

На правах рукописи

КОСКИН ИГОРЬ ПАВЛОВИЧ

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФУРАН-ФЕНИЛЕНОВЫХ СО-ОЛИГОМЕРОВ КАК
ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ**

1.4.4 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук

Казанцев Максим Сергеевич

Москва, 2023

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ.....	7
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	12
1.1. Тиофен- и фуран-содержащие олигомеры как перспективные полупроводниковые материалы для органической электроники.....	12
1.1.1. α,α' -олиготиофены.....	12
1.1.2. α,α' -олигофураны.....	19
1.1.3. Тиофен-фениленовые со-олигомеры.....	25
1.2. Квантово-химические методы изучения нековалентных взаимодействий	30
1.2.1. Теория атомов в молекулах Бейдера	31
1.2.2. Приведённый градиент электронной плотности.....	37
1.2.3. Поверхности Хиршфельда	42
1.3. Изучение подвижности зарядов в монокристаллах органических соединений.....	48
1.3.1. Прыжковый механизм и теория Маркуса-Хаша	48
1.3.2. Движущая сила (ΔG).....	49
1.3.3. Энергия реорганизации (λ).....	50
2. ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ.....	52
2.1. Детали расчетов в главе 3.....	52
2.2. Детали расчетов в главе 4.....	57
2.3. Детали расчетов в главе 5.....	59
3. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ НЕЗАМЕЩЕННЫХ ФУРАН- И ТИОФЕН-ФЕНИЛЕНОВ	61
3.1. Основные состояния	61
3.2. Возбужденные состояния	73
3.3. Энергия реорганизации для транспорта зарядов и энергии.....	80
4. ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФУРАН-ФЕНИЛЕНОВ	81
4.1. Расчеты для изолированных молекул	81
4.2. Расчеты для кластеров молекул.....	87

5. ВЛИЯНИЕ АННЕЛИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА ФУРАН- И ТИОФЕН-ФЕНИЛЕНОВЫХ СО-ОЛИГОМЕРОВ.....	93
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	99
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	100
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	101
БЛАГОДАРНОСТИ	117
ПРИЛОЖЕНИЕ	118

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- OLED – органический светоизлучающий диод (Organic Light-Emitting Diode)
- OFET – органический полевой транзистор (Organic Field-Effect Transistor)
- OLET – органический светоизлучающий транзистор (Organic Light-Emitting Transistor)
- КВ ФЛ – квантовый выход фотолюминесценции (PhotoLuminescence Quantum Yield)
- DFT – теория функционала плотности (Density Functional Theory)
- FP5 – 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензол
- BPTB – 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензол
- CASPT2 – многоуровневая теория возмущений второго порядка.
- ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь.
- НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь.
- 4Т – 2,2':5',2":5",2'''-тетратиофен
- 5Т – 2,2':5',2":5",2'''':5''''-пентатиофен
- 6Т – 2,2':5',2":5",2'''':5''''':5''''''-секситиофен
- 8Т – 2,2':5',2":5",2'''':5''''':5''''''':5''''''''-октатиофен
- DH-4Т – 5,5'''-дигексил-2,2':5',2":5",2'''-тетратиофен
- DH-5Т – 5,5''''-дигексил-2,2':5',2":5",2'''':5''''-пентатиофен
- DH-6Т – 5,5''''''-дигексил-2,2':5',2":5",2'''':5''''':5''''''-секситиофен
- DH-8Т – 5,5''''''''-дигексил-2,2':5',2":5",2'''':5''''':5''''''':5''''''''-октатиофен
- DD-nТ – дидецилзамещенные олиготиофены
- TMS-4Т – 5-триметилсилил-2,2':5',2":5",2'''-тетратиофен
- 2TMS-4Т – 5,5'''-бис(триметилсилил)-2,2':5',2":5",2'''-тетратиофен
- DDQT – 5,5'''-дидецид-2,2':5',2":5",2'''-тетратиофен
- 2Т – 2,2'-битиофен

3T – 2,2':5',2"-тритиофен

6F – 2,2':5',2":5",2"":5"" ,2"":5"" ,2"":5"" ,2"":5""-сексифуран

ППЭ – поверхность потенциальной энергии

BLA – величина альтернирования связей (Bond Length Alternation)

3F – 2,2':5',2"-трифуран

9F – 2,2':5',2":5",2"":5"" ,2"":5"" ,2"":5"" ,2"":5"" ,2"":5"" ,2"":5"" ,2"":5""-нонафуран

4F – 2,2':5',2":5",2""-тетрафуран

5F – 2,2':5',2":5",2"":5"" ,2""-пентитиофен

8F – 2,2':5',2":5",2"":5"" ,2"":5"" ,2"":5"" ,2"":5"" ,2"":5"" ,2"":5""-октафуран

λ_h – энергия реорганизации для транспорта дырок

T1P – 1,4-ди(тиофен-2-ил)бензол

T2P – 1,4-ди([2,2'-битиофен]-5-ил)бензол

P2T – 5,5'-дифенил-2,2'-битиофен

P3T – 5,5"-дифенил-2,2':5',2"-тритиофен

P4T – 5,5""-дифенил-2,2':5',2":5",2""-тетратиофен

BP3T – 5,5"-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)-2,2':5',2"-тритиофен

BP1T – 2,5-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)тиофен

BP2T – 2,5-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)-2,2'-битиофен

P5T – 2,2':5',2":5",2"":5"" ,2""-пентатиофен

ВДВ – ван-дер Ваальсов(ы) радиус/взаимодействия

QTAIM – квантовая теория атомов в молекулах Бейдера (Quantum Theory of Atoms in Molecules)

$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ – первое, второе и третье собственные значения гессиана электронной плотности

RDG – приведённый градиент плотности (Reduced Density Gradient)

GGA – обобщенное градиентное приближение (Generalized Gradient Approximation)

μ – подвижность зарядов

λ_e – энергия реорганизации для транспорта электронов

TD-DFT – динамическая теория функционала плотности (Time-Dependent Density Functional Theory)

TDA – приближение Тамма-Данкова (Tamm-Dankoff approximation)

CHELPG – заряды из электростатических потенциалов с использованием сеточного метода (CHarges from ELectrostatic Potentials using a Grid-based method)

WBO – порядок связей по Вибергу (Wiberg Bond Order)

РСА – рентгеноструктурный анализ

$E_{\text{SPE}(0)}$ – электронная энергия нейтральной формы

$E_{\text{SPE}(+)}$ – электронная энергия однозарядной катионной формы

$E_{\text{SPE}(-)}$ – электронная энергия однозарядной катионной формы

λ_{exc} – энергия реорганизации для транспорта энергии

IP – потенциал ионизации

EA – сродство к электрону

E_{HOMO} – энергия ВЗМО

E_{LUMO} – энергия НСМО

E_g – энергетический зазор между граничными орбиталями

E_{Abs} – энергия поглощения

E_{Em} – энергия излучения

$\alpha(0;0)$ – первая статическая поляризуемость

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность

Разнообразные электронные устройства на основе органических полупроводниковых и светоизлучающих материалов привлекают все больший интерес благодаря низкой себестоимости производства, легкости и гибкости используемых материалов, возможности использования печатных технологий нанесения. Линейные, π -сопряженные малые молекулы – один из основных классов соединений в органической электронике, находят широкое применение в целом ряде технологий как с применением растворов (светоизлучающие люминофоры, лазеры на красителях, органические сцинтилляторы), так и кристаллов, пленок (органические светоизлучающие диоды – OLED,[1, 2] органические полевые транзисторы – OFET,[3] органические светоизлучающие транзисторы – OLET,[4] органические лазеры).[5] Столь большое разнообразие потенциальных применений достигается благодаря удачному сочетанию двух зачастую трудносовместимых свойств: высокой эффективности люминесценции и транспорта зарядов. К примерам подобных линейных, сопряженных малых молекул можно отнести: α,α' -олиготиофены,[6, 7] α,α' -олигофураны,[8] дистирилбензолы,[9] тиофен-[4] и фуран-фениленовые[10] со-олигомеры.

Структурное разнообразие линейных, сопряженных малых молекул позволяет тонко настраивать свойства материалов для органической электроники посредством различных модификаций: вариация длины цепи сопряжения, взаимного расположения и вида гетероциклов, введение заместителей, использование полиморфных модификаций, применение различных методов кристаллизации и молекулярного допирования (получение кристаллов типа «гость-хозяин»). В совокупности с широким спектром применения, это обуславливает необходимость вычислительного квантово-химического изучения физико-химических свойств различных классов таких соединений с целью установить взаимосвязь между структурой и свойствами. Предпочтительным способом исследования является теория функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) благодаря оптимальному соотношению между качеством и «стоимостью» расчетов. Кроме того, квантово-химические методы позволяют рассчитать и визуализировать микроскопические свойства исследуемых молекул, исследование которых недоступно при помощи иных методов.

В 2016 году сотрудниками НИОХ СО РАН был впервые получен фуран-фениленовый со-олигомер 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензол (**FP5**).[10] В отличие от его непосредственных аналогов – подробно исследованных ранее тиофен-фениленов (в частности 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола – **BPTB**), **FP5** обладает значительно большей растворимостью и

квантовым выходом фотолюминесценции в твердой фазе, сохраняя при этом хорошие полупроводниковые свойства. Кроме того, **FP5** обладает широким спектром возможностей для структурных модификаций, направленных как на изменение длины цепи сопряжения, конденсацию сопряженных циклов, так и на введение новых функциональных заместителей. Однако, в силу новизны данного класса соединений, квантово-химическое исследование свойств фуран-фениленовых со-олигомеров ранее не проводилось. Таким образом, настоящая диссертация направлена на теоретическое исследование структурных, физико-химических, оптических и полупроводниковых свойств фуран- и тиофен-фениленов с различной длиной цепи сопряжения, степенью аннелирования и фторными заместителями, а также последующее сравнение их свойств.

Степень разработки темы исследования

Полевые транзисторы на основе линейных, сопряженных малых молекул были впервые предложены в 1986 году с использованием политиофеновых пленок в качестве активного материала.[11] С тех пор подобные соединения широко исследовались в качестве полупроводников. Одним из наиболее перспективных новых классов органических соединений являются тиофен-фениленовые со-олигомеры.[12] Их ключевой особенностью является сочетание полупроводниковых и люминесцентных свойств. Однако, низкая растворимость тиофен-фениленов ограничивает их возможные применения и удобство работы с ними. В НИОХ СО РАН было показано,[10] что замена тиофена на фуран в структуре 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола приводит к увеличению растворимости, квантового выхода фотолюминесценции и не приводит к заметному снижению химической стабильности, свойственной для фуран-содержащих соединений. Ввиду отсутствия исследовательских работ по вычислительному анализу физико-химических свойств фуран-фениленов, а также благодаря их уникальным характеристикам и, как следствие, высокой перспективности, они были выбраны в качестве объектов исследования в настоящей работе, а тиофен-фенилены – в качестве объектов сравнения.

Цель работы – квантово-химическое исследование структурных, физико-химических, оптических и полупроводниковых свойств фуран- и тиофен-фениленовых со-олигомеров и их производных для органической оптоэлектроники. Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

- Изучить структурные особенности исследуемых соединений: молекулярную геометрию и торсионные барьеры. Установить факторы, влияющие на торсионную жесткость.
- Провести моделирование структурных, физико-химических, оптических и полупроводниковых свойств фуран- и тиофен-фениленовых со-олигомеров.

- Установить влияние аннелирования на физико-химические свойства фуран- и тиофен-фениленовых со-олигомеров.
- Выявить корреляции физико-химических, оптических и полупроводниковых свойств исследуемых соединений со структурой.

Научная новизна работы

1. Впервые проведено детальное квантово-химическое исследование свойств 23-х фуран- и тиофен-фениленовых со-олигомеров с различной длиной цепи сопряжения, степенью аннелирования и фторными заместителями.
2. Установлено, что бóльшая торсионная жесткость фуран-фениленовых со-олигомеров связана с большей степенью сопряжения через фурановый фрагмент за счет его меньшей ароматичности.
3. Показано, что при избирательном введении атомов фтора в фуран-фениленовые со-олигомеры возможно оптимизировать оптоэлектронные и физико-химические характеристики.
4. Установлено влияние аннелирования на свойства фуран- и тиофен-фениленовых со-олигомеров.

Теоретическая и практическая значимость работы

Проведенное теоретическое исследование фуран-фениленовых со-олигомеров востребовано как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Показанные зависимости между структурой и свойствами исследованных линейных, сопряженных малых молекул могут быть использованы в дальнейшем для направленного молекулярного дизайна перспективных светоизлучающих и полупроводниковых материалов для органической оптоэлектроники.

Методология и методы исследования

В настоящей диссертации в качестве основного метода исследований применялись вычислительные, квантово-химические подходы, а именно теория функционала плотности с применением различных функционалов и базисных наборов. Для анализа возбужденных состояний применялась динамическая теория функционала плотности, в некоторых случаях с использованием приближения Тамма-Данкова. Последующий анализ нековалентных взаимодействий проводился при помощи теории атомов в молекулах Бейдера, приведенного

градиента электронной плотности и поверхностей Хиршфельда. Степень сопряжения анализировалась при помощи индексов порядка связи по Вибергу.

Положения, выносимые на защиту

1. Увеличение торсионной жесткости при замене тиофенового гетероцикла на фурановый в структуре 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола. Преимущественное влияние большей эффективности сопряжения через фурановый фрагмент на торсионные барьеры.
2. Механизм тушения флюоресценции через пересечение состояний S_1 и T_3 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола.
3. Влияние избирательного введения атомов фтора в структуру 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола на оптоэлектронные свойства.
4. Влияние аннелирования на свойства фуран- и тиофен-фениленовых со-олигомеров.

Личный вклад автора

Автор настоящей диссертации принимал непосредственное участие в постановке целей и задач научной работы, в подборе теоретических методов исследования, в обсуждении результатов и в подготовке научных публикаций по теме работы. Исследуемые соединения были синтезированы Мостовичем Е.А., Францевой Е.С., Киселевой Ю.О., Мельниковой-Беккер К.С. Оптические и полупроводниковые свойства были изучены Казанцевым М.С., Шумиловым Н.А., Куимовым А.Д., Трухановым В.А. Данные рентгеноструктурного анализа были получены Сониной А.А. Все представленные данные квантово-химического моделирования получены автором диссертационной работы.

Апробация результатов

Результаты настоящей научно-квалификационной работы представлялись на следующих международных конференциях: ICOE-2017 (International Conference on Organic Electronics, Санкт-Петербург, 2017), IFSOE-2018 (International Fall Organic School on Organic Electronics, Москва, 2018), IFSOE-2019 (Москва, 2019), Tools for Chemical Bonding 2019 (Бремен, Германия, 2019), ORGEL-2019 (International Workshop on Organic Electronics, Новосибирск, 2019), IFSOE-2021 (Москва, онлайн-конференция, 2021).

Публикации

Результаты, представленные в настоящей диссертации, были опубликованы в 3-х статьях[13-15] в рецензируемых престижных международных изданиях первого квартиля, индексируемых в системах Web of Science и Scopus.

Степень достоверности результатов исследований

Достоверность результатов исследований, представленных в настоящей диссертации, обусловлена использованием современных вычислительных моделей и методов и согласованностью с экспериментальными данными; новизна, значимость и признание научным сообществом результатов подтверждается наличием публикаций в престижных международных, рецензируемых журналах и докладов на международных конференциях.

Соответствие специальности 1.4.4. Физическая химия. Диссертационная работа соответствует пункту 1 «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик» и пункту 11 «Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных сред и белковом окружении.» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, вычислительных деталей, обсуждения результатов (3 главы), выводов, списка цитируемой литературы (160 наименований) и приложения. Работа изложена на 176 страницах машинописного текста и содержит 56 рисунков, 11 таблиц и 3 приложения.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Тиофен- и фуран-содержащие олигомеры как перспективные полупроводниковые материалы для органической электроники

1.1.1. α,α' -олиготиофены

Полимерные пленки на основе производных тиофена были одними из первых соединений, что нашли применение в OFET в качестве проводящих материалов.[16] Однако политиофены сложны в работе по причине их крайне низкой растворимости в органических растворителях, а их свойства зачастую сильно варьируются в зависимости от метода получения ввиду супрамолекулярных эффектов. Альтернативой политиофенам являются α,α' -олиготиофены (здесь и далее – олиготиофены). Их ключевыми преимуществами являются низкая себестоимость производства, гибкость и хорошие полупроводниковые свойства, а также более простая функционализация по сравнению с олигофениленами.[17-19] Помимо этого, олиготиофены, в отличие от своих полимерных аналогов, могут быть получены с высокой степенью чистоты и с однозначно определенными структурой и свойствами, что также облегчает их дальнейшую модификацию различными функциональными заместителями. Таким образом, олиготиофены представляют собой широкую платформу с возможностью варьирования морфологии и электронных свойств.

