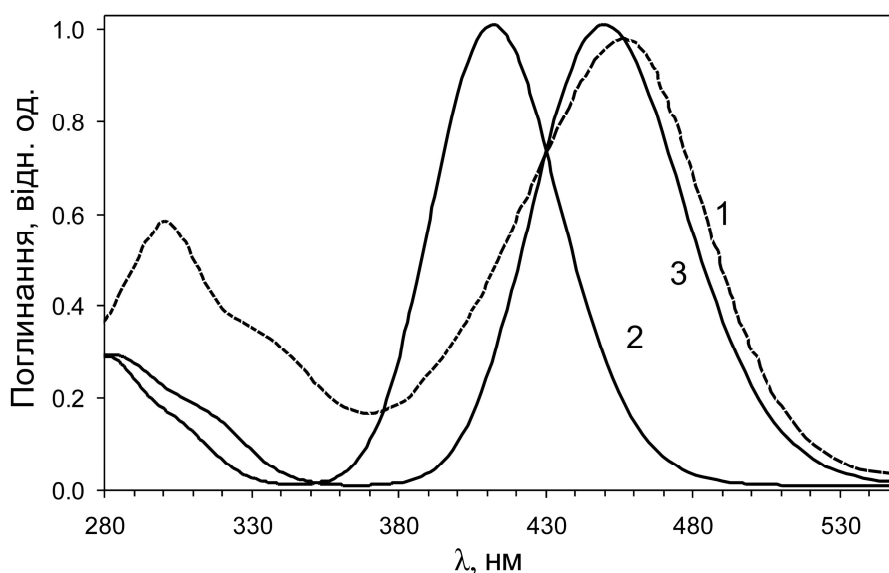


Рис. 4.14. Спектри поглинання барвника ТФАР: 1 – експериментальний спектр поглинання [215], 2 – розрахунок методом ВМК/6-31G(d) у вакуумному наближенні, 3 – розрахунок методом ВМК/6-31G(d) з урахуванням впливу розчинника CH_3CN в рамках моделі РСМ

Поглинання у ближній УФ області нижче 330 нм обумовлене чотирма вертикальними переходами при 317 ($S_0 \rightarrow S_3$), 297 ($S_0 \rightarrow S_4$) та 293 нм ($S_0 \rightarrow S_5$). Найбільш інтенсивний електронний перехід $S_0 \rightarrow S_3$ обумовлений збудженням ВЗМО-1 \rightarrow НВМО, яке відповідає перенесенню заряду з дифеніламінового фрагменту ТФАР на ариліден-роданінову групу. У спектрі поглинання електронні переходи $S_0 \rightarrow S_3$, S_4 , S_5 перекриваються більш інтенсивним переходом при 279 нм і тим самим утворюють плече на смузі справа. Збудження у S_2 стан (ВЗМО-2 \rightarrow НВМО) при 376 нм має дуже низьку інтенсивність внаслідок своєї $\pi\pi^*$ природи і в спектрі поглинання ТФАР не проявляється [220].

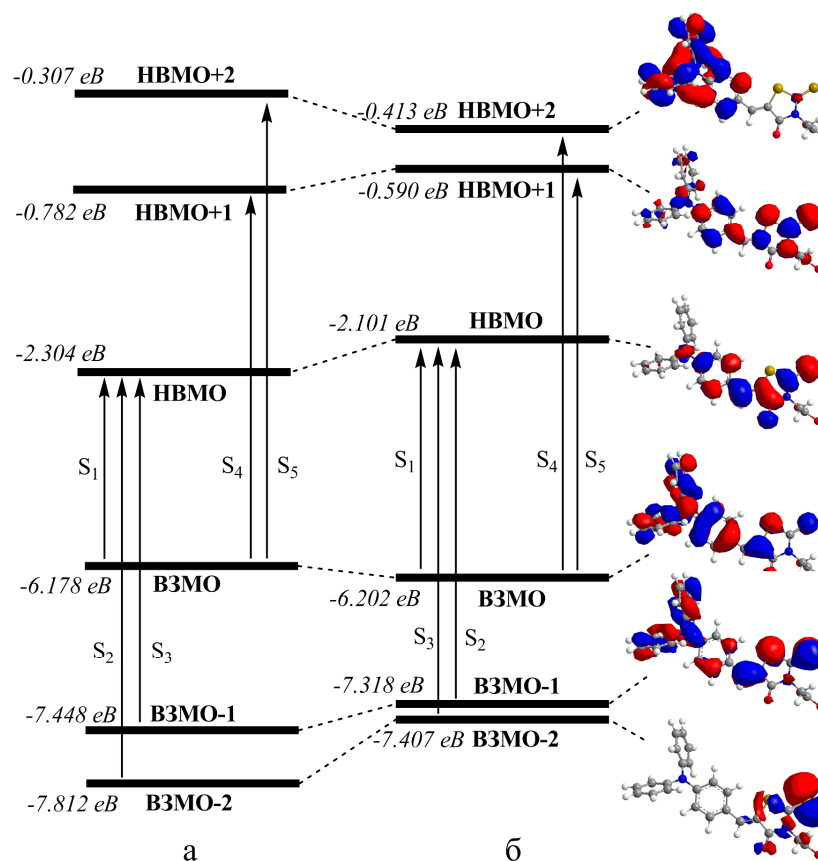


Рис. 4.15. Діаграма молекулярних орбіталей молекули ТФАР, розрахована методом ВМК/6-31+G(d) у вакуумному наближенні (б) та з використанням сольватаційної моделі РСМ (а)

Таблиця 4.10

Довжини хвиль поглинання (λ , нм) і сили осцилятора (f) перших п'яти вертикальних збуджень молекули ТФАР

Функціонал	S_1 ($\pi\pi^*$)		S_2 ($\pi\pi^*$)		S_3 ($\pi\pi^*$)		S_4 ($\pi\pi^*$)		S_5 ($\pi\pi^*$)	
	λ	f	λ	f	λ	f	λ	f	λ	f
Вакуумне наближення										
ВЗLYP	468	0.883	431	$4 \cdot 10^{-4}$	349	0.264	336	0.022	324	0.048
ВЗPW91	466	0.891	429	$4 \cdot 10^{-4}$	348	0.264	332	0.022	321	0.047
mPW1PW91	449	0.955	414	$3 \cdot 10^{-4}$	335	0.220	323	0.024	310	0.061
PBE1PBE	449	0.956	414	$4 \cdot 10^{-4}$	335	0.219	323	0.024	310	0.062
ВМК	412	1.11	392	$2 \cdot 10^{-4}$	305	0.109	299	0.031	282	0.149
CH ₃ CN										
ВЗLYP	530	0.920	404	$3 \cdot 10^{-4}$	364	0.380	347	0.085	332	0.007
ВЗPW91	528	0.929	402	$4 \cdot 10^{-4}$	362	0.382	344	0.081	328	0.006
mPW1PW91	504	0.994	390	$3 \cdot 10^{-4}$	349	0.318	331	0.114	319	0.010
PBE1PBE	505	0.995	390	$4 \cdot 10^{-4}$	349	0.318	331	0.115	319	0.010
ВМК	450	1.181	376	$3 \cdot 10^{-4}$	317	0.148	297	0.071	293	0.123
Експ. [215]	(459)	—	—	—	—	—	—	—	(301)	—

Розрахунок електронного спектра поглинання ТФАР із застосуванням РСМ-моделі (розчинник – CH_3CN) показав сильний батохромний зсув довгохвильової смуги поглинання (рис. 4.14) щодо розрахунку у вакуумному наближенні, що пов'язано з проявом позитивного сольватохромного ефекту. Внаслідок сольватації відбувається зміщення рівнів енергії МО, що в підсумку призводить до зсуву відповідних смуг поглинання. У випадку ТФАР, сольватація сприяє звуженню щілини ВЗМО – НВМО на 0.227 eV (рис. 4.15), що відповідає батохромному зсуву $S_0 \rightarrow S_1$ переходу на 38 нм. Під впливом полярного розчинника сильно знижується енергія ВЗМО-2 (на 0.405 eV), яка за своєю природою є n-орбіталлю. При цьому відбувається істотне розширення щілини ВЗМО-2 – НВМО (на 0.202 eV), що відповідає зсуву π^* збудження у S_2 стан на 16 нм у синю область.

З метою покращення ефективності фотоелектричного перетворення, трифеніламінові барвники зазвичай функціоналізують у містковій частині [74–78]. Це дозволяє підсилити інтенсивність поглинання світла у видимій області та підвищити ступінь розділення зарядів при фотозбудженні. За цією стратегією були синтезовані трифеніламінові барвники, функціоналізовані 3,4-пропілендіокситіофеном (барвник **OR1** [221]) та дитієносіололом (барвники **C219** [106] та **TPCADS** [222]), які виявляють чудові фотосенсибілізуючі властивості.

На рис. 4.16 представлена оптимізована структура молекул барвників **OR1**, **C219** та **TPCADS** із зазначенням невалентних взаємодій (показані пунктиром), ідентифікованих нами за результатами QTAİM аналізу. Основні параметри знайдених внутрішньомолекулярних взаємодій наведені у табл. 4.11. Взаємодії типу S---O у молекулах барвників **OR1** та **C219** мають характерні ознаки взаємодії замкнених оболонок ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$, $h_e(\mathbf{r}) > 0$) σ -діркової природи, що слідує з розрахунку МЕР навколо молекул барвників. Величини еліптичності для S---O взаємодій складають $\sim 0,05$, що свідчить про незначну схильність даних взаємодій до розриву з розкриттям циклу. Енергія зв'язків S---O, розрахована за формулою Еспінози, варіюється в

області $-3 \div -3.7$ ккал/моль (табл. 4.11). Для порівняння, енергія зв'язків даного типу у молекулах 3,3'-диметокси-2,2'-бітіофену, оцінена на основі експериментальних вимірювань, складає 3.75 ккал/моль [223].

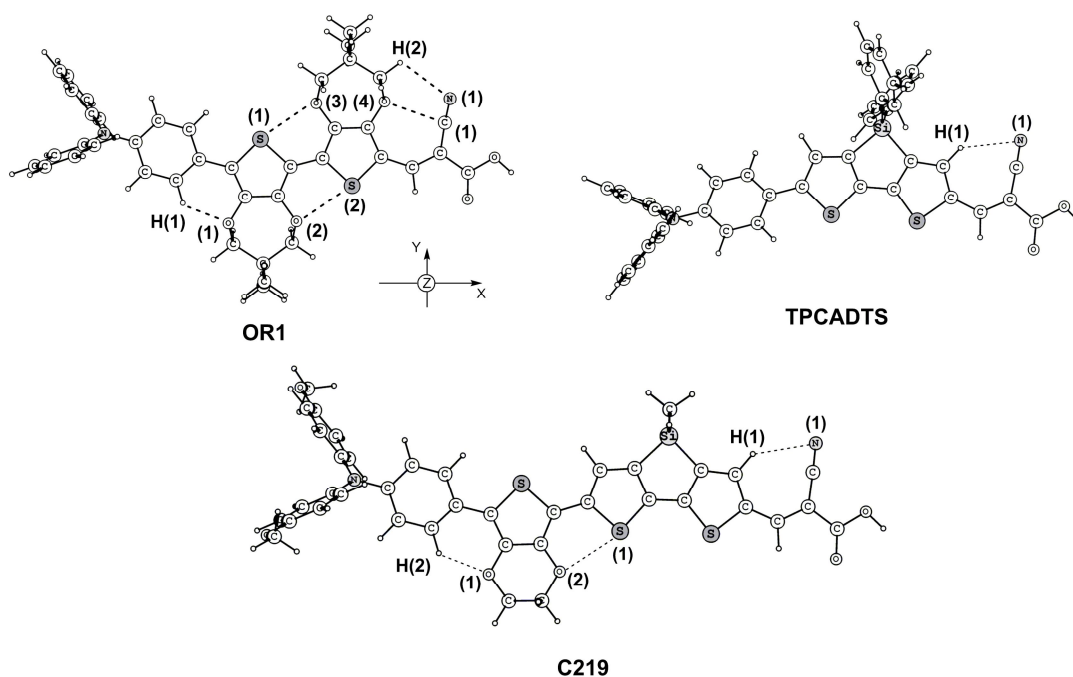


Рис. 4.16. Рівноважна структура молекул барвників **OR1**, **C219** та **TPCADTS**, оптимізована методом DFT/B3LYP/6-31G(d)

Таблиця 4.11

Довжини та топологічні параметри електронної густини у КТ (3, -1) невалентних взаємодій у молекулах барвників OR1, C219 та TPCADTS.

Зв'язок	$d, \text{Å}$	$\rho(\mathbf{r}), e \cdot a_0^{-3}$	$v(\mathbf{r}), \text{a.o.}$	$g(\mathbf{r}), \text{a.o.}$	$h_e(\mathbf{r}), \text{a.o.}$	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}), e \cdot a_0^{-5}$	$E, \text{ккал/моль}$
OR1							
$S^1 \cdots O^3$	2.878	0.0155	-0.0117	0.0122	0.0005	0.0505	-3.67
$S^2 \cdots O^2$	2.870	0.0158	-0.0119	0.0123	0.0004	0.0511	-3.73
$O^1 \cdots H^1$	2.332	0.0140	-0.0105	0.0116	0.0011	0.0506	-3.29
$C^1 \cdots O^4$	2.868	0.0119	-0.0081	0.0091	0.0010	0.0407	-2.55
$N^1 \cdots H^2$	2.691	0.0075	-0.0042	0.0055	0.0013	0.0272	-1.31
TPCADTS							
$N^1 \cdots H^1$	2.606	0.0102	-0.0054	0.0073	0.0019	0.0367	-1.70
C219							
$O^1 \cdots H^1$	2.318	0.0103	-0.0055	0.0074	0.0019	0.0372	-1.74
$S^1 \cdots O^2$	2.951	0.0123	-0.0093	0.0100	0.0007	0.0429	-2.90
$N^1 \cdots H^2$	2.596	0.0134	-0.0101	0.0113	0.0012	0.0497	-3.17

Взаємодії типу O---H, C---O та N---H також мають природу замкнених оболонки, однак характеризуються значно більшими значеннями еліптичності ($\epsilon = 0.3 \div 0.7$), що свідчить про їх схильність до розриву з розкриттям циклу. Оцінена енергія даних зв'язків складає $\approx -2 \div -3$ ккал/моль за виключенням дуже слабкої взаємодії N---H у молекулі **OR1** (табл. 4.11).

Електронний спектр поглинання барвника **OR1**, згідно експериментальних даних [221], складається із двох смуг: довгохвильової (390–600 нм з максимумом при 499 нм, рис. 4.17) і короткохвильової складної форми (300–390 нм з максимумом при 297 нм і 353 нм, на рис. 4.17 не показана). Розраховані нами спектри з використанням функціоналів ВМК, V3LYP та PBE1PBE відтворюють таку форму спектра поглинання барвника **OR1**. Як видно з рис. 4.17 і табл. 4.12, методи V3LYP/6-31G(d) і PBE1PBE/6-31G(d) значно занижують енергію першого електронного переходу, що відповідає за формування довгохвильової смуги поглинання, тоді як метод ВМК/6-31G(d) дає добре узгодження з експериментом. На рівні орбітального віднесення всі методи дають схожі результати (табл. 4.12).

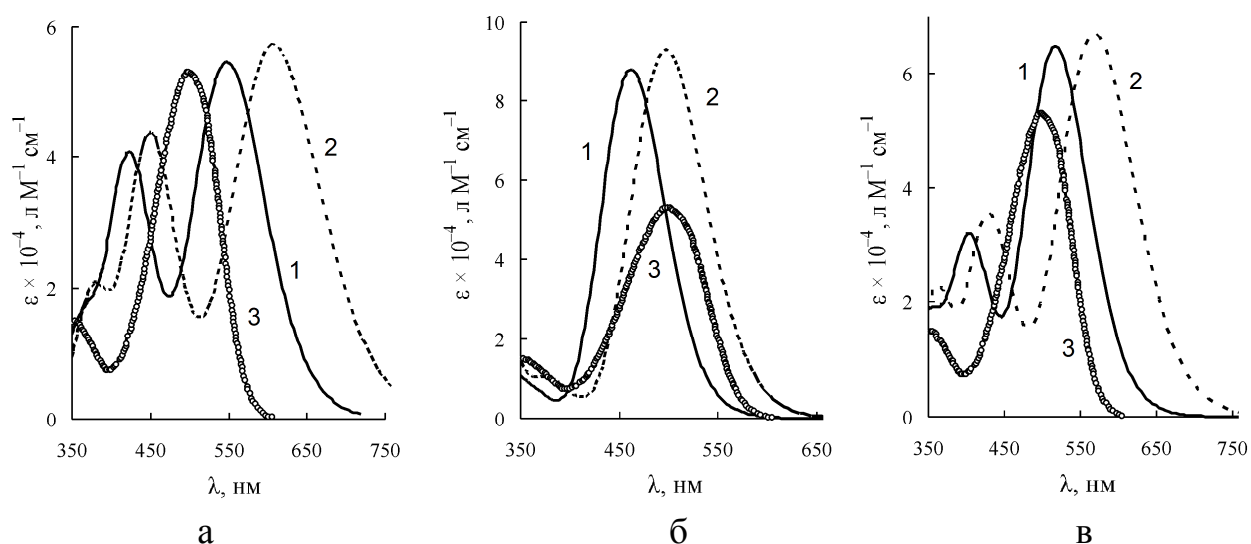


Рис. 4.17. Електронні спектри поглинання барвника **OR1**: 1 – розрахунок у газовій фазі, 2 – розрахунок із застосуванням сольватаційної моделі РСМ (розчинник – ТГФ), 3 – експериментальний спектр поглинання [221]; (а) – V3LYP/6-31G(d), (б) – ВМК/6-31G(d), (в) – PBE1PBE/6-31G(d).

Експериментальний максимум поглинання при 499 нм (розрахунок методом ВМК/6-31G(d) із застосуванням моделі РСМ дає 497 нм), обумовлений першим синглет-синглетним ($S_0 \rightarrow S_1$) електронним переходом $\pi\pi^*$ типу, що відповідає одноелектронному збудженню з ВЗМО на НВМО, форма яких наведена на рис. 4.18. Даний електронний перехід супроводжується перенесенням заряду від донорного трифеніламінового фрагмента до акцепторного ціаноакрилового фрагменту через місткові 3,4-пропілендіокситіофенові групи.

