

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ В. Н. КАРАЗІНА



**БАРИШНІКОВ ГЛІБ ВОЛОДИМИРОВИЧ**

УДК 544.18 + 544.144 + 544.174.2

**СТРУКТУРНІ ТА СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОЦИРКУЛЕНІВ  
І СЕНСИБЛІЗУЮЧИХ БАРВНИКІВ ДЛЯ ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ  
ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ**

02.00.04 – фізична хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Харків – 2015



Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Черкаському національному університеті імені Богдана Хмельницького Міністерства освіти і науки України

**Науковий керівник:** доктор хімічних наук, професор  
**Мінаєв Борис Пилипович,**  
Черкаський національний університет  
імені Богдана Хмельницького,  
завідувач кафедри якості, стандартизації  
та органічної хімії

**Офіційні опоненти:** доктор хімічних наук, професор  
**Іщенко Олександр Олександрович,**  
Інститут органічної хімії НАН України,  
завідувач відділу кольору та будови органічних сполук

доктор хімічних наук, професор  
**Іванов Володимир Венедиктович,**  
Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна  
професор кафедри хімічного матеріалознавства

Захист відбудеться “20” березня 2015 р. о 14<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.14 Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна за адресою: Україна, 61022, м. Харків, Майдан Свободи, 4, аудиторія 7-79.

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна (Україна, 61022, м. Харків, Майдан Свободи, 4).

Автореферат розісланий “05” лютого 2015 р.

Учений секретар  
спеціалізованої вченої ради  
кандидат хімічних наук



О. В. Кириченко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**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 фотосенсibilізаторів та сенсibilізуючих 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-бутадиєнів як мономерів модифікованих каучуків та алк(ар)оксиетенів як оксигенатних додатків бензинів» (№ держреєстрації 0113U001694), «Метод синтезу *n*-карбокси-, *n*-сульфофенілсульфоніл-бутадиєнів і арилсульфонілізопренів та дослідження деяких їх перетворень. Метод добування 1-алкокси-2-арилетилацетатів» (№ 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 задачі дослідження.** Мета роботи полягала у встановленні взаємозалежності між електронною будовою, спектрами поглинання, випромінювання та функціональними можливостями застосування гетероциркуленів та сенсibiliзуючих барвників у пристроях ОСВД та СБСЕ.

Завдання роботи полягало в тому, щоб:

- провести інтерпретацію електронних та коливальних спектрів серії симетричних тетраоксо[8]циркуленів (ТОЦ) і азаоксо[8]циркуленів (АОЦ).
- дослідити ароматичність гетероциркуленів 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  $\pi$ -спряження в органічному ліганді на спектри поглинання та ефективність світлопоглинання металокомплексних сенсibiliзаторів, а також обґрунтувати природу поглинання органічних сенсibiliзуючих 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 сенсibiliзуючих барвників.

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

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

**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  $\pi$ -стекінг взаємодій за принципом «ключ до замка».

У роботі вперше представлена орбітальна інтерпретація першої найінтенсивнішої смуги поглинання сенсibilізуючих 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 фотосенсibilізатора в умовах приладу СБСЕ Х. Тіан та співавтори синтезували новий клас ефективних трифеніламінових сенсibilізаторів, (*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 фотосенсibilізаторів може бути використаний для напрямленого синтезу нових ефективних сенсibilізуючих 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 роботи.** 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.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел (237 найменувань), викладена на 192 сторінках машинописного тексту, містить 68 рисунків та 38 таблиць.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

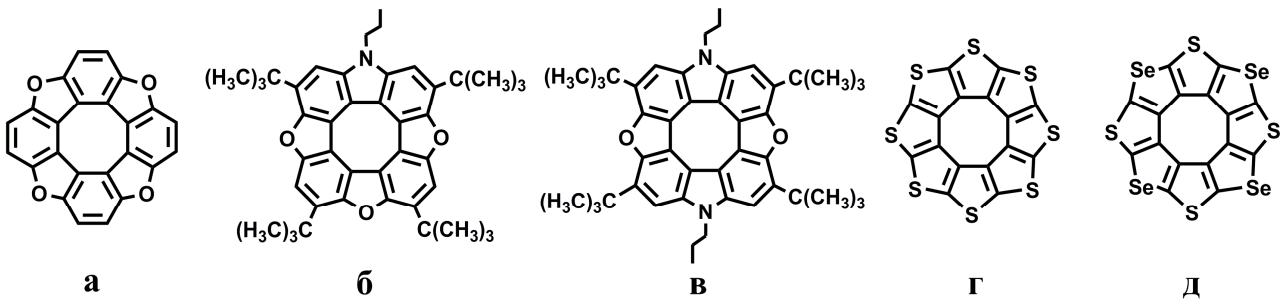
У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і завдання дослідження, висвітлено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, показано особистий внесок здобувача, наведено дані щодо апробації результатів роботи.

У **першому розділі** подано огляд літератури за темою дисертаційної роботи. В ньому систематизовані дані щодо структури та спектральних властивостей гетероциркуленів. Основну увагу приділено ефектам симетрії у спектрах гетероциркуленів, особливостям будови кристалів гетероциркуленів та підходам до опису їх електронної будови. Визначено основні проблеми, з якими стикаються дослідники при роботі з гетероциркуленами та їх використанні у ОСВД.

У **другому розділі** дано огляд структурних та спектральних властивостей органічних та металокомплексних фотосенсибілізуючих барвників у контексті їх застосування у СБСЕ. Окрему увагу приділено принципу роботи типового пристрою СБСЕ та механізмам електронної інжекції на межі поділу фаз «барвник-напівпровідник». Показано, що органічні фотосенсибілізатори

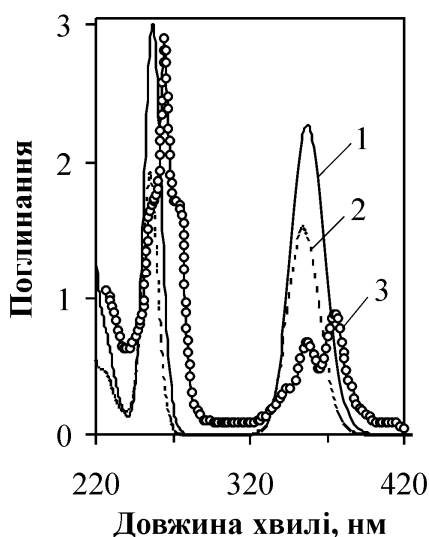
володіють рядом переваг перед класичними металоорганічними барвниками, а за показником ефективності впритул наблизилися до них.

У **третьому розділі** наведено віднесення смуг поглинання в електронних спектрах тетраоксо[8]циркуленів (ТОЦ), азаоксо[8]циркуленів (АОЦ) та тіо[8]циркуленів (ТЦ) (рис. 1) з урахуванням симетрії їх молекул, охарактеризовані ароматичні властивості ТОЦ та АОЦ, пояснено явище агрегації *трет*-бутил заміщених ТОЦ у розчині та конденсованій фазі та показана роль міжмолекулярних взаємодій у формуванні кристалів ТЦ.