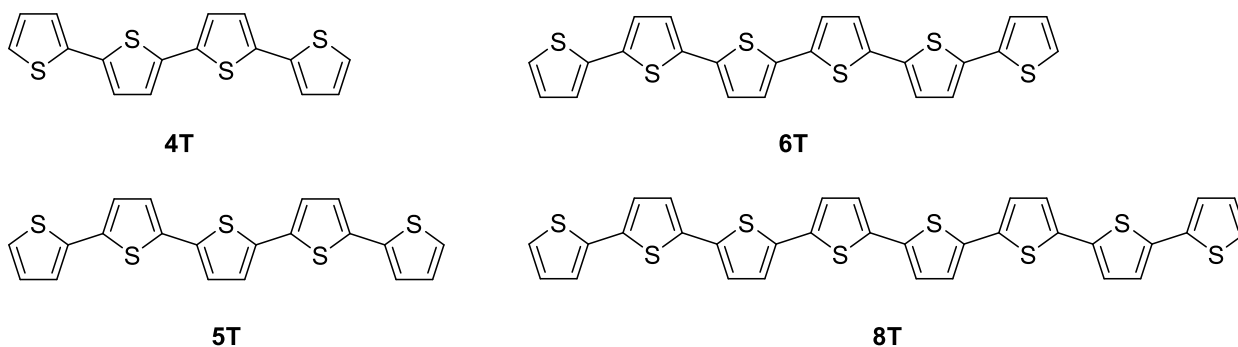


Рис. 1. Структура и условные обозначения некоторых незамещенных, линейных олиготиофенов.

Поликристаллические пленки линейных, незамещенных олиготиофенов (Рис. 1) были среди первых органических материалов, что нашли применение в тонкопленочных полевых транзисторах.[7] В частности, проводились исследования олигомеров с четырьмя (2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-тетратиофен, **4T**[20] – здесь и далее впереди стоящая цифра обозначает количество сопряженных тиофеновых гетероциклов), пятью (2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-пентатиофен, **5T**),[20] шестью

(2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''':5'''''''-секситиофен, **6T**)[21] и восемью (2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''':5''''''',2''''''''':5'''''''''-октатиофен, **8T**)[22, 23] тиофеновыми гетероциклами. Согласно данным рентгеновской дифракции, все упомянутые олигомеры обладают схожей структурой с планарной молекулярной конформацией и упаковкой «паркетного» типа (herringbone packing motif) как в случае поликристаллической пленки, так и в случае монокристалла. (Рис. 2).[24, 25] Величина подвижности носителей заряда при этом сильно зависит от степени упорядоченности материала[26] и в целом больше для монокристаллических пленочных транзисторов по сравнению с поликристаллическими пленками.[6]

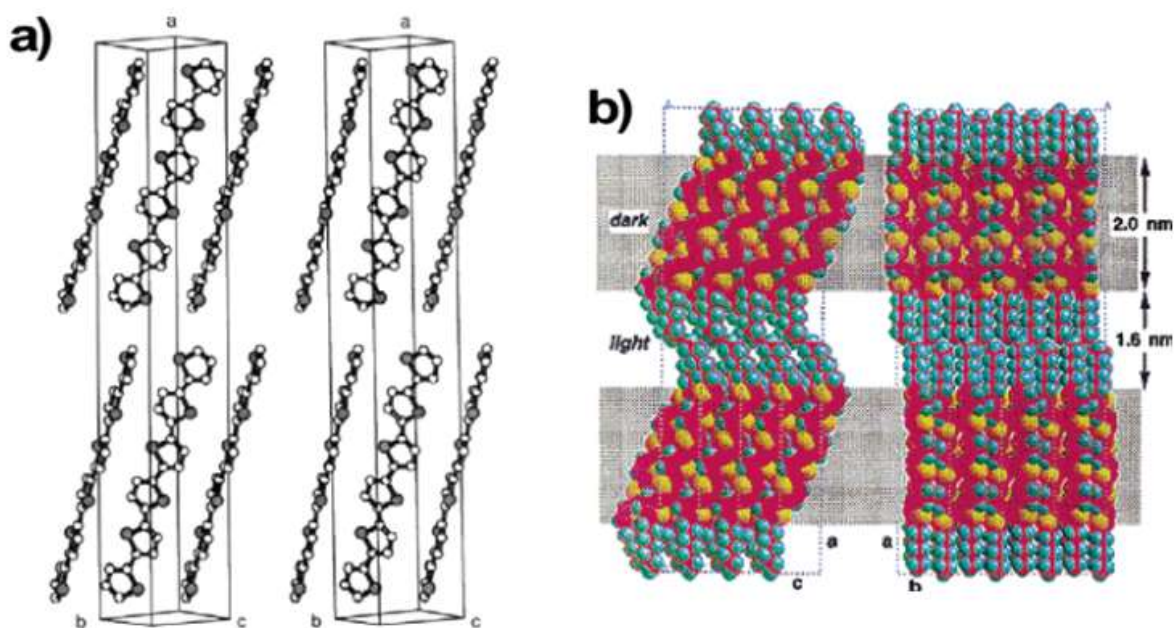


Рис. 2. Кристаллические структуры 6T (а) и его дигексил-замещенного производного (б), полученные из данных рентгеновской дифракции их монокристаллов.[26]

Подвижность зарядов в монокристаллах и поликристаллических пленках олиготиофенов растет по мере увеличения количества тиофеновых гетероциклов и длины цепи сопряжения соответственно. Так, для олиготиофенов **4T**[27] и **5T**[28] были показаны подвижности в 0.006 и 0.08 cm^2/Vs . Низкая подвижность в случае **4T** преимущественно связана с затрудненной инжекцией зарядов: этот факт подтверждается тем, что добавление прослойки электрон-проводящего материала в архитектуру транзистора удваивает измеряемую подвижность за счет более легкой инжекции.[20] Олигомер с шестью тиофеновыми гетероциклами **6T** обладает подвижностью зарядов в 0.03 cm^2/Vs [21] и 0.075 cm^2/Vs [6] для поликристаллических и монокристаллических пленок соответственно. Наивысшая подвижность в 0.33 cm^2/Vs для **8T**[22] была измерена для пленки, которую разогревали вплоть до 120° при осаждении, что связано с образованием удлиненных кристаллических доменов большего размера (Рис. 3).

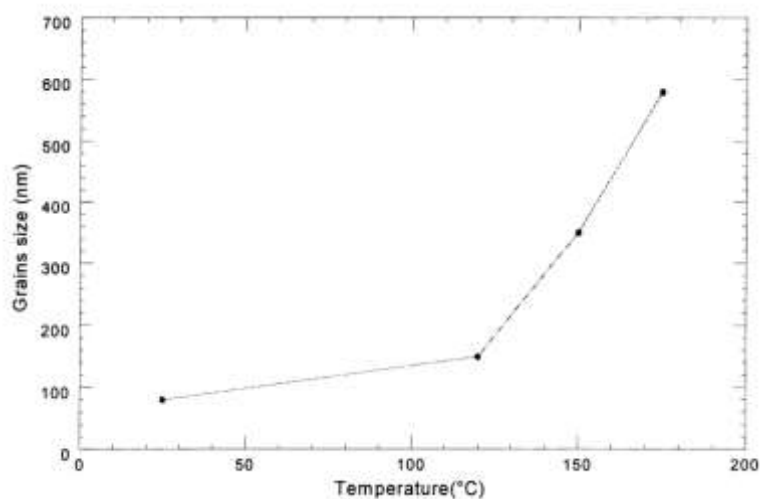


Рис. 3. Зависимость размера кристаллических доменов в поликристаллической пленке **8T** от температуры прогрева при осаждении.[22]

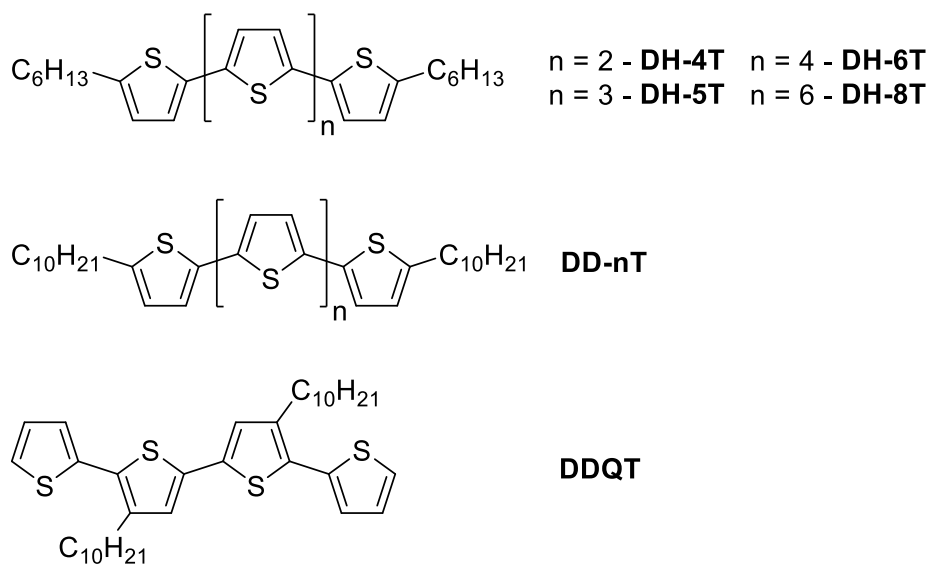


Рис. 4. Структура и обозначения некоторых алкил-замещенных, линейных производных олиготиофенов.

Введение заместителей в концевые α - и β -положения олиготиофенов является одним из возможных путей для их химической модификации с целью увеличить растворимость и упорядоченность структуры монокристаллов и пленок.[29] Введение заместителей в концевые α -положения обычно не приводит к изменению планарности и не вызывает значительного увеличения растворимости за исключением производных с разветвленными алкильными заместителями. Введение алкильных заместителей придает материалам свойства схожие с жидкими кристаллами, что значительно увеличивает упорядоченность и улучшает проводимость зарядов в полученных впоследствии тонких пленках.[29, 30] Введение заместителей в β -

положение может серьезно увеличить растворимость, однако это так же приводит к потере планарности молекулярной конформации и в большинстве случаев значительно снижает подвижность зарядов.

Диметил-[31, 32] и дигексилзамещенные олиготиофены (Рис. 4), содержащие четыре (5,5''-дигексил-2,2':5',2'':5'',2'''-тетратиофен, **ДН-4Т**), [33] пять (5,5''''-дигексил-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-пентатиофен, **ДН-5Т**), [34] шесть (5,5''''''-дигексил-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''-сексистиофен, **ДН-6Т**) [35] и восемь (5,5''''''''-дигексил-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''':5''''''',2''''''''-октатиофен, **ДН-8Т**) [23] тиофеновых фрагментов были синтезированы и охарактеризованы. Введение алкильных заместителей привело к увеличению подвижности зарядов по сравнению с незамещенными аналогами как в случае поликристаллических, так и монокристаллических пленок (вплоть до 0.1 см²/Вс). Данный эффект достигается за счет того, что дополнительные нековалентные взаимодействия между алкильными фрагментами приводят к упорядочиванию кристаллической структуры олигомеров. Согласно данным рентгеновской дифракции, алкил-замещенные олиготиофены обладают регулярной слоистой структурой, где π-системы молекул параллельны друг относительно друга и перпендикулярны по отношению к грани кристалла или пленки. Особенно ярко выражен данный эффект для производных с протяженными алкильными заместителями. Так, в случае дидецилзамещенных олиготиофенов (**DD-nТ**) величина подвижности зарядов может достигать 0.5 см²/Вс. [36]

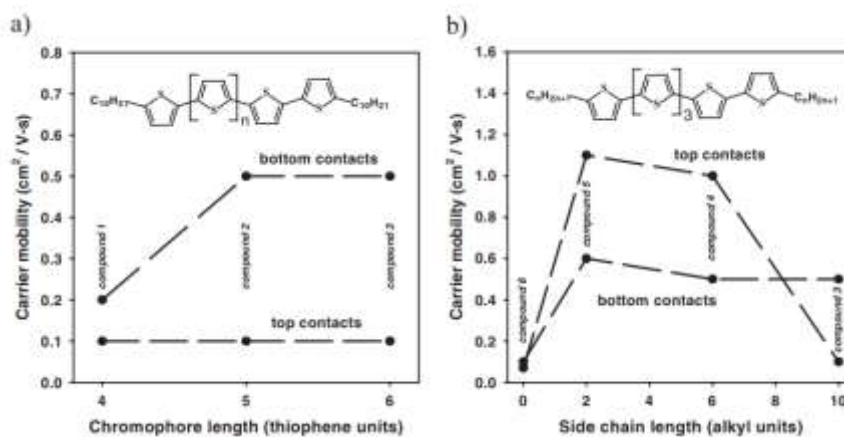


Рис. 5. (а) Зависимость подвижности зарядов в полевых транзисторах дидецилзамещенного олиготиофенов от длины цепи сопряжения и конфигурации контактов; (б) зависимость подвижности зарядов в полевых транзисторах алкилзамещенных олиготиофенов от длины заместителя и конфигурации контактов. [37]

Впрочем, подвижность зарядов в пленках и монокристаллах олиготиофенов зависит не только от их химических свойств и структуры. Так, проф. Халик и соавторы [37] показали чувствительность

алкил-замещенных олиготиофенов к конфигурации используемого в измерениях транзистора (Рис. 5). Было продемонстрировано, что подвижность зарядов в случае полевого транзистора с нижними электродами не зависит ни от длины цепи сопряжения различных олиготиофенов (от четырех до шести тиофеновых гетероциклов), ни от длины алкильных заместителей (от двух до десяти атомов углерода). Однако, в случае полевых транзисторов с верхними электродами, было продемонстрировано, что олиготиофены с короткими алкильными заместителями (меньше шести атомов углерода) обладают на порядок большими подвижностями зарядов. Авторы исследования связали данный эффект с естественным энергетическим барьером для инжекции заряда, возникающего в случае транзисторов с верхним контактом, когда в структуре олигомера присутствуют длинные, изолирующие алкильные цепочки.

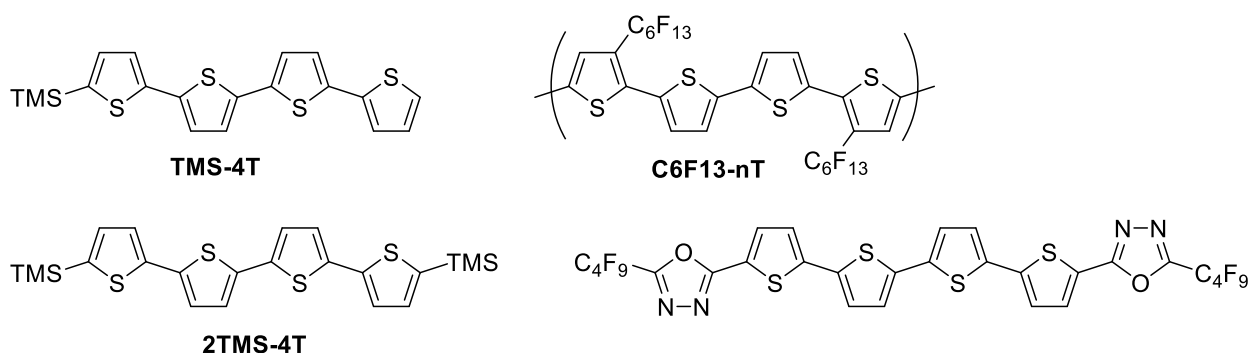


Рис. 6. Структура некоторых перфторированных олиготиофенов и олиготиофенов с триметилсилильными заместителями.