Таблиця 4.12

Довжини хвиль вертикальних переходів (λ , нм), сили осцилятора (f) і віднесення електронних переходів у спектрі молекули барвника OR1 з вкладом відповідних конфігурацій (у дужках вказані дані розрахунку з використанням моделі РСМ, розчинник – ТГФ)

λ , нм / λ_{exp} , нм [221]	E , eV	f	Віднесення
ВМК			
462 (497) / 499	2.68 (2.49)	1.418 (1.499)	79% ВЗМО \rightarrow НВМО (78%)
359 (380) / 353	3.45 (3.27)	0.118 (0.155)	79% ВЗМО-1 \rightarrow НВМО (76%) 8% ВЗМО \rightarrow НВМО (12%)
321 (328) / 297	3.87 (3.78)	0.228 (0.339)	54% ВЗМО \rightarrow НВМО+1 (71%)
В3LYP			
548 (607)	2.26 (2.04)	0.878 (0.924)	87% ВЗМО \rightarrow НВМО (91%)
424 (450)	2.92 (2.75)	0.644 (0.699)	82% ВЗМО-1 \rightarrow НВМО (85%)
369 (380)	3.36 (3.26)	0.189 (0.264)	67% ВЗМО \rightarrow НВМО+1 (82%)
PBE1PBE			
517 (569)	2.40 (2.18)	1.044 (1.082)	87% ВЗМО \rightarrow НВМО (90%)
405 (430)	3.06 (2.88)	0.503 (0.568)	85% ВЗМО-1 \rightarrow НВМО (86%)
354 (364)	3.50 (3.41)	0.201 (0.297)	61% ВЗМО \rightarrow НВМО+1 (80%)

Саме перший інтенсивний електронний перехід є основним продуктивним процесом при генерації електричного струму у ланцюзі СБСЕ. Релаксація збудженого стану молекул барвника відбувається за рахунок інжекції електронів в зону провідності напівпровідників з одночасним окисненням молекул барвника. Ефективність даного процесу фотон-електричної конверсії є досить високою та становить близько 70% для барвника **OR1** на максимумі його поглинання [221].

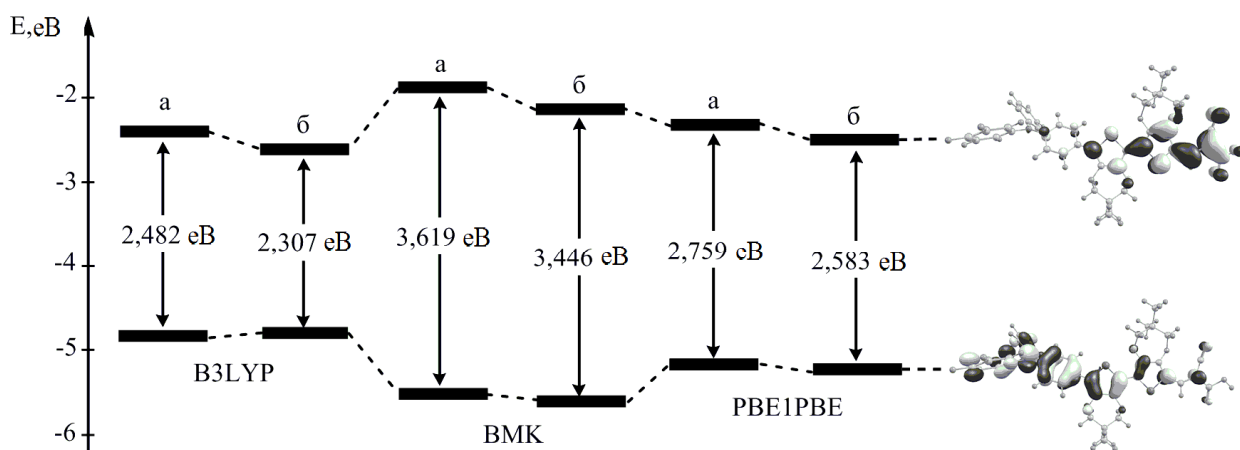


Рис. 4.18. Енергія та форма граничних молекулярних орбіталей молекули барвника **OR1**: а – розрахунок у вакуумному наближенні, б – розрахунок у рамках моделі РСМ (модельний розчинник – ТГФ)

Таким чином, основні втрати ефективності СБСЕ обумовлені рекомбінацією електронів із зони провідності НП з окисно-відновними парами електроліту (темновий струм). Конкуренція продуктивного процесу фотон-електричної конверсії та непродуктивних темнових струмів обумовлює сумарне значення коефіцієнта корисної дії батареї на основі сенсibilізатора **OR1** на рівні 4.45% [221].

З рис. 4.18. видно, що вища зайнята і нижча вакантна МО барвника мають спільні області ненульової електронної густини на тіофенових циклах, що є дуже важливою властивістю, яка безпосередньо впливає на ефективність барвника. Існування спільної області «перекривання» між граничними МО сприяє збільшенню величини ВЕДМП $S_0 \rightarrow S_1$ переходу уздовж довгої осі молекули **OR1** ($\mu_x = 4.7$ а.о., рис. 4.16), що обумовлює високу інтенсивність поглинання у видимій області спектру [224].

Подібно до барвника **OR1**, спектри поглинання барвника **C219** та **TPCADTS**, розраховані методом ВМК/6-31G(d) з використанням моделі РСМ (рис. 4.19), містять дві широкі смуги поглинання; перша (короткохвильова) в області 350-470 нм (350-430 нм для **TPCADTS**) з максимумом при 377 (386) нм (експ.: 387 нм для **C219** [106] і 336 нм для

TPCADTS [222], табл. 4.13) і друга (довгохвильова) в області 470-700 нм (430-650 нм для TPCADTS) з максимумом при 571 (521) нм (експ.: 493 нм для C219 [106] та 495 нм для TPCADTS [222], табл. 4.13).

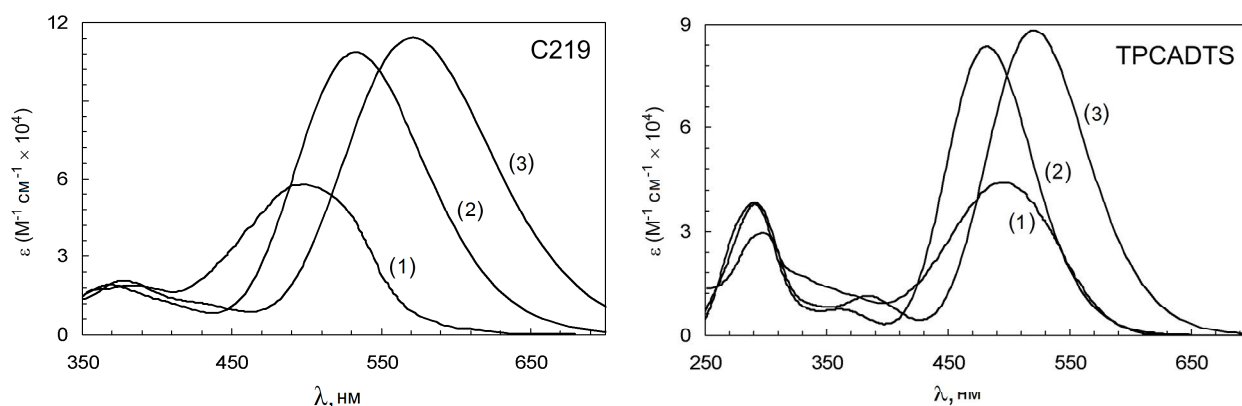


Рис. 4.19. Електронні спектри поглинання барвників C219 і TPCADTS: 1 – експериментальні спектри [106, 222], 2 – розрахунок методом ВМК/6-31G(d) у газовій фазі, 3 – розрахунок із застосуванням сольватаційної моделі РСМ.

Таблиця 4.13

Електронно-спектральні властивості молекул барвників C219 і TPCADTS (в дужках вказані результати розрахунків у газовій фазі): довжини хвиль поглинання (λ) та сили осциляторів (f) відповідних електронних збуджень

λ , нм	f	Віднесення	λ_{exp} , нм
C219			
571 (533)	1.838 (1.748)	73% ВЗМО→НВМО	493 [106]
433 (411)	0.165 (0.152)	71% ВЗМО-1→НВМО	
377 (366)	0.316 (0.280)	76% ВЗМО→НВМО+1	387 [106]
321 (316)	0.278 (0.284)	35% ВЗМО→НВМО+2	
TPCADTS			
521 (482)	1.422 (1.347)	80% ВЗМО→НВМО	495 [222]
386 (365)	0.173 (0.107)	78% ВЗМО-1→НВМО	336 [222]
338 (327)	0.116 (0.09)	77% ВЗМО→НВМО+1	
300 (297)	0.419 (0.397)	48% ВЗМО→НВМО+2	298 [222]

Максимум поглинання при 571 (521) нм обумовлений єдиним синглет-синглетним електронним переходом $\pi\pi^*$ типу [225], що відповідає одноелектронному збудженню за схемою ВЗМО→НВМО (вигляд граничних МО наведено на рис. 4.20). Даний електронний перехід супроводжується

перенесенням заряду від донорного трифеніламінового фрагменту до ціаноакрилової акцепторної групи через місткові ЕДОТ та ди-*n*-гексил-дитієносілолову групи (дифеніл-дитієносілолова група для **TPCADTS**) (рис. 4.20) та є основним продуктивним процесом при генерації електричного струму в СБСЕ. При цьому досягається максимально можливе розділення зарядів, а ефективність фотон-електричної конверсії складає більш ніж 95% для барвника **C219** [106] і близько 80% для **TPCADTS** [222], що пропорційно сумарному ККД СБСЕ на рівні 10–10.3% для барвника **C219** та 6.65% для **TPCADTS** при використанні леткого електроліту ацетонітрилу.

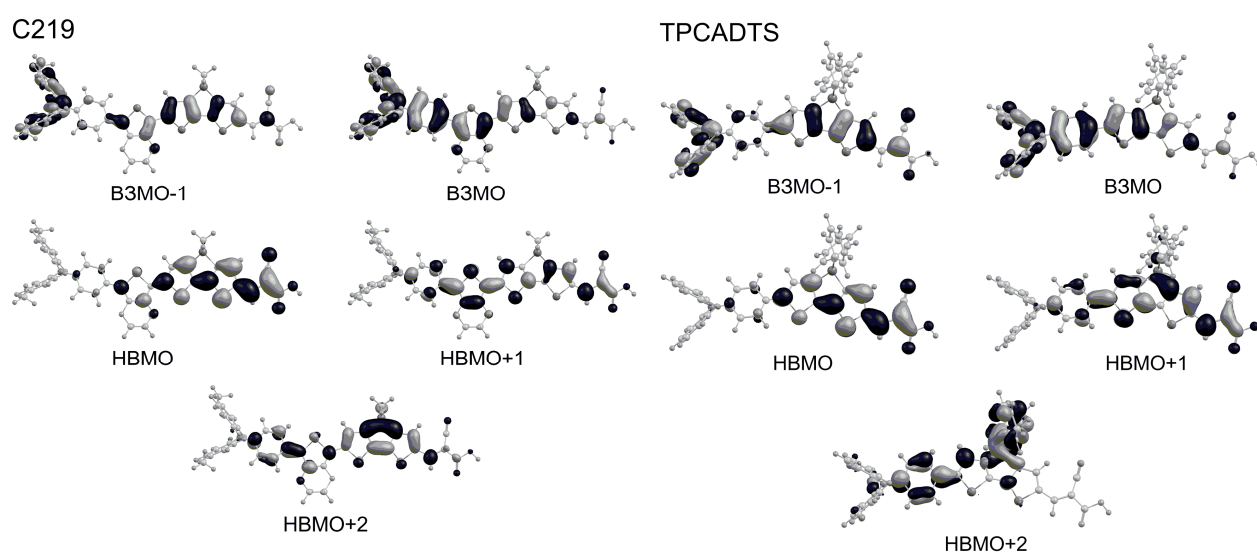


Рис. 4.20. Вигляд граничних молекулярних орбіталей молекул барвників **C219** і **TPCADTS** (контролююче значення ізоконтуру складає 0.03 а.о.)

Короткохвильові смуги у спектрах барвників **OR1**, **C219** та **TPCADS** мають відносно низьку інтенсивність, але забезпечують поглинання в ближній УФ області, що також присутня у сонячному спектрі випромінювання.

4.3.4. Структура та спектри поглинання *bis*-диметилфлуореніламінових барвників

Типовими представниками *bis*-диметилфлуореніламінових сенсibiliзаторів є барвники з комерційними назвами **JK-62** [226] і **JK-201** [227] (рис. 4.21), побудовані за принципом «Донор-Міст-Акцептор» (D- π -A).

Рівноважні геометричні параметри барвників **JK-62** і **JK-201** розраховані нами методом DFT/B3LYP/6-31G(d) [135-137]. Для рівноважної геометрії розраховані по 20 синглетних збуджених станів методом TD DFT із застосуванням серії функціоналів, що містять різний внесок орбітального обміну Хартрі-Фока (ХФО) в обмінно-кореляційній частині функціоналу. Розрахунки збуджених станів проведені нами в рамках континуальної моделі РСМ (розчинники – етанол для барвника **JK-62** і ТГФ для барвника **JK-201**, які застосовувалися для експериментального детектування спектрів поглинання барвників [226, 227]).

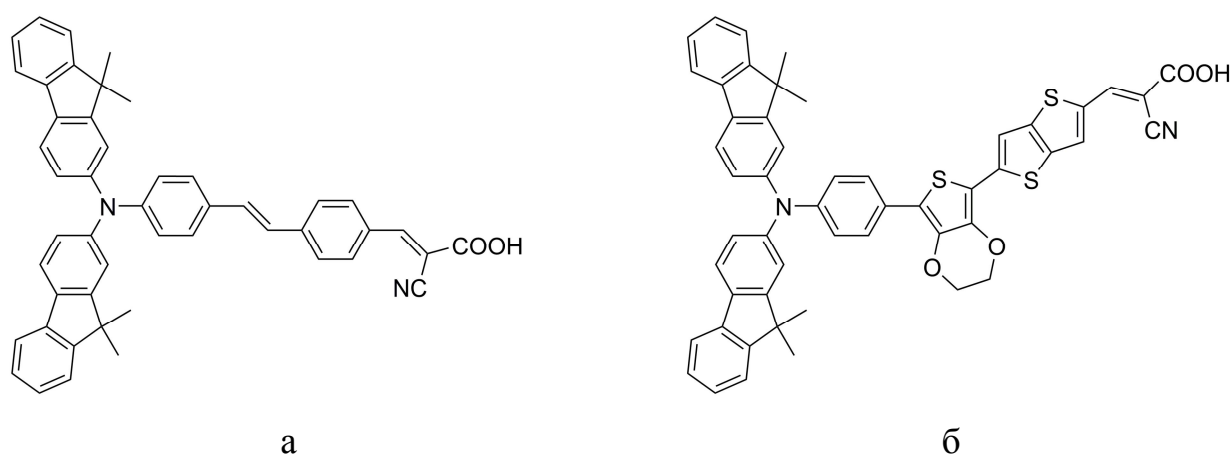


Рис. 4.21. Структура молекул *бис*-диметилфлуореніламінових барвників **JK-62** (а) і **JK-201** (б)

На рис. 4.22 представлена графова структура молекул барвників **JK-62** і **JK-201** згідно розрахунків за методом QTAİM із зазначеними пунктиром невалентними взаємодіями. Нами показано [204, 208, 224, 225, 228, 229], що детальний аналіз і оцінка енергії невалентних взаємодій є дуже важливими, оскільки саме слабкі внутрішньомолекулярні взаємодії визначають конформаційну будову молекул барвників, а, отже, впливають на динаміку перенесення електрона при фотозбудженні. Можна казати, що конформація молекул барвників в певній мірі «керує» ефективністю переносу заряду при фотозбудженні і безпосередньо визначає ефективність пристрою СКСБ. Зокрема, взаємодії O1---S1 та H2---O2 в молекулі **JK-201** мають енергію -3.01

та -3.20 ккал/моль, відповідно, (оцінену за формулою Еспінози) та стабілізують плоске взаєморозташування ЕДОТ та дитієнового фрагментів, які виконують функцію електронотранспортних місткових груп. Взаємодії $H(1)---C(1)$, $N(1)---H(1)$ стабілізують плоске взаєморозташування ціаноакрилового фрагмента і примикаючої «місткової» частини». Енергії даних зв'язків оцінені на рівні -2.20 і -1.76 ккал/моль, відповідно. Взаємодії $H(2)---H(3)$ і $H(4)---H(5)$ в молекулі барвника **JK-62** є досить міцними для даного типу зв'язків, проте високі значення еліптичності для зв'язків (0.88 і 1.02 для $H2---H3$ і $H4---H5$, відповідно) вказують на сприйнятливості даних взаємодій до розриву з розкриттям циклу.

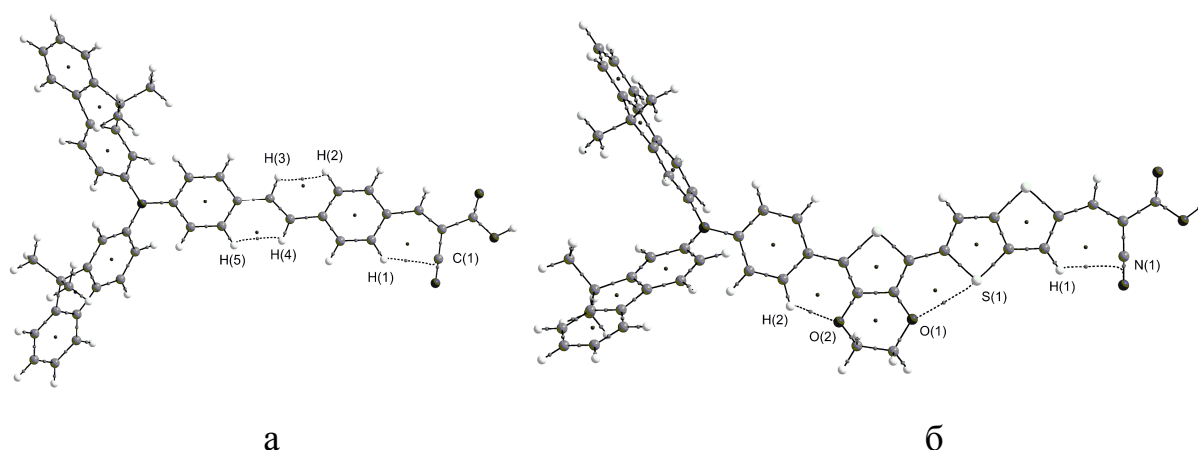


Рис. 4.22. Графова структура молекул **JK-62** (а) і **JK-201** (б): точки в циклах – КТ (3, +1), точки на зв'язках – КТ (3, -1)

Електронні спектри поглинання барвників **JK-62** і **JK-201**, за експериментальними даними складаються з двох смуг поглинання: довгохвильової (390–600 нм з максимумом при 421 і 481 нм для **JK-62** і **JK-201**, відповідно, рис. 4.23) і короткохвильової (300–390 нм з максимумами при 374 і 371 нм для **JK-62** і **JK-201**, відповідно [226, 227]; на рис. 4.23 не наведено). Розрахунки за методом TD DFT/BHandHLYP/6-31G(d) [230] найкращим чином відтворюють таку форму спектрів поглинання барвників **JK-62** і **JK-201**.