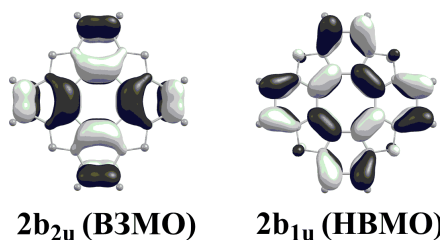
**Рис 1.** Структурні формули найпростішого ТОЦ **4В** (а), двох АОЦ – азатриоксо[8]циркулену (б) та діазадіоксо[8]циркулену (в) та двох ТЦ – октатіо[8]циркулену (г) та симететраселенотетратіо[8]циркулену (д)

На основі квантово-хімічних розрахунків методом TDDFT/B3LYP/6-31G(d) встановлено, що у електронному спектрі ТОЦ **4В** (рис. 1а) перший перехід  $X^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$  близько 415 нм (рис. 2) відповідає збудженню з вищої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) симетрії  $2b_{2u}$  на нижчу вакантну молекулярну орбіталь (НВМО) симетрії  $2b_{1u}$  (рис. 3). Цей перехід при 415 нм є забороненим в електро-дипольному наближенні і дозволений як магнітно-дипольний; він має порівняно великий магнітний момент переходу  $\mu_z = 3.4 \beta$  ( $\beta$  – магнетон Бора). Відповідна сила осцилятора ( $f$ ) для чисто магнітного переходу дорівнює  $1.1 \times 10^{-7}$ , що не дозволяє пояснити досліду 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; в рамках теорії збурень  $e_u$ -коливання змішують стани  $^1A_{2g}$  і  $^1E_u$  і дозволяють переходу  $X^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$  «запозичувати» інтенсивність з дозволених переходів  $X^1A_{1g} \rightarrow ^1E_u$ . Таким чином,  $S_0 \rightarrow S_1$  перехід стає слабко дозволеним та спостерігається у експериментальному спектрі поглинання, за рахунок чого флуоресценція ТОЦ **4В** обумовлена розпадом першого збудженого стану симетрії  $^1A_{2g}$  з квантовим виходом  $\Phi = 0.09$ . Дві наступні, більш інтенсивні, смуги поглинання молекули ТОЦ (358 і 376 нм) обумовлені електронним переходом  $X^1A_{1g} \rightarrow ^1E_u$ . Наш розрахунок передбачає лише один дозволений перехід в цій області (376 нм), тому друга смуга (358 нм) віднесена нами до електронно-коливального 0-1 переходу. У спектрі поглинання ТОЦ **4В** спостерігається навіть 0-2 перехід як слабкий перегин на смузі поглинання близько 342 нм. Ця коливальна прогресія характеризується приблизно однаковим інтервалом і повинна відповідати повносиметричному коливанню



**Рис. 2.** УФ-видимий спектр молекули ТОЦ 4В:

1 – розрахунок з урахуванням впливу розчинника  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  
2 – розрахунок у вакуумному наближенні, 3 – експеримент

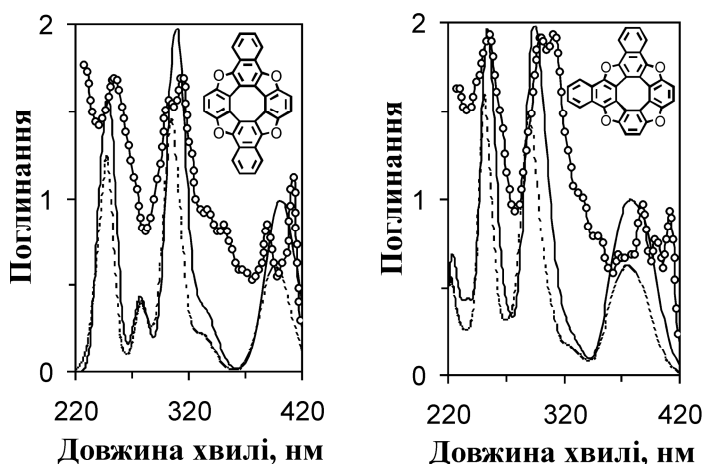


**Рис. 3.** Граничні молекулярні орбіталі ТОЦ 4В, розраховані методом DFT/B3LYP/6-31G(d)

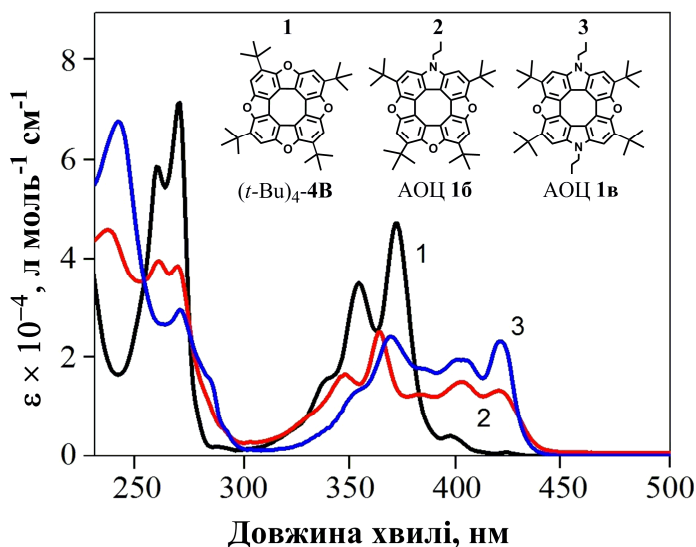
дозволеним за симетрією у електро-дипольному наближенні, а квантовий вихід флуоресценції цих сполук є високим ( $\Phi = 0.51$  та  $0.83$ , відповідно).

Іншим шляхом покращення люмінесцентних властивостей ТОЦ 4В є зниження симетрії за рахунок заміщення атомів Оксигену атомами Нітрогену та додаткової функціоналізації зовнішнього циклу алкільними замісниками. За даним підходом було синтезовано новий клас АОЦ (рис. 1 б, в). Ці сполуки, на відміну від ТОЦ 4В, характеризуються інтенсивним поглинанням у видимій області в діапазоні 380-450 нм (рис. 5,  $\epsilon \approx 2 \cdot 10^4$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>) та набагато вищим квантовим виходом флуоресценції ( $\Phi = 0.3$ – $0.9$ ). Для пояснення даних особливостей у роботі проведена квантово-хімічна інтерпретація електронних спектрів поглинання АОЦ 1б та 1в. Кожна з цих молекул відповідає точковій групі симетрії  $C_s$  (основний електронний стан  $^1A'$ ). Таким чином, у спектрі проявляються лише електронні переходи  $X^1A' \rightarrow ^1A'$  і  $X^1A' \rightarrow ^1A''$  типу, які є дозволеними в електро-дипольному наближенні. Для обох АОЦ перший електронний перехід характеризується досить слабкою інтенсивністю, але в експерименті (рис. 5) йому відповідають смуги середньої інтенсивності при 420 і 419 нм для АОЦ 1б та 1в, відповідно, що, очевидно, пов'язано з проявом вібронних ефектів. Для порівняння, перший електронний перехід у спектрі

$a_{1g}$  з частотою  $1240 \text{ см}^{-1}$  (коливальна мода  $\nu_{71}$ , віднесена як  $\delta(\text{CH}) / \nu_c(\text{CO})$ ,  $\nu_c(\text{CC})$  в фазі). Подібно до найпростішого ТОЦ 4В, у електронних спектрах інших симетричних тетраоксо[8]циркуленів (рис. 4) також яскраво проявляється коливальна структура. Прикладом цього є спектр поглинання циркулену **p-2B2N** (рис. 4), у якому чітко виділяються смуги при 412 (0-0 перехід симетрії  $^1A_g \rightarrow ^1B_{1u}$ ) і 390 нм (0-1 перехід). Аналогічні спектральні властивості характерні для циркулену **o-2B2N** (рис. 4) в області поглинання 320–400 нм. Особливість цього спектру полягає у безпосередній близькості двох електронних переходів, розрахованих при 368 і 389 нм, які відповідають одній широкій смузі поглинання з максимумом при 377 нм (рис. 4). 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 (рис. 4), їх УФ-видимі спектри поглинання в цілому схожі, але коливальна структура спектру **p-2B2N** виражена в меншій мірі. Для циркуленів **o-2B2N** та **p-2B2N** перший електронний перехід є добре



**Рис. 4.** УФ-видимі спектри молекул ТОЦ **p-2B2N** (ліворуч) та **o-2B2N** (праворуч): суцільна лінія – розрахунок з урахуванням впливу розчинника  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , пунктирна лінія – розрахунок у вакуумному наближенні, зерниста лінія – експеримент



**Рис. 5.** Експериментальні УФ-видимі спектри молекул АОЦ **1b**, **1v** та тетра-*трет*-бутил заміщеного ТОЦ  $(t\text{-Bu})_4\text{-4B}$ , виміряні у  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

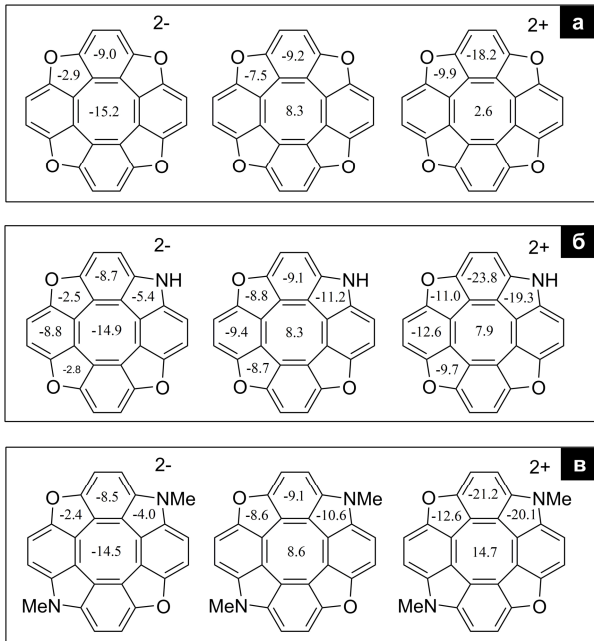
формується циклічна конденсована ароматична система з бензенових та фуранових (пірольних) кілець, яка «замкнена» навколо антиароматичного ЦОТЦ та стабілізує його плоску будову.