Помимо полевых транзисторов на основе тонких поликристаллических пленок, за последние годы олиготиофены также активно исследовались в качестве активных материалов для полевых транзисторов на основе монокристаллов. Так, проф. Бао и соавторы[38] изучили монокристаллы двух производных **4Т** с триметилсилильными группами (5-триметилсиллил-2,2':5',2'':5'',2'''-тетратиофен **TMS-4Т** и 5,5'''-бис(триметилсиллил)-2,2':5',2'':5'',2'''-тетратиофен **2TMS-4Т**, Рис. 6) и показали, что концевые заместители приводят к уменьшению межмолекулярного перекрытия электронных орбиталей, что в свою очередь приводит к снижению подвижности зарядов. Проф. Бризено и соавторы[39] изучили влияние длины цепи сопряжения на кристаллическую структуру и полупроводниковые свойства олиготиофенов на примере олигомеров 5,5'''-дидецил-2,2':5',2'':5'',2'''-тетратиофена **DDQT**. Было показано, что степень упорядоченности монокристаллов, равно как и подвижность зарядов, серьезно снижаются по мере увеличения длины цепи сопряжения. Это позволяет сделать вывод о том, что длина цепи сопряжения и молекулярная масса не являются решающим фактором в дизайне материалов с улучшенными полупроводниковыми свойствами.

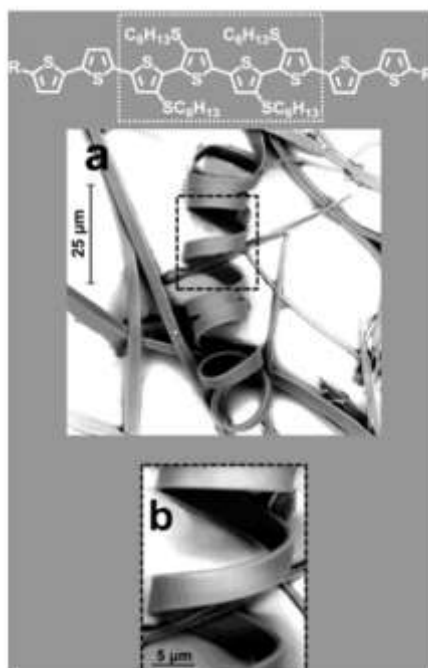


Рис. 7. Микрофотографии волокон олиготиофенов с тиоэфирными группами, полученные при помощи сканирующей электронной микроскопии.[40]

Введение тиоэфирных боковых групп в структуру олиготиофенов позволило достичь эффекта контролируемой самосборки (controlled self-assembly, Рис. 7).[40] Подобный подход позволяет выращивать упорядоченные волокна полупроводящего материала непосредственно на электродах полевого транзистора. Одни из наиболее высоких подвижностей зарядов среди олиготиофенов удалось получить для ассиметрично замещенного **5T** с длинными алкоксиалкильными боковыми заместителями.[41] Такие заместители не только увеличивают растворимость соединения, но и приводят к более упорядоченной кристаллической структуре со слоистой упаковкой, где преобладают наиболее оптимальные для транспорта зарядов π - π взаимодействия. В результате подвижность, измеренная для монокристаллов такого производного, достигает $6.2 \text{ см}^2/\text{Вс}$.

Ввиду своей высокой электроотрицательности, атомы фтора часто вводятся в структуру органических, сопряженных молекул с целью получения полупроводников n-типа.[42] Различные олиготиофены с перфторированными гексильными заместителями в β -положении обладают амбиполярной (как дырочной, так и электронной), хотя и низкой подвижностью зарядов ($\sim 0.5 \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{Вс}$).[43] Впрочем, введение электрон-акцепторных заместителей далеко не всегда приводит к преобладанию подвижности n-типа. Так, введение концевых тетраперфторбутан оксадиазольных групп в структуру **4T** позволяет получить материал с преимущественной дырочной подвижностью ($\sim 0.18 \text{ см}^2/\text{Вс}$).[44] Вероятнее всего, данное

явление связано с тем, что положение граничных орбиталей (высшая занятая молекулярная орбиталь, ВЗМО: -5.99 эВ; низшая свободная молекулярная орбиталь, НСМО: -3.56 эВ) и материал электродов в большей мере способствует инжекции и транспорту дырок нежели чем электронов.

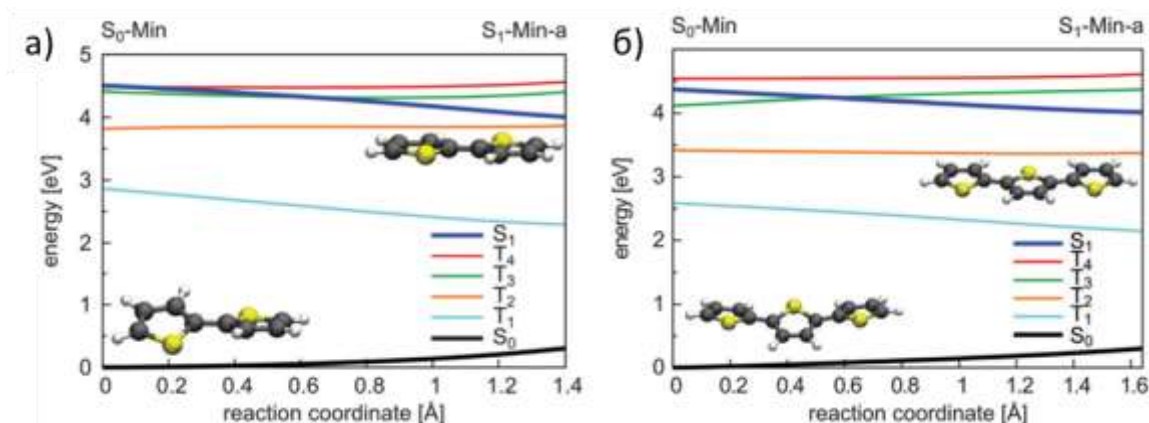


Рис. 8. Положения возбужденных состояний при переходе от искаженной геометрии к планарной для (а) 2,2'-бифлюорена, (б) 2,2':5',2''-трифлюорена.[45]

Подавляющее большинство замещенных и незамещенных олиготифенов обладают низкими квантовыми выходами фотолюминесценции (КВ ФЛ). Согласно данным квантово-химических расчетов,[45] одним из источников (помимо спин-орбитального взаимодействия) безызлучательного тушения фотолюминесценции в олиготифенах является коническое пересечение синглетных и триплетных состояний. Подобное вырождение происходит при вращении вокруг С-С связей между гетероароматическими циклами. Изучение механизмов тушения люминесценции олиготифенов на примере 2,2'-бифлюорена и 2,2':5',2''-трифлюорена (Рис. 8) методом многоуровневой теории возмущений второго порядка (CASPT2) показало, что в результате перехода от геометрии с искаженной конформацией к геометрии с планарной конформацией происходит коническое пересечение S_1 возбужденного состояния с триплетными возбужденными состояниями T_2 , T_3 и T_4 в случае 2,2'-бифлюорена **2Т** и 2,2':5',2''-трифлюорена **3Т**. Данное коническое пересечение приводит к заселению триплетных возбужденных состояний олиготифенов в обход запрета по симметрии из-за спин-орбитального взаимодействия, что снижает КВ ФЛ как в растворе, так и в газовой фазе.

1.1.2. α,α' -олигофураны

Несмотря на свою распространенность в органической электронике, олиготиофены не лишены недостатков. К таковым в первую очередь стоит отнести их низкую растворимость в органических растворителях,[46] что затрудняет их синтез, очистку и обработку. Кроме того, для олиготиофенов характерна низкая торсионная жесткость или, иными словами, низкий энергетический барьер вращения одного сопряженного цикла относительно другого. В пользу этого говорит тот факт, что несмотря на планарную геометрию в кристалле, **6T** обладает искаженной конформацией в газовой фазе с двухгранными углами в 25° - 30° .[47] Низкая торсионная жесткость олиготиофенов уменьшает степень сопряжения между последовательными гетероциклами, а также затрудняет введение увеличивающих растворимость заместителей (в особенности в β -положение) ввиду потери планарности.

Ближайшим аналогом тиофена является фуран: он является менее ароматичным гетероциклом, что обуславливает его большую реакционную способность и лучшую степень сопряжения в фуран-содержащих олигомерах. Кроме того, сам фуран может быть получен из возобновляемых источников,[48, 49] а некоторые его производные, в том числе и те, что применяются в органической электронике, являются биоразлагаемыми.[50]

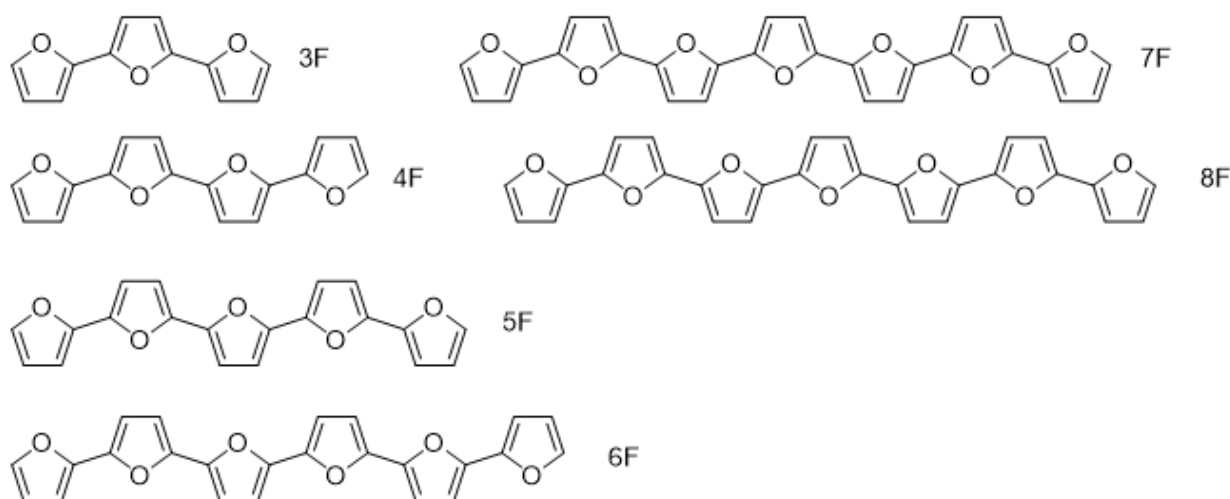


Рис. 9. Строение и условные обозначения некоторых незамещенных, линейных олигофуранов.

Ключевым отличием и преимуществом α,α' -олигофуранов (здесь и далее – олигофураны, Рис. 9) по сравнению с их тиофен-содержащими аналогами является их большая торсионная жесткость. Так, согласно данным квантово-химических расчетов, 2,2':5',2'':5'',2''':5'''',2''''':5''''''-сексифуран **6F** (здесь и далее незамещенные олигофураны именованы аналогично, как и олиготиофены)

обладает значительно более крутым сечением поверхности потенциальной энергии (ППЭ, Рис. 10)[8] в области поблизости локального минимума по сравнению с **6T** при вращении сопряженных циклов относительно друг друга: для двухгранного угла в 35° разница составляет ~ 10 кДж/моль (12.5 кДж/моль для **6F**, 2.3 кДж/моль для **6T**). Поскольку фуран является менее ароматичным гетероциклом чем тиофен, наблюдаемая разница в торсионной жесткости может быть объяснена более выраженным хиноидным характером олигофуранов. Данное предположение также подтверждается меньшими длинами связей между сопряженными гетероциклами и меньшей величиной альтернирования длин связей (bond length alternation, BLA – средняя разница длин близлежащих связей в сопряженной цепи).[51]

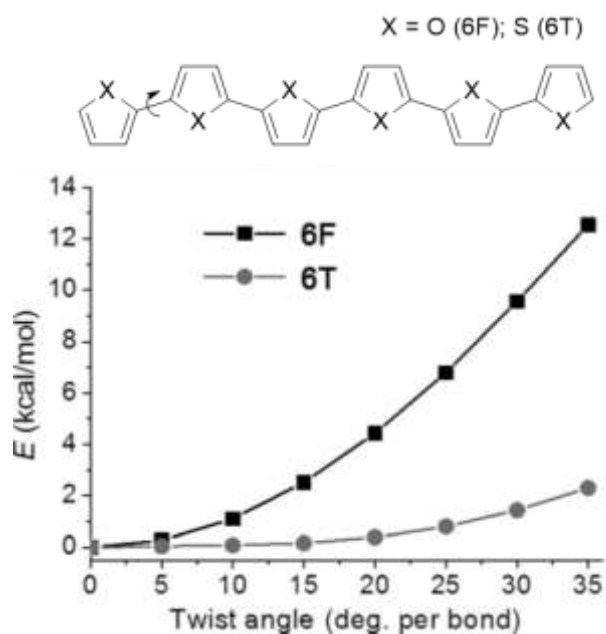


Рис. 10. Сечение поверхности потенциальной энергии **6F** и **6T** при вращении вокруг связи между соседними сопряженными ароматическими циклами.[8]

Олигофураны являются стабильными как в растворе, так и в твердой фазе на протяжении длительного времени в отсутствии света.[8] Однако при условии одновременного облучения и присутствия кислорода они быстро разлагаются. Растворимость олигофуранов на порядок превосходит их тиофен-содержащие аналоги (0.7 мг/мл для **6F** против ~ 0.05 мг/мл для **6T**), что является серьезным преимуществом в дальнейшей обработке материалов (например, при очистке, кристаллизации или осаждении).

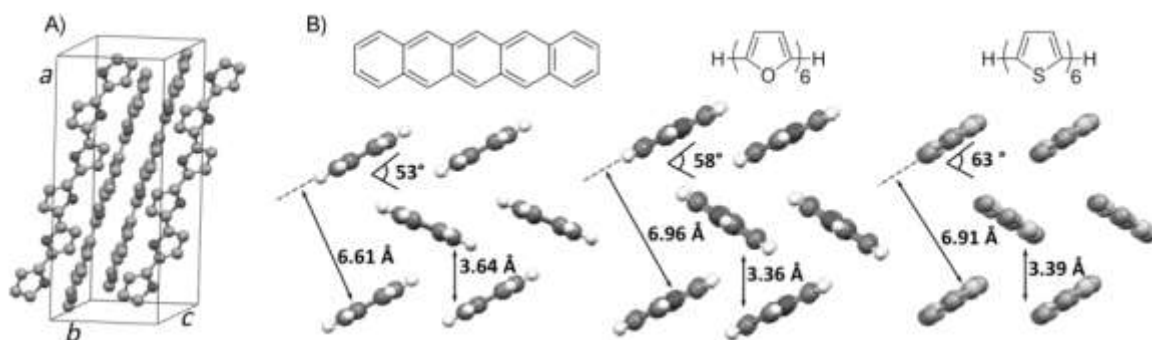


Рис. 11. (А) Примитивная ячейка **6F**; (В) Кристаллические упаковки для (слева-направо) пентацена; **6F**; **6T**.

Одиночные молекулы в монокристаллах олигофуранов обладают планарной конформацией, а их кристаллическая структура представляет из себя упаковку «паркетного» типа, характерную для подобных классов соединений (схожая упаковка наблюдается для олигоаценов[52] и олиготиофенов; см. Рисунок 11).[46] Плотность ячейки при этом выше на 17% в случае олигофуранового производного **6F** по сравнению с олиготиофеновым **6T**. [8] Подобная разница вероятнее всего связана с более сильными межмолекулярными взаимодействиями в случае фуран-содержащего олигомера.