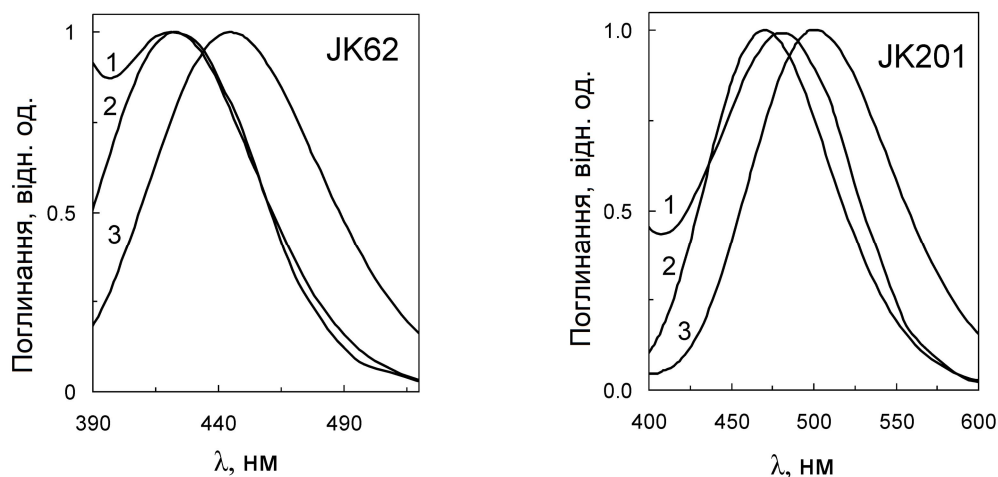


Рис. 4.23. Електронні спектри поглинання барвників **JK-62** і **JK-201**: 1 – експериментальні спектри [226, 227], 2 – розрахунок методом ВМК/6-31G(d) у газовій фазі, 3 – розрахунок із застосуванням сольватаційної моделі РСМ

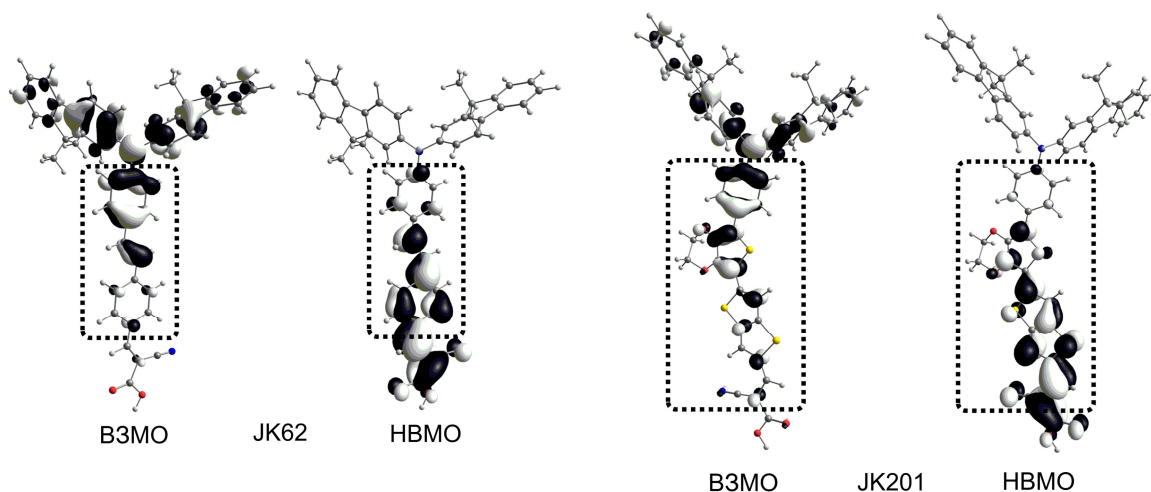


Рис. 4.24. Форма граничних молекулярних орбіталей молекул барвників **JK-62** і **JK-201** (контролююче значення ізоповерхні рівне 0.03 а.о.)

Розрахунок показує, що перший максимум поглинання при 421 (481) нм обумовлений інтенсивним синглет-синглетним $S_0 \rightarrow S_1$ електронним переходом $\pi\pi^*$ типу і відповідає одноелектронному збудженню за типом ВЗМО \rightarrow НВМО, подібно до трифеніламінових та індолінових барвників (рис. 4.24). З рис 4.24 також видно, що даний перехід супроводжується перенесенням заряду з донорної флуореніламінової частини молекул барвників на акцепторний ціаноакриловий фрагмент, тобто здійснюється розділення зарядів у молекулі: фотозбуджений електрон локалізується на акцепторній частині, а на донорному флуореніламіновому

фрагменті утворюється дірка. Важливо, що даний перехід є найбільш інтенсивним в спектрі і безпосередньо продукує заселення першого S_1 стану, який релаксує шляхом інжекції електрона в зону провідності напівпровідникового нанокристалічного TiO_2 . Ефективність релаксації S_1 стану кількісно визначається коефіцієнтом фотон-електричної конверсії, який експериментально виміряний [226, 227] і складає близько 90% на максимумах поглинання обох барвників, адсорбованих на поверхні напівпровідника (максимуми поглинання барвників, адсорбованих на TiO_2 , зазнають незначного батохромного зсуву по відношенню до спектрів поглинання барвників у розчині).

На рис. 4.24 показано, що ВЗМО і НВМО мають обширну спільну ненульову область накладання (обведена пунктиром), яка локалізована на містковій частині молекул барвників **JK-62** і **JK-201**. Це свідчить про те, що обмінна взаємодія між даними орбіталями є досить сильною і дає відчутний внесок в енергію та інтенсивність електронного переходу між ними за рахунок одноцентрових обмінних інтегралів. Дійсно, підвищення частини нелокального ХФО шляхом застосування різних обмінно-кореляційних функціоналів призводить до лінійного зростання енергії S_1 стану (рис. 4.25 а, коефіцієнт регресії $R^2 = 0.99$, табл. 4.14) і сприяє кращому узгодженню з експериментальними спектрами. Сила осцилятора першого електронного переходу також лінійно залежить від частини ХФО в обмінно-кореляційному функціоналі (рис. 4.25 б, коефіцієнт регресії $R^2 = 0.97$, табл. 4.14) і пропорційно зростає при збільшенні вкладу ХФО.

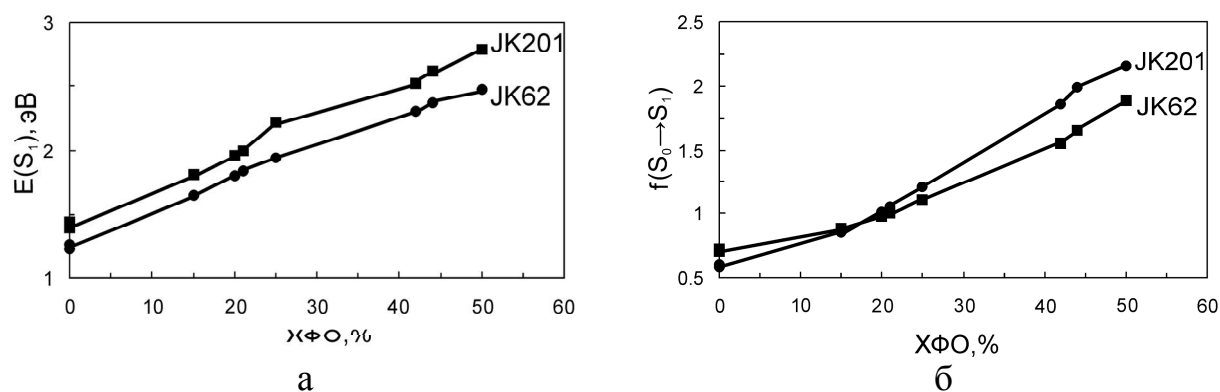


Рис. 4.25. Залежність між енергією (а) та інтенсивністю (б) $S_0 \rightarrow S_1$ переходу і часткою ХФО в обмінно-кореляційній частині функціоналу

Енергія та інтенсивність $S_0 \rightarrow S_1$ переходу (розрахунок з урахуванням впливу розчинника) у спектрах барвників JK62 і JK201 залежно від внеску ХФО в обмінно-кореляційному функціоналі

Метод	ХФО, %	JK62			JK201		
		λ , нм	E , eV	f	λ , нм	E , eV	f
TPSS	0	863	1.44	0.727	985	1.26	0.606
PBE1W	0	891	1.39	0.706	1012	1.23	0.581
τ -HCTHh	15	687	1.81	0.881	752	1.65	0.855
B3LYP	20	634	1.96	0.973	690	1.80	1.014
B97-2	21	620	2.00	1.003	676	1.83	1.046
PBE1PBE	25	588	2.11	1.103	638	1.94	1.209
BMK	42	491	2.52	1.547	538	2.30	1.862
MPWB1K	44	474	2.62	1.656	524	2.37	1.984
BHandHLYP	50	445	2.79	1.887	501	2.47	2.158
Експ.	–	421	2.94	–	481	2.58	–

Ці ефекти обумовлені ненульовими коефіцієнтами розкладання хвильових функцій ВЗМО і НВМО на спільних атомах місткової частини барвників, причому ці коефіцієнти збільшуються в міру зростання вкладу ХФО. Їх добуток входить у вирази для обмінного інтегралу і електричного дипольного моменту переходу і, відповідно, дає великий внесок в енергію збудженого стану і силу осцилятора переходу. Важливо, що при підвищенні частини ХФО до 100% стан з перенесенням заряду набуває характеру локального збудження, що показано в роботі [231] на прикладі подібного трифеніламінового барвника. Тому, для коректного якісного опису S_1 стану з перенесенням заряду *біс*-диметилфлуореніламінових барвників рекомендується використовувати функціонали з часткою ХФО 40-60% залежно від міри узгодження енергії стану з експериментальним спектром.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Підвищення ефективності спряжених металокомплексних барвників відбувається за рахунок інтенсивного заселення вищих збуджених станів, які надалі безвипромінювально релаксують у нижчий збуджений стан, тим самим збільшуючи вірогідність електронної інжекції.

2. Індолінові барвники є одними з найефективніших органічних сенсibilізаторів за рахунок інтенсивного поглинання у видимій області та високого ступеня розділення зарядів, що обумовлено їх практично плоскою будовою та наявністю сильноелектроноакцепторних біроданінових груп. Вигідна конформаційна структура індолінів стабілізована рядом невалентних взаємодій, серед яких вирізняються міцні зв'язки S---O σ -діркової природи.

3. Труксенові та ізотруксенові барвники характеризуються різними механізмами сенсibilізації та електронної інжекції після фотозбудження. Так, труксенові барвники інтенсивно поглинають за рахунок електронних переходів у вищі збуджені стани, які за рахунок внутрішньої конверсії швидко релаксують у перший «темновий» збуджений стан, відповідальний за подальшу інжекцію. У спектрах поглинання ізотруксенів перший синглет-синглетний перехід характеризується власною високою інтенсивністю та заселяється напряму в результаті поглинання видимого світла з подальшою електронною інжекцією.

4. Застосування гібридних функціоналів з великою мірою урахування нелокального орбітального обміну Хартрі-Фока до молекул трифеніламінових та *bis*-диметилфлуореніламінових барвників дозволяє отримувати коректні енергії станів з перенесенням заряду, близькі до експериментальних даних.

5. Для всіх сенсibilізуючих барвників характерне явище сольватохромії, яке особливо яскраво виражене для металокомплексів Ru(II). Походження енергетичного зсуву максимумів поглинання добре пояснюється в рамках орбітального підходу, який полягає у стабілізації/дестабілізації МО під впливом розчинника. Як наслідок, відповідні електронні переходи зазнають зсуву за енергією.

РОЗДІЛ 5

ДИМЕРИЗАЦІЯ РОДАНІНУ ТА РЕАКЦІЇ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ЗА УЧАСТЮ РОДАНІНУ В УМОВАХ СБСЕ

Роданіни (2-тіоксотіазолідин-4-они) складають широкий клас неароматичних п'ятичленних гетероциклів, які знайшли поширене застосування у аналітичній хімії [124, 125], медицині [120–123] та фотовольтаїці [119, 126–130]. У зв'язку з останнім застосуванням, роданіновий цикл використовують в ролі електронноакцепторного фрагменту фотосенсибілізаторів для СБСЕ. При цьому характерна здатність роданіну до таутомеризації, димеризації та комплексоутворення зберігається в умовах СБСЕ в присутності полярного розчинника (зазвичай ацетонітрилу або ТГФ) [119]. Дані явища можуть як сприяти, так і запобігати застосуванню роданінових сенсибілізаторів у СБСЕ. Зокрема, явища димеризації та комплексоутворення є одним з небажаних процесів, в той час як таутомеризація роданіну та його подальша адсорбція на поверхні TiO_2 за рахунок утворених ОН та SH груп є принципово важливим явищем для можливості застосування роданінових барвників в СБСЕ.

5.1. Таутомери роданіну

Роданіновий цикл у складі молекул барвників зазвичай сполучений з донорною частиною за рахунок прилеглого подвійного зв'язку, тому таутомеризацію роданінового циклу будемо розглядати на прикладі його метиленового похідного – метиліден роданіну (mRd).

Метиліден роданін, подібно до вільного роданіну, може існувати у трьох таутомерних формах – кетонній, енольній і тіоенольній, що є наслідком значної полярності зв'язку N–H роданінового циклу ($K_d=10^{-8}$ [126, 127]). За рахунок цього існує можливість міграції протона до атомів Оксигену і Сульфуру зв'язків C=O і C=S, відповідно (рис. 5.1). Енольна і тіоенольна форми можуть існувати у двох еквівалентних конформаціях, що відрізняються просторовим напрямком зв'язків S–H і O–H. Таутомери, наведені на рис. 5.1, є найбільш стійкими за даними розрахунків методом

Розрахунками показано, що енольний (5.1 б) та тіоенольний (5.1 в) таутомери мають плоску структуру (відхилення від площини становить не більше 0.07°), проте нами не виключається можливість існування інших конформацій таутомерів внаслідок вільного обертання зв'язків O^1-H^9 і S^8-H^9 відносно площини молекул, як це показано в роботі [130]. Також нами встановлено, що в процесі таутомеризації роданіновий цикл істотно не деформується, а всі зміни в будові метиліден роданіну пов'язані зі зміною порядків зв'язків $C=O$, $C=S$ і $C-N$ внаслідок перерозподілу електронної густини.

Нажаль, механізм таутомеризації роданінового циклу детально не вивчений, однак було встановлено [130, 232], що пряме перенесення протону є енергетично не вигідним, тому реакція таутомеризації відбувається швидше за все за синхронним механізмом за участю однієї або кількох молекул води.

5.2. Комплексоутворення за участю роданіну в умовах СБСЕ

Автори роботи [119] на основі експериментальних досліджень стверджують, що роданіновий цикл у складі барвників здатний до таутомерії в умовах СБСЕ (рис. 2.6) в присутності апротонного розчинника дихлорометану. Як видно з рис. 2.6, гідроксогрупи, які утворюються при таутомеризації, депротонізуються та беруть участь у адсорбції за бідентатною схемою. Однак, можна припустити, що адсорбція роданінового циклу відбувається за більш простим механізмом, який передбачає єдину стадію – дисоціацію зв'язку $N-H$ під впливом полярного розчинника та взаємодії з поверхнею з синхронним приєднанням до поверхні. Як в одному, так і в іншому випадках, на проміжних стадіях перенесення та відщеплення протону утворюється аніон роданіну. Розрахунки для метиліден роданіну методом РСМ B3LYP/6-311+G(d) (модельний розчинник – вода) показують, що негативний заряд в аніоні переважно сконцентрований на атомах O^1 , N^3 та S^8 (рис. 5.2). Внаслідок такого перерозподілу електронної густини фрагмент $N-C=S$, який існував у нейтральній формі mRd, перегрупується у нову

структуру N=C–S (рис. 5.2) [232, 233]. Таким чином, на основі аналізу розподілу зарядів логічно стверджувати, що координація йону металу саме через атоми O¹, N³ та S⁸ є найімовірнішою та енергетично вигідною. З цією метою нами проведено дослідження комплексоутворення між аніоном метиліден роданіну та модельними йонами лужноземельних металів Ca²⁺ та Mg²⁺. Аналогічні комплекси утворюються як в умовах СБСЕ (модельний йон – Ti²⁺), так і в організмі людини [126, 127, 232, 233]. За результатами розрахунків нами знайдені по 4 найбільш стабільні моделі зв'язування йонів Mg²⁺ та Ca²⁺ у комплекси [Mg(mRd)]⁺ і [Ca(mRd)]⁺, відповідно.

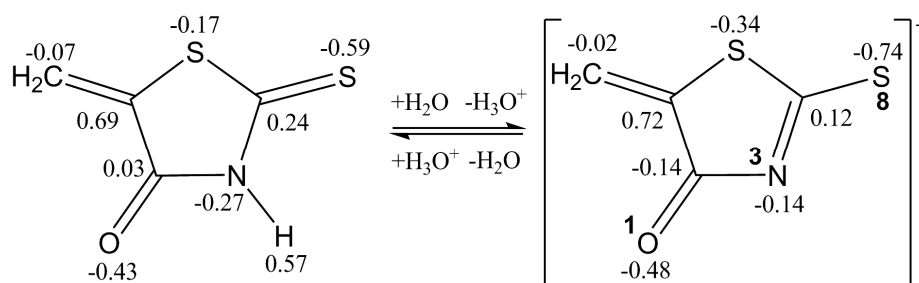


Рис. 5.2. Розподіл зарядів на атомах (за Маллікеном) для нейтральної молекули та аніону метиліден роданіну, розрахований методом B3LYP/6-31+G(d)

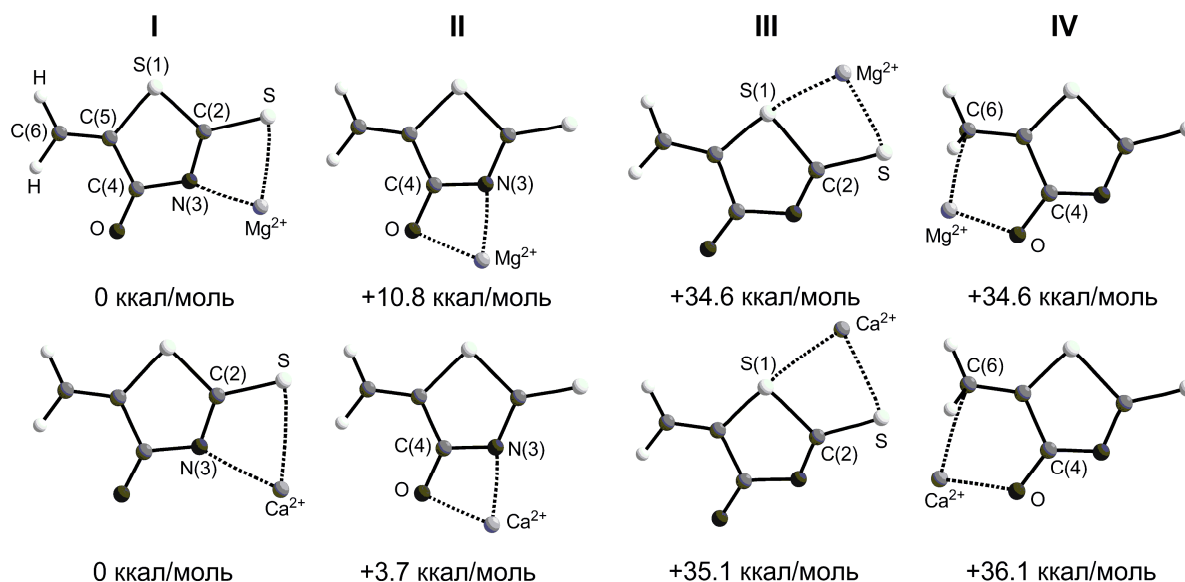


Рис. 5.3. Структура комплексів [Ca(mRd)]⁺ і [Mg(mRd)]⁺, оптимізована методом B3LYP/6-31+G(d)

Оптимізовані геометричні параметри моделей комплексів типу I – IV (рис. 5.3), а також ізольованого аніону метиліден роданіну наведені в

табл. 5.2. Нами встановлено, що основні зміни в будові аніону при комплексоутворенні (порівняно з ізольованим станом) пов'язані зі зміною порядків зв'язків внаслідок перерозподілу електронної густини під впливом поляризуючої дії йонів. Величини валентних кутів змінюються у вузьких межах, що вказує на незначну деформацію циклічної структури метиліден роданіну.