Цікавими для аналізу є експериментальні дані щодо агрегації регіоізомерів *трет*-бутил-заміщеного ТОЦ  $(t\text{-Bu})_4\text{-4B}$  (рис. 7) у розчині та у конденсованій фазі. Явище агрегації в даному випадку є досить незвичним, зважаючи на наявність у зовнішньому периметрі молекул регіоізомерів об'ємних *трет*-бутильних замісників, які зазвичай перешкоджають агрегації органічних сполук. На основі аналізу функції розподілу електронної густини  $\rho(\mathbf{r})$  за методом Бейдера у молекулах регіоізомерів знайдено серію невалентних взаємодій (показані пунктиром на рис. 7), які визначають конформацію *трет*-бутильних

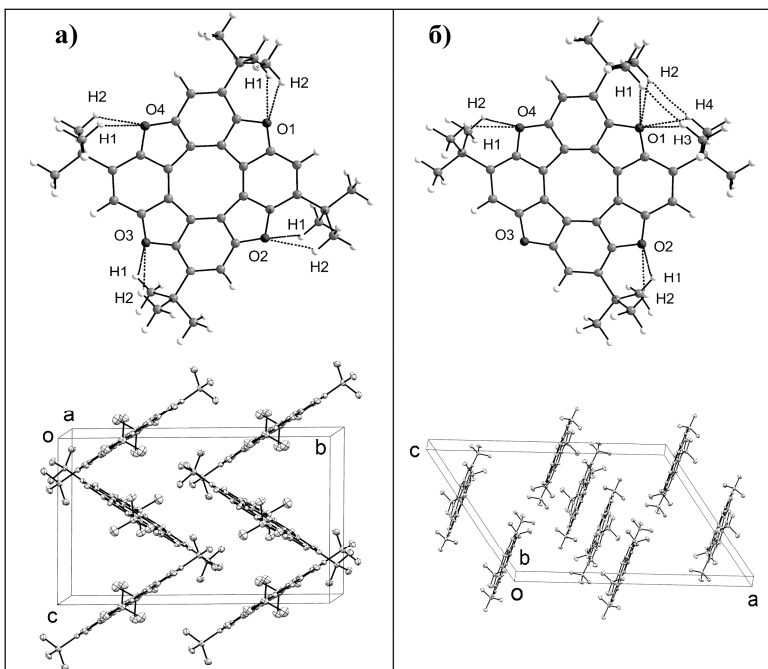
*трет*-бутилзаміщеного ТОЦ **4B** (рис. 5) залишається строго забороненим за симетрією (точкова група симетрії  $C_{4h}$ ) і проявляється у вигляді слабого поглинання в області 420 нм (рис. 5).

Цікавим аспектом електронної будови ТОЦ та АОЦ є їх магнітні властивості, для опису яких ми користувалися методом незалежних від ядер хімічних зсувів (NICS). Розрахунки показують, що індекси NICS(0) та NICS(1) для внутрішнього циклооктатетраєнового циклу (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 дикатіонів ТОЦ та АОЦ, які ідентифіковані в умовах мас-спектрометричного експерименту, внутрішній ЦОТЦ зберігає антиароматичний характер (рис. 6), однак у випадку дианіонів внутрішній ЦОТЦ набуває ароматичного характеру (рис. 6). Пірольні, фуранові та бензенові цикли зберігають ароматичний характер при подвійній йонізації. Таким чином, у нейтральних молекулах ТОЦ та АОЦ

груп відносно площини макроциклу. Взаєморозташування *tert*-бутильних груп, в свою чергу, визначає ефективність механізму агрегації молекул за схемою "ключ-замок". Дана схема передбачає агрегацію і, зокрема, димеризацію регіоізомерів  $(t\text{-Bu})_4\text{-4B}$  в розчині та у твердій фазі таким чином, що молекула одного з чотирьох можливих регіоізомерів надає «просторові вакансії» навколо зовнішнього периметру макроциклу для того, щоб в них могли розташуватися



**Рис. 6.** Індеси NICS(0), розраховані методом DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) для нейтральних та двічі йонізованих молекул ТОЦ **4B** (а), АОЦ **16** (б) та **1B** (в)



**Рис. 7.** Кристалічна структура симетричного (а) та несиметричного (б) регіоізомерів  $(t\text{-Bu})_4\text{-4B}$  за даними рентгеноструктурного аналізу

*tert*-бутильні групи іншого регіоізомеру. Таким чином, одна з молекул виступає «замком», до якої підходить лише певний тип «ключа». Як видно з рис. 7 а, симетричний регіоізомер  $(t\text{-Bu})_4\text{-4B}$  (а) жодним чином не може димеризуватися, адже його молекули не містять вакансій достатнього розміру, щоб у них могли розташуватися *tert*-бутильні групи другої молекули регіоізомеру  $(t\text{-Bu})_4\text{-4B}$  (а).

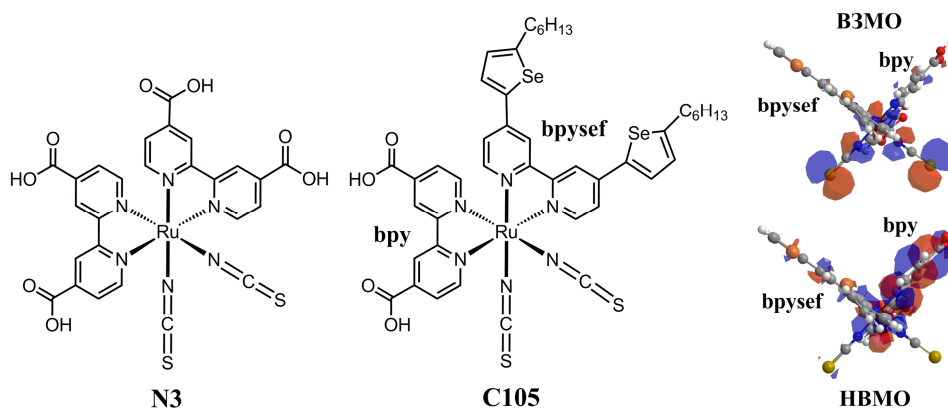
Однак утворення стекінг-димерів експериментально спостерігається у кристалах регіоізомеру  $(t\text{-Bu})_4\text{-4B}$  (б) (рис. 7 б). В його молекулах з'являються «порожнини», які займають *tert*-бутильні групи інших молекул. Отже, агрегація регіоізомерів  $(t\text{-Bu})_4\text{-4B}$  у розчині та у конденсованій фазі є

можливою лише за умови їх одночасного співіснування в середовищі.