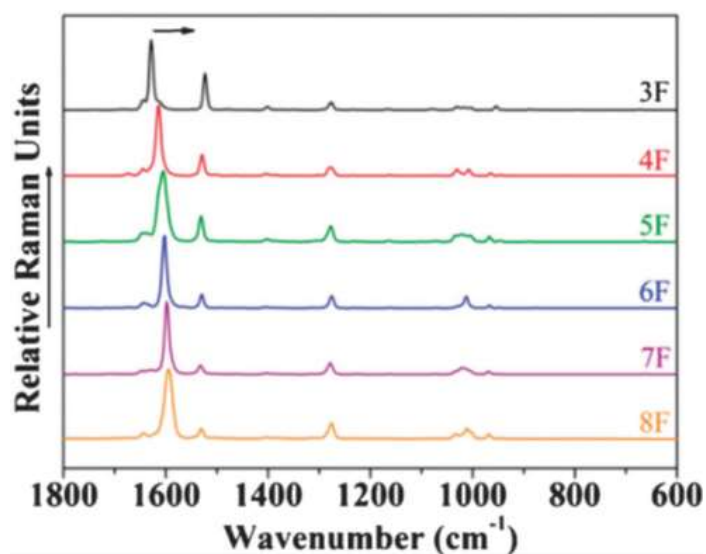


Рис. 12. Рамановские спектры олигофуранов **nF** демонстрирующие сдвиг полосы рассеивания, соответствующей симметричным колебаниям π -сопряженных атомов углерода и кислорода.[53]

Низкая ароматичность и высокая торсионная жесткость оказывают положительное влияние на степень сопряжения и делокализации зарядов в олигофуранах, несмотря на большую величину энергетического зазора (E_g) между ВЗМО и НСМО по сравнению с олиготиофенами. Делокализация зарядов в фуран- и тиофен-содержащих олигомерах была изучена на примере

двух производных с ферроценильными концевыми заместителями.[54] Факт того, что замещенный олигофуран обладает большим потенциалом окисления двух концевых ферроценильных групп по сравнению с тиофен-содержащим аналогом явно свидетельствует о большей степени сопряжения между ними через ароматический остов. Помимо этого, согласно смещению полос рассеивания в рамановском спектре, длина цепи сопряжения в полифуранах может достигать 14-15 последовательных фурановых гетероциклов (Рис. 12).[53]

Высокая жесткость и планарная конформация олигофуранов оказывают заметное влияние на их оптические свойства. В отличие от олиготиофенов, для олигофуранов наблюдается тонкая, вибронная структура спектра УФ поглощения даже при комнатной температуре (Рис. 13). Их стоксовы сдвиги так же меньше (~ 0.25 эВ для олигофуранов между 2,2':5',2"-трифураном **3F** и 2,2':5',2":5",2"":5""-пентифураном **5F**, ~ 0.40 эВ для **3T** – **9T**). Оба этих фактора свидетельствуют о большей торсионной жесткости олигофуранов по сравнению с олиготиофенами. КВ ФЛ олигофуранов на порядок выше по сравнению с их тиофен-содержащими аналогами (78% для **3F** против 6.6% для **3T**).[55, 56] Помимо этого, КВ ФЛ уменьшается по мере увеличения длины цепи сопряжения (80% для 2,2':5',2":5",2""-тетрафуран **4F**, 58% для **9F**).

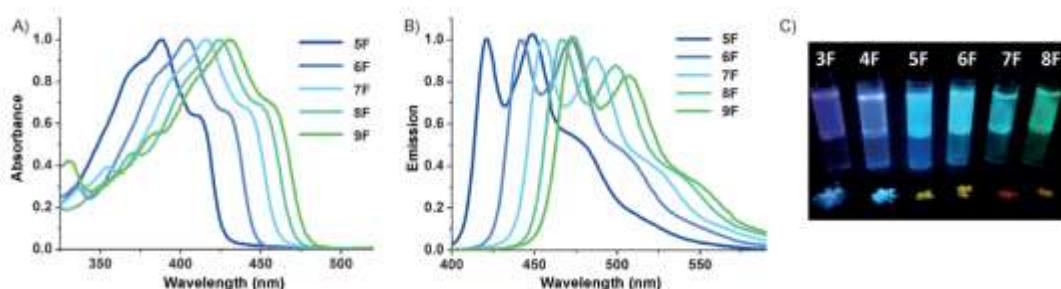


Рис. 13. (А) Нормированный спектр поглощения и (В) излучения олигофуранов от 2,2':5',2":5",2"":5""-пентифурана **5F** до **9F** в 1,4-диоксане; (С) фотография люминесценции растворов в 1,4-диоксане и порошков олигофуранов от **3F** до 2,2':5',2":5",2"":5""-октафурана **8F** под облучением.[55]

В целом, экспериментально измеренные подвижности зарядов для транзисторов на основе поликристаллических тонких пленок олигофуранов сопоставимы с измеренными ранее значениями для аналогичных устройств на основе тиофен-содержащих олигомеров (подвижность порядка 10^{-2} см²/Вс). Кроме того, олигофураны обладают большей энергией ВЗМО, что в свою очередь снижает контактное сопротивление с золотым электродом. Данные исследования[57, 58] впервые опровергли ранее общепринятое мнение,[59] что наличие большого, хорошо поляризуемого атома (такого как сера) является необходимостью для наличия

высокой подвижности зарядов в случае материалов на основе ароматических гетероциклов. Полевые транзисторы на основе дигексил- замещенных олигофуранов демонстрируют появление желто-зеленой электролюминесценции при подаче напряжения на устройство.[57, 58] Этот феномен, вкпе с высоким соотношением токов включения и выключения, а также низкое пороговое напряжение для полевых транзисторов на основе олигофуранов является важной отправной точкой для их дальнейшего применения в OLET – устройствах, которые сочетают в себе как полупроводниковые, так и светоизлучающие функции.

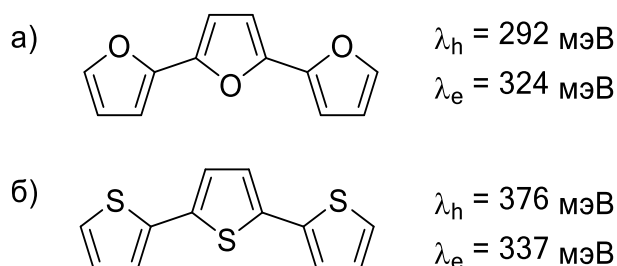


Рис. 14. Энергии реорганизации для транспорта дырок (λ_h) и электронов (λ_e), рассчитанные для:
(а) **3F**; (б) **3T**.

Согласно данным квантово-химических исследований,[60] олигофураны обладают меньшей энергией реорганизации для транспорта дырок (λ_h , величина энергетического барьера при транспорте зарядов) по сравнению с олиготиофенами (Рис. 14). Кроме того, энергия реорганизации незначительно снижается по мере удлинения цепи сопряжения. Благодаря меньшему барьеру для транспорта зарядов и большей величине транспортных интегралов (по причине более плотной кристаллической упаковки), расчетные подвижности зарядов для олигофуранов превышают таковые для соответствующих олиготиофенов с одинаковым количеством сопряженных циклов. Последующее квантово-химическое изучение транспорта зарядов в монокристаллах олигофуранов и олиготиофенов[61] позволило показать, что производное **6F** обладает почти на порядок большей подвижностью дырок по сравнению с олиготиофеновым **6T**, но его анизотропия также ощутимо выше (Рис. 15).

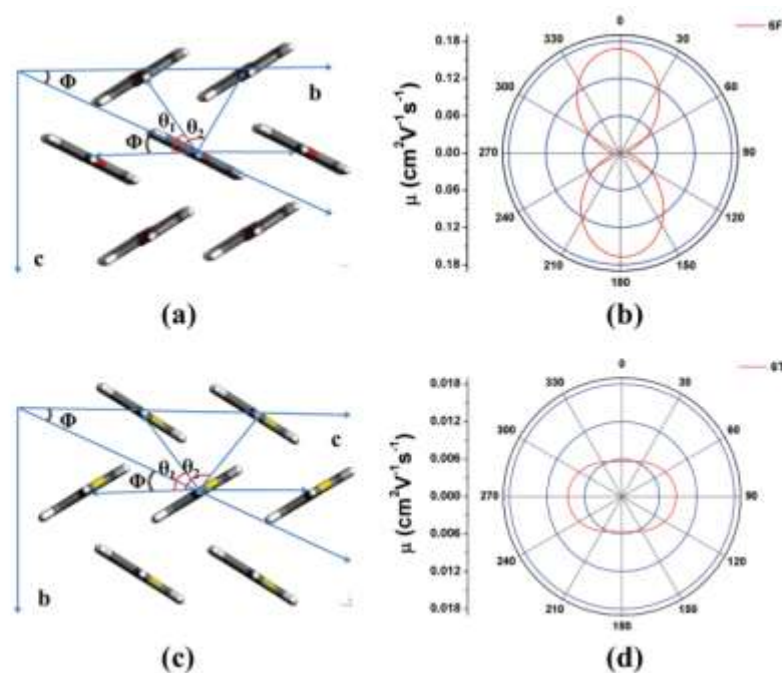


Рис. 15. (a), (c) – различные пути прыжков зарядов в канале транзистора в плоскости a-b кристаллов 6F и 6T соответственно. (b) и (d) – расчетная анизотропия подвижности в плоскости a-b в зависимости от угла пути переноса заряда в кристаллах 6F и 6T соответственно.[61]

Многочисленные исследования олигофуранов позволяют сделать однозначный вывод, что замена тиофенового цикла на фурановый приводит улучшению целого ряда важных свойств для органической электроники: растворимости, эффективности фотолюминесценции, торсионной жесткости. Часть свойств при этом остается на прежнем, высоком уровне: например, транспорт зарядов и стабильность к воздействию окружающей среды. Однако ключевым недостатком как олиготиофенов, так и олигофуранов является их низкое структурное разнообразие. По причине того, что в структуру их цепи сопряжения входят исключительно одинаковые гетероциклы, единственными параметрами доступными к варьированию в рамках молекулярного дизайна являются длина цепи сопряжения и наличие тех или иных заместителей. Зачастую этого оказывается недостаточно для тонкой настройки свойств материалов на основе олигофуранов и олиготиофенов. Именно поэтому в последнее время все большее внимание привлекают соединения, состоящие из различных, чередующихся ароматических циклов: тиофен- и фуран-фениленовые со-олигомеры.

1.1.3. Тиофен-фениленовые со-олигомеры

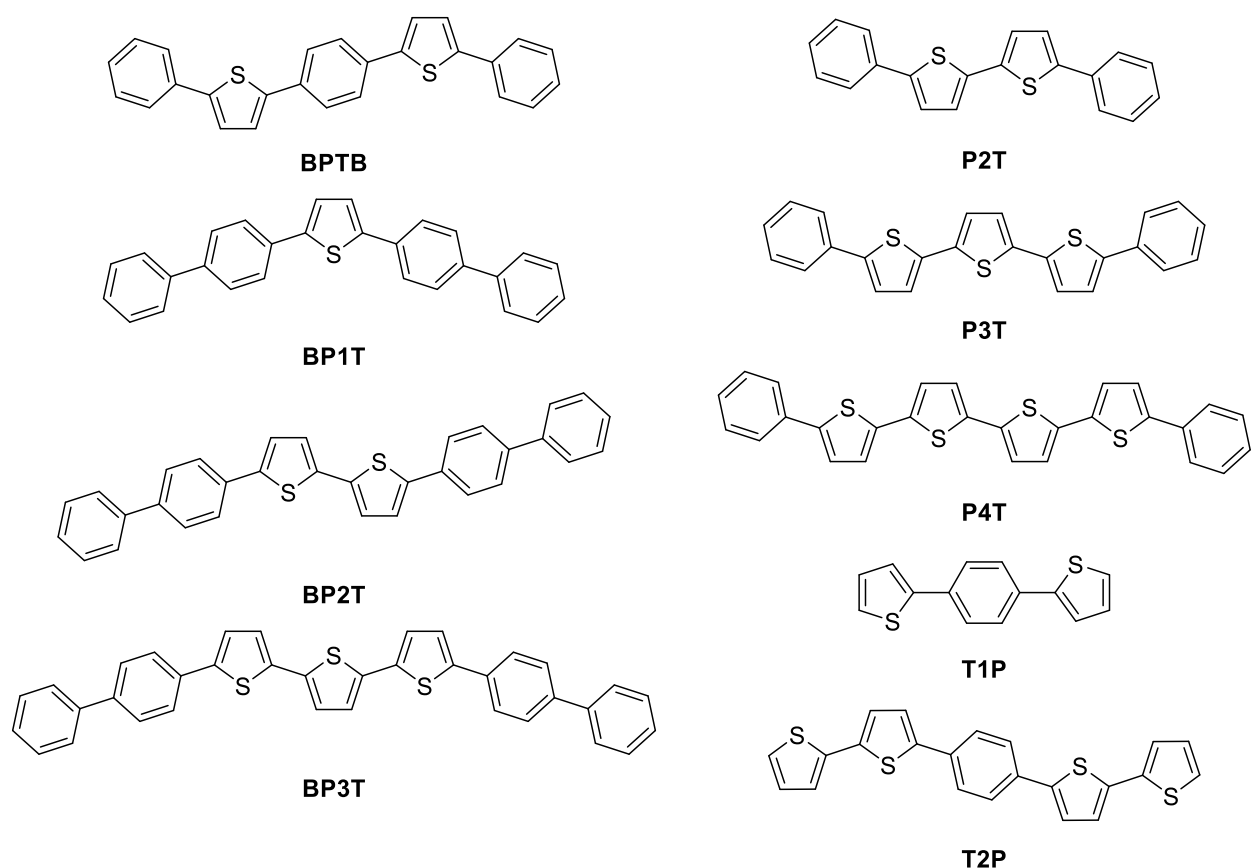


Рис. 16. Структуры и условные обозначения некоторых незамещенных тиофен-фениленовых со-олигомеров.

Тиофен-фениленовые со-олигомеры (Рис. 16) представляют собой класс сопряженных соединений, которые сочетают тиофеновые гетероциклы и фенильные фрагменты в различном порядке и соотношении. Впервые они были предложены и синтезированы посредством реакции Гриньяра и кросс-сочетания Сузуки в 1999 году проф. Ш. Хоттой и С. А. Ли[62] как материалы, являющиеся комбинацией и развитием олиготиофенов и олигофениленов – доминирующих классов сопряженных органических соединений для OFET и OLED на тот момент времени. В цикле последующих работ Ш. Хотта и коллеги[63–66] описали синтез широкого спектра тиофен-фениленов с различной длиной цепи сопряжения и взаимной ориентацией сопряженных циклов. Впоследствии это послужило основой для дальнейшего становления тиофен-фениленов как одного из ключевых классов сопряженных линейных малых молекул для органической оптоэлектроники.

Было показано, что одним из ключевых преимуществ тиофен-фениленов является их широкая вариативность: благодаря большому количеству как возможных взаимных комбинаций

тиофенового и фениленового фрагмента относительно друг друга, так и различных длин цепи сопряжения, тиофен-фенилены покрывают значительно более широкий спектр возможных длин волн поглощения и излучения по сравнению с олиготиофенами и олигофениленами. Что немаловажно, влияние на спектр поглощения перестановки тиофеновых и фениленовых фрагментов при сохранении количества сопряженных циклов сопоставимо с влиянием удлинения цепи сопряжения. Таким образом, возможна тонкая настройка оптических свойств тиофен-фениленов за счет удлинения цепи сопряжения и взаимной перестановки циклов.[67] На рисунке 17 показано влияние структуры тиофен-фениленов на их оптические свойства на примере: **T1P** – 1,4-ди(тиофен-2-ил)бензола, **T2P** – 1,4-ди([2,2'-битиофен]-5-ил)бензола, **P2T** – 5,5'-дифенил-2,2'-битиофена, **P3T** – 5,5''-дифенил-2,2':5',2''-тритиофена и **P4T** – 5,5'''-дифенил-2,2':5',2'':5'',2'''-тетратиофена.