Таблиця 5.2

Довжини зв'язків (Å) і кути між атомами (°) для основного стану комплексів $[\text{Ca}(\text{mRd})]^+$ і $[\text{Mg}(\text{mRd})]^+$, розраховані методом DFT B3LYP/6-31+G(d)

Зв'язок, кут	$[\text{Mg}(\text{mRd})]^+$				$[\text{Ca}(\text{mRd})]^+$				mRd ⁻
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	
O ¹ -C ²	1.209	1.294	1.199	1.293	1.216	1.283	1.204	1.289	1.232
C ² -N ³	1.417	1.347	1.427	1.308	1.407	1.349	1.418	1.310	1.372
N ³ -C ⁴	1.345	1.394	1.266	1.345	1.342	1.383	1.272	1.354	1.319
C ⁴ -S ⁵	1.735	1.786	1.928	1.934	1.751	1.785	1.913	1.891	1.861
C ⁴ -S ⁸	1.740	1.632	1.748	1.617	1.726	1.642	1.735	1.624	1.680
S ⁵ -C ⁶	1.791	1.787	1.784	1.677	1.785	1.781	1.781	1.708	1.756
C ⁶ -C ⁷	1.338	1.345	1.335	1.425	1.339	1.343	1.335	1.388	1.342
C ² -C ⁶	1.500	1.461	1.532	1.529	1.500	1.474	1.529	1.528	1.533
O ¹ C ² N ³	123.5	116.8	124.7	125.6	122.9	118.9	124.6	125.8	125.5
N ³ C ⁴ S ⁸	119.5	125.3	129.6	131.5	122.3	124.4	128.9	129.6	129.1
S ⁸ C ⁴ S ⁵	124.9	125.4	116.1	118.5	122.5	124.9	117.4	119.3	117.7
S ⁵ C ⁶ C ⁷	126.0	128.7	127.4	130.2	126.6	128.4	127.6	129.4	128.7
C ⁷ C ⁶ C ²	124.0	124.1	123.7	120.2	123.9	124.0	123.5	121.9	122.6
C ⁶ C ² O ¹	126.9	128.3	122.4	118.0	126.3	126.5	122.3	118.0	121.1
C ⁶ C ² N ³	109.7	114.8	112.8	116.2	110.8	114.6	113.0	116.0	113.4
C ² N ³ C ⁴	114.8	116.3	115.1	114.3	114.4	115.5	115.5	114.1	115.1
N ³ C ⁴ S ⁵	115.6	109.3	114.0	110.0	115.3	110.7	113.7	111.1	113.2
C ⁴ S ⁵ C ⁶	89.9	92.4	87.6	89.3	90.0	91.7	88.4	89.5	89.6
S ⁵ C ⁶ C ²	110.0	107.3	108.6	109.6	109.5	107.6	108.7	108.7	108.7

Як видно з рис. 5.3, найбільш стійкими моделями комплексів $[\text{Mg}(\text{mRd})]^+$ і $[\text{Ca}(\text{mRd})]^+$ є структури типу I. Дані комплекси мають практично плоску будову і характеризуються бідентатною схемою зв'язування йонів металу за рахунок координаційних зв'язків типу N(3) – Mg²⁺(Ca²⁺) і S(3) – Mg²⁺(Ca²⁺). Дещо менш стійкішими є бідентатні моделі типу II, координовані зв'язками N – Mg²⁺(Ca²⁺) та O – Mg²⁺(Ca²⁺).

Однак, виходячи зі структури барвників RD-I та RD-II (рис. 2.6), координація йона металу за схемою I є неможливою, так як атом Сульфуру тіокетонної групи заміщений малонітрильною групою, тому найвірогіднішою є координація йонів металів за схемою II, як це і показано в роботі [119].

Аналіз розподілу електронної густини за методом QТАІМ для найстабільніших комплексів типу I та II дозволяє детально охарактеризувати природу координаційних зв'язків та оцінити енергію зв'язування виходячи із кореляційної залежності Еспінози.

Контакти O---Mg і O---Ca присутні в комплексах типу II. У критичних точках даних взаємодій елемент кривизни електронної густини λ_3 має високі абсолютні значення (табл. 5.3), що свідчить про сильне розрідження електронної густини уздовж зв'язкового шляху від КТ в напрямку атомних басейнів. На розрідження електронної густини також вказують позитивні значення величини $h_e(\mathbf{r})$ ($|\nu(\mathbf{r})| < g(\mathbf{r})$). Отже зв'язки O---Mg і O---Ca слід класифікувати як взаємодії замкнених оболонок йонного типу з незначним ступенем ковалентності (значення DI складають 0.196 – 0.270, табл. 5.3), яка обумовлена поляризацією електронної оболонки mRd^- в напрямку катіона. За даними розрахунків, значення електронної густини $\rho(\mathbf{r})$ та густини потенціальної енергії $\nu(\mathbf{r})$ в КТ (3, -1) зв'язків O---Mg і O---Ca є досить високими за абсолютною величиною (табл. 5.4), а відповідні енергії, оцінені за формулою Еспінози, складають -22.3 та -15.5 ккал/моль.

Класифікуючи взаємодії S---Mg і S---Ca (комплекси типу I) за критерієм величини $|\lambda_1/\lambda_3|$, можна дійти висновку, що дані взаємодії слід віднести до взаємодії замкнених оболонок ($|\lambda_1/\lambda_3| < 1$). Однак, виходячи зі знаків Лапласіану ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$) і густини електронної енергії ($h_e(\mathbf{r}) < 0$) у відповідних КТ (3, -1) (табл. 5.4), контакти S---Mg і S---Ca слід віднести до проміжного типу взаємодії. Таким чином, взаємодії S---Mg і S---Ca можна класифікувати як координаційні зв'язки зі значним ступенем ковалентності ($DI > 0.3$), яка обумовлена взаємною поляризацією аніону mRd^- та катіонів Ca^{2+} і Mg^{2+} . Значення еліптичності для зв'язків S---Mg і S---Ca коливається в

області 0.07–0.16, що свідчить про незначну схильність даних взаємодій до розриву з розкриттям циклів. Енергія зв'язків S---Mg і S---Ca, розрахована за формулою Еспінози, є значно меншою, ніж для O---Mg і O---Ca, та становить -14 та -9 ккал/моль (табл. 5.4), що дає суттєвий внесок у стабілізацію комплексів.

Таблиця 5.3

Значення і співвідношення елементів кривизни (λ) функції $\rho(r)$ в КТ (3, -1) координаційних зв'язків комплексів $[\text{Ca}(\text{mRd})]^+$ і $[\text{Mg}(\text{mRd})]^+$, а також параметри локалізації електронної густини в атомному і міжатомному просторі

Тип	Зв'язок	$\lambda_{1,5}$ $e \cdot a_0^{-5}$ *	$\lambda_{2,5}$ $e \cdot a_0^{-5}$	$\lambda_{3,5}$ $e \cdot a_0^{-5}$	ε	$ \lambda_1/\lambda_3 $	DI	LI*
I	N(3)---Mg ²⁺	-0.0738	-0.0703	0.5042	0.05	0.146	0.249	9.997
	S---Mg ²⁺	-0.0412	-0.0386	0.2503	0.07	0.165	0.385	
I	N(3)---Mg ²⁺	-0.0727	-0.0699	0.5070	0.04	0.143	0.270	9.997
	O---Mg ²⁺	-0.0747	-0.0732	0.5231	0.02	0.143	0.237	
II	S---Ca ²⁺	-0.0291	-0.0260	0.1598	0.12	0.182	0.326	17.945
	N(3)---Ca ²⁺	-0.0524	-0.0475	0.3200	0.10	0.164	0.239	
II	O---Ca ²⁺	-0.0534	-0.0500	0.3311	0.07	0.161	0.225	17.926
	N(3)---Ca ²⁺	-0.0523	-0.0474	0.3242	0.10	0.161	0.241	

*Примітка:

LI – індекс локалізації електронної густини, який показує кількість електронів в атомному басейні йона металу. DI – індекс делокалізації електронної густини, який показує кількість електронів в міжатомному просторі між парою взаємодіючих атомів.

Таблиця 5.4

Довжини координаційних зв'язків (d), їх енергії (E) і топологічні характеристики розподілу електронної густини в КТ (3, -1)

Тип	Зв'язок	$d, \text{Å}$	$\rho(\mathbf{r})$, $e \cdot a_0^{-3}$	$\nu(\mathbf{r})$, а.о.	$g(\mathbf{r})$, а.о.	$h_e(\mathbf{r})$, а.о.	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$, $e \cdot a_0^{-5}$	E , ккал/моль
I	N(3)---Mg	1.993	0.0515	-0.0703	0.0802	0.0099	0.360	-22.06
	S---Mg	2.369	0.0412	-0.0455	0.0441	-0.0014	0.170	-14.28
I	N(3)---Mg	1.983	0.0517	-0.0712	0.0811	0.0099	0.364	-22.34
	O---Mg	1.971	0.0510	-0.0711	0.0825	0.0114	0.376	-22.31
II	S---Ca	2.744	0.0320	-0.0286	0.0274	-0.0012	0.105	-8.97
	N(3)---Ca	2.326	0.0437	-0.0488	0.0519	0.0031	0.220	-15.31
II	O---Ca	2.299	0.0432	-0.0494	0.0532	0.0038	0.228	-15.50
	N(3)---Ca	2.313	0.0438	-0.0496	0.0529	0.0033	0.225	-15.56

Взаємодії N---Mg та N---Ca, які мають місце в обох найстабільніших формах I і II, за своєю природою дуже схожі на взаємодії O---Mg і O---Ca. Їх також слід класифікувати як взаємодії замкнутих оболонки на основі позитивних значень $h_e(\mathbf{r})$ і $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$. Енергія цих зв'язків, за розрахунковими даними, складає ≈ -22 ккал/моль у комплексах $[\text{Mg}(\text{mRd})]^+$ та ≈ -15 ккал/моль у комплексах $[\text{Ca}(\text{mRd})]^+$ (табл. 5.4).

5.3. Димеризація роданіну у різних таутомерних формах

За даними PCA [131, 234, 235], роданін та його похідні у кристалічному стані існують переважно у формі димерів 5.4 а (рис. 5.4) за рахунок утворення між ними двох міцних водневих зв'язків C=O---HN. Однак, за даними квантово-хімічних розрахунків методом DFT B3LYP/6-31+G(d) [135-137], роданін у кетонній формі може існувати у формі ще як найменше трьох димерів 5.4 б-г, відносна енергія яких не перевищує 6 ккал/моль, порівняно з переважаючим димером 5.4 а. Така кількість стабільних димерів обумовлює високу схильність роданіну та його похідних до агрегації в розчині та конденсованій фазі, і, зокрема, в середовищі СБСЕ. Зокрема, трифеніламінові барвники RD-I та RD-II у кристалічному стані також існують у формі димерів типу 5.4 а [119], що виражається у характерному зсуві та уширенні смуги валентних коливань $\nu(\text{NH})$ в ІЧ спектрах барвників. У розчині, в присутності полярного розчинника, роданін здатний до кето-енольної та тіон-етинольної таутомерії [126–130, 213] з утворенням відповідних таутомерів, які також здатні до димеризації. На основі квантово-хімічних розрахунків методом DFT B3LYP/6-31+G(d) [135-137] нами встановлено можливість існування як мінімум дев'яти таких димерів. Таким чином, всі димери роданіну (рис. 5.4) можна розділити на 3 типи: димери, утворені вільним роданіном (5.4 а-г), димери, утворені таутомерами роданіну (5.4 д-є, 5.4 к, 5.4 л) і змішані димери, утворені роданіном і одним із його таутомерів (5.4 ж-і). За типом міжмолекулярної взаємодії досліджувані димери можна класифікувати на симетричні і асиметричні. До симетричних слід віднести структури 5.4 а, 5.4 г-є, в яких реалізуються два рівноцінні водневі зв'язки.

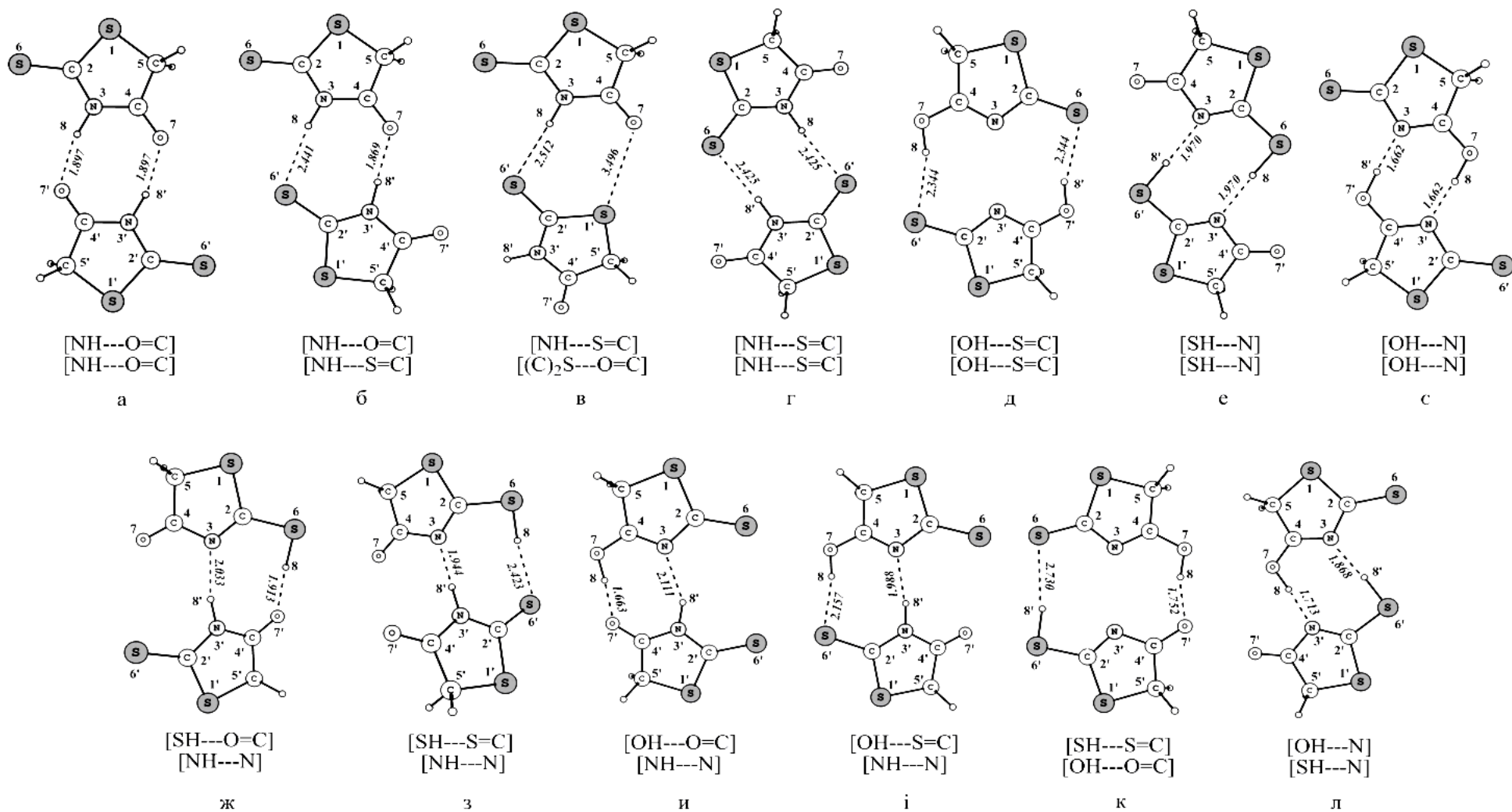


Рис. 5.4. Структура димерів роданіну, оптимізована методом V3LYP/6-31+G(d) у вакуумному наближенні. Довжини міжмолекулярних зв'язків наведені в ангстремах (Å). В квадратних дужках під кожним димером вказаний тип взаємодії. Нумерація атомів в циклі відповідає загальноприйнятій

Розраховані значення повної енергії всіх оптимізованих димерів наведені у табл. 5.5. Відносні енергії всіх димерів (E_{rel}) розраховані порівняно з повною енергією найстабільнішого димеру 5.4 а (у табл. 5.5 вона прийнята за нуль). Розрахунок енергії міжмолекулярної взаємодії в димерах проводився двома шляхами:

1) «прямим» методом з урахуванням BSSE-поправки [236]:

$$E_{MB} = E_{dim} - (E_{mon}(1) + E_{mon}(2)), \quad (5.1)$$

де E_{MB} – енергія міжмолекулярної взаємодії, E_{dim} – повна енергія димеру, $E_{mon}(1)$ та $E_{mon}(2)$ – повна енергія кожного мономера, які формують димер;

2) з використанням кореляційної залежності Еспінози (3.6).

Таблиця 5.5

Енергетичні параметри (ккал/моль) димерів роданіну, розраховані методом DFT B3LYP/6-31+G(d) у вакуумному наближенні

Димер	E_{rel}	E_{MB}^{BSSE}	E_{MB}^{Esp}	Димер	E_{rel}	E_{MB}^{BSSE}	E_{MB}^{Esp}
5.4 а	0	-8.7	-14.6	5.4 ж	+14.5	-7.1	-13.3
5.4 б	+1.4	-7.5	-11.3	5.4 з	+14.7	-6.9	-11.0
5.4 в	+6.5	-2.7	-3.7	5.4 и	+13.5	-12.0	-17.7
5.4 г	+3.5	-5.5	-7.5	5.4 і	+15.4	-10.4	-13.9
5.4 д	+29.9	-12.9	-11.0	5.4 к	+28.3	-10.3	-13.5
5.4 е	+25.1	-9.0	-13.5	5.4 л	+23.2	-15.0	-20.7
5.4 є	+21.1	-21.1	-28.2				

Розрахунки доводять, що найбільш стійким серед всіх інших є димер типу 5.4 а. Енергія міжмолекулярної взаємодії в цьому димері, розрахована за формулою (5.1) складає -8.7 ккал/моль (за формулою Еспінози отримуємо 14.6 ккал/моль). Ці значення досить близькі до розрахунків методом RHF/6-31G* у роботі [126] для аналогічного димеру метиліден роданіну, згідно яких E_{MB} складає -10.3 ккал/моль.

Відносна енергія димеру 5.4 б (порівняно з 5.4 а) складає лише ~ 1 ккал/моль, що свідчить про можливість існування роданіну у кристалічному стані також і у формі димеру 5.4 б, проте експериментальне підтвердження цього явища відсутнє. Димер 5.4 г також дуже близький за

енергією до димерів 5.4 а-б, а в роботі Якименко і Лебедева [237] навіть розраховані коливальні спектри такого димеру і проведено їх порівняння з коливальними спектрами димеру 2а. Цікавим для аналізу з точки зору типу міжмолекулярної взаємодії є димер 5.4 в, в якому має місце міжмолекулярна взаємодія $(C)_2S---O=C$ між циклічним атомом Сульфуру і карбонільним Оксигеном. Аналіз розподілу електронної густини за методом Бейдера показує наявність критичної точки (3, -1) між даними атомами. Величина електронної густини в критичній точці зв'язку складає $0,0046 e \cdot a_0^{-3}$ (табл. 5.5), що свідчить про дуже малу міцність зв'язку (< 1 ккал/моль). Очевидно, що при менших між'ядерних відстанях дану взаємодію можна було б класифікувати як типовий халькогеновий зв'язок σ -діркової природи, однак за такої великої відстані між атомами та низької енергії взаємодії, можна вважати, що димер 5.4 в стабілізований лише одним слабким водневим зв'язком з оціненою за формулою Еспінози енергією -2.9 ккал/моль.