Особливе місце серед усіх гетероциркуленів посідають високосиметричні ТЦ **1г** та **1д**, молекули яких належать до точкових груп симетрії  $D_{8h}$  та  $D_{4h}$ , відповідно. Вакуумна сублімація ТЦ **1г** (октатіо[8]циркулен, рис. 1) приводить до утворення двох окремих фаз білого та червоного кольорів. Біла плівка відповідає аморфному стану речовини з хаотичним розташуванням молекул, тоді як червона плівка відповідає кристалічному

стану з впорядкованою структурою. Очевидно, що різні кольори одержаних фаз обумовлені різною структурною організацією аморфного та кристалічного ТЦ **1г**: наявність сильних міжмолекулярних взаємодій у кристалічній упаковці ТЦ **1г** (відстань між сусідніми молекулами коливається в межах 3.2–3.6 Å) викликає появу червоного кольору, тоді як неупорядкована аморфна фаза є безбарвною. Кристалічна та аморфна фази *сим*-тетраселенотетратіо[8]циркулену ТЦ **1д** (рис. 1), на відміну від октатіо[8]циркулену **1г**, мають однаковий білий колір. Ми передбачаємо, що це обумовлено слабшими міжмолекулярними взаємодіями у кристалічній фазі ТЦ **1д**, порівняно з ТЦ **1г**. Дійсно, розрахована сумарна енергія стабілізації молекулярної ґратки ТЦ **1г** та ТЦ **1д**, кожна з яких містить по шість молекул, складає -56.70 і -49.59 ккал/моль, відповідно, що якісно узгоджується з твердженням про те, що червоний колір монокристалічного ТЦ **1г** обумовлений сильнішими міжмолекулярними взаємодіями у кристалі порівняно з ТЦ **1д**, який має білий колір та не поглинає у видимій області спектру.

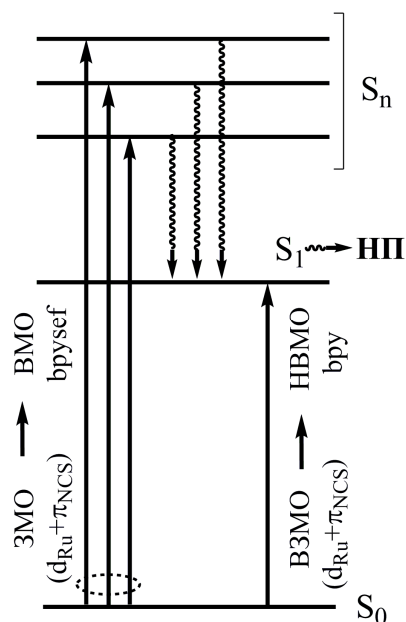
У **четвертому розділі** наведені результати квантово-хімічних досліджень структури та спектрів фотосенсибілізуючих барвників для сонячних елементів Гретцеля. Зокрема досліджено механізм підвищення ефективності СБСЕ на основі металокомплексного сенсibilізатора **C105** (рис. 8) за рахунок спряження з селенофеном порівняно з неспряженим сенсibilізатором **N3** (рис. 8).



**Рис. 8.** Структурні формули сенсibilізуючих барвників **N3** та **C105** та вигляд граничних молекулярних орбіталей останнього (розрахунок методом DFT/B3LYP/Lanl2DZ)

Порівняння спектрів поглинання барвників **N3** і **C105**, розрахованих методом TD-DFT/B3LYP/Lanl2DZ з використанням сольватаційної моделі поляризованого континууму (PCM, розчинник – CH<sub>3</sub>CN), показує, що спряження 2,2'-біпіридину з селенофеном у bpysef-ліганді барвника **C105** (комплекс складу [Ru(bpy)(bpysef)(COOH)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>], де bpy – 2,2'-біпіридин, bpysef – 4,4'-ди(селенофен-2-іл)-2,2'-біпіридин, рис. 8), сприяє червоному зсуву всього спектру поглинання порівняно зі спектром барвника **N3** (комплекс складу [Ru(bpy)<sub>2</sub>(COOH)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>]). При цьому також відбувається суттєве зростання інтенсивності поглинання у видимій області, що сприяє підвищенню коефіцієнта фотон-електричної конверсії для барвника **C105**, а отже приводить до підвищення ефективності роботи відповідного сонячного елемента. Підвищення інтенсивності поглинання світла барвником **C105** пов'язане з появою в спектрі

електронних переходів, які відповідають «метал-лігандному» перенесенню заряду (МЛПЗ) за участю спряженого  $\text{bpysef}$ -ліганду ( $d_{\pi} + \pi_{\text{NCS}} \rightarrow \text{bpysef}$ , рис. 9). Однак, утворені збуджені  $S_n$  стани не можуть напряму інжектувати електрон у зону провідності напівпровідника (НП), адже фотозбуджений електрон локалізований далеко від поверхні НП (на  $\text{bpysef}$ -ліганді, який хімічно не зв'язаний з НП). Очевидно, що ці збуджені стани швидко релаксують у нижчий збуджений стан  $S_1$  (рис. 9), у якому «фотозбуджений» електрон локалізується на неспряженому  $\text{bpy}(\text{COOH})_2$  ліганді, що відповідає вигляду НВМО барвника **C105** (рис. 8). Так як  $\text{bpy}(\text{COOH})_2$  ліганд хімічно зв'язаний з поверхнею НП, нижчий збуджений стан здатний до електронної інжекції  $S_1 \rightarrow \text{НП}$  (рис. 9) за рахунок фононних мод монокристалічного НП і низькочастотних коливальних мод барвника. Особливо важливим в даному контексті є інтенсивні валентні коливання  $\text{COOH}$  груп, які продукують змішування НВМО барвника і кластера  $\text{TiO}_2$ , що є основною рушійною силою інжекції електронів.



**Рис. 9.** Механізм електронної інжекції у СБСЕ на основі сенсibilізуючого барвника **C105**

Відомо, що взаємодія металокомплексних фотосенсибілізаторів з молекулами розчинника відчутно впливає на енергію збуджених станів цих сенсibilізаторів, що дозволяє варіювати колір СБСЕ в залежності від обраного розчинника. Типовими прикладами такої поведінки є ціанокомплекси  $\text{Ru(II)}$  з 2,2'-біпіридином  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]$  та  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^{2-}$ . Дані комплекси характеризуються яскраво вираженою сольватохромією, за рахунок чого можна варіювати положенням максимуму поглинання (а отже й кольором та максимумом фотоструму відповідного сонячного елемента) даних сенсibilізаторів в широких межах видимого діапазону (табл. 1).

Таблиця 1

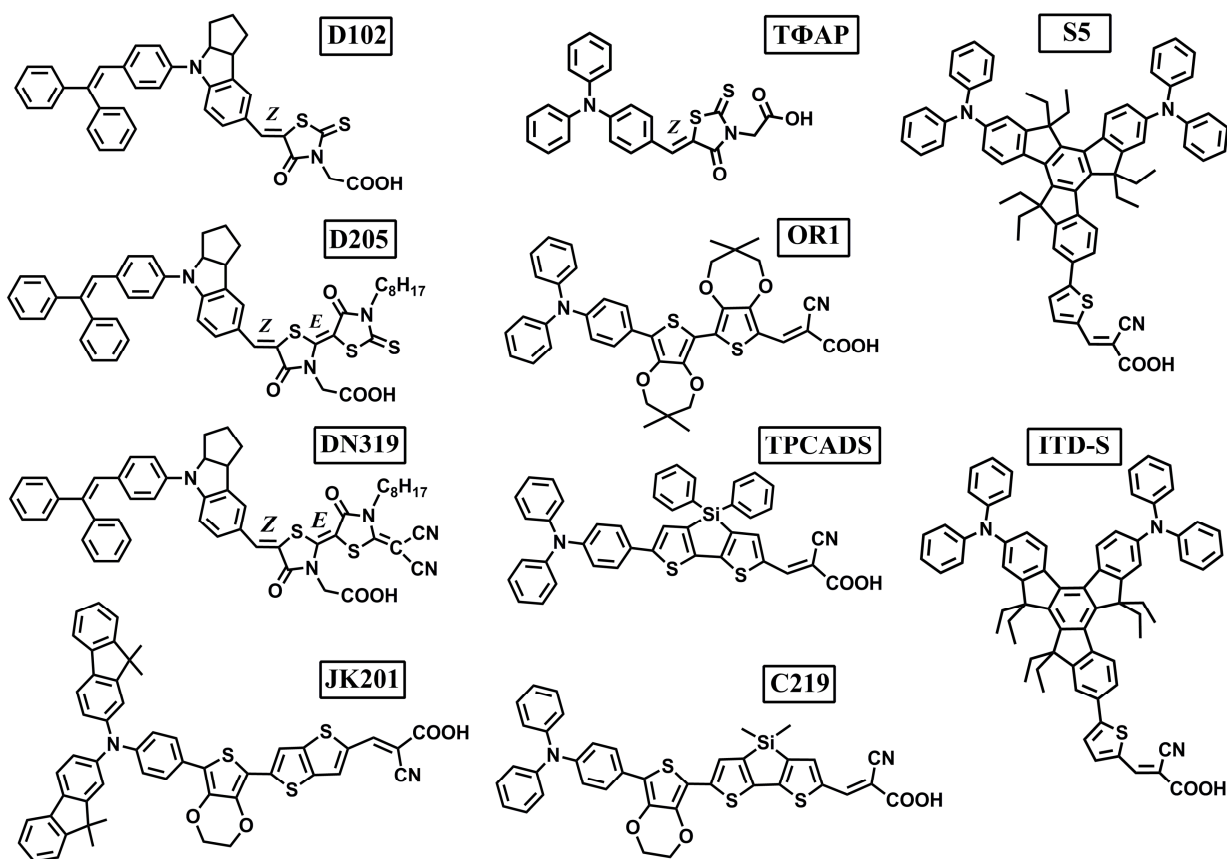
Довжини хвиль ( $\lambda$ , нм) та сили осциляторів ( $f$ )  $n$ -их вертикальних електронних переходів у спектрах комплексів  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]$  ( $n = 5$ ) та  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^{2-}$  ( $n = 3$ )