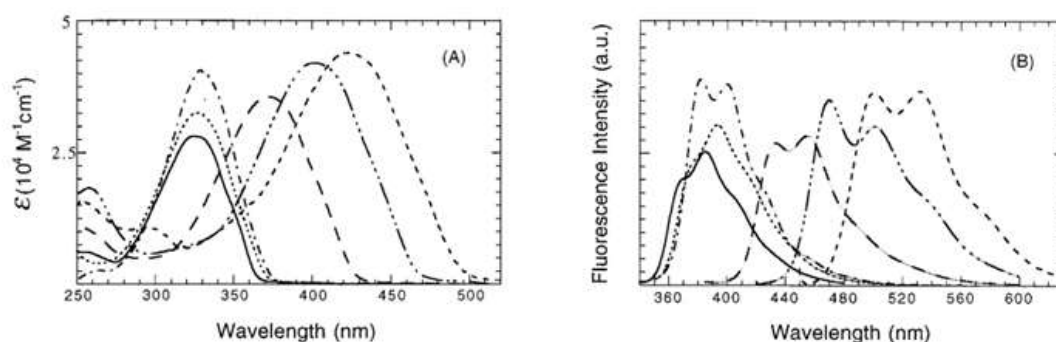


Рис. 17. Зависимость спектров поглощения (А) и флуоресценции (В) от длины цепи сопряжения, измеренные в 10^{-5} М растворе в хлороформе. Значения линий: **T1P** (—), **T2P** (---), **P2T** (---), **P3T** (- · ·), **P4T** (- - -).[67]

Помимо этого, тиофен-фениленовые со-олигомеры обладают исключительно высокими КВ ФЛ как в растворе, так и в твердой фазе. Так, например, было показано, что кристаллы 5,5''-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)-2,2':5',2''-тритиофена **VP3T** обладают внутренним КВ ФЛ ~80% [68] при 300К, что значительно превышает характерные квантовые выходы (порядка 1-2%) для близких материалов, например, рубрена и тетрацена.[69] К примечательным тиофен-фениленовым со-олигомерам так же следует отнести **VP7B**, для которого также характерны высокие КВ ФЛ как в растворе, так и в твердой фазе.[44, 70] Высокий КВ ФЛ в сочетании с полупроводниковыми свойствами позволяет применять тиофен-фениленовые со-олигомеры в устройствах, которые сочетают в себе как светоизлучающие, так и полупроводниковые свойства.

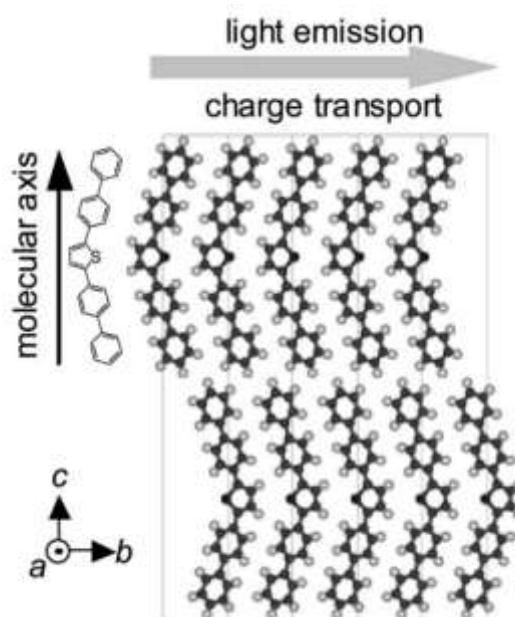


Рис. 18. Взаимная ориентация молекул в структуре монокристалла тиофен-фениленового со-олигомера 2,5-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)тиофена **VP1T** (плоскость *c-b*). Серая стрелка в верхней части рисунка указывает на направление транспорта заряда и фотолюминесценции.[71]

Для тиофен-фениленовых со-олигомеров, как и для упомянутых ранее олиготиофенов и олигофуранов, характерна упаковка «паркетного» типа (Рис. 18), однако углы наклона длинной оси молекул относительно грани кристалла ближе к 90° в случае тиофен-фениленов.[71-73] Ввиду низкой растворимости в большинстве органических растворителей, для роста монокристаллов тиофен-фениленовых со-олигомеров приходится применять различные трудозатратные, а зачастую нестандартные методы. В качестве одного из таких подходов, проф. Ямао и соавторами[74, 75] был предложен метод физического парового транспорта. Установка, использованная для роста монокристаллов тиофен-фениленов может быть (упрощенно) описана следующим образом. Порошкообразный образец располагается в начале стеклянной трубки, помещенной в два последовательных нагревательных элемента. Температура первого нагревательного элемента при этом соответствует температуре сублимации (зона сублимации), а температура второго на несколько градусов ниже (зона роста). Наконец, через стеклянную трубку с постоянной скоростью продувается инертный газ (азот или гелий), что позволяет переносить сублимированные молекулы от зоны сублимации к зоне роста, где происходит постепенное формирование очищенных монокристаллов.

Все кристаллы тиофен-фениленов обладают волноводным эффектом излучения (Рис. 19) ввиду перпендикулярного расположения дипольных моментов перехода по отношению к кристаллической плоскости *a-b* (параллельной главной грани кристалла), благодаря чему свет

преимущественно излучается в стороны ребер кристалла. Это является важной предпосылкой для эффекта усиленной спонтанной эмиссии или суперлюминесценции (amplified spontaneous emission, superluminescence) – сужения ширины пиков в оптическом спектре излучения при лазерной накачке за счет спонтанного излучения. Так, в 2002 году [76] данный эффект был впервые показан для монокристаллов **BP1T** при облучении лазером с $\lambda = 337.1$ нм. При увеличении интенсивности лазерного излучения, интенсивность пиков ответного излучения нелинейно увеличивается, а ширина их уменьшается. Впоследствии, эффект суперлюминесценции был обнаружен и для других представителей тиофен-фениленов: [77, 78] 2,5-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)-2,2'-битиофена **BP2T** и **BPТВ**. Кроме того исследования группы Хотта показали и другие, не менее важные оптические свойства монокристаллов тиофен-фениленов: [79] высокую прозрачность, низкое рассеивание света, эффективное удержание волноводного излучения.

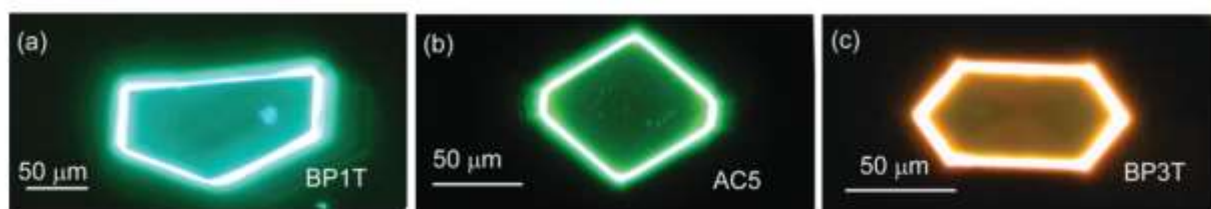


Рис. 19. Микрофотографии монокристаллов некоторых тиофен-фениленовых со-олигомеров, демонстрирующих волноводный эффект фотолюминесценции (а – **BP1T**, b – **BPТВ**, с – **BP3T**). [80]

Одним из рекорсменов по подвижности зарядов в полевых транзисторах среди тиофен-фениленов является ранее упомянутый со-олигомер **BP3T**. Для монокристаллов этого соединения характерны величины подвижности дырок порядка $1.6 \text{ см}^2/\text{Вс}$. [68] Кроме того, полевые транзисторы на основе **BP3T** демонстрируют явления амбиполярности: способность проводить как дырки, так и электроны с подвижностью $0.2 \text{ см}^2/\text{Вс}$. Большой интерес привлекают производные другого пятичленного со-олигомера с чередующимися тиофеновыми и фенильными циклами – **BPТВ**. Незамещенный **BPТВ** обладает сравнительно небольшой подвижностью зарядов (порядка $0.02 \text{ см}^2/\text{Вс}$), однако введение концевых алкильных заместителей улучшает полупроводниковые свойства за счет дополнительного упорядочивания (вплоть до $0.4 \text{ см}^2/\text{Вс}$ в случае децильных концевых заместителей).

Полупроводниковые свойства прочих тиофен-фениленовых со-олигомеров также широко изучались. Так, монокристаллы 5,5'''-дифенил-2,2':5',2'':5'',2'''-тетратиофена **P4T** [81] и 5,5''''-дифенил-2,2':5',2'':5'',2'''':5''''-пентатиофена **P5T** [74] обладают дырочной подвижностью 0.09 и

0.13 см²/Вс соответственно. Некоторые со-олигомеры, например с концевыми бифенильными группами (**BP2T**),[82] обладают необычно высокой подвижностью зарядов для поликристаллических пленок вплоть до 0.66 см²/Вс. Особый интерес исследователей так же привлекли фторсодержащие тиофен-фениленовые со-олигомеры благодаря их проводимости n-типа. Так, со-олигомеры на основе **2T**[83] и **4T**[84] с трифторметильными концевыми заместителями продемонстрировали электронные подвижности 0.025 и 0.18 см²/Вс соответственно: хорошо видно, что удлинение цепи сопряжения в данном случае приводит к значительному улучшению полупроводниковых свойств.

Активное изучение тиофен-фениленовых со-олигомеров за последние два десятилетия показало их бóльшую перспективность в органической электронике. Эффективные полупроводниковые свойства и высокие КВ ФЛ позволяют им находить применение в устройствах, совмещающих транзисторные и диодные свойства – OLET. Однако, их низкая растворимость усложняет обработку и очистку тиофен-фениленовых со-олигомеров, потенциально увеличивая их себестоимость. Как упоминалось ранее, замена тиофенового фрагмента в олиготиофенах на фурановый позволила увеличить растворимость и эффективность люминесценции, в особенности в твердой фазе. Логично предположить, что замена тиофенового фрагмента на фурановый в случае тиофен-фениленов также приведет к улучшению их физико-химических свойств. Именно это и послужило основной мотивацией в изучении фуран-фениленовых со-олигомеров.

1.2. Квантово-химические методы изучения нековалентных взаимодействий

Нековалентные взаимодействия, в отличие от ковалентных, не предполагают обобществления электрона или электронной пары между взаимодействующими атомами. По этой причине они на несколько порядков слабее и, зачастую, не обладают ярко выраженной направленностью. К нековалентным взаимодействиям относят [85] электростатические силы, водородные и галогеновые связи, а так же ван-дер-Ваальсовы (ВДВ) взаимодействия: диполь-диполь, диполь-наведенный диполь и Лондоновские дисперсионные взаимодействия.

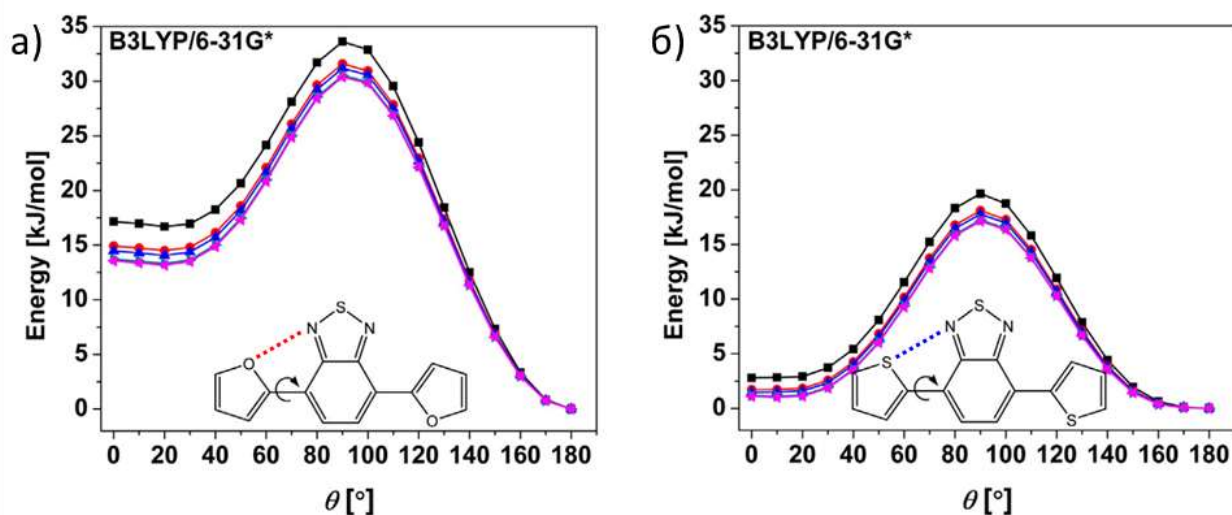


Рис. 20. Поверхности потенциальной энергии для 4,7-ди(фуран-2-ил)бензотриадиола (а) и 4,7-ди(тиофен-2-ил)бензотриадиола (б). Красная и синяя пунктирные линии обозначают отталкивающее и связывающее нековалентные взаимодействия соответственно. [86]

Дисперсионные силы являются слабейшими среди нековалентных взаимодействий, однако их важность в контексте органических соединений не стоит недооценивать. Индивидуальная слабость таких сил компенсируется их большим количеством. В особенности это проявляется в случае твердой фазы, где нековалентные взаимодействия зачастую оказывают решающее влияние на взаимное расположение молекул друг относительно друга. Важны так же и внутримолекулярные дисперсионные взаимодействия. Так, например, наличие внутримолекулярных контактов определяет значение двухгранных углов между соседними ароматическими циклами линейных сопряженных молекул, и как следствие, изменяет степень сопряжения. Так, на рисунке 20 видно, что отталкивающее O...N взаимодействие дестабилизирует транс-конформацию фурановых циклов 4,7-ди(фуран-2-ил)бензотриадиола, что приводит к его депланаризации. С другой стороны, притягивающее S...N взаимодействие в 4,7-ди(тиофен-2-ил)бензотриадиоле напротив стабилизирует транс-конформацию тиофеновых

циклов, благодаря чему наблюдается практически симметричная поверхность потенциальной энергии, а сама молекула является планарной.[86]

Таким образом, исследование и моделирование межмолекулярных и внутримолекулярных дисперсионных взаимодействий является актуальной задачей для развития направленного, молекулярного дизайна новых материалов для органической электроники. Настоящая глава литературного обзора посвящена наиболее распространенным и современным методам изучения подобных взаимодействий.

1.2.1. Теория атомов в молекулах Бейдера

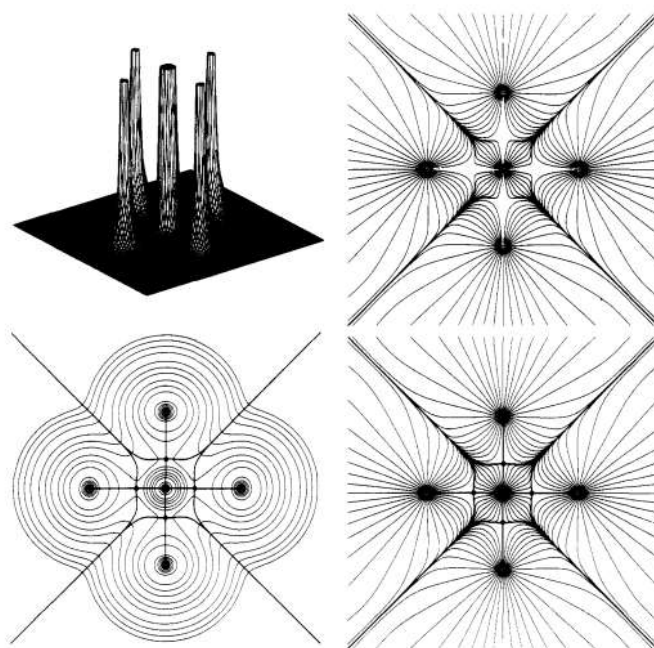


Рис. 21. Рельефная (верхний левый угол) и контурная (нижний левый угол) карты электронной плотности, векторное поле градиента электронной плотности (верхний и нижний правые углы) для молекулы гексафторида серы SF_6 , вычисленные в зеркальной плоскости, содержащей в себе атом серы и четыре атома фтора. Линии, соединяющие атомы на контурной диаграмме электронной плотности обозначают пути химических связей, линии между атомами – поверхности нулевого потока градиента электронной плотности.[87]

Исторически, принцип атомизма лежит в основе многих химических и квантово-химических феноменов и явлений. Так, атомные орбитали являются удобным и интуитивно понятным базисным набором для конструирования молекулярных орбиталей (МО ЛКАО), атомные заряды обуславливают направление некоторых химических реакций, вызывают появление межмолекулярных электростатических взаимодействий. Квантовая теория атомов в молекулах (quantum theory of atoms in molecules – QTAIM), предложенная и разработанная Бейдером в цикле

работ в 1980–1990х годах,[87, 88] в первую очередь стремится дать строгое теоретическое обоснование атомизму. С этой целью QТАИМ в первую очередь ставит перед собой вопрос: «Что из себя представляет атом в молекуле?».