Серед димерів 5.4 д-л, які можуть існувати в розчинах або в газовій фазі, найміцніше зв'язаним є димер 5.4 є. У ньому реалізується подвійна взаємодія $OH---N$ (рис. 5.4), що сильно стабілізує димер (табл. 5.5). Утворення такої димерної пари цілком імовірно, якщо створити сприятливі умови для таутомеризації роданіну. Для цього необхідно варіювати температурою, враховуючи, що реакції таутомеризації роданіну у значній мірі ендотермічні [130, 232, 233]. Підвищення температури розчинів роданіну або його похідних сприятиме таутомерним перетворенням, але сольватаційні ефекти стабілізуватимуть утворені таутомери і перешкоджатимуть утворенню димерів. Проте ймовірнісний розподіл частинок у розчині за швидкостями і енергіями, а також подальше підведення тепла дозволяють подолати бар'єр димеризації, що і приводить до утворення димеру, який стабілізується за рахунок міжмолекулярної взаємодії і сольватації. За описаних умов вірогідність утворення димерних пар 5.4 д-л існує, а їх стабільність пропорційна енергії міжмолекулярної взаємодії (табл. 5.5).

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Роданін, який виконує електронноакцепторну функцію у складі багатьох ефективних фотосенсибілізуючих барвників, виявляє високу схильність до кето-енольної та тіон-тіольної таутомерії з утворенням стійких таутомерів, здатних до адсорбції на поверхні напівпровідника у середовищі СБСЕ.

2. Аніон роданіну містить три основних нуклеофільних центри та утворює міцні комплекси з двозарядними йонами за двома рівновірогідними бідентатними схемами. Перша схема передбачає комплексоутворення через атом Оксигену карбонільної групи та сусідній атом Нітрогену; друга схема реалізується через атом Сульфуру тіокетонної групи та атом Нітрогену. За відсутності тіокетонної групи комплексоутворення відбувається, переважно, за першою схемою.

3. Адсорбція роданіну на поверхні TiO_2 може відбуватися як через проміжну стадію таутомерного перетворення з подальшою депротонізацією, так і напряму за рахунок розриву сильнополярного зв'язку N–H під впливом розчинника та взаємодії з поверхнею TiO_2 . В обох випадках на проміжних стадіях перенесення протону утворюється аніон роданіну із сильно делокалізованим негативним зарядом.

4. Роданін у кристалічному стані може існувати у формі чотирьох різних димерів, які стабілізовані міжмолекулярними водневими зв'язками та мають близькі значення повної енергії. Таутомери роданіну також здатні до димеризації з утворенням сильно стабілізованих димерів. Явище димеризації роданіну є небажаним фактором його застосування у СБСЕ, адже воно протидіє адсорбції барвника на поверхні напівпровідника.

ВИСНОВКИ

Проведений детальний аналіз кристалічної та електронної будови, УФ, видимих, ІЧ та КР спектрів гетероциркуленів та фотосенсибілізуючих барвників забезпечує теоретичне обґрунтування створення нових сонячних батарей, світловипромінюючих діодів, а також цілеспрямованого синтезу нових матеріалів для органічної електроніки. Зокрема, за результатами квантово-хімічних розрахунків було встановлено, що:

1. Електролюмінесценція тетраоксо[8]циркулену (ТОЦ) у складі мультишарових композицій має флуоресцентну природу та є вібронно-індукованою, на відміну від азаоксо[8]циркуленів та несиметричних ТОЦ, для яких флуоресценція є добре дозволеною в електро-дипольному наближенні, що дозволяє використовувати ці речовини для створення ефективних ОСВД.

2. Гетеро[8]циркулені характеризуються наявністю концентричної системи діатропних (ароматичних) та паратропних (антиароматичних) магнітних кільцевих струмів. Встановлені закономірності, в рамках магнітного критерію незалежних від ядер хімічних зсувів, дозволили інтерпретувати гетеро[8]циркулені як неароматичні системи.

3. Міцні міжмолекулярні взаємодії у кристалічних упаковках октатіо[8]циркулену (ОТЦ) та *сим*-тетраселенотетратіо[8]циркулену (СТЦ) приводять до збурення електронних оболонок сусідніх молекул, що викликає відповідне розщеплення граничних молекулярних орбіталей. Проведений аналіз дав змогу пояснити відмінності у спектрах поглинання окремих молекул ОТЦ і СТЦ та їх молекулярних асоціатів. Розрахунки підтверджують, що явище агрегації тетра-*трет*-бутилтетраоксо[8]циркулену у розчині та у конденсованій фазі обумовлене нерегулярним положенням *трет*-бутильних замісників у різних його регіоізомерах та відбувається за принципом «ключ до замка».

4. Перший синглетний збуджений стан досліджених фотосенсибілізуючих барвників завжди має природу перенесення заряду, а отже є відповідальним за інжекцію електронів у зону провідності

напівпровідника. Даний факт дав змогу обґрунтувати два рівно ефективних шляхи електронної інжекції: 1) за рахунок прямої накачки $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow \text{НП}$ (індолінові, трифеніламінові, ізотруксенові барвники); 2) опосередковано через вищі збуджені стани за схемою $S_0 \rightarrow S_n \rightarrow S_1 \rightarrow \text{НП}$ (труксенові та металокомплексні барвники).

5. Конформаційна будова досліджених молекул органічних сенсibilізаторів стабілізована невалентними внутрішньомолекулярними контактами різного типу (водневі зв'язки, σ -діркові зв'язки, Н---Н взаємодії з енергією $-1 \div -6$ ккал/моль). Дані взаємодії стабілізують квазіпланарне взаєморозташування донорного, місткового та акцепторного фрагментів фотосенсibilізатора, що дозволило на якісному рівні пояснити високу ефективність розділення зарядів при фотозбудженні барвника. Роданіновий фрагмент у складі органічних сенсibilізаторів є активним центром комплексоутворення: зв'язування роданіну з поверхнею TiO_2 відбувається за бідентатною схемою за участю атома Нітрогену роданінового циклу та прилеглих атомів Оксигену та Сульфуру кетонної та тіокетонної груп. Встановлена схема дозволяє пояснити міцну адсорбцію сенсibilізатора на поверхні напівпровідника, за рахунок чого покращується ефективність електронної інжекції після фотозбудження.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Dopfer J. H. Synthesis and Properties of Some Heterocirculenes / J. H. Dopfer, F. H. Wynberg // *J. Org. Chem.* – 1975. – Vol. 40, N 13. – P. 1957–1966.
2. Diederich F. Benzenoid versus Annulenoid Aromaticity: Synthesis and Properties of Kekulene / F. Diederich, H. A. Staab // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1978. – Vol. 17, N 5. – P. 372–374.
3. Septulene: The Heptagonal Homologue of Kekulene / B. Kumar, R. L. Viboh, M. C. Bonifacio [et. al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – Vol. 51, N 51. – P. 12795–12800.
4. Hajgató B. Quenching of magnetism in hexagonal graphene nanoflakes by non-local electron correlation / B. Hajgató, M. S. Deleuze // *Chem. Phys. Lett.* – 2012. – Vol. 553. – P. 6–10.
5. Quadrannulene: A Nonclassical Fullerene Fragment / Bharat, R. Bhola, T. Bally [et. al.] // *Angew. Chem.* – 2010. – Vol. 122, N 2. – P. 409–412.
6. Barth W. E. Dibenzo[ghi,mno]fluoranthene / W. E. Barth, R. G. Lawton // *J. Am. Chem. Soc.* – 1966. – Vol. 88, N 2. – P. 380–381.
7. Scholl R. Synthese des anti-diperi-Dibenz-coronens und dessen Abbau zum Coronen (Hexabenzobenzol) / R. Scholl, K. Meyer // *Chem. Ber.* – 1932. – Vol. 65, N 5. – P. 902–915.
8. Yamamoto K. Synthesis and Characterization of [7]Circulene / K. Yamamoto, T. Harada, M. Nakazaki // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – Vol. 105, N 24. – P. 7172–7173.
9. Groen M. B. Synthesis and Resolution of Some Heterohelicenes / M. B. Groen, H. Schadenberg, H. Wynberg // *J. Org. Chem.* – 1971. – Vol. 36, N 19. – P. 2797–2809.
10. Chernichenko K. Yu. From thiophene to Sulflower / K. Yu. Chernichenko, E. S. Balenkova, V. G. Nenajdenko // *Mendeleev Commun.* – 2008. – Vol. 18, N 4. – P. 171–179.

11. Fawcett J. K. The Crystal and Molecular Structure of Coronene / J. K. Fawcett, J. Trotter // Proc. R. Soc. Lond. A – 1966. – Vol. 289, N 1418. – P. 366–376.
12. Kumar B. Synthesis of 1,8,9,16-Tetrakis(trimethylsilyl)tetra-cata-tetrabenzoquadrannulene / B. Kumar, B. T. King // J. Org. Chem. – 2012. – Vol. 77, N 23. – P. 10617–10622.
13. Hanson J. C. The crystal and molecular structure of corannulene, C₂₀H₁₀ / J. C. Hanson, C. E. Nordman // Acta Cryst. B. – 1976. – Vol. 32, N 4. – P. 1147–1153.
14. [7]Circulene: A Remarkably Floppy Polycyclic Aromatic C₂₈H₁₄ Isomer / M. Shen, I. S. Ignatyev, Y. Xie, H. F. Schaefer III // J. Phys. Chem. – 1993. – Vol. 97, N 13. – P. 3212–3216.
15. Liljefors T. Molecular mechanics calculations on the structures and conformational properties of [8]circulene and some related phane compounds / T. Liljefors, O. Wennerstrom // Tetrahedron. – 1977. – Vol. 33, N 22. – P. 2999–3003.
16. [8]Circulene. Theoretical approach / R. Salcedo, L. E. Sansores, A. Picazo, L. Sanson // J. Mol. Struct. THEOCHEM. – 2004. – Vol. 678, N 1–3. – P. 211–215.
17. Türker L. Borazine embedded corannulenes – AM1 treatment / L. Türker // J. Mol. Struct. THEOCHEM. – 2002. – Vol. 584, N 1–3. – P. 135–141.
18. MP2 and DFT Calculations on Circulenes and an Attempt to Prepare the Second Lowest Benzolog [4]Circulene / H. Christoph, J. Grunenberg, H. Hopf [et. al.] // Chem. Eur. J. – 2008. – Vol. 14, N 18. – P. 5604–5616.
19. Erdtman H. Tetranaphthocyclo-octatetraene Tetra-oxide, a Cyclisation Product from α -Naphthoquinone / H. Erdtman, H.-E. Högberg // Chem. Commun. – 1968. – N 14. – P. 773–774.
20. Erdtman H. Cyclooligomerisation of quinones / H. Erdtman, H.-E. Högberg // Tetrahedron Lett. – 1970. – Vol. 11 N 38. – P. 3389–3392.
21. Högberg H.-E. Cyclo-oligomerization of Quinones. III. The Action of Strong Acids on 1,4-Naphthoquinone / H.-E. Högberg // Acta Chem. Scand. – 1972. – Vol. 26, N 1. – P. 309–316.

22. Högberg H.-E. Cyclo-oligomerization of Quinones. IV. The Action of Strong Acids on 2,3-Dialkyl-p-benzoquinones / H.-E. Högberg // Acta Chem. Scand. – 1972. – Vol. 26, N 7. – P. 2752–2758.

23. Högberg H.-E. Cyclo-oligomerization of Quinones. V. The Acid Catalyzed Reactions of alpha-Naphthoquinone with Phenols / H.-E. Högberg // Acta Chem. Scand. – 1973. – Vol. 27, N 7. – P. 2559–2566.

24. Högberg H.-E. Cyclo-oligomerization of Quinones. VI. The Synthesis and Cyclization of a Furohelicene / H.-E. Högberg // Acta Chem. Scand. – 1973. – Vol. 27, N 7. – P. 2591–2596.

25. Dopfer J. H. Heterocirculenes a new class of polycyclic aromatic hydrocarbons / J. H. Dopfer, H. Wynberg // Tetrahedron Lett. – 1972. – Vol. 13, N 9. – P. 763–766.

26. Dopfer J. H. Use of Thieno[2,3-b]thiophene in the Synthesis of Heterohelices by Double Photocyclizations / J. H. Dopfer, D. Oudman, H. Wynberg // J. Am. Chem. Soc. – 1973. – Vol. 95, N 11. – P. 3692–3698.

27. Quinone oligomerization, an X-ray study / J.-E. Berg, H. Erdtman, H.-E. Högberg [et. al] // Tetrahedron Lett. – 1977. – Vol. 18, N 21. – P. 1831–1834.

28. Karlsson B. Quinone Oligomerization. IV.* Structure of Tetraphenyleno[1,16-*bcd*:4,5-*b'c'd'*:8,9-*b''c''d''*:12,13-*b'''c'''d'''*]tetrafulan, C₂₄H₈O₄ / B. Karlsson, A.-M. Pilotti, A.-C. Söderholm // Acta Cryst. C. – 1983. – Vol. 39, N 9. – P. 1273–1275.

29. Tetranaphthyleno[5,6--*bcd*:11,12-*b'c'd'*:17,18-*b''c''d''*:23,24-*b'''c'''d'''*]-tetrafulan / F. Fouad, S. D. Bunge, B. D. Ellman, R. J. Twieg // Acta Cryst. C. – 2012. – Vol. 68, N 11. – P. o465–o467.

30. Eskildsen J. Substituted Tetraoxa[8]circulenes – New Members of the Liquid Crystal Family / J. Eskildsen, T. Reenberg, J. B. Christensen // Eur. J. Org. Chem. – 2000. – N 8. – P. 1637–1640.

31. Organic Light-Emitting Diodes from Symmetrical and Unsymmetrical π -Extended Tetraoxa[8]circulenes / C. B. Nielsen, T. Brock-Nannestad, T. K. Reenberg [et. al.] // *Chem. Eur. J.* – 2010. – Vol. 16, N 44. – P. 13030–13034.

32. Rathore R. Soluble cycloannulated tetroxa[8]circulane derivatives: synthesis, optical and electrochemical properties, and generation of their robust cation–radical salts / R. Rathore, S. H. Abdelwahed // *Tetrahedron Lett.* – 2004. – Vol. 45, N 26. – P. 5267–5270.

33. “Sulflower”: A New Form of Carbon Sulfide / K. Yu. Chernichenko, V. V. Sumerin, R. V. Shpanchenko [et. al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – Vol. 45, N 44. – P. 7367–7370.

34. Two Modifications Formed by “Sulflower” $C_{16}S_8$ Molecules, Their Study by XRD and Optical Spectroscopy (Raman, IR, UV-Vis) Methods / S. S. Bukalov, L. A. Leites, K. A. Lyssenko [et. al.] // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – Vol. 112, N 43. – P. 10949–10961.

35. Molecular, Crystal, and Thin-Film Structures of Octathio[8]circulene: Release of Antiaromatic Molecular Distortion and Lamellar Structure of Self-Assembling Thin Films / T. Fujimoto, R. Suizu, H. Yoshikawa, K. Awaga // *Chem. Eur. J.* – 2008. – Vol. 14, N 20. – P. 6053–6056.

36. Heterocirculenes as a new class of organic semiconductors / A. Dadvand, F. Cicoira, K. Yu. Chernichenko [et. al.] // *Chem. Commun.* – 2008. N 42. – P. 5354–5356.

37. Supramolecular assembly of heterocirculenes in 2D and 3D / O. Ivasenko, J. M. MacLeod, K. Yu. Chernichenko [et. al.] // *Chem. Commun.* – 2009. – N 10. – P. 1192–1194.

38. Azatrioxa[8]circulenes: Planar Anti-Aromatic Cyclooctatetraenes / C. B. Nielsen, T. Brock-Nannestad, P. Hammershøj [et. al.] // *Chem. Eur. J.* – 2013. – Vol. 19, N 12. – P. 3898–3904.

39. Diazadioxa[8]circulenes: Planar Antiaromatic Cyclooctatetraenes / T. Hensel, D. Trpceviski, C. Lind, [et. al.] // *Chem. Eur. J.* – 2013. – Accepted for publication.

40. Accurate determination of the structure of cyclooctatetraene by femtosecond rotational coherence spectroscopy and *ab initio* calculations / D. S. Kumpli, S. Lobsiger, H. M. Frey [et. al.] // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – Vol. 112, N 38. – P. 9134–9143.

41. Tetra-*tert*-butyltetraoxa[8]circulene and Its Unusual Aggregation Behaviour / T. Brock-Nannestad, C. B. Nielsen, M. Schau-Magnussen [et. al.] // *Eur. J. Org. Chem.* – 2011. – N 31. – P. 6320–6325.

42. Synthesis and characterizations of free base and Cu(II) complex of a porphyrin sheet / Y. Nakamura, N. Aratani, K. Furukawa, A. Osuka // *Tetrahedron* – 2008. – Vol. 64, N 50. – P. 11433–11439.

43. Directly Fused Tetrameric Porphyrin Sheet and Its Anomalous Electronic Properties That Arise from the Planar Cyclooctatetraene Core / Y. Nakamura, N. Aratani, H. Shinokubo [et. al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128, N 12. – P. 4119–4127.

44. Griбанова Т. Н. Quantum-Chemical Study of Heteroanalogues of [8]Circulenes and Their Derivatives / Т. Н. Griбанова, N. S. Zefirov, V. I. Minkin // *Doklady Chem.* – 2009. – Vol. 426, N 1. – P. 105–110.

45. Griбанова Т. Н. Structure and stability of the heteroannulated [8–10]circulenes: A quantum-chemical study / Т. Н. Griбанова, N. S. Zefirov, V. I. Minkin // *Pure Appl. Chem.* – 2010. – Vol. 82, N 4. – P. 1011–1024.

46. Structure and Relative Stability of Drum-like $C_{4n}N_{2n}$ ($n = 3-8$) Cages and Their Hydrogenated Products $C_{4n}H_{4n}N_{2n}$ ($n = 3-8$) Cages / L.-W. Shi, B. Chen, J.-H. Zhou [et. al.] // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – Vol. 112, N 46. – P. 11724–11730.

47. Theoretical Investigation into the Structural, Thermochemical, and Electronic Properties of the Decathio[10]circulene / B. Napolion, F. Hagelberg, M.-J. Huan [et. al.] // *J. Phys. Chem. A* – 2011. – Vol. 115, N 31. – P. 8682–8690.

48. Aragó J. From linear quaterthiophene to sulflower: A comparative theoretical study / J. Aragó, P. M. Viruela, E. Ortí // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* – 2009. – Vol. 912, N 1–3. – P. 27–31.