Розчинник	$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]$			$[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^{2-}$		
	TDDFT		Експ.	TDDFT		Експ.
	$\lambda_n$	$f_{0-n}$	$\lambda$	$\lambda_n$	$f_{0-n}$	$\lambda$
$\text{CH}_3\text{CN}$	470	0.17	494	488	0.09	482
THF	488	0.17	527	527	0.09	558
$\text{H}_2\text{O}$	463	0.17	432	477	0.09	404
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	484	0.17	502	521	0.09	527
Ацетон	473	0.17	510	496	0.09	539
Вакуумне наближення	566	0.11	—	725	0.03	—

Для обґрунтування природи сольватохромного ефекту у спектрах досліджуваних металокомплексів проведено розрахунок енергії та інтенсивності вертикальних синглет-синглетних електронних переходів методом TD-

DFT/B3LYP/Lan12DZ в рамках моделі РСМ з використанням модельних розчинників різної полярності. Для комплексів  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]$  та  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^{2-}$  найінтенсивнішими та цікавими для дослідження впливу розчинника є електронні переходи у збуджені стани  $S_5$  та  $S_3$ , відповідно, які мають природу МЛПЗ ( $\text{ВЗМО-2} \rightarrow \text{НВМО}$ ) незалежно від вибору розчинника: НВМО обох комплексів переважно локалізована на біпіридинових лігандах, ВЗМО-2 зосереджена на йоні металу та ціанолігандах. При переході від вакуумного наближення до полярного розчинника спостерігається сильний гіпсохромний зсув цих електронних переходів (табл. 1). 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 bpy-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 зростанні полярності розчинника.

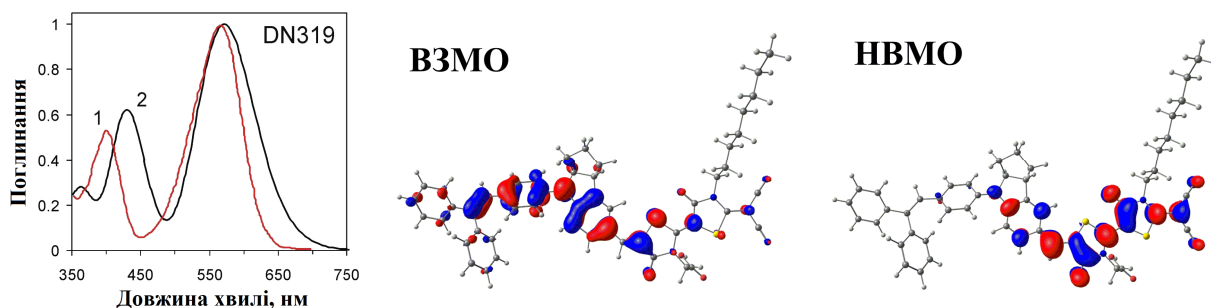
Значним недоліком металокомплексних барвників є наявність у їх молекулах йонів благородних металів, що обумовлює їх високу вартість. Альтернативою металокомплексним барвникам є індолінові, труксенові, ізотруксенові та трифеніламінові органічні фотосенсибілізуючі барвники, які не містять йонів металу (рис. 10).



**Рис 10.** Структурні формули індолінових (D102, D205, DN319), трифеніламінових (ТФАР, OR1, TPCADS, C219), *бис*-диметилфлуореніламінового (JK201), труксенового (S5) та ізотруксенового (ITD-S) фотосенсибілізуючих барвників

У розрахованих електронних спектрах поглинання барвників, зображених на рис. 10, найбільший інтерес для аналізу складає перша найінтенсивніша смуга (табл. 2). Для всіх барвників, окрім труксенового сенсibilізатора **S5**, дана смуга (рис. 11 на прикладі індолінового барвника **DN319**) обумовлена інтенсивним одноелектронним збудженням  $\pi^*$  типу між граничними орбіталями (ВЗМО  $\rightarrow$  НВМО) у перший синглетний збуджений стан ( $S_1$ ). Візуалізація даних орбіталей (рис. 11) показує, що перший електронний перехід супроводжується сильним перенесенням заряду. Таким чином, початковий механізм генерації електричного струму в СБСЕ передбачає фотозбудження електрона у донорній частині барвника з перенесенням його на акцепторну групу, з якої збуджений електрон інжектується в зону провідності НП.

Як видно з рис. 11, ВЗМО і НВМО мають спільну ненульову область накладання, яка зосереджена на містковій частині молекул барвників. 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 частки нелокального орбітального обміну Хартрі-Фока шляхом застосування різних обмінно-кореляційних функціоналів приводить до пропорційного зростання енергії та сили осцилятора першого електронного переходу.

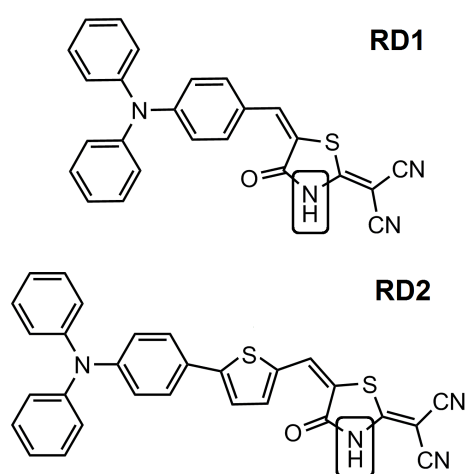


**Рис. 11.** Типовий спектр поглинання органічного фотосенсibilізатора на прикладі індолінового барвника DN319 (1 – експеримент, 2 – розрахунок методом B3LYP/6-31G(d), для апроксимації форми смуг використано функцію розподілу Гауса, напівширина смуги  $3000\text{ cm}^{-1}$ ) та вигляд граничних орбіталей, які відповідальні за перенесення заряду при фотозбудженні

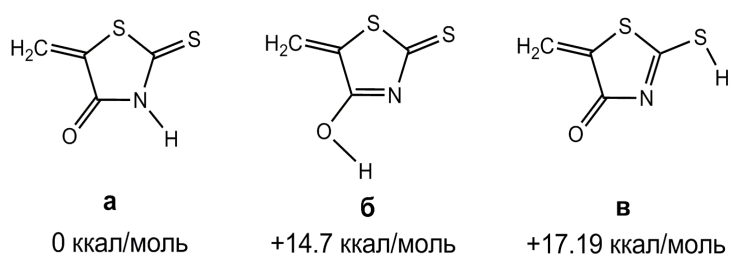
Для барвників **S5** та **ITD-S** ВЗМО та НВМО не мають спільної області «накладання», що давало б внесок в електричний дипольний момент переходу та його інтенсивність. Однак, невелика домішка добре дозволеного за симетрією збудження ВЗМО-2  $\rightarrow$  НВМО до  $S_0 \rightarrow S_1$  переходу ізотруксену **ITD-S** обумовлює високу інтенсивність цього переходу (табл. 2). В електронному спектрі труксенового барвника **S5**  $S_0 \rightarrow S_1$  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. У даному випадку заселення відповідального за інжекцію  $S_1$  стану відбувається опосередковано із залученням вищих збуджених станів (рис. 9), які безвипромінювально релаксують у інжектуючий  $S_1$  стан.