Топология (или, иными словами, особенности распределения функции в пространстве) электронной плотности молекулы преимущественно предопределяется силами притяжения между отрицательно заряженным электроном и положительно заряженным ядром (Рис. 21). За счет него для электронной плотности характерен значительный локальный максимум, позиция которого соответствует местоположению ядра в молекуле. Как следствие, области, соответствующие определенным атомам в молекулах в первую очередь, задаются равновесием между «зонами влияния» притяжения различных ядер.[87]

Критическая точка (critical point, CP) электронной плотности – это точка пространства, в которой первая производная плотности обращается в ноль:

$$\nabla\rho = i\frac{d\rho}{dx} + j\frac{d\rho}{dy} + k\frac{d\rho}{dz} = \bar{0} \quad (1)$$

где $\bar{0}$ обозначает нулевой вектор в контексте того, что в ноль обращаются все первые производные, а не только их сумма; i, j и k обозначают единичные векторы вдоль осей x, y и z соответственно.

В зависимости от кривизны функции в локальной окрестности, критические точки могут соответствовать локальным максимумам и минимумам, а также седловым точкам. Как известно, кривизна любой функции (в нашем случае – электронной плотности) задается тензором $\nabla\nabla\rho$, известным как матрица Гессе или гессиан. Матричными элементами гессиана являются все возможные вторые производные функции в определенной точке. Таким образом, гессиан электронной плотности в критической точке с координатами $r = r_c$ можно записать как:

$$\nabla^2\rho(r_c) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{bmatrix}_{r=r_c} \quad (2)$$

Ввиду того, что все значения вторых производных электронной плотности являются вещественными, а сам гессиан – симметричный, его можно диагонализировать. Процесс

диагонализации гессиана эквивалентен вращению осей координат (x, y, z) к новой системе координат (x', y', z') где оси являются главными направлениями кривизны в критической точке:

$$\text{diag}(\nabla^2 \rho(r_c)) = \left[\begin{array}{ccc} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x'^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y'^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z'^2} \end{array} \right]_{r'=r_c} = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{bmatrix} \quad (3)$$

где λ_1, λ_2 и λ_3 являются собственными числами гессиана и кривизной электронной плотности в главных осях (x', y', z') .

Важным свойством гессиана является инвариантность его следа (суммы диагональных элементов) по отношению к вращению осей координат. След гессиана так же известен как оператор Лапласа (или лапласиан), который, в случае $x = x', y = y', z = z'$ задается как:

$$\nabla^2 \rho(r) = \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \quad (4)$$

Критические точки классифицируются согласно их рангу ω и сигнатуре σ и обозначаются как (ω, σ) . Ранг представляет собой количество ненулевых вторых производных функции в координатах критической точки. Критические точки с рангом < 3 являются математически нестабильными (любое, даже незначительное изменение молекулярной геометрии приведет к их исчезновению или бифуркации) и их появление характерно исключительно для нестационарных конформаций молекулы, далеких от точки равновесия. Таким образом, существует четыре вида критических точек для ненулевых собственных значений гессиана:

- $(3, -3)$ – три отрицательных кривизны, критическая точка ρ является локальным максимумом.
- $(3, -1)$ – два отрицательных значения кривизны и одно положительное, критическая точка ρ является седловой точкой.
- $(3, +1)$ – одно отрицательное значение кривизны и два положительных, критическая точка ρ является седловой точкой.
- $(3, +3)$ – три положительных значения кривизны, критическая точка ρ является локальным минимумом.

Согласно QТАИМ, каждому виду критических точек электронной плотности сопоставляется определенная характерная черта химической структуры:

- (3, -3) – критическая точка ядра (nuclear critical point, NCP)
- (3, -1) – критическая точка связи (bond critical point, BCP)
- (3, +1) – критическая точка цикла (ring critical point, RCP)
- (3, +3) – критическая точка клетки (cage critical point, CCP)

Критические точки ядер вида (3, -3) всегда располагаются в локальном максимуме, который соответствует центру ядра. Критические точки связи и цикла соответствуют седловым точкам, которые образуются между двумя, химически связанными атомами и посередине замкнутого цикла атомов, например, ароматического, соответственно. Критические точки клетки являются наиболее редкими и появляются в областях, обрамленными со всех сторон химическими циклами (например, в центре кубана). При анализе электронной плотности на предмет критических точек важно помнить, что количество и вид критических точек должны соответствовать соотношению Пуанкаре-Хопфа:[88]

$$n_{NCP} - n_{BCP} + n_{RCP} - n_{CCP} = 1 \quad (5)$$

Критическая точка кольца всегда возникает внутри замкнутого кольца между химически связанными атомами. Когда несколько колец соединены таким образом, что они обрамляют собой промежуточное пространство, внутри этого пространства образуется критическая точка клетки. Вплоть до 2005-го года[89] считалось, что необходимо как минимум три кольца чтобы ограничить внутреннее пространство вплоть до образования критической точки клетки. Тем не менее, в 2005-м году[90] впервые был обнаружен пример молекулы (Рис. 22b), опровергающей это предположение – 1,4-дифтор-[4]хелицен. В случае данной молекулы, кольцо, которое замыкается за счет нековалентного взаимодействия F...F, настолько искажено и изогнуто, что в результате образуются две критические точки кольца и одна критическая точка клетки посередине между ними.

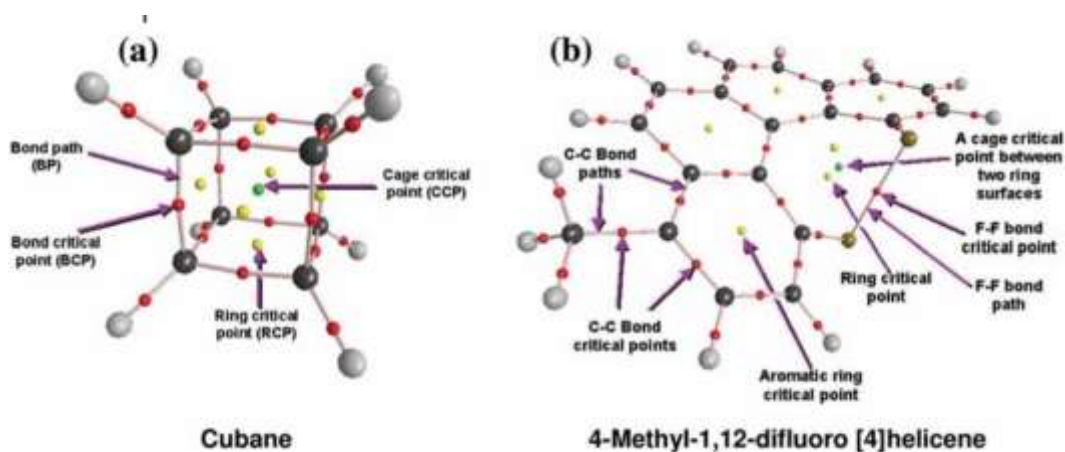


Рис. 22. Молекулярный граф (в данном контексте – совокупность всех критических точек электронной плотности и путей химических связей) для (a) кубана и (b) 4-метил-1,12-дифтор[4]хелицена. Черные шары обозначают критические точки атомов, линии между ними – пути химических связей. Маленькие красные шары обозначают критические точки связей, желтые – критические точки колец, зеленые – критические точки клеток.[91]

Применение топологического анализа позволяет однозначно разделить исследуемую молекулу на области отдельных атомов, а также показать химические связи между ними. Так, согласно теории атомов в молекулах Бейдера, плоскости нулевого потока векторного поля градиента электронной плотности (иными словами, плоскости, которые не пересекаются векторами градиента) разделяют собой области, относящиеся к различным атомам. Подобное разделение позволяет предсказать значение различных параметров, соответствующих отдельным атомам посредством непосредственного интегрирования электронной плотности или других характеристичных функций в замкнутом объеме. К таковым параметрам, например, относятся: атомные заряды и населенность, кинетическая энергия, полная атомная энергия и поляризуемость.

Присутствие межатомной поверхности с нулевым потоком градиента электронной плотности между химически взаимодействующими атомами, всегда также сопровождается и другим важным топологическим свойством – наличием единственной линии, что проходит через локальные максимумы электронной плотности между двумя этими атомами. Такая линия именуется «путем связи» (bond path, BP) и является универсальным индикатором любых видов химических взаимодействий. Точка с минимальным значением электронной плотности на пути связи является критической точкой связи – эта точка так же является местом, где пересекается путь связи и межатомная плоскость с нулевым потоком градиента. Тем не менее, вопрос о тождественности между наличием критической точки связи, а также пути связи и химической

связи между атомами является предметом ожесточенных споров между сторонниками и критиками теории атомов в молекулах Бейдера.[92]

1.2.2. Приведённый градиент электронной плотности

Приведённый градиент плотности (reduced density gradient, RDG) представляет собой фундаментальную и безразмерную величину, которая (в рамках теории функционала плотности) описывает отклонение от гомогенного распределения электронной плотности.[93] и определяется из электронной плотности ρ и ее первой производной $\nabla\rho$ согласно формуле 6:

$$s = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \quad (6)$$

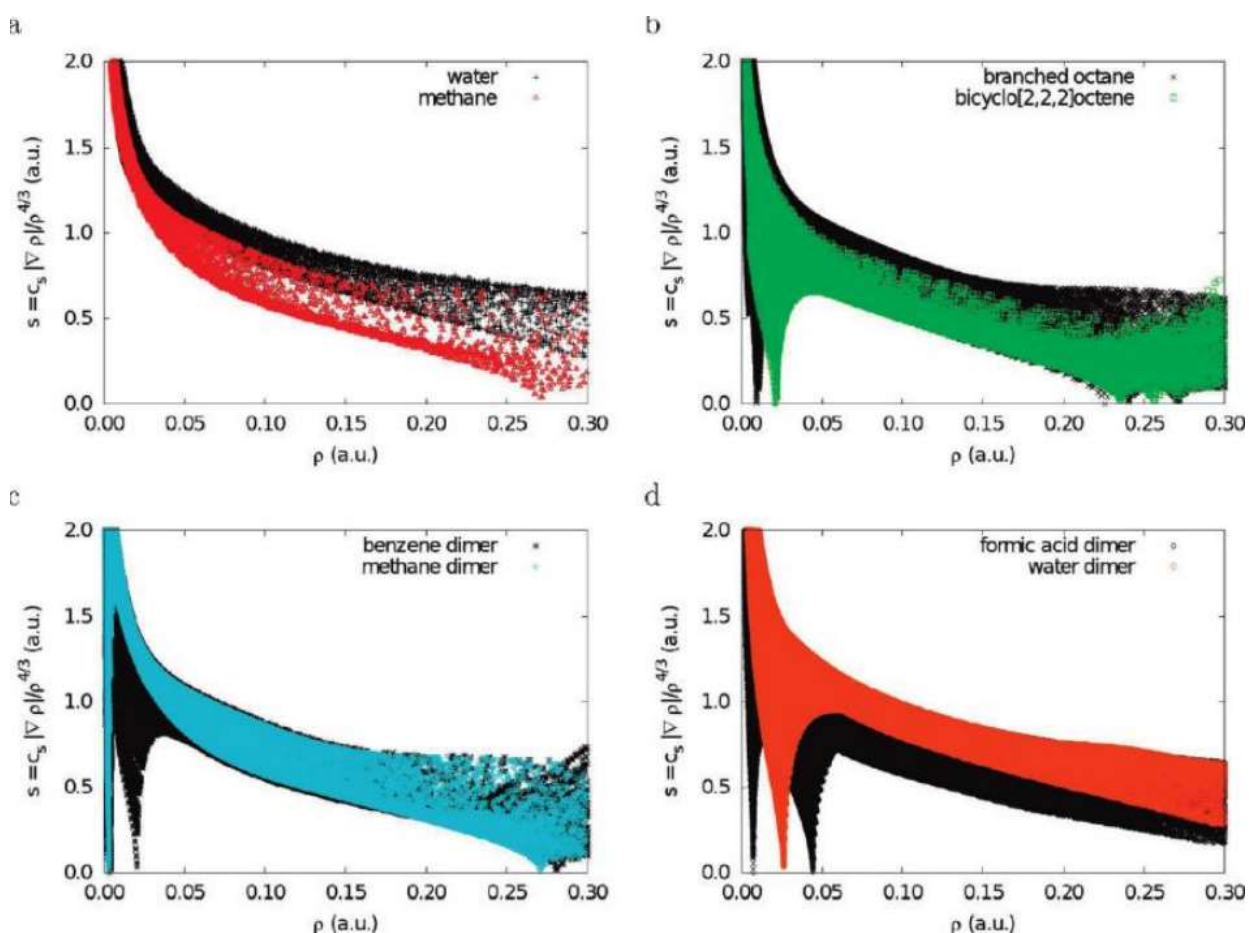


Рис. 23. Точечные графики в координатах электронной плотности и усеченного градиента электронной плотности для: воды и метана (a); изооктана и бицикло[2,2,2]октана (b); димеров бензола и метана (c); димеров муравьиной кислоты и воды (d).[94]

Впервые величина RDG была введена в качестве компонента обменного взаимодействия в рамках обобщенного градиентного приближения (generalized gradient approximation – GGA):[95]

$$E_x^{GGA}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] = \int \rho(r) \epsilon_x^{unif}(\rho(r)) F_x(s(r)) dr \quad (7)$$

где $\rho \uparrow (r)$ и $\rho \downarrow (r)$ обозначают электронные функции для электронов со спином $+1/2$ и $-1/2$ соответственно, $\rho(r) = \rho \uparrow (r) + \rho \downarrow (r)$ – полная электронная плотность, $\epsilon_x^{unif}(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} (\rho(r))^{1/3}$ – энергия обмена на один электрон для равномерного распределения электронов, $F_x(s(r))$ – параметр, вид которого определяет вклад обменного взаимодействия в функционал в рамках приближения GGA.

Свойства RDG подробно изучались в процессе разработки новых, высокоточных функционалов для теории функционала плотности.[96] Так, в областях пространства, находящихся на большом удалении от атомов и молекулы (где электронная плотность устремляется к нулю экспоненциально), RDG стремится к бесконечности. Кроме того, RDG стремится к нулю в областях нековалентных взаимодействий и обращается в ноль в критической точке связи электронной плотности.

Первичным инструментом анализа нековалентных взаимодействий при помощи приведённого градиента плотности являются графики в координатах RDG / ρ (Рис. 23). В качестве примера типичной системы с ковалентными связями можно рассмотреть метан: точки в верхнем левом углу графика RDG / ρ для метана соответствуют областям, находящимся на большом удалении от молекулы и от атомов, где электронная плотность экспоненциально спадает. Область в нижнем правом углу (электронная плотность порядка 0.26 а.е., низкий приведённый градиент плотности) соответствует ковалентной связи между C...H. Точка на графике, где приведённый градиент плотности обращается в ноль является критической точкой связи. Общая форма графика пропорциональна $a\rho^{-1/3}$ по причине того, что электронная плотность является кусочно-экспоненциальной. На графике для молекулы воды наблюдается схожая картина за исключением того, что пик, соответствующий ковалентной связи, располагается в области больших электронных плотностей (за границами графика).

На остальных графиках RDG / ρ на рисунке 23 рассматриваются системы с ярко выраженными нековалентными взаимодействиями. Для этих графиков характерна одна новая и общая черта: узкие пики в областях низкой электронной плотности и низкого приведённого градиента плотности, что является отличительной чертой нековалентных взаимодействий. Плотность точек внутри пика при этом пропорциональна силе взаимодействий: поскольку сам график строится путем случайной выборки – чем больше электронная плотность в той или иной области, тем больше вероятность, что случайная точка окажется в этой окрестности. Однако, несмотря на возможность однозначно указывать наличие нековалентных взаимодействий, ключевым недостатком данного анализа является то, что с его помощью невозможно отличить

притягивающие взаимодействия от отталкивающих: все они выглядят одинаково на графике RDG / ρ .