49. Cyclic Tetrathiophenes Planarized by Silicon and Sulfur Bridges Bearing Antiaromatic Cyclooctatetraene Core: Syntheses, Structures, and Properties / T. Ohmae, T. Nishinaga, M. Wu, M. Iyoda // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 132, N 3. – 1066–1074.

50. Datta A. Computational Design of High Hydrogen Adsorption Efficiency in Molecular “Sulflower” / A. Datta, S. K. Pati // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – Vol. 111, N 12. – P. 4487–4490.

51. Gahungu G. Charge Transport Parameters and Structural and Electronic Properties of Octathio[8]circulene and Its Plate-like Derivatives / G. Gahungu, J. Zhang, T. Barancira // *J. Phys. Chem. A.* – 2009. – Vol. 113, N 1. – P. 255–262.

52. Fujimoto T. Dual-gate field-effect transistors of octathio[8]circulene thin-films with ionic liquid and SiO₂ gate dielectrics / T. Fujimoto, M. M. Matsushita, K. Awaga // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 97, N 12. – P. 123303.

53. Fujimoto T. Ionic-Liquid Component Dependence of Carrier Injection and Mobility for Electric-Double-Layer Organic Thin-Film Transistors / T. Fujimoto, M. M. Matsushita, K. Awaga // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – Vol. 116, N 8. – P. 5240–5245.

54. Electrochemical and Electrochromic Properties of Octathio[8]circulene Thin Films in Ionic Liquids / T. Fujimoto, M. M. Matsushita, H. Yoshikawa, K. Awaga // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130, N 47. – P. 15790–15791.

55. Fujimoto T. Electrochemical field-effect transistors of octathio[8]circulene robust thin films with ionic liquids / T. Fujimoto, M. M. Matsushita, K. Awaga // *Chemical Physics Letters.* – 2009. – Vol. 483, N 1–3. – P. 81–83.

56. Unusual thiophilic ring-opening of fused oligothiophenes with organolithium reagents / K. Chernichenko, N. Emelyanov, I. Gridnev, V. G. Nenajdenko // *Tetrahedron.* – Vol. 67, N 36. – P. 6812–6818.

57. A New Route to Annulated Oligothiophenes / V. G. Nenajdenko, V. V. Sumerin, K. Yu. Chernichenko, E. S. Balenkova // *Org. Lett.* – Vol. 6, N. 20. – P. 3437–3439.

58. Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS) as an Aromaticity Criterion / Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf [et. al.] // *Chem. Rev.* – 2005. – Vol. 105, N 10. – P. 3842–3888.
59. Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe / P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld [et. al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – Vol. 118, N 26. – P. 6317–6318.
60. Gahungu G. Shedding light on octathio[8]circulene and some of its plate-like derivatives / G. Gahungu, J. Zhang // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2008. – Vol. 10, N 13. – P. 1743–1747.
61. Radenković S. Comparative Study of Aromaticity in Tetraoxa[8]circulenes / S. Radenković, I. Gutman, P. Bultinck // *J. Phys. Chem. A.* – 2012. – Vol. 116, N 37. – P. 9421–9430.
62. Давыдов А. С. Теория молекулярных экситонов / А. С. Давыдов – М.: Наука, 1968. – 296 с.
63. Dopfer J. H. Dehydrogenation of heterohelicenes by a Scholl type reaction. Dehydrohelicenes / J. H. Dopfer, D. Oudman, H. Wynberg // *J. Org. Chem.* – 1975. – Vol. 40, N 23. – P. 3398–3401.
64. Solar cell efficiency tables (version 41) / M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa [et. al.] // *Prog. Photovolt: Res. Appl.* – 2013. – Vol. 21, N 1. – P. 1–11.
65. Dye-Sensitized Solar Cells / A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun [et. al.] // *Chem. Rev.* – 2010. – Vol. 110, N 11. – P. 6595–6663.
66. Patent US4927721 A, USA. Photo-electrochemical cell / Gratzel M., Liska P.: the applicant and the patentee. – Declared 07.10.1988 : Published 22.05.1990.
67. O'Regan B. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films / B. O'Regan, M. Grätzel // *Nature* – 1991. – Vol. 353, N 6346. – P. 737–740.
68. Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-,

Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline TiO₂ electrodes / M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio [et. al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – Vol. 115, N 14. – P. 6382–6390.

69. Optimizing the Photocurrent Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells through the Controlled Aggregation of Chalcogenoxanthylum Dyes on Nanocrystalline Titania Films / J. R. Mann, M. K. Gannon, T. C. Fitzgibbons [et. al.] // *J. Phys. Chem. C* – 2008. – Vol. 112, N 34. – P. 13057–13061.

70. The role of transition metal complexes in dye sensitized solar devices / C.A. Bignozzi, R. Argazzi, R. Boaretto [et. al.] // *Coord. Chem. Rev.* – 2013. – Vol. 257, N 9-10. – P. 1472–1492.

71. Cyclometalated ruthenium chromophores for the dye-sensitized solar cell / P. G. Bomben, K. C. D. Robson, B. D. Koivisto, C. P. Berlinguette // *Coord. Chem. Rev.* – 2012. – Vol. 256, N 15-16. – P. 1438–1450.

72. Ardo S. Photodriven heterogeneous charge transfer with transition-metal compounds anchored to TiO₂ semiconductor surfaces / S. Ardo, G. J. Meyer // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – Vol. 38, N 1. – P. 115–164.

73. Li L.-L. Porphyrin-sensitized solar cells / L.-L. Li, E. W.-G. Diau // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – Vol. 42, N 1. – P. 291–304.

74. Mishra A. Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules / A. Mishra, M. K. R. Fischer, Peter Bäuerle // *Angew. Chem. Int. Ed.* – Vol. 48, N 14. – P. 2474–2499.

75. Ooyama Y. Molecular Designs and Syntheses of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells / Y. Ooyama, Y. Harima // *Eur. J. Org. Chem.* – 2009. – N. 18. – P. 2903–2934.

76. Liang M. Arylamine organic dyes for dye-sensitized solar cells / M. Liang, J. Chen // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – Vol. 42, N 8. – P. 3453–3488.

77. Ooyama Y. Photophysical and Electrochemical Properties, and Molecular Structures of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells / Y. Ooyama, Y. Harima // *ChemPhysChem.* – 2012. – Vol. 13, N 18. – P. 4032-4080.

78. Wu Y. Organic sensitizers from D- π -A to D-A- π -A: effect of the internal electron-withdrawing units on molecular absorption, energy levels and photovoltaic performances / Y. Wu, W. Zhu // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – Vol. 42, N 5. – P. 2039–2058.

79. Nazeeruddin M. K. Efficient panchromatic sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by a black dye based on atrithiocyanato-ruthenium complex / M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Grätzel // *Chem. Commun.* – 1997. – N 18. – P. 1705–1706.

80. Acid-Base Equilibria of (2,2'-Bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid) ruthenium(II) Complexes and the Effect of Protonation on Charge-Transfer Sensitization of Nanocrystalline Titania / M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker [et. al.] // *Inorg. Chem.* – 1999. – Vol. 38, N 26. – P. 6298–6305.

81. Stable New Sensitizer with Improved Light Harvesting for Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cells / P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser [et. al.] // *Adv. Mater.* – 2004. – Vol. 16, N 20. – P. 1806–1811.

82. Enhance the Optical Absorptivity of Nanocrystalline TiO₂ Film with High Molar Extinction Coefficient Ruthenium Sensitizers for High Performance Dye-Sensitized Solar Cells / F. Gao, Y. Wang, D. Shi [et. al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130, N 32. – P. 10720–10728.

83. Dye-Sensitized Solar Cells with a High Absorptivity Ruthenium Sensitizer Featuring a 2-(Hexylthio)thiophene Conjugated Bipyridine / Y. Cao, Y. Bai, Q. Yu [et. al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – Vol. 113, N 15. – P. 6290–6297.

84. Conjugation of Selenophene with Bipyridine for a High Molar Extinction Coefficient Sensitizer in Dye-Sensitized Solar Cells / F. Gao, Y. Cheng, Q. Yu [et. al.] // *Inorg. Chem.* – 2009. – Vol. 48, N 6. – P. 2664–2669.

85. High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells: The Influence of Lithium Ions on Exciton Dissociation, Charge Recombination and Surface States / Q. Yu, Y. Wang, Z. Yi [et. al.] // *ACS Nano* – 2010. – Vol. 4, N 10. – P. 6032–6038.

86. Q. An Extremely High Molar Extinction Coefficient Ruthenium Sensitizer in Dye-Sensitized Solar Cells: The Effects of π -Conjugation Extension / Q. Yu, S. Liu, M. Zhang [et. al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – Vol. 113, N 32. – P. 14559–14566.

87. Highly Efficient Light-Harvesting Ruthenium Sensitizer for Thin-Film Dye-Sensitized Solar Cells / C.-Y. Chen, M. Wang, J.-Y. Li [et. al.] // *ACS Nano.* – 2009. – Vol. 3, N 10. – P. 3103–3109.

88. High-Efficiency and Stable Mesoscopic Dye-Sensitized Solar Cells Based on a High Molar Extinction Coefficient Ruthenium Sensitizer and Nonvolatile Electrolyte / D. Kuang, C. Klein, S. Ito [et. al.] // *Adv. Mater.* – 2007. – Vol. 19, N 8. – P. 1133–1137.

89. High Molar Extinction Coefficient Heteroleptic Ruthenium Complexes for Thin Film Dye-Sensitized Solar Cells / D. Kuang, S. Ito, B. Wenger [et. al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128, N 12. – P. 4146–4154.

90. Cyclometalated Ruthenium(II) Complexes as Near-IR Sensitizers for High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells / T. Funaki, H. Funakoshi, O. Kitao [et. al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – Vol. 51, N 30. – P. 7528–7531.

91. Design and Characterization of Heteroleptic Ruthenium Complexes Containing Benzimidazole Ligands for Dye-Sensitized Solar Cells: The Effect of Thiophene and Alkyl Substituents on Photovoltaic Performance // W.-K. Huang, H.-P. Wu, P.-L. Lin, E. W.-G. Diao / *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – Vol. 117, N 5. – P. 2059–2065.

92. Fantacci S. Absorption Spectrum and Solvatochromism of the [Ru(4,4'-COOH-2,2'-bpy)₂(NCS)₂] Molecular Dye by Time Dependent Density Functional Theory / S. Fantacci, F. De Angelis, A. Selloni / *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – Vol. 125, N 14. – P. 4381–4387.

93. De Angelis F. Time-dependent density functional theory study of the absorption spectrum of [Ru(4,4'-COOH-2,2'-bpy)₂(NCS)₂] in water solution: influence of the pH / F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 389, N 1–3. – P. 204–208.

94. De Angelis F. Time-Dependent DFT Study of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ Sensitization of TiO_2 Nanoparticles / F. De Angelis, A. Tilocca, A. Selloni // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126, N 46. – P. 15024–15025.

95. Time dependent density functional theory study of the absorption spectrum of the $[\text{Ru}(4,4'\text{-COO}^-2,2'\text{-bpy})_2(\text{X})_2]^{4-}$ ($\text{X} = \text{NCS}, \text{Cl}$) dyes in water solution / F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, M. K. Nazeeruddin // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 415, N 1-3. – P. 115–120.

96. Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers / M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci [et. al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127, N 48. – P. 16835–16847.

97. Synthesis, Characterization, and DFT-TDDFT Computational Study of a Ruthenium Complex Containing a Functionalized Tetradentate Ligand / C. Barolo, M. K. Nazeeruddin, S. Fantacci [et. al.] // *Inor. Chem.* – 2006. – Vol. 45, N 12. – P. 4642–4653.

98. Time-Dependent Density Functional Theory Investigations on the Excited States of Ru(II)-Dye-Sensitized TiO_2 Nanoparticles: The Role of Sensitizer Protonation / F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni [et. al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 129, N 46. – P. 14156–14157.

99. Influence of the Sensitizer Adsorption Mode on the Open-Circuit Potential of Dye-Sensitized Solar Cells / F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni [et. al.] // *Nano Lett.* – 2007. – Vol. 7, N 10. – P. 3189–3195.

100. De Angelis F. Alignment of the dye's molecular levels with the TiO_2 band edges in dye-sensitized solar cells: a DFT–TDDFT study / F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni // *Nanotechnology.* – 2008. – Vol. 19, N. 42. – P. 424002.

101. Theoretical characterization of ruthenium complexes containing functionalized bithiophene ligands for dye-sensitized solar cells / X. Lu, S. Wei, C.-M. L. Wu [et. al.] // *J. Organometal. Chem.* – 2011. – Vol. 696, N 8. – P. 1632–1639.

102. Modeling Ruthenium-Dye-Sensitized TiO₂ Surfaces Exposing the (001) or (101) Faces: A First-Principles Investigation / F. De Angelis, G. Vitillaro, L. Kavan [et. al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – Vol. 116, N 34. – P. 18124–18131.

103. Absorption Spectra and Excited State Energy Levels of the N719 Dye on TiO₂ in Dye-Sensitized Solar Cell Models / F. De Angelis, S. Fantacci, E. Mosconi [et. al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – Vol. 115, N 17. – P. 8825–8831.

104. High-conversion-efficiency organic dye-sensitized solar cells with a novel indoline dye / S. Ito, H. Miura, S. Uchida [et. al.] // *Chem. Commun.* – 2008. – N 41. – P. 5194–5196.

105. High efficiency and stable dye-sensitized solar cells with an organic chromophore featuring a binary π -conjugated spacer / G. Zhang, H. Bala, Y. Cheng [et. al.] // *Chem. Commun.* – 2009. – N 16. – P. 2198–2200.

106. Efficient dye-sensitized solar cells with an organic photosensitizer featuring orderly conjugated ethylenedioxythiophene and dithienosilole blocks / W. Zeng, Y. Cao, Y. Bai [et. al.] // *Chem. Mater.* – 2010. – Vol. 22, N 5. – P. 1915–1925.

107. Organic Dye-Sensitized Ionic Liquid Based Solar Cells: Remarkable Enhancement in Performance through Molecular Design of Indoline Sensitizers / D. Kuang, S. Uchida, R. Humphry-Baker [et. al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – Vol. 47, N 10. – P. 1923–1927.

108. Pastore M. Computational modelling of TiO₂ surfaces sensitized by organic dyes with different anchoring groups: adsorption modes, electronic structure and implication for electron injection/recombination / M. Pastore, F. De Angelis // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 14, N 2. – P. 920–928.

109. Effect of Anchoring Group on Electron Injection and Recombination Dynamics in Organic Dye-Sensitized Solar Cells / J. Wiberg, T. Marinado, D. P. Hagberg [et. al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – Vol. 113, N 9. – P. 3881–3886.

110. Synthesis of new-type donor–acceptor π -conjugated benzofuro[2,3-c]oxazolo[4,5-a]carbazole fluorescent dyes and their photovoltaic performances of dye-sensitized solar cells / Y. Ooyama, Y. Shimada, Y. Kagawa [et. al.] // *Tetrahedron Lett.* – 2007. – Vol. 48, N 52. – P. 9167–9170.

111. High Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Metal-Free Indoline Dyes / T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, S. Uchida // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126, N 39. – P. 12218–12219.

112. The use of indoline dyes in a zinc oxide dye-sensitized solar cell / M. Matsui, A. Ito, M. Kotani [et. al.] // *Dyes Pigm.* – 2009. – Vol. 80, N 2. – P. 233–238.

113. Substituent effects in a double rhodanine indoline dye on performance of zinc oxide dye-sensitized solar cell / M. Matsui, T. Fujita, Y. Kubota [et. al.] // *Dyes Pigm.* – 2010. – Vol. 86, N 2. – P. 143–148.

114. N-(2-Alkoxyphenyl)-substituted double rhodanine indoline dyes for zinc oxide dye-sensitized solar cell / M. Matsui, T. Shiota, Y. Kubota [et. al.] // *Tetrahedron* – 2012. – Vol. 68, N 22. – P. 4286–4291.

115. Application of novel N-(p-phenylene)-dicyanovinylidene double rhodanine indoline dye for zinc oxide dye-sensitized solar cell / M. Matsui, T. Inoue, M. Ono [et. al.] // *Dyes Pigm.* – 2013. – Vol. 96, N 2. – P. 614–618.

116. Highly efficient substituted triple rhodanine indoline dyes in zinc oxide dye-sensitized solar cell / M. Matsui, Y. Asamura, Y. Kubota [et. al.] // *Tetrahedron* – 2010. – Vol. 66, N 37. – P. 7405–7410.

117. Highly efficient new indoline dye having strong electron-withdrawing group for zinc oxide dye-sensitized solar cell / S. Higashijima, H. Miura, T. Fujita [et. al.] // *Tetrahedron*. – 2011. – Vol. 67, N 34. – P. 6289–6293.

118. Organic dyes containing fluorene-substituted indoline core for zinc oxide dye-sensitized solar cell / S. Higashijima, Y. Inoue, H. Miura [et. al.] // *RSC Adv.* – 2012. – Vol. 2, N 7. – P. 2721–2724.

119. Stable Dyes Containing Double Acceptors without COOH as Anchors for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells / J. Mao, N. He, Z. Ning [et. al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – Vol. 51, N 39. – P. 9873–9876.
120. Selective Killing of Nonreplicating Mycobacteria / R. Bryk, B. Gold, A. Venugopal [et. al.] // *Cell Host & Microbe.* – 2008. – Vol. 3, N 3. – P. 137–146.
121. Synthesis and antifungal activity of (Z)-5-arylidenerhodanines / M. Sortino, P. Delgado, S. Juárez [et. al.] // *Bioorg. Med. Chem.* – 2007. – Vol. 15, N 1. – P. 484–494 .
122. Lesyk R. B. Search of potential aldose reductase inhibitors among 5-arylidene-4-oxothiazolidine-3-alkanoic acids derivatives / R. B. Lesyk, B. S. Zimenkovsky, N. Y. Troc'ko // *Ukr. Bioorg. Acta.* – 2004. – Vol. 1, N 1-2. – P. 29–38.
123. Selective small molecule inhibitors of the potential breast cancer marker, human arylamine N-acetyltransferase 1, and its murine homologue, mouse arylamine N-acetyltransferase 2 / A. J. Russell, I. M. Westwood, M. H. J. Crawford [et. al.] // *Bioorg. Med. Chem.* – 2009. – Vol. 17, N 2. – P. 905–918.
124. Tang E. Studies on the synthesis of 5-(*p*-aminobenzylidene)-rhodanine and its properties / E. Tang, G. Yang, J. Yin // *Spectrochimica Acta Part A.* – 2003. – Vol. 59, N 3. – P. 651–656.
125. Fabretti A. C. Copper(I) complexes of rhodanine / A. C. Fabretti, G. Peyronel, G. C. Franchini // *Transition Met. Chem.* – 1978. – Vol. 3, N 1. – P. 125–127.
126. Loncharich R. J. Molecular orbital study of the structure and interactions of ylidene rhodanines / R. J. Loncharich, J. S. Nissen, D. B. Boyd // *Struct. Chem.* – 1996.– Vol. 7, N 1. – P. 37–49.
127. Boyd D. B. On the rhodanines and their presence in biologically active ligands / D. B. Boyd // *J. Mol. Struct.: Theochem.* – 1997. – Vol. 401, N 3. – P. 227–234.
128. Tahmassebi D. Theoretical studies of the tautomerism in oxazolidine and thiazolidine heterocyclic systems / D. Tahmassebi // *J. Mol. Struct.: Theochem.* – 2003. – Vol. 638, N 1–3. – P. 11–20.