Довжина хвилі ( $\lambda$ ) та сила осцилятора ( $f$ )  $S_0 \rightarrow S_1$  переходу у спектрах органічних сенсibiliзуючих барвників

Барвник	Метод розрахунку	Розчинник	$\lambda$ , нм	$f$	$\lambda_{\text{експ.}}$ , нм
<b>D102</b>	B3LYP/6-31G(d)	CHCl <sub>3</sub>	524	1.278	514
<b>D205</b>	B3LYP/6-31G(d)	CHCl <sub>3</sub>	560	1.335	554
<b>DN319</b>	B3LYP/6-31G(d)	CHCl <sub>3</sub>	571	1.319	566
<b>ТФАР</b>	BMK/6-31G(d)	CH <sub>3</sub> CN	450	1.181	459
<b>OR1</b>	BMK/6-31G(d)	ТГФ	497	1.499	499
<b>TPCADS</b>	BMK/6-31G(d)	CH <sub>3</sub> CN	521	1.422	495
<b>C219</b>	BMK/6-31G(d)	CH <sub>3</sub> CN	571	1.838	493
<b>JK201</b>	BHandHLYP/6-31G(d)	ТГФ	501	2.158	481
<b>S5</b>	BMK/6-31G(d)	ТГФ	432	0.010	–
<b>ITD-S</b>	BMK/6-31G(d)	ТГФ	491	0.763	–



**Рис. 12.** Трифеніламінові барвники, які хемосорбуються на поверхні НП за рахунок заміщення атома Гідрогену групи NH



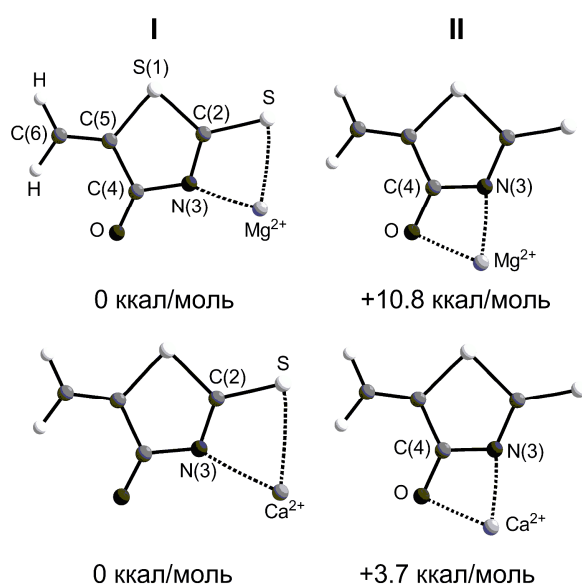
**Рис. 13.** Структура молекули метиліден роданіну (mRd) та двох його таутомерів (mRdOH (б) і mRdSH (в))

**RD2** тіокетонна група заміщена малонітрилом, тому комплексоутворення роданінового циклу з катіонами металів відбувається за рахунок заміщення атомів Гідрогену зв'язків OH та NH. В обох випадках, на проміжних стадіях перенесення та відщеплення протону утворюється аніон  $mRd^-$ . За результатами розрахунків знайдені дві найбільш стабільні моделі зв'язування йонів  $Mg^{2+}$  та  $Ca^{2+}$  у комплекси  $[Mg(mRd)]^+$  і  $[Ca(mRd)]^+$ , відповідно (рис. 14).

У п'ятому розділі наведені результати досліджень димеризації роданіну та комплексоутворення за його участю в умовах СБСЕ на прикладі взаємодії аніону метиліден роданіну ( $mRd^-$ ) з двозарядними катіонами  $Ca^{2+}$  та  $Mg^{2+}$  у зв'язку з нещодавнім синтезом органічних барвників **RD1** та **RD2**, які містять у своєму складі роданіновий цикл з незаміщеним атомом Гідрогену групи NH (рис. 12). 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. Таутомери, наведені на рис. 13, є найбільш стійкими за даними

розрахунків методом B3LYP/6-311+G(d) в рамках моделі PCM (розчинник – вода).

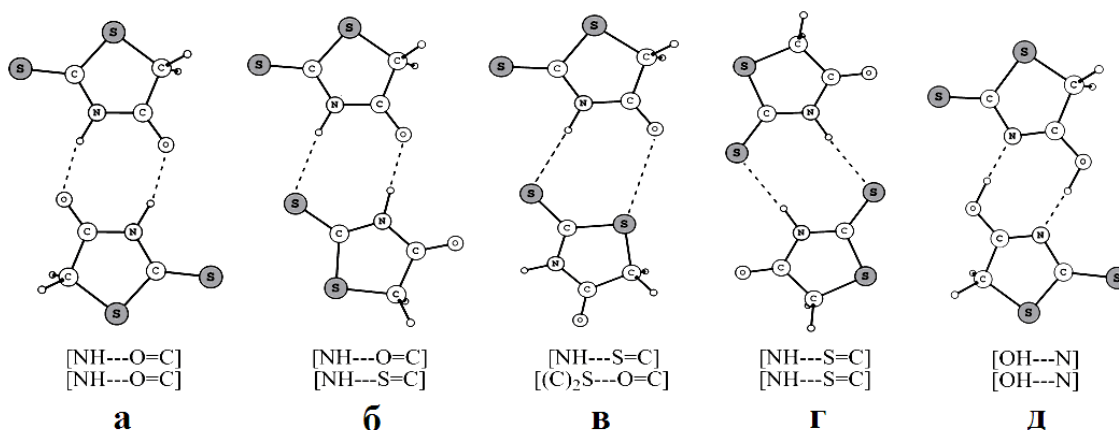
У таутомерах метиліден роданіну можна виділити три основних нуклеофільних центри: атоми Нітрогену, Оксигену та Сульфуру тіокетонної групи, які беруть участь в утворенні комплексів. У барвниках **RD1** та



**Рис. 14.** Моделі комплексів  $[\text{Ca}(\text{mRd})]^+$  та  $[\text{Mg}(\text{mRd})]^+$ , оптимізовані методом V3LYP/6-31+G(d)

характерних відмінностей у ІЧ спектрах барвників **RD1** та **RD2** у вільному стані та адсорбованих на поверхні напівпровідника  $\text{TiO}_2$ .

За даними РСА, роданін та його похідні у кристалічному стані існують переважно у формі димерів **15 а** (рис. 15) за рахунок утворення між ними двох міцних водневих зв'язків  $\text{C}=\text{O} \cdots \text{HN}$  з оціненою сумарною енергією -14.6 ккал/моль.



**Рис. 15.** Структура димерів роданіну, оптимізована методом V3LYP/6-31+G(d)

За даними квантово-хімічних розрахунків методом DFT V3LYP/6-31+G(d), роданін у кетонній формі може існувати у вигляді ще як найменше трьох димерів **15 б-г** (рис. 15), відносна енергія яких не перевищує 6 ккал/моль, порівняно з найстійкішим димером **15 а**. Даний факт передбачає високу схильність роданіну та його похідних до агрегації в розчині та конденсованій фазі, і зокрема в середовищі СБСЕ. Так, трифеніламін-роданінові барвники **RD-I** та **RD-II** у кристалічному стані також існують у формі димерів типу **16 а**, що виражається у характерному зсуві та уширенні смуги валентних коливань  $\nu(\text{NH})$  в ІЧ спектрах барвників. Таутомери роданіну також здатні до димеризації. Наприклад, таутомер **13 б** утворює міцний димер **15 д**. У ньому реалізується подвійна

Найбільш стійкими моделями комплексів  $[\text{Mg}(\text{mRd})]^+$  і  $[\text{Ca}(\text{mRd})]^+$  є структури типу **I** (рис. 14). Дані комплекси мають практично плоску будову і характеризуються бідентатною схемою зв'язування йонів металу за рахунок координаційних зв'язків типу  $\text{N}(3) - \text{Mg}^{2+}(\text{Ca}^{2+})$  і  $\text{S}(3) - \text{Mg}^{2+}(\text{Ca}^{2+})$ . Дещо менш стійкішими є бідентатні моделі типу **II**, координовані зв'язками  $\text{N}(3) - \text{Mg}^{2+}(\text{Ca}^{2+})$  та  $\text{O} - \text{Mg}^{2+}(\text{Ca}^{2+})$ . Однак, якщо тіокетонна група відсутня (заміщена у складі барвника, рис. 12), координація йона металу за схемою **I** є неможливою, а найвірогіднішою є координація йонів металів за схемою **II**, що доведено експериментально на основі

взаємодія  $\text{OH} \cdots \text{N}$ , яка сильно стабілізує димер. Загалом, явище димеризації роданіну є небажаним фактором його застосування у СБСЕ, адже воно протидіє адсорбції барвників **RD1** та **RD2** на поверхні НП.