По очевидным причинам для слабых нековалентных взаимодействий (таких, как ВДВ взаимодействия) характерны области с низкой электронной плотностью, в то время как для сильных взаимодействий характерны области с высокой электронной плотностью.[97] Для того, чтобы различить их, могут быть использованы производные электронной плотности. Оператор Лапласа (сумма производных второго порядка) электронной плотности часто применяется в квантовой химии как инструмент для разграничения между различными видами взаимодействий. Как было показано в литературном обзоре ранее, оператор Лапласа электронной плотности может быть разложен на сумму трех величин – собственных значений гессиана в главных осях ($\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$). Анализ компонент лапласиана часто применяется как инструмент для описания химического связывания.[98]

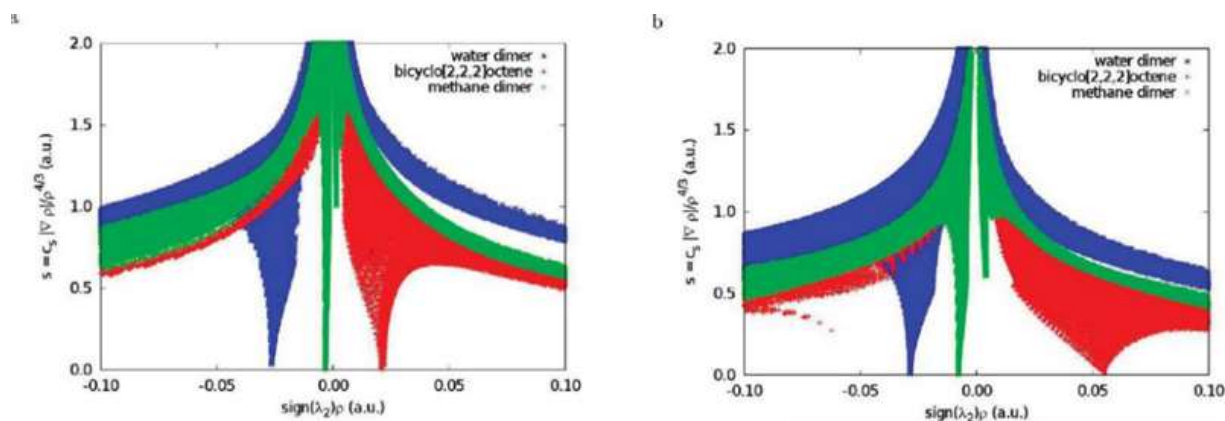


Рис. 24. Точечный график в координатах электронной плотности и приведённого градиента плотности, умноженного на второе собственное значение гессиана электронной плотности.

Результаты вычислены для димера воды, бицикло[2,2,2]октана, димера метана с использованием (а) электронной плотности, вычисленной при помощи DFT; (б) промолекулярной электронной плотности.[94]

Возле ядер электронная плотность приближается к локальному максимуму, а потому все три значения собственных чисел гессиана являются отрицательными. Области электронной плотности, относящиеся к межатомным связывающим взаимодействиям, характеризуются одним положительным и двумя отрицательными собственными числами гессиана. Таким образом, в случае ковалентных взаимодействий, отрицательный вклад в гессиан является преобладающим. В тоже самое время, для слабых и нековалентных взаимодействий характерно положительное значение лапласиана, вне зависимости от того являются ли они притягивающими или отталкивающими. Связывающие значения можно отличить по отрицательному значению

второго собственного значения гессиана электронной плотности λ_2 . Для отталкивающих взаимодействий значение λ_2 положительное.

Таким образом, знак второго собственного значения гессиана электронной плотности может быть использован для того, чтобы отличать притягивающие нековалентные взаимодействия от отталкивающих, в то время как электронная плотность предоставляет информацию о силе данных взаимодействий. Графики на рисунке 24 наглядно демонстрируют наличие как притягивающих (пики в левой половине графика), так и отталкивающих (пики в правой половине графика) взаимодействий для воды и метана, в то время как для бицикло[2,2,2]октана наблюдаются только отталкивающие взаимодействия, связанные со стерической затрудненностью структуры. Другим, не менее важным свойством приведённого градиента плотности является то, что он, хотя и зависит от использованного в вычислениях электронной плотности уровня теории, но все же сохраняет свои ключевые особенности. Это хорошо видно на примере рисунка 24, где общая форма графиков, вычисленных с использованием промолекулярной электронной плотности, остается неизменной по сравнению с графиками, построенных с использованием электронной плотности, вычисленной при помощи DFT. Применение промолекулярной электронной плотности (вычисляемой как сумма электронных плотностей в приближении невзаимодействующих между собой атомов в структуре молекулы) позволяет качественно визуализировать нековалентные взаимодействия для крупных молекул и макромолекулярных систем.

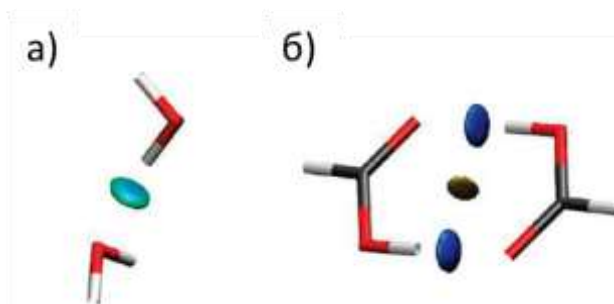


Рис. 25. Примеры визуализации притягивающих нековалентных взаимодействий (синие изоповерхности) методом приведённого градиента плотности для (а) димера воды, (б) димера муравьиной кислоты.

Последним обобщением приведённого градиента плотности, как инструмента для анализа нековалентных взаимодействий, является применение его изоповерхности с малым изозначением (обычно 0.5 а.е.). В качестве меры силы и вида взаимодействия поверхность изоповерхности наносится величина $\text{sign}(\lambda_2)\rho$. Как было сказано ранее: $\text{sign}(\lambda_2)$ – знак второго собственного значения гессиана отвечает за вид взаимодействия, ρ – электронная плотность

отвечает за его силу. Как можно видеть из рисунка 25, изоповерхность приведённого градиента плотности позволяет наглядно визуализировать нековалентные взаимодействия в различных системах: в данном случае водородные связи O...H.

1.2.3 Поверхности Хиршфельда

Вопрос о предпочтительном методе разбиения пространства в молекулярном кристалле на участки, соответствующие различным молекулам, является первоочередным для определения таких важных свойств как, например, дипольный момент молекулы в твердой фазе, а также вклад и энергетика тех или иных нековалентных взаимодействий. Среди множества используемых подходов в первую очередь следует выделить три.

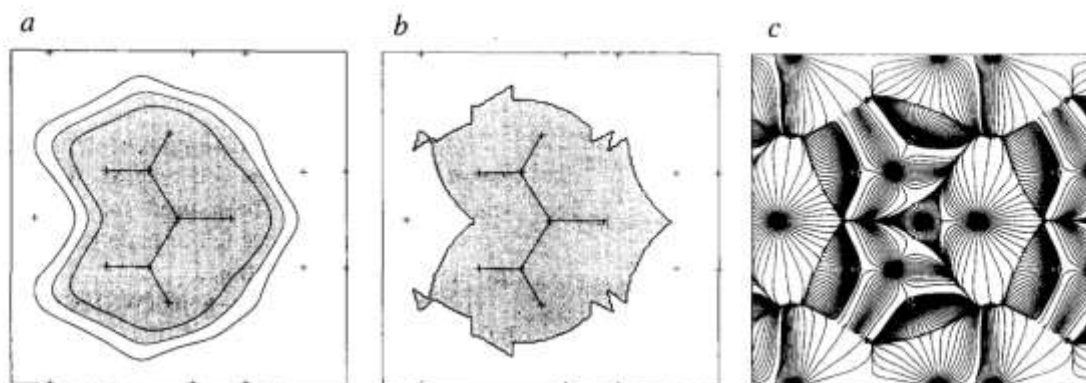


Рис. 26. Сечение в плоскости молекулы для трех различных молекулярных плоскостей мочевины: (а) поверхность Хиршфельда; (б) поверхность Вигнера-Зейтца; (с) разделение на основе теории атомов в молекулах Бейдера.[99]

Первым способом разделения молекулярного кристалла является обобщенная схема Вигнера-Зейтца (Рис. 26b).[100] Согласно данному методу, поверхность, разделяющая молекулы определяется по уравнению:

$$\left| \frac{r_A}{R_A} \right| = \left| \frac{r_B}{R_B} \right| \quad (8)$$

где r_A – расстояние от точки в пространстве до ближайшего атома в молекуле А; r_B – расстояние от точки в пространстве до ближайшего атома в молекуле В; R_A – ван-дер-Ваальсов радиус атома А; R_B – ВДВ радиус атома В.

Таким образом, можно достаточно легко и точно определить область пространства, которую «занимает» та или иная молекула, однако у данного подхода есть три ключевых недостатка. Во-первых, форма разделяющей поверхности по Вигнеру-Зейтцу сильно зависит от выбранного ВДВ радиуса, оценка которого не всегда очевидна и однозначна. Во-вторых, данный метод принимает в расчет исключительно геометрические параметры молекул и кристаллической упаковки, полностью игнорируя при этом различные электронные эффекты, которые могут возникать при

сближении молекул в кристалле. Наконец, разделяющие поверхности, полученные по такому методу, являются кусочно-гладкими гиперболическими функциями, трудными для численного интегрирования по объему.

Вторым методом разделения пространства внутри молекулярных кристаллов является упомянутая ранее теория атомов в молекулах Бейдера (Рис. 26с). Как и в случае атомов, поверхность, разделяющую различные молекулы, можно определить как поверхность нулевого потока градиента электронной плотности. Преимуществом такого подхода является точность поскольку его основы однозначно основаны на постулатах квантовой механики. С другой стороны, полученная поверхность, как и в случае с разделением по Вигнеру-Зейтцу, является кусочно-гладкой, что серьезно затрудняет численное интегрирование. Таким образом, разделение по методу атомов в молекулах, хотя и является однозначным и точным, но требует больших временных и вычислительных затрат.[101]

Наконец, третьим способом разделения пространства внутри молекулярных кристаллов являются так называемые поверхности Хиршфельда (Рис. 26а). Определение данного подхода основано на понятии промолекулярной электронной плотности: суммы электронных плотностей невзаимодействующих между собой атомов. В контексте данного упрощения, прокристаллическая электронная плотность представляет собой сумму отдельных промолекулярных электронных плотностей. При этом соотношение между промолекулярной электронной плотностью молекулы **A** и общей прокристаллической электронной плотностью в точке r именуется вкладом молекулы **A** – $w_A(r)$. Область пространства, где $w_A(r) \geq 0.5$ соответственно относится к молекуле **A**. Поверхность, где $w_A(r) = 0.5$ именуется поверхностью Хиршфельда.[99]

Разделение пространства в молекулярных кристаллах на основе поверхностей Хиршфельда является разумным компромиссом между качественной оценкой по методу Вигнера-Зейтца и количественной точностью метода атомов в молекулах Бейдера. Поверхности Хиршфельда являются гладкими во всех точках, благодаря чему их численное интегрирование является значительно более простой задачей. Прокристаллическая электронная плотность хотя и является грубым приближением, однако ее зачастую оказывается достаточно, чтобы вычислять некоторые параметры (например, дипольный момент отдельных молекул) с приемлемой точностью по отношению к экспериментальным данным. Интересной особенностью поверхностей Хиршфельда (Рис. 27) по сравнению с поверхностями по методу Вигнера-Зейтца и по теории атомов в молекулах является то, что они допускают наличие в разделении «пустот» т.е. областей, где ни для одной молекулы не выполняется условие $w_X(r) \geq 0.5$. Визуализация подобных пустот особенно полезна при изучении кристаллов типа «гость-хозяин».

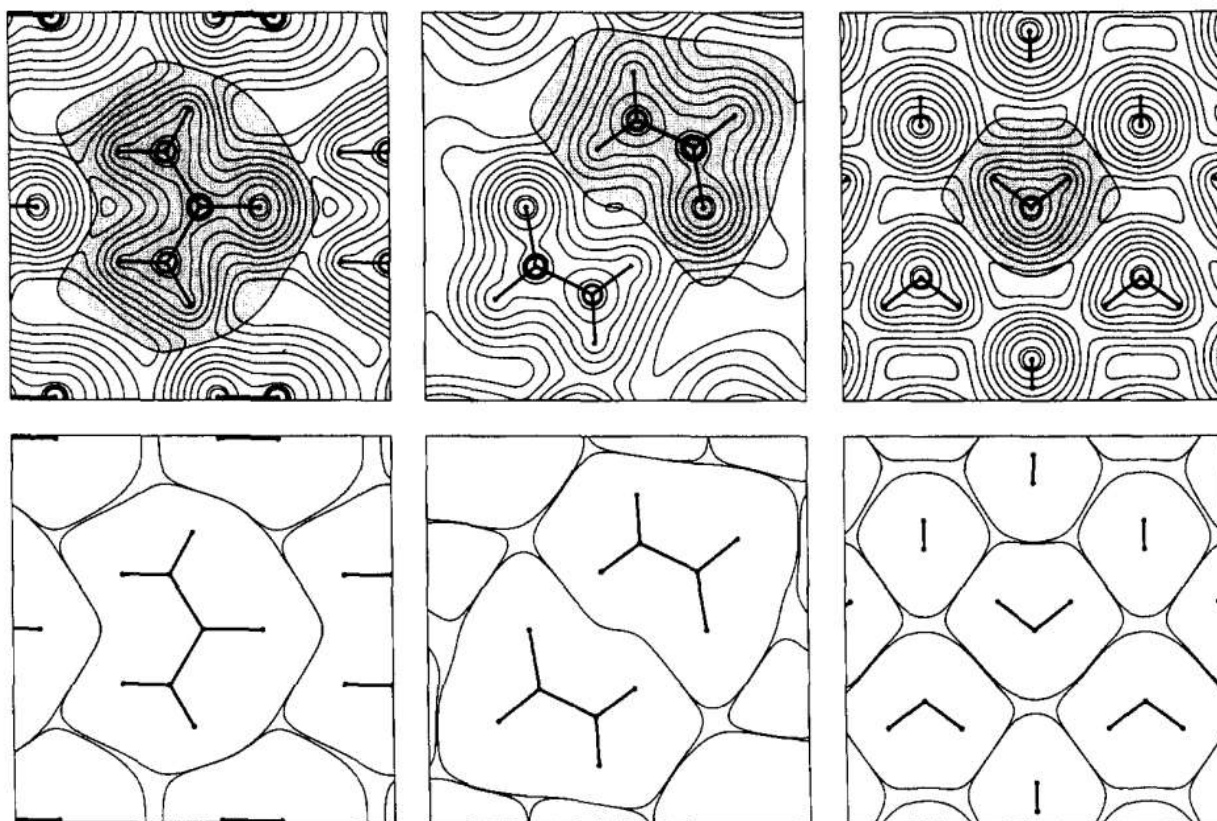


Рис. 27. Примеры разделения пространства кристалла на основе поверхностей Хиршфельда (внизу) для мочевины (слева), формальдегида (в центре) и льда VIII (справа). Сверху изображены диаграммы электронной плотности для кристаллов этих соединений. [99]

Поверхности Хиршфельда находят применение в анализе нековалентных взаимодействий в кристаллах органических соединений. Так, в случае систем, где характерны ненаправленные, слабые π - π взаимодействия, кривизна поверхности Хиршфельда изменяется плавно, без явно заметных перегибов, что хорошо видно на примере молекулы нафталина (Рис. 28a). Противоположная картина наблюдается для терефталевой кислоты (Рис. 28b), для кристаллов которой характерны направленные, сильные взаимодействия $O \dots H-O$. В этом случае кривизна поверхности Хиршфельда заметно меняется и перегибы на ней гораздо более различимы визуально.[102]

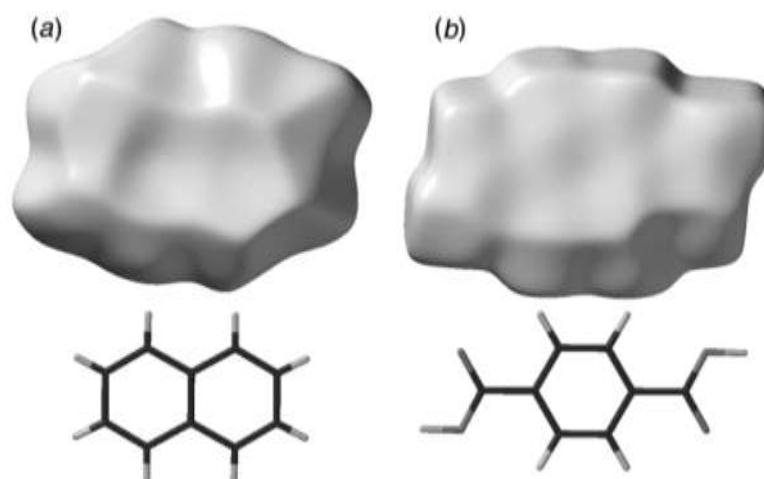


Рис. 28. Трехмерные поверхности Хиршфельда для молекул (a) нафталина и (b) терефталевой кислоты. [102]

Полезным инструментом для визуализации нековалентных взаимодействий в молекулярных кристаллах является нанесение поверх поверхностей Хиршфельда величин d_i и d_e : расстояния от точки на поверхности до ближайшего внутреннего и внешнего атома соответственно (Рис. 29).[103] Малые значения этих расстояний позволяют наглядно показать участки поверхности Хиршфельда, которые соответствуют коротким контактам между атомами и, скорее всего, направленным нековалентным взаимодействиям.