129. Enchev V. Tautomerism of rhodanine / V. Enchev, I. Petkov, S. Chorbadjiev // *Struct. Chem.* – 1994. – Vol. 5, N 4. – P. 225–231.
130. Al-Sehemi A. G. Geometry and thermodynamic stabilities of rhodanine tautomers and rotamers: Quantum chemical study / A. G. Al-Sehemi, T. M. El-Gogary // *J. Mol. Struct.: Theochem.* – 2009. – Vol. 907, N 1–3. – P. 66–73.
131. Van der Helm D. The Crystal Structure of Rhodanine, $C_3H_3ONS_2$ / D. Van der Helm, A. E. Lessor, L. L. Merritt // *Acta Cryst.* – 1962. – Vol. 15, N 12. – P. 1227–1232.
132. Rhodanine derivatives as novel inhibitors of PDE4 / M.W. Irvine, G. L. Patrick, J. Kewney [et. al.] // *Bioorg. & Med. Chem. Lett.* – 2008. – Vol. 18, N 6. – P. 2032–2037.
133. Hohenberg P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Phys. Rev.* – 1964. – Vol. 136, N 3B. – P. B864–B871.
134. Kohn W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L. J. Sham // *Phys. Rev.* – 1965. – Vol. 140, A4. – P. A1133–A1138.
135. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // *J. Chem. Phys.* – 1993. – Vol. 98, N 7. – P. 5648–5652.
136. Lee C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // *Phys. Rev. B.* – 1988. – Vol. 37, N 2. – P. 785–789.
137. Selfconsistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization type basis set for second row elements / M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre [et. al.] // *J. Chem. Phys.* – 1982. – Vol. 77, N 7. – P. 3654–3666.
138. Gaussian 09, Revision A.02 [Электронный ресурс] / M. J. Frisch [et. al.] // Gaussian Inc. – Wallingford CT, 2009. – Режим доступа до програми: <http://www.gaussian.com/>.
139. Minaev B. F. Density functional theory study of electronic structure and spectra of tetraoxa[8]circulenes / B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov, V. A. Minaeva // *Comp. Theor. Chem.* – 2011. – Vol. 972, N 1–3. – P. 68–74.

140. Scott A. P. Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree–Fock, Møller–Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors / A. P. Scott, L. Radom // J. Phys. Chem. – 1996. – V. 100, N 41. – P. 16502–16513.

141. Experimental and theoretical study of IR and Raman spectra of tetraoxa[8]circulenes / V. A. Minaeva, B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov [et. al.] // Vib. Spectrosc. – 2012. – Vol. 61. – P. 156–166.

142. Дослідження ІЧ спектрів незаміщеного та заміщеного тетраокса[8]циркулена пара-динафтіленодифеніленотетрафурану методом функціоналу густини / В. О. Мінаєва, Б. П. Мінаєв, Г. В. Барішніков [та ін.] // Вісн. Черк. Унів. Серія Хім. Науки. – 2012. – Т. 227, № 14. – С. 39–59.

143. The FTIR spectra of substituted tetraoxa[8]circulenes and their assignments based on DFT calculations / V. A. Minaeva, B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov [et. al.] // Vib. Spectrosc. – 2013. – Vol. 65. – P. 147–158.

144. Raman spectra of tetraoxa[8]circulenes. p-dinaphthaleno-diphenylenotetrafurane and its tetraalkyl derivatives (DFT study and experiment) / V. A. Minaeva, B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov [et. al.] // J. Appl. Spectrosc. – 2012. – Vol. 79, N 5. – P. 695–707.

145. Raman Spectra of Alkyl-Substituted Azaoxa[8]circulenes: DFT Calculation and Experiment / V. A. Minaeva, B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov, M. Pittelkow // Opt. Spectrosc. – 2013. – Vol. 114, N. 4. – P. 509–521.

146. ІЧ- та КР-спектри *N,N'*-тетра-*трет*-бутилдіазадіокса[8]циркулену. DFT розрахунок та експеримент / В. О. Мінаєва, Б. П. Мінаєв, Г. В. Барішніков [та ін.] // Вісн. Черк. Унів. Серія «Хім. Науки». – 2013. – № 14 (267). – С. 32–54.

147. Polavarapu P. L. *Ab initio* vibrational Raman and Raman optical activity spectra / P. L. Polavarapu // J. Phys. Chem. – 1990. – V. 94, N 21. – P. 8106–8112.

148. Vibrational spectra of monothiocarbamates-II. IR and Raman spectra, vibrational assignment, conformational analysis and ab initio calculations of S-

methyl-N,N-dimethylthiocarbamate / G. Keresztury, S. Holly, G. Besenyi [et. al.] // *Spectrochim. Acta.* – 1993. – V. 49, N 13–14. – P. 2007–2026.

149. Runge E. Density-functional theory for time-dependent systems / E. Runge, E. K. U. Gross // *Phys. Rev. Lett.* – 1984. – Vol. 52, N 12. – P. 997–1000.

150. Burke K. Time-dependent density functional theory: Past, present, and future / K. Burke, J. Werschnik, E. K. U. Gross // *J. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 123, N 6. – P. 062206.

151. Miertus S. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of Ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects / S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi // *Chem. Phys.* – 1981. – Vol. 55, N 1. – P. 117–129.

152. Gorelsky S. I. SWizard program [Электронный ресурс] / S. I. Gorelsky // University of Ottawa. – Ottawa, Canada, 2010. – Режим доступа до програми: <http://www.sg-chem.net>.

153. Density functional theory study of vibronic structure of the first absorption Q_x band in free-base porphyrin / B. F. Minaev, Y.-H. Wang, C.-K. Wang [et. al.] // *Spectrochim. Acta A.* – 2006. – Vol. 65, N 2. – P. 308–323.

154. Socrates G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies – Tables and Charts, 3rd edn. / G. Socrates. – Chichester: J. Wiley & Sons, 2001. – 347 p.

155. Smith J. A. Transient spectroscopy of dipyrrophenazine metal complexes which undergo photo-induced electron transfer with DNA / J. A. Smith, M. W. George, J. M. Kelly // *Coord. Chem. Rev.* – 2011. – Vol. 255, N 21–22. – P. 2666–2675.

156. Time-resolved infrared spectroscopy of the lowest triplet state of thymine and thymidine / M. P. Hare, C. T. Middleton, K. I. Mertel [et. al.] // *Chem. Phys.* – 2008. – Vol. 347, N 2–3. – P. 383–392.

157. Dunning T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen / T. H. Dunning // J. Chem. Phys. – 1989. – Vol. 90, N 2. – P. 1007–1023.

158. London F. Théorie quantique des courants interatomiques dans les combinaisons aromatiques / F. London // J. Phys. Radium. – 1937. – Vol. 8, N 10. – P. 397–409.

159. McLean A. D. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, $Z=11-18$ / A. D. McLean, G. S. Chandler // J. Chem. Phys. – 1980. – Vol. 72, N 10. – P. 5639–5648.

160. Bader R. W. F. Atoms in molecules. A quantum theory / R. W. F. Bader. – Oxford: Calendon Press, 1990. – 436 p.

161. Dissected ring current model for assessing magnetic aromaticity: a general approach for both organic and inorganic rings / C. Foroutan-Nejad, S. Shahbazian, F. Feixas [et. al.] // J. Comput. Chem. – 2011. – Vol. 32, N 11. – P. 2422–2431.

162. Keith T. A. AIMAll (Version 10.07.25) [Электронный ресурс] / T. A. Keith // TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2010. – Режим доступа до програми: www.aim.tkgristmill.com.

163. Nucleus-independent chemical shift criterion for aromaticity in π -extended tetraoxa[8]circulenes / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, M. Pittelkow [et. al.] // J. Mol. Model. – 2013. – Vol. 19, N 3. – P. 847–850.

164. DFT and QTAIM study of the tetra-*tert*-butyltetraoxa[8]circulene regioisomers structure / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, V. A. Minaeva, A. T. Baryshnikova // J. Mol. Struct. – 2012. – Vol. 1026. – P. 127–132.

165. Espinosa E. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities / E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte // Chem. Phys. Lett. – 1998. – 285, N 3-4. – P. 170–173.

166. Espinosa E. About the evaluation of the local kinetic, potential and total energy densities in closed-shell interactions / E. Espinosa, I. Alkorta, I. Rozas // Chem. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 336, N 5–6. – P. 457–461.

167. Bader R. F. W. The characterization of atomic interactions / R. F. W. Bader, H. Essen // *J. Chem. Phys.* – 1984. – Vol. 80, N. 5. – P. 1943–1960.

168. Koch U. Characterization of C–H–O Hydrogen Bonds on the Basis of the Charge Density / U. Koch, P. L. A. Popelier // *J. Phys. Chem.* – 1995. Vol. 99, N. 24. – P. 9747–9754.

169. Бушмаринов И. С. Энергия атомов в теории «атомы в молекулах» и ее использование для решения химических задач / И. С. Бушмаринов, К. А. Лысенко, М. Ю. Антипин // *Успехи химии.* – 2009. – Т. 78, № 4. – С. 307–327.

170. Cremer D. A description of the chemical bond in terms of local properties of electron density and energy / D. Cremer, E. Kraka // *Croat. Chem. Acta.* 1984. – Vol. 57, N 6. – P. 1259–1281.

171. Firme C. L. Relation between bond order and delocalization index of QTAIM / C. L. Firme, O. A. C. Antunes, P. M. Esteves // *Chem. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 468, N 4–6. – P.129–133.

172. Структура комплексов цинка с 3-(пиридин-2-ил)-5-(арилдениминофенил)-1H-1,2,4-триазолами в различных таутомерных формах: DFT и QTAIM исследование / Г. В. Барышников, Б. Ф. Минаев, А. А. Короп [и др.] // *Ж. Неорг. Хим.* – 2013. – Т. 58, № 8. – С. 1043–1050.

173. Mohakud S. Large carrier mobilities in octathio[8]circulene crystals: a theoretical study / S. Mohakud, S. K. Pati / *J. Mater. Chem.* – 2009. – Vol. 19, N 25. – P. 4356–4361.

174. Theoretical study of the bridging effect on the charge carrier transport properties of cyclooctatetrathiophene and its derivatives / X.-D. Tang, Y. Liao, H.-Z. Gao [et. al.] // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22, N 14. – P. 6907–6918.

175. González Moa M. J. A Computational Study on the Stacking Interaction in Quinhydrone / M. J. González Moa, M. Mandado, R. A. Mosquera // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – Vol. 111, N 10. – P. 1998–2001.

176. Single crystal architecture and absorption spectra of octathio[8]circulene and *sym*-tetraselenatetrathio[8]circulene: QTAIM and TD-DFT approach / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, V. A. Minaeva, V. G. Nenajdenko // *J. Mol. Model.* – 2013. – Vol. 19, N 10. – P. 4511–4519.

177. Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)–Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency / A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao [et. al.] // *Science.* – 2011. – Vol. 334. – P. 629–634.

178. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells / J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon [et. al.] // *Nature.* – 2013. – Vol. 499, N 7458. – P. 316–319.

179. Baryshnikov G. V. Quantum-chemical study of effect of conjugation on structure and spectral properties of C105 sensitizing dye / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, V. A. Minaeva // *Opt. Spectrosc.* – 2011. – Vol. 110, N. 3. – P. 393–400.

180. Bis(2,2'-bipyridine)bis(isothiocyanato)ruthenium. Solvate (solvate = acetonitrile, DMSO) and related compounds: crystal structure, VTFTIR and NMR study / R. H. Herber, G. Nan, J. A. Potenza [et. al.] // *Inorg. Chem.* – 1989. – Vol. 28, N 5. – P. 938–942.

181. Sizova O. V. Modeling the solvation shell of complexes in solution for quantum chemical calculations of electronic spectra / O. V. Sizova, V. V. Sizov // *J. Struct. Chem.* – 2006. – Vol. 47, N 6. – P. 1022–1031.

182. Influence of solvent on the spectroscopic properties of cyano complexes of Ruthenium(II) / C. P. Timpson, C. A. Bigozzi, B. P. Sullivan [et. al.] // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100, N 8. – P. 2915–2925.

183. Solvent-based switching of photophysical properties of polynuclear complexes / T. L. Easun, M. D. Ward, W. Z. Alsindi [et. al.] // *Central Laser Facility Annual Report – Chemistry.* – 2004/2005. – P. 125–126.

184. IR, Raman and UV-Visible Spectra of the Ru(II) Cyano Complexes Studied by DFT / B. Minaev, V. Minaeva, G. Baryshnikov [et. al.] // *Mol. Simul.* – 2011. – Vol. 37, N 8. – P. 670–677.

185. Falaras P. Synergetic effect of carboxylic acid functional groups and fractal surface characteristics for efficient dye sensitization of titanium oxide / P. Falaras // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 1998. – Vol. 53, N 1–2. – P. 163–175.

186. Theoretical study of vibration spectra of sensitizing dyes for photoelectrical converters based on Ruthenium (II) and Iridium (III) complexes / B. F. Minaev, V. A. Minaeva, G. V. Baryshnikov [et. al.] // *Rus. J. Appl. Chem.* – 2009. – Vol. 82, N7. – P. 1211–1221.

187. Horiuchi T. Highly-efficient metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells / T. Horiuchi, H. Miura, S. Uchida // *Chem. Commun.* – 2003. – N 24. – P. 3036–3037.

188. Comparison of performance between benzoindoline and indoline dyes in zinc oxide dye-sensitized solar cell / M. Matsui, M. Kotani, Y. Kubota [et. al.] // *Dyes Pigm.* – Vol. 91, N 2. – P. 145–152.

189. Theoretical study of the conformational structure and thermodynamic properties of 5-(4-oxo-1,3-thiazolidine-2-ylidene)-rhodanine and ethyl-5-(4-oxo-1,3-thiazolidine-2-ylidene)-rhodanine-3'-acetic acid as acceptor groups of indoline dyes / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, V. A. Minaeva, H. Ågren // *J. Struct. Chem.* – 2010. – T. 51, N 5. – C. 817–823.

190. Structure and intramolecular stabilization of geometric isomers of bi- and trithiazolidine-4-ones and their methyl derivatives: a DFT and QTAIM study / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, V. A. Minaeva, A. T. Baryshnikova // *J. Struct. Chem.* – 2012. – Vol. 53, N 3. – P. 428–435.

191. Brinck T. Surface electrostatic potentials of halogenated methanes as indicators of directional intermolecular interactions / T. Brinck, J. S. Murray, P. Politzer // *In. J. Quant. Chem.* – 1992. – Vol. 44, N 19. – P. 57–64.

192. P. Politzer Halogen bonding and other σ -hole interactions: a perspective / P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 15, N 27. – P. 11178–11189.

193. Politzer P. σ -hole bonding between like atoms; a fallacy of atomic charges / P. Politzer, Jane S. Murray, M. C. Concha // *J. Mol. Model.* – 2008. – Vol. 14, N 8. – P. 659–665.

194. Intramolecular S \cdots O chalcogen bond in thioindirubin / O. V. Shishkin, I. V. Omelchenko, A. L. Kalyuzhny, B. V. Paponov // *Struct. Chem.* – 2010. – Vol. 21, N 5. – P. 1005–1011.

195. Novel thiophene-conjugated indoline dyes for zinc oxide solar cells / T. Dentani, Y. Kubota, K. Funabiki [et. al.] // *New J. Chem.* – 2009. – Vol. 33, N 1. – P. 93–101.

196. Survey of co-adsorbent for DN350 in zinc oxide dye-sensitized solar cell / M. Matsui, M. Ono, Y. Kubota [et. al.] // *Dyes Pigm.* – 2013. – Vol. 99, N 3. – P. 829–832.

197. A time resolved fluorescence and quantum chemical study of the solar cell sensitizer D149 / M. Fakis, P. Hrobárik, E. Stathatos [et. al.] // *Dyes Pigm.* – 2013. – Vol. 96, N 1. – P. 304–312.

198. Baryshnikov G. V. Quantum–Chemical Study of the Structure and Optical Properties of Sensitized Dyes of an Indoline–Thiazolidine Series / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, V. A. Minaeva // *Opt. Spectrosc.* – 2010. – Vol. 108, N 1. – P. 16–22.

199. A TD-DFT investigation of ground and excited state properties in indoline dyes used for dye-sensitized solar cells / T. Le Bahers, T. Pauporte, G. Scalmani [et. al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 11, N 47. – P. 11276–11284.

200. Conversion efficiency versus sensitizer for electrospun TiO₂ nanorod electrodes in dye-sensitized solar cells / R. Jose, A. Kumar, V. Thavasi, S Ramakrishna // *Nanotechnology.* – 2008. – Vol. 19, N 42. – P. 424004.

201. Photovoltage Improvement for Dye-Sensitized Solar Cells via Cone-Shaped Structural Design / Z. Ning, Q. Zhang, H. Pei [et. al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – Vol. 113, N 23. – P. 10307–10313.

202. Efficient dye-sensitized solar cells with triarylamine organic dyes featuring functionalized-truxene unit / M. Liang, M. Lu, Q.-L. Wang [et. al.] // *J. Power Sources*. – 2011. – Vol. 196, N 3. – P. 1657–1664.

203. Efficient iodine-free dye-sensitized solar cells employing truxene-based organic dyes / X. Zong, M. Liang, T. Chen [et. al.] // *Chem. Commun.* – 2012. – Vol. 48, N 53. – P. 6645–6647.

204. Structure and spectral properties of truxene dye S5 / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, V. A. Minaeva [et. al.] // *Optics and Spectroscopy*. – 2012. – Vol. 112, N 2. – P. 168–174.

205. 3,4-Ethylenedioxythiophene as an electron donor to construct arylamine sensitizers for highly efficient iodine-free dye-sensitized solar cells / Y. Hao, M. Liang, Z. Wang [et. al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 15, N 37. – P. 15441–15449.

206. Design of Truxene-Based Organic Dyes for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells Employing Cobalt Redox Shuttle / X. Zong, M. Liang, C. Fan [et. al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2012. – Vol. 116, N 20. – P. 11241–11250.

207. Isotruxene-derived cone-shaped organic dyes for dye-sensitized solar cells / S.-H. Lin, Y.-C. Hsu, J. T. Lin [et. al.] // *J. Org. Chem.* – 2010. – Vol. 75, N 22. – P. 7877–7886.

208. Structure and Electronic Absorption Spectra of Isotruxene Dyes for Dye Sensitized Solar Cells: Investigation by the DFT, TDDFT, and QTAIM Methods / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, E. V. Myshenko, V. A. Minaeva // *Opt. Spectrosc.* – 2013. – Vol. 115, N. 4. – P. 484–490.

209. Boese A. D. Development of density functionals for thermochemical kinetics / A. D. Boese, J. M. L. Martin // *J. Chem. Phys.* – 2004. – Vol. 121, N 8. – P. 3405–3416.

210. Dreuw A. Failure of Time-Dependent Density Functional Theory for Long-Range Charge-Transfer Excited States: The Zinbacteriochlorin–Bacteriochlorin and Bacteriochlorophyll–Spheroidene Complexes / A. Dreuw, M. Head-Gordon // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126, N 12. – P. 4007–4016.