## 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]циркулени 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]циркулени 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,  $\sigma$ -діркові зв'язки,  $\text{H} \cdots \text{H}$  взаємодії з енергією  $-1 \div -6$  ккал/моль). Дані взаємодії стабілізують квазіпланарне взаєморозташування донорного, місткового та акцепторного фрагментів фотосенсибілізатора, 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  $\text{TiO}_2$  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 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. (здобувач виконав огляд методу TDDFT з квадратичним відгуком та принципової схеми роботи ОСВД, брав участь у обговоренні результатів та написанні статті.)
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 азатриоксо[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. Hammershøj, 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 діазадіоксо[8]циркулену, віднесення смуг поглинання в експериментальному спектрі, 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 (здобувач запропонував механізм агрегації регіоізомерів тетра-*tert*-бутилтетраоксо[8]циркуленів у розчині та конденсованій фазі, брав участь у обговоренні результатів та написанні статті.)
5. Nucleus-independent chemical shift criterion for aromaticity in  $\pi$ -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 здійснив розрахунки індексів NICS та їх інтерпретацію, брав участь у обговоренні результатів та написанні статті.)
6. Single crystal architecture and absorption spectra of octathio[8]circulene and symtetraselenatetrathio[8]circulene: QTAİM 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 QTAİM аналіз для кристалічних упаковок тіо[8]циркуленів та інтерпретував результати, 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 розрахунок спектрів поглинання триариламін-дитієносілолових барвників, 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 розрахунок структури та електронних спектрів симетричних ТОЦ, 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 розрахунок рівноважної структури, коливальних та електронних спектрів комплексів Ru(II), 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 здійснив моделювання димеризації роданину у різних таутомерних формах, брав участь у обговоренні результатів та написанні статті.)
11. **Барышников Г. В.** Структура и спектральные свойства трифениламин-роданинового красителя 2-(5-(4-(дифениламино)бензиден)-4-оксо-2-тиокситазолидин-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 розрахунок електронних спектрів поглинання ізомерів трифеніламінороданінового сенсibiliзуючого барвника, брав участь у обговоренні результатів та написанні статті.)

12. **Барышников Г. В.** Квантово-химическое исследование влияния сопряжения на строение и спектральные свойства сенсibiliзующего красителя C105 / Г. В. Барышников, Б. Ф. Минаев, В. А. Минаева // *Опт. Спектроск.* – 2011. – Т. 110, № 3. – С. 428–435. (здобувач виконав розрахунок рівноважної структури та електронних спектрів поглинання комплексу Ru(II) з похідними 2,2'-біпіридину, брав участь у обговоренні результатів та написанні статті.)

13. Минаев Б. Ф. Строение и спектральные свойства трифениламинового красителя, функционализованного 3,4-пропилендиокситиофеном / Б. Ф. Минаев, **Г. В. Барышников**, А. А. Слепец // *Опт. Спектроск.* – 2012. – Т. 112, № 6. – С. 899–905. (здобувач виконав розрахунок рівноважної структури та електронних спектрів трифеніламінового сенсibiliзуючого барвника, брав участь у обговоренні результатів та написанні статті.)

14. Строение и электронные спектры поглощения изотруксеновых красителей для сенсibiliзированных 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 розрахунок рівноважної структури та електронних спектрів изотруксенових сенсibiliзуючих барвників, 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 здійснив аналіз електронних 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 сенсibiliзирующих красителей JK-62 и JK-201 / **Г. В. Барышников**, Б. Ф. Минаев, А. А. Слепец, В. А. Минаева // *Опт. Спектроск.* – 2014. – Т. 116, № 2. – С. 63–69. (здобувач показав вплив нелокального орбітального обміну Хартрі-Фока на енергію першого збудженого стану з перенесенням заряду для трифеніламінових сенсibiliзуючих барвників, брав участь у обговоренні результатів та написанні статті.)

17. Study of highly-efficient indoline dyes for sensitized solar cells by density functional theory / В. Ф. Минаев, **G. V. Baryshnikov**, В. А. Минаева, М. Girtu // 10<sup>th</sup> International Balkan workshop on applied physics, 6-8 July 2009: theses of report. – Constanta, Romania, 2009. P. 171. (здобувач виконав квантово-хімічні розрахунки та їх аналіз.)

18. DFT Calculations of IR and Raman Spectra of Ru(bpy)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub> Complex / В. Минаев, В. Минаева, **G. Baryshnikov**, Н. Agren, М. 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 та їх аналіз.)

19. Електронно-спектральні властивості трифеніламін-дитієносілолових барвників / **Г. В. Барышников**, Б. П. Минаев, В. О. Минаева, А. Т. Підгорна // Львівські хімічні читання: XIII міжнародна конференція, 28 трав. – 01 черв. 2011: тези доповіді. – Львів, 2011. – Ф2. (здобувач сформулював предмет дослідження, виконав квантово-хімічні розрахунки та їх аналіз.)

20. Baryshnikov G. V. Correlation between the single crystal architecture and absorption spectra for the octathio[8]circulene and *sym*-tetraseleno-tetrathio[8]circulene / **G. V. Baryshnikov**, В. Ф. Минаев, В. А. Минаева // *Methods and Applications of Computational Chemistry: 5<sup>th</sup> international symposium*, 1–5 July 2013: theses of report. – Kharkiv, 2013. – P. 110. (здобувач сформулював предмет дослідження, виконав квантово-хімічні розрахунки та їх аналіз.)

21. Порівняльне дослідження електронної структури і спектрів тетраоксо[8]циркулену і октатио[8]циркулену / Б. П. Минаев, **Г. В. Барышников**, В. О. Минаева, Н. М. Карауш / XIV наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2013”, 26–31 травня 2013 р.: тези доповідей. – Львів, 2013. – С. Ф25. (здобувач сформулював предмет дослідження, виконав квантово-хімічні розрахунки та їх аналіз.)

22. Minaev B. F. Density-functional calculations of spin-orbit coupling effects in modern OLED / B. F. Minaev, **G. V. Baryshnikov**, V. A. Minaeva // *Electronic Processes in Organic Materials: 9<sup>th</sup> international conference, May 20–24, 2013.: theses of report.* – Lviv, 2013. – P. 165–166. (здобувач виконав узагальнення результатів попередніх досліджень.)

### АНОТАЦІЯ

**Баришніков Г. В. Структурні та спектральні властивості гетероциркуленів і сенсibiliзуючих барвників для фотоелектричних перетворювачів.** – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, Харків, 2014.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню електронної будови та спектральних властивостей гетероциркуленів, органічних та металокомплексних фотосенсибилізуючих барвників у контексті їх застосування у світловипромінюючих пристроях та сонячних елементах Гретцеля. У роботі показано, що висока симетрія гетероциркуленів накладає обмеження на їх люмінесцентні властивості, на основі чого було синтезовано новий клас гетероциркуленів – азаоксо[8]циркулені та охарактеризовано їх структурні та спектральні властивості. Особливу увагу у роботі приділено ароматичним властивостям гетероциркуленів як перших представників плоских антиароматичних циклооктатетраєнів. На основі квантово-хімічних досліджень кристалічної структури гетероциркуленів показано, що сильні міжмолекулярні взаємодії обумовлюють їх здатність до формування міцних стекінг-димерів, що викликає помітні збурення електронних оболонок сусідніх молекул.