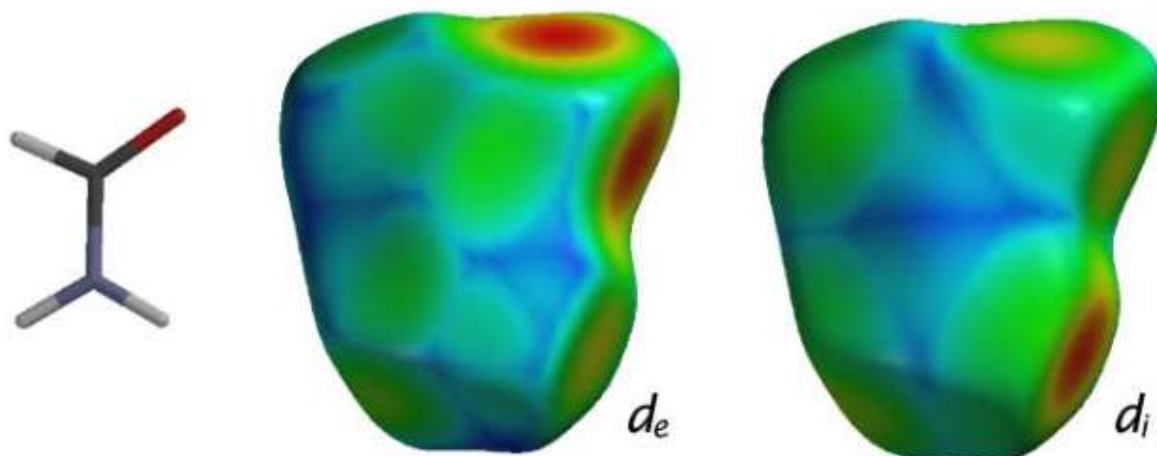


Рис. 29. Поверхность Хиршфельда для молекулы формальдегида с нанесенными поверх значениями d_e и d_i . [103]

Однако еще большую ценность для анализа нековалентных взаимодействий представляют точечные графики в координатах d_i / d_e где каждой точке на поверхности Хиршфельда соответствует своя точка на двухмерном графике (Рис. 30).[103] Очевидно, что для схожих по

характеру взаимодействий будут характерны близкие значения (d_i ; d_e). Как следствие, цветом на подобных графиках обозначается интенсивность появления тех или иных значений. Ключевой особенностью же подобных графиков является их уникальность для всех молекул и их полиморфов: именно поэтому их так же называют «отпечатками пальцев» (fingerprint plot). Кроме того, при помощи визуального анализа можно обнаружить некоторые черты, которые характерны для определенных видов нековалентных взаимодействий. Так например, для сильных и направленных взаимодействий, например, водородных связей, характерны ярко выраженные, симметричные и узкие полосы, что хорошо видно на примере графиков для ряда карбоксильных кислот.

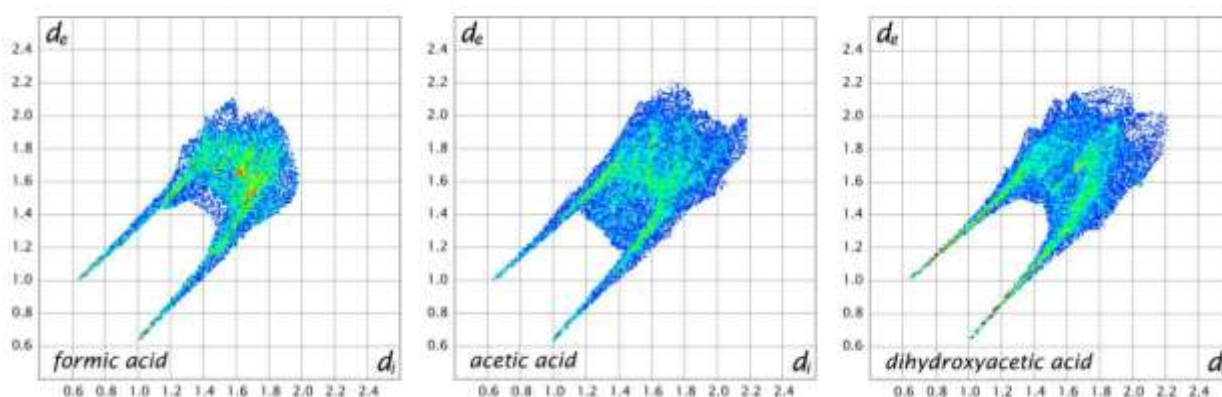


Рис. 30. Графики «отпечатков пальцев» для межмолекулярных взаимодействий муравьиной, уксусной и дегидроацетовой кислот.[103]

При всей своей пользе, нанесение поверх поверхности Хиршфельда величин d_i и d_e обладает ключевым недостатком: данные параметры не учитывают относительный размер атомов, а потому бóльшие или меньшие их значения лишены необходимого контекста, а близкие контакты между крупными атомами и вовсе могут быть упущены. Для того, чтобы преодолеть это ограничение был предложен параметр d_{norm} , в котором применяются ВДВ радиусы согласно следующей формуле:[104]

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}} \quad (9)$$

где d_i – расстояние между точкой на поверхности Хиршфельда и ближайшим внутренним атомом; d_e – расстояние между точкой на поверхности Хиршфельда и ближайшим внешним атомом; r_i^{vdW} – ВДВ радиус ближайшего внутреннего атома; r_e^{vdW} – ВДВ радиус ближайшего внешнего атома.

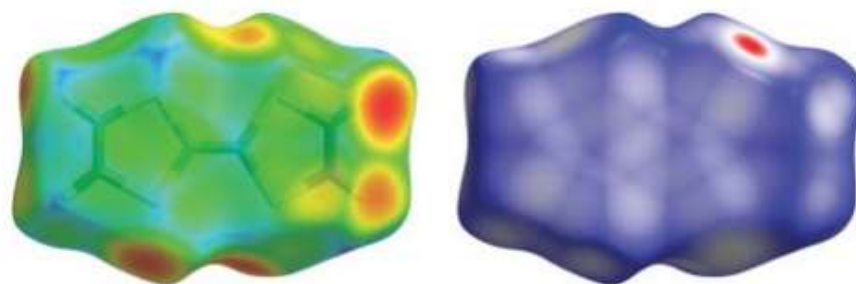


Рис. 31. Поверхности Хиршфельда для тетрагидрофурана с нанесенными поверх значениями d_c (слева) и d_{norm} (справа).[104]

Величина нормированного расстояния d_{norm} сконструирована таким образом, что она меньше нуля для близких контактов с расстоянием меньшим суммы ВДВ радиусов и больше нуля для дальних контактов с расстоянием большим суммы ВДВ радиусов. Таким образом, нанесение данной величины поверх поверхности Хиршфельда позволяет с большей точностью визуализировать возможные области нековалентных взаимодействий (Рис. 31).

Площадь различных участков поверхности Хиршфельда, относящихся к тем или иным межмолекулярным контактам пропорциональна статистическому вкладу этих контактов в общую картину межмолекулярных взаимодействий.[104] Гистограммы статистических вкладов межмолекулярных контактов (Рис. 32) являются важным инструментом для анализа различных полиморфных форм тех или иных соединений. Так, на примере парацетамола хорошо видно, что при переходе от формы I к форме II вклад С...Н контактов возрастает за счет уменьшения вклада контактов Н...Н.

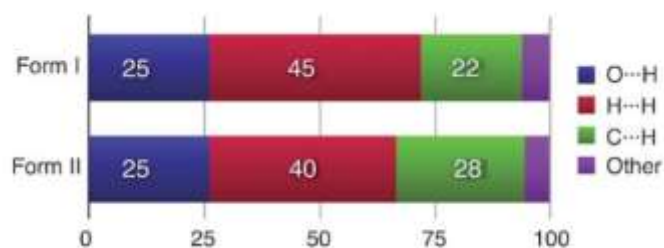


Рис. 32. Относительные статистические вклады различных межмолекулярных взаимодействий в площадь поверхности Хиршфельда в случае форм I и II парацетамола.[104]

1.3. Изучение подвижности зарядов в монокристаллах органических соединений

Органические полупроводники и полевые транзисторы являются сложными системами, свойства которых зависят от большого множества разнообразных параметров. Среди таковых – величина подвижности зарядов (μ), обозначающая дрейфовую скорость зарядов в полупроводнике при силе электрического поля в 1 В. При прочих равных, чем больше величина подвижности зарядов в монокристаллах или поликристаллических пленках полупроводника, тем лучше будут свойства полевого транзистора на его основе. В особенности это касается быстродействия и времени отклика на управляющие сигналы устройства, что крайне важно для дальнейшей коммерциализации органической электроники.[105-107]

При создании новых и перспективных материалов для органической электроники крайне важно точное квантово-химическое моделирование полупроводниковых свойств и вычисление подвижности зарядов. Для подавляющего большинства органических полупроводников при комнатной температуре характерен прыжковый механизм, при котором перенос заряда осуществляется посредством квантовых туннельных переходов («прыжков»). Настоящая глава литературного обзора посвящена основам квантово-химического моделирования подвижности зарядов по прыжковому механизму в органических полупроводниках.

1.3.1. Прыжковый механизм и теория Маркуса-Хаша

Прыжковый механизм предполагает, что носители заряда в полупроводнике локализованы в той или иной области пространства (сайт – от англ. site) и перенос происходит между сайтами скачкообразно. В зависимости от степени локализации, заряд может быть сосредоточен на молекуле или же отдельной ее части, а порой и на ограниченном кластере молекул. Локализация носителей зарядов может быть вызвана двумя основными механизмами. Первый – термическая флуктуация взаимодействия между сайтами по причине нелокального электрон-фононного взаимодействия.[108-111] Второй – статистическая разупорядоченность локальной среды вокруг сайта с носителем заряда.[112]

Вне зависимости от причин локализации зарядов, вероятность «прыжка» носителя заряда от сайта **a** к сайту **b** выражается через константы переноса (charge transfer rate) k_{ab} . Их величина сильно зависит от молекулярной геометрии сайтов, их взаимного расположения, а потому – чаще всего – величина k_{ab} сильно варьируется в зависимости от пары сайтов, между которыми происходит перенос заряда. Величина подвижности зарядов выражается через константы переноса при условии наличия внешнего электрического поля следующим образом:[113]

$$\mu = \sum_{ab} d_{ab} \frac{k_{ab}}{E} \quad (10)$$

где d_{ab} – расстояние между сайтами **a** и **b**; k_{ab} – константа переноса между сайтами **a** и **b**; E – напряженность внешнего электрического поля.

При этом следует понимать, что данное, упрощенное выражение справедливо лишь для идеального случая, в котором все сайты для зарядов эквивалентны, а разупорядоченность отсутствует. Неэквивалентность сайтов по любой причине, в том числе и из-за самого строения кристаллической решетки, приводит к тому, что выражение для подвижности зарядов уже не может быть выписано в аналитической форме. В этом случае задача о моделировании полупроводниковых свойств должна решаться исключительно численно, например, посредством кинетического метода Монте-Карло.[114]

Основополагающим результатом в задаче моделировании полупроводниковых свойств органических материалов явилось первое применение теории Маркуса-Хаша (ранее использовавшейся исключительно для моделирования переноса зарядов в полярных растворителях) в качестве модели для расчета констант переноса по формуле.

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} |V|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_b T}} e^{-\frac{(\Delta G - \lambda)^2}{4\lambda k_b T}} \quad (11)$$

где ΔG – термодинамическая движущая сила данной реакции, равна нулю в том случае, если молекулы, между которыми осуществляется перенос – одинаковы, λ – энергия реорганизации данного процесса за счет геометрических и электронных перестроек при переносе заряда; V – электронное взаимодействие между сайтами переноса.

С тех пор теория Маркуса является де-факто стандартным и наиболее распространенным методом для теоретического описания переноса заряда в органических соединениях.[115] Далее разберем подробнее значение параметров, входящих в выражение для константы переноса.

1.3.2. Движущая сила (ΔG)

Движущей силой процесса прыжкового переноса зарядов именуется разница энергий Гиббса между полностью релаксированными (находящимися в глобальных минимумах на потенциальной поверхности энергии Гиббса) состояниями в начале и в конце акта прыжка. Для заряда q , движущегося в гомогенном поле E между сайтами **a** и **b** движущую силу можно записать следующим образом:[116]

$$\Delta G = G_a(R_a) - G_b(R_b) + qEd_{ab} \quad (12)$$

где G_a и G_b – энергии Гиббса сайтов **a** и **b**, R_a и R_b – соответствующий набор равновесных ядерных координат.

Чаще всего справедливо приближение, что внешнее электрическое поле E является достаточно слабым и неспособно изменить равновесные геометрии сайтов. Таким образом, последним членом суммы чаще пренебрегают, а энергии Гиббса при этом вычисляют без учета влияния электрического поля. Стоит отметить, что для идеальных и гомогенных кристаллов, сайты **a** и **b** являются одинаковыми молекулами, как с точки зрения окружения, так и с точки зрения их ядерных координат. Таким образом, выражения для их свободных энергий Гиббса идентичны, а величина движущей силы обнуляется. При вычислении энергий Гиббса сайтов в разупорядоченной, негомогенной системе, следует помнить, что они являются как локальным свойством,[117] так и зависят от поляризации окружающей среды.[116] Ввиду трудности моделирования локализованных состояний зарядов, особенно в протяженных и крупных системах, при помощи теории функционала плотности, расчет свободной энергии Гиббса для сайтов требует применения специально модифицированных, гибридных функционалов плотности.[118, 119] В некоторых случаях так же применяется метод ONIOM, который позволяет вычислить влияние поляризации окружающей среды посредством ее моделирования менее затратными вычислительными методами.[120]

1.3.3. Энергия реорганизации (λ)

Энергией реорганизации в транспорте зарядов по прыжковому механизму обозначают электростатический ответ (или, иными словами, энергетический барьер) среды на изменения распределения заряда после акта прыжка между двумя соседними сайтами. Строгий и точный учет отклика среды зачастую является вычислительно трудозатратной задачей ввиду того, что для этого требуется моделирование крупных (вплоть до нескольких сотен) кластеров молекул. Чтобы упростить задачу, энергию реорганизации λ чаще всего делят на внутреннюю энергию реорганизации (λ_{in}) и внешнюю энергию реорганизации (λ_{out}):

$$\lambda = \lambda_{in} + \lambda_{out} \quad (13)$$

В случае транспорта зарядов в органических полупроводниках, чтобы обозначить внутреннюю и внешние сферы (в контексте энергии реорганизации) необходимо выбрать молекулу донора – ту, на которой носитель заряда находится в начале прыжка. В таком случае, сама молекула донора обуславливает внутреннюю энергию реорганизации, а окружающая среда – внешнюю. В таком

случае, величину внешней энергии реорганизации