211. Symmetrical and asymmetrical (multi)branched truxene compounds: Structure and photophysical properties / M.-S. Yuan, Q. Wang, W.-J. Wang [et. al.] // *Dyes Pigm.* – 2012. – Vol. 95. N 2. – P. 236–243.

212. Intermolecular Hydrogen Bonds of 5-Benzylidene-2,4-thiazolidinedione Derivatives and Related Compounds in Crystalline State / M. Okazaki, N. Uchido, M. Ishihara, H. Fukunaga // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1998. – Vol. 71, N 7. – P. 1713–1718.

213. Theoretical study of the dimerization of rhodanine in various tautomeric forms / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, V. A. Minaeva, A. T. Podgornaya // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 2012. – Vol. 47, N. 10. – P. 1268–1279.

214. Characterization of Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Utilizing High Absorption Coefficient Metal-Free Organic Dyes / W. H. Howie, F. Claeysens, H. Miura, L. M. Peter // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130, N 4. – P. 1367–1375.

215. Characteristics of triphenylamine-based dyes with multiple acceptors in application of dye-sensitized solar cells / C.-H. Yang, H.-L. Chen, Y.-Y. Chuang [et. al.] // *J. Power Sources.* 2009. – Vol. 188, N 2. – P. 627–634.

216. Perdew J. P. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system // J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 54, N 23. – P.16533–16539.

217. Adamo C. Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPW1PW models / C. Adamo, V. Barone // *J. Chem. Phys.* – 1998. – Vol. 108, N 2. – P. 664–675.

218. Perdew J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77, N 18. – P. 3865–3868.

219. Adamo C. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model / C. Adamo, V. Barone // *J. Chem. Phys.* – 1999. – Vol. 110, N 13. – P. 6158–6169.

220. Baryshnikov G. V. Quantum-Chemical Study of Structure and Spectral Properties of Triphenylamine-Rhodanine Dye 2-(5-(4-(Diphenylamine)-Benzylidene)-4-Oxo-2-Thioxothiazolidine-3-yl) Acetic Acid / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, V. A. Minaeva // *Opt. Spectrosc.* – 2011. – Vol. 110, N 2. – P. 216–223.

221. Triphenylamine-Based Dyes Bearing Functionalized 3,4-Propylenedioxythiophene Linkers with Enhanced Performance for Dye-Sensitized Solar Cells // Y. Liang, B. Peng, J. Liang [et. al.] // *Org. Lett.* – 2010. – Vol. 12, N. 6. – P. 1204–1207.

222. Organic dyes containing coplanar diphenyl-substituted dithienosilole core for efficient dye-sensitized solar cells / L.-Y. Lin, C.-H. Tsai, K.-T. Wong [et. al.] // *J. Org. Chem.* – 2010. – Vol. 75, N 14. – P. 4778–4785.

223. Лысенко К.А. Распределение электронной плотности и новые подходы к анализу природы химической связи в молекулярных кристаллах. Дис....докт. хим. наук. – Москва: ИНЕОС РАН, 2006.

224. Minaev B. F. Structure and spectral properties of triphenylamine dye functionalized with 3,4-propylenedioxythiophene / B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov, A. A. Slepets // *Opt. Spectrosc.* – 2012, Vol. 112, N. 6. – P. 829–835.

225. Minaev B. F. Electronic structure and spectral properties of the triarylamine-dithienosilole dyes for efficient organic solar cells / B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov, V. A. Minaeva // *Dyes Pigm.* – 2011. – Vol. 92, N 1. – P. 531–536.

226. Improved Efficiency of over 10% in Dye-Sensitized Solar Cells with a Ruthenium Complex and an Organic Dye Heterogeneously Positioning on a Single TiO₂ Electrode / S.-Q. Fan, C. Kim, B. Fang [et. al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – Vol. 115, N 15. – P. 7747–7754.

227. Molecular Engineering of Efficient Organic Sensitizers Incorporating a Binary π -Conjugated Linker Unit for Dye-Sensitized Solar Cells / S. Paek, H. Choi, H. Choi [et. al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2010. – Vol. 114, N 34. – P. 14646–14653.

228. Fukunishi H. Influence of conformation on the absorption spectra of flexible organic dyes used in dye-sensitized solar cells / H. Fukunishi, S. Nakamura, S. Fujieda // *Comp. Theor. Chem.* – 2013. – Vol. 1014. – P. 29–36.

229. Роль орбитального обмена Хартри-Фока в формировании энергии первого синглетного возбужденного состояния с переносом заряда на примере молекул сенсibiliзирующих красителей ЖК-62 и ЖК-201 / Г. В. Барышников, Б. Ф. Минаев, А. А. Слепец, В. А. Минева // *Опт. Спектроск.* – 2014. – Т. 116, № 2. – С. 63–69.

230. Becke A. D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories / A. D. Becke // *J. Chem. Phys.* – 1993. – Vol. 98, N 2. – P. 1372–1377.

231. Magyar R. J. Dependence of Spurious Charge-Transfer Excited States on Orbital Exchange in TDDFT: Large Molecules and Clusters / Magyar R. J., Tretiak S. // *J. Chem. Theory Comput.* – 2007. – Vol. 3, N 3. – P. 976–987.

232. Baryshnikov G. V. Theoretical study of the models of Ca^{2+} and Mg^{2+} ions binding by the methyldene rhodanine neutral and anionic forms / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, V. A. Minaeva // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2011. – Vol. 81, N 3. – P. 576–585.

233. Application of Bader's *Atoms in Molecules* Theory to the Description of Coordination Bonds in the Complex Compounds of Ca^{2+} and Mg^{2+} with Methyldene Rhodanine and Its Anion / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, V. A. Minaeva [et. al.] // *Rus. J. Gen. Chem.* – 2012. – Vol. 82, N 7. – P. 1254–1262.

234. The Influence of 5-Substituents on the Supramolecular Structures of Rhodanine Derivatives / E. Barreiro, J. S. Casas, M. D. Couce [et. al.] // *Cryst. Growth. Des.* – 2007. – Vol. 7, N 10. – P. 1964–1973.

235. Ng S. W. Redetermination of rhodanine at 173 K / S. W. Ng // *Acta Cryst.* – 2007. – Vol. E63, N 3. – P. o1363–o1364.

236. Boys S. F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors / S. F. Boys, F. Bernardi // *Mol. Phys.* – 1970. – Vol. 19, N 4. – P. 553–566.

237. Yakimenko V. I. Calculation of the vibrational spectrum of rhodanine dimer structures / V. I. Yakimenko, R. S. Lebedev // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved, Fiz.* – 1973. – Vol. 16, N 8. – 138–141.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Minaev B. Principles of Phosphorescent Organic Light Emitting Devices / B. Minaev, **G. Baryshnikov**, H. Agren / Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – Vol. 16, N 5. – P. 1719–1758. *(здобувачем описано теоретичні основи методу TDDFT з квадратичним відгуком, проведено огляд принципової схеми ОСВД, матеріалів для них та фосфоресцентних властивостей комплексів Ir(III)).*
2. Azatrioxa[8]circulenes: Planar Anti-Aromatic Cyclooctatetraenes / C. B. Nielsen, T. Brock-Nannestad, P. Hammershøj, T. K. Reenberg, M. Schau-Magnussen, D. Trpcevski, T. Hensel, R. Salcedo, **G. V. Baryshnikov**, B. F. Minaev, M. Pittelkow // Chem. Eur. J. – 2013. – Vol. 19, N 12. – P. 3898–3904. *(здобувач виконав розрахунки індексів NICS для молекул, дикатіонів та дианіонів тетраоксо[8]циркулену та азаотриоксо[8]циркулену, брав участь у обговоренні результатів та написанні статті).*
3. Diazadioxa[8]circulenes: Planar Antiaromatic Cyclooctatetraenes / T. Hensel, D. Trpcevski, C. Lind, R. Grosjean, P. Hammershoj, C. B. Nielsen, T. Brock-Nannestad, B. E. Nielsen, M. Schau-Magnussen, B. Minaev, **G. V. Baryshnikov**, M. Pittelkow // Chem. Eur. J. – 2013. – Vol. 19, N 50. – P. 17097–17102. *(здобувач виконав розрахунки електронних спектрів поглинання діазадіоксо[8]циркулену та виконав віднесення смуг поглинання в експериментальному спектрі, провів QTAİM аналіз електронної густини у молекулах азаотриоксо[8]циркулену та діазадіоксо[8]циркулену та інтерпретував їх, брав участь у обговоренні результатів та написанні статті).*
4. DFT and QTAİM study of the tetra-tert-butyltetraoxa[8]circulene regioisomers structure / **G. V. Baryshnikov**, B. F. Minaev, V. A. Minaeva, A. T. Baryshnikova // J. Mol. Struct. – 2012. – Vol. 1026. – P. 127–132 *(здобувачем виконано розрахунки рівноважної структури регіоізомерів тетра-трет-бутилтетраоксо[8]циркулену та аналіз їх конформаційної будови, запропоновано механізм агрегації регіоізомерів у розчині та конденсованій фазі)*

за принципом «ключ до замка», брав участь у обговоренні результатів та написанні статті).

5. Nucleus-independent chemical shift criterion for aromaticity in π -extended tetraoxa[8]circulenes / **G. V. Baryshnikov**, B. F. Minaev, M. Pittelkow, C. B. Nielsen, R. Salcedo // J. Mol. Model. – 2013. – Vol. 19, N 3. – P. 847–850. (здобувач виконав розрахунки індексів NICS для серії симетричних тетраоксо[8]циркуленів та інтерпретував їх, брав участь у обговоренні результатів та написанні статті).

6. Single crystal architecture and absorption spectra of octathio[8]circulene and symtetraselenatetrathio[8]circulene: QTAIM and TD-DFT approach / **G. V. Baryshnikov**, B. F. Minaev, V. A. Minaeva, V. G. Nenajdenko // J. Mol. Model. – 2013. – Vol. 19, N 10. – P. 4511–4519. (здобувач виконав QTAIM аналіз для кристалічних упаковок октатіо[8]циркулену і симтетраселенотетратіо[8]циркулену за адитивною схемою та інтерпретацію результатів у взаємозв'язку із забарвленням кристалів, брав участь у обговоренні результатів та написанні статті).

7. Minaev B. F. Electronic structure and spectral properties of the triarylamine-dithienosilole dyes for efficient organic solar cells / B. F. Minaev, **G. V. Baryshnikov**, V. A. Minaeva // Dyes Pigm. – 2011. – Vol. 92, N 1. – P. 531–536. (здобувач виконав квантово-хімічні розрахунки структури та спектрів поглинання двох триариламін-дитієносілолових сенсibiliзуючих барвників, провів віднесення смуг у експериментальному спектрі та орбітальну інтерпретацію перенесення заряду при фотозбудженні, брав участь у обговоренні результатів та написанні статті).

8. Minaev B. F. Density functional theory study of electronic structure and spectra of tetraoxa[8]circulenes / B. F. Minaev, **G. V. Baryshnikov**, V. A. Minaeva // Comp. Theor. Chem. – 2011. – Vol. 972, N 1–3. – P. 68–74. (здобувач виконав квантово-хімічні розрахунки структури та електронних спектрів поглинання серії симетричних тетраоксо[8]циркуленів, провів віднесення смуг у їх експериментальних спектрах, ідентифікував вібронні смуги у

спектрах поглинання, обґрунтував флуоресцентні властивості циркуленів, брав участь у обговоренні результатів та написанні статті).

9. IR, Raman and UV-Visible Spectra of the Ru(II) Cyano Complexes Studied by DFT / B. Minaev, V. Minaeva, **G. Baryshnikov**, M. Girtu, H. Agren // Mol. Simul. – 2011. – Vol. 37, N 8. – P. 670–677. *(здобувач виконав квантово-хімічні розрахунки структури спектрів комплексів Ru(II) з 2,2'-біпіридином, обґрунтував явище сольватохромії цих комплексів, брав участь у обговоренні результатів та написанні статті).*

10. Теоретическое исследование димеризации роданина в различных таутомерных формах / **Г. В. Барышников**, Б. Ф. Минаев, В. А. Минаева, А. Т. Подгорная // Химия гетероцикл. соединений – 2011. – Т. 47, № 10. – С. 1532–1547 *(здобувач виконав квантово-хімічне моделювання димеризації роданіну у різних таутомерних формах, розрахував відносну стабільність димерів та енергію міжмолекулярних взаємодій на основі QTAІМ аналізу розподілу електронної густини, навів інтерпретацію ІЧ спектрів димерів роданіну, брав участь у обговоренні результатів та написанні статті).*

11. **Барышников Г. В.** Структура и спектральные свойства трифениламин-роданинового красителя 2-(5-(4-(дифениламино)бензилиден)-4-оксо-2-тиокситиазолидин-3-ил)уксусной кислоты: квантово-химическое исследование / **Г. В. Барышников**, Б. Ф. Минаев, В. А. Минаева // Опт. Спектроск. – 2011. – Т. 110, № 2. – С. 243–251. *(здобувач виконав квантово-хімічні розрахунки структури та електронних спектрів поглинання трифеніламін-роданінового сенсibiliзуючого барвника, виконав пошук найстабільнішого ізомеру, провів віднесення смуг у експериментальному спектрі та орбітальну інтерпретацію перенесення заряду при фотозбудженні, брав участь у обговоренні результатів та написанні статті).*

12. **Барышников Г. В.** Квантово-химическое исследование влияния сопряжения на строение и спектральные свойства сенсibiliзующего красителя С105 / **Г. В. Барышников**, Б. Ф. Минаев, В. А. Минаева // Опт. Спектроск. – 2011. – Т. 110, № 3. – с. 428-435. *(здобувач виконав квантово-*

хімічні розрахунки структури та електронних спектрів поглинання двох металокомплексних сенсibilізаторів, дослідив їх сольватохромію, провів віднесення смуг у експериментальному спектрі та орбітальну інтерпретацію перенесення заряду при фотозбудженні, брав участь у обговоренні результатів та написанні статті).

13. Минаев Б. Ф. Строение и спектральные свойства трифениламинового красителя, функционализированного 3,4-пропилендиокситиофеном / Б. Ф. Минаев, **Г. В. Барышников**, А. А. Слепец // Опт. Спектроск. – 2012. – Т. 112, № 6. – с. 899–905. *(здобувач виконав квантово-хімічні розрахунки структури та електронних спектрів поглинання трифеніламінового сенсibilізуючого барвника, провів віднесення смуг у експериментальному спектрі та орбітальну інтерпретацію перенесення заряду при фотозбудженні, брав участь у обговоренні результатів та написанні статті).*

14. Строение и электронные спектры поглощения изотруксеновых красителей для сенсibilизированных красителем солнечных элементов: исследование методами DFT, TDDFT и QTAIM / **Г. В. Барышников**, Б. Ф. Минаев, Е. В. Мышенко, В. А. Минаева // Опт. Спектроск. – 2013. – Т. 115, № 4. – С. 555–562. *(здобувач виконав квантово-хімічні розрахунки структури та електронних спектрів поглинання ізотруксенових сенсibilізуючих барвників, провів віднесення смуг у експериментальних спектрах та орбітальну інтерпретацію перенесення заряду при фотозбудженні, брав участь у обговоренні результатів та написанні статті).*

15. Сравнительное исследование электронной структуры и спектров тетраоксо[8]циркулена и октатио[8]циркулена / Н. М. Карауш, Б. Ф. Минаев, **Г. В. Барышников**, В. А. Минаева // Опт. Спектроск. – 2013. – Т. 115, № 6. – С. 22–36. *(здобувач виконав віднесення та орбітальну інтерпретацію спектрів поглинання тетраоксо[8]циркулену та октатио[8]циркулену, брав участь у обговоренні результатів та написанні статті).*

16. Роль орбитального обмена Хартри-Фока в формировании энергии первого синглетного возбужденного состояния с переносом заряда на

примере молекул сенсibiliзуючих красителей ЖК-62 и ЖК-201 / **Г. В. Барышников**, Б. Ф. Минаев, А. А. Слепец, В. А. Минаева // *Опт. Спектроск.* – 2014. – Т. 116, № 2. – С. 63-69. (здобувач виконав квантово-хімічні розрахунки структури та електронних спектрів поглинання флуореніламінових сенсibiliзуючих барвників з використанням серії гібридних функціоналів, виконав орбітальну інтерпретацію перенесення заряду при фотозбудженні та показав вплив орбітального обміну на енергію станів з перенесенням зарядів, брав участь у обговоренні результатів та написанні статті).

17. Study of highly-efficient indoline dyes for sensitized solar cells by density functional theory / В. F. Minaev, **G. V. Baryshnikov**, V. A. Minaeva, M. Girtu // 10th International Balkan workshop on applied physics, 6-8 July 2009: theses of report. – Constanta, Romania, 2009. P. 171. (здобувач виконав квантово-хімічні розрахунки спектрів індолінових барвників, брав участь у обговоренні результатів та написанні тез доповідей).

18. DFT Calculations of IR and Raman Spectra of Ru(bpy)₂(CN)₂ Complex/ В. Minaev, V. Minaeva, **G. Baryshnikov**, H. Agren, M. Girtu // Nanotech 2009: Conference and Expo, 3–7 May 2009: materials of conference. – Houston, TX, USA, 2009. Vol. 3, P. 152–155. (здобувач виконав квантово-хімічні розрахунки комплексу Ru(II) з 2,2'-біпіридином, запропонував методику розрахунку, брав участь у обговоренні результатів та написанні матеріалів доповідей).

19. Електронно-спектральні властивості трифеніламін-дитієносілолових барвників / **Г. В. Барышніков**, Б. П. Мінаєв, В. О. Мінаєва, А. Т. Підгорна // Львівські хімічні читання: XIII міжнародна конференція, 29 трав. – 01 черв. 2011: тези доповіді. – Львів, 2011. – Ф2. (здобувач сформулював предмет дослідження, провів квантово-хімічні розрахунки, брав участь у обговоренні результатів та написанні матеріалів доповідей).

20. **Baryshnikov G. V.** Correlation between the single crystal architecture and absorption spectra for the octathio[8]circulene and *sym*-tetraselenatetrathio[8]circulene / **G. V. Baryshnikov**, В. F. Minaev, V. A. Minaeva // *Methods and Applications of Computational Chemistry: 5th international*

symposium, 1–5 July 2013: theses of report. – Kharkiv, 2013. – P. 110. *(здобувач сформулював предмет дослідження, провів квантово-хімічні розрахунки, брав участь у обговоренні результатів та написанні матеріалів доповідей).*

21. Порівняльне дослідження електронної структури і спектрів тетраоксо[8]циркулену і октатіо[8]циркулену / Б. П. Мінаєв, **Г. В. Баришніков**, В. О. Мінаєва, Н. М. Карауш / XIV наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2013”, 27–31 травня 2013 р.: тези доповідей. – Львів, 2013. – С. Ф25. *(здобувач сформулював предмет дослідження, провів квантово-хімічні розрахунки, брав участь у обговоренні результатів та написанні матеріалів доповідей).*

22. Density-functional calculations of spin-orbit coupling effects in modern OLED / В. F. Minaev, **G. V. Baryshnikov**, V. A. Minaeva // Electronic Processes in Organic Materials: 9th international conference, May 20–24, 2013.: theses of report. – Lviv, 2013. – P. 165–166. *(здобувач провів узагальнення результатів попередніх досліджень, брав участь у написанні тез доповідей).*