Окрема увага у дисертаційній роботі приділена початковому механізму генерації електричного струму у сонячних елементах Гретцеля. Зокрема показано, що основною вимогою до фотосенсибилізуючих барвників є здатність першого збудженого стану до електронної інжекції в зону провідності напівпровідника. При цьому можливі два шляхи заселення цього стану: 1) прямий, за рахунок інтенсивного  $S_0 \rightarrow S_1$  поглинання з перенесенням заряду; 2) опосередковано із залученням вищих збуджених станів за схемою  $S_0 \rightarrow S_n \rightarrow S_1$ . Встановлено, що конформація молекули фотосенсибілізатора є важливим фактором, який визначає ефективність перенесення та розділення зарядів при фотозбудженні, важливу роль у чому відіграють численні невалентні взаємодії, вперше охарактеризовані у дисертаційній роботі для досліджених органічних барвників.

**Ключові слова:** гетероциркулені, фотосенсибилізуючі барвники, ароматичність, невалентні взаємодії, електронна інжекція, кристалічна структура.

### АННОТАЦІЯ

**Баришніков Г. В. Структурные и спектральные свойства гетероциркуленов и сенсibiliзирующих красителей для фотоэлектрических преобразователей.** – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, Харьков, 2014.

Диссертационная работа посвящена исследованию электронного строения и спектральных свойств гетероциркуленов, органических и металлоорганических фотосенсибилизующих красителей в контексте их применения в

светоизлучающих устройствах и солнечных элементах Гретцеля. В работе показано, что высокая симметрия гетероциркуленов накладывает ограничения на их люминесцентные свойства, на основе чего группой профессора М. Питтелькова (Университет Копенгагена, Дания) был синтезирован новый класс гетероциркуленов – азаоксо[8]циркулены, которые способны к эффективной фотолюминесценции. Структурные и спектральные свойства этих новых представителей гетероциркуленов впервые охарактеризованы в диссертационной работе на основании квантово-химических расчетов и их сравнения с экспериментальными данными. Особое внимание в работе уделено ароматическим свойствам гетероциркуленов как первых представителей плоских антиароматических циклооктатетраенов. В частности показано, что нейтральные молекулы тетраоксо[8]циркуленов и азаоксо[8]циркуленов являются неароматическими в рамках магнитного критерия, так как суммарная сила магнитно-индуцированных кольцевых токов в молекулах близка к нулю. Данные молекулы можно рассматривать как системы, содержащие одновременно внутренний антиароматический восьмичленный цикл и окружающую его ароматическую систему бензольных, фурановых и пиррольных циклов. Как результат, баланс между диатропным («ароматическим») и паратропным («антиароматическим») кольцевыми токами продуцирует суммарный (близкий к нулю) кольцевой ток в исследуемых гетеро[8]циркуленах. Двойная ионизация ( $+2e$  и  $-2e$ ) молекул тетраоксо[8]циркуленов и азаоксо[8]циркуленов сильно влияет на баланс кольцевых токов, а именно диатропный кольцевой ток становится преобладающим над паратропным в дикатионах и дианионах изученных гетеро[8]циркуленов.

На основании квантово-химических исследований кристаллической структуры октатио[8]циркулена и *сим*-тетраселентетратио[8]циркулена показано, что сильные межмолекулярные взаимодействия обуславливают их способность к формированию устойчивых стэкинг-димеров, что вызывает заметные возмущения электронных оболочек соседних молекул, которые, в свою очередь, обуславливают заметные различия в электронных спектрах поглощения отдельных изолированных молекул и соответствующих молекулярных кристаллов. Особое внимание в диссертационной работе уделено начальному механизму генерации электрического тока в солнечных элементах Гретцеля. В частности показано, что основным требованием к фотосенсибилизирующим красителям является способность первого возбужденного состояния к электронной инжекции в зону проводимости полупроводника. При этом возможны два пути заселения этого состояния: 1) прямой, за счет интенсивного  $S_0 \rightarrow S_1$  поглощения с переносом заряда; 2) косвенный, с участием высших возбужденных состояний по схеме  $S_0 \rightarrow S_n \rightarrow S_1$ . В работе показано, что схема (1) характерна для большинства органических фотосенсибилизаторов, и в частности для красителей индолинового, трифениламинового, *бис*-диметилфлуорениламинового и изотруксенового рядов. Схема (2), которой в литературе не уделяется должного внимания, обеспечивает электронную инжекцию преимущественно металлокомплексных красителей, однако в работе показано, что данная схема характерна также для труксеновых красителей со слабозапрещенным электронным переходом в первое возбужденное синглетное состояние. Установлено, что конформация молекулы фотосенсибилизатора является важным фактором, определяющим эффективность переноса и разделения зарядов при фотовозбуждении. Важную роль при этом играют многочисленные невалентные

взаимодействия, которые впервые охарактеризованы в диссертационной работе для исследованных органических красителей. Среди таких невалентных взаимодействий часто встречаются внутримолекулярные «халькогеновые» связи S $\cdots$ O,  $\sigma$ -дырочный характер которых подтвержден данными расчета молекулярного электростатического потенциала и анализа функции распределения электронной плотности по методу Бейдера для соответствующих систем.

В диссертационной работе показано, что роданин и его производные, которые входят в состав некоторых сенсibiliзирующих красителей в роли электроноакцепторной группы, способны к димеризации с образованием разнообразных димеров, строение и относительная стабильность которых изучены в работе. В диссертации также рассматривается модель адсорбции роданина на поверхности TiO<sub>2</sub>, которая предусматривает схему бидентатного (N, O) связывания роданина с поверхностью. Аналогичная схема реализуется и в результате комплексообразования производных роданина с ионами щелочноземельных металлов (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>).

**Ключевые слова:** гетероциркулены, фотосенсибилизирующие красители, ароматичность, невалентные взаимодействия, электронная инжекция, кристаллическая структура.

## SUMMARY

**Baryshnikov G. V. Structural and spectral properties of heterocirculenes and sensitizing dyes for photovoltaic cells.** – Manuscript.

Thesis for the Candidate of Science degree in chemistry, speciality 02.00.04 – physical chemistry. – V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, 2014.

The thesis is devoted to investigation of the electronic structure and spectral properties of the heterocirculenes, organic and organometallic photosensitizing dyes as being a material for the light-emitting devices and the Grätzel-type solar cells. It is shown in the thesis, that the high symmetry of the heterocirculene molecules imposes the restriction on the electroluminescence properties. On this basis a new azaoxo[8]circulene species were synthesized and their structural and spectral properties were studied for the first time. The particular attention is paid to the aromatic properties of heterocirculene species as the first representatives of the planar antiaromatic cyclooctatetraenes. On the ground of the quantum-chemical study for the heterocirculenes crystal structure it is shown that the strong intermolecular interactions cause the formation of the stable stacking dimers. This provides an appreciable perturbation of the electronic shells for the neighboring molecules. The special attention in the thesis is paid to the initial mechanism of the electric current generation in the Grätzel-type solar cells. Particularly, it is shown that the first excited state of the photosensitizing dye must be able for electron injection into the TiO<sub>2</sub> conduction band. In this context, two different mechanisms of the first excited state occupation can be realized: 1) direct mechanism due to intense S<sub>0</sub> → S<sub>1</sub> absorption; 2) indirect mechanism S<sub>0</sub> → S<sub>n</sub> → S<sub>1</sub> through the higher excited state levels. It is stressed in the thesis that the conformation of the photosensitizing dye molecule is an important factor which is determined charge transfer and charge separation efficiency. In this connection the numerous non-covalent interactions are important to be taken into account, which is shown in the thesis for the first time.

**Keywords:** heterocirculenes, photosensitizing dyes, aromaticity, non-covalent interactions, electron injection, crystal structure.

Підписано до друку 27.01.2015 Формат 60x84/16. Гарнітура Times.  
Папір офсет. Ум. друк. арк. 0.9. Тираж 100 пр. Зам. № 5242.

Видавець і виготівник – видавничий відділ  
Черкаського національного університету  
імені Богдана Хмельницького

Адреса: 18000, м. Черкаси, бул. Шевченка, 81, кімн. 117,  
Тел. (0472) 37-13-16, факс (0472) 37-22-33  
e-mail: vydav@cdu.edu.ua, <http://www.cdu.edu.ua>  
Свідоцтво про внесення до державного реєстру  
суб'єктів видавничої справи ДК №3427 від 17.03.2009 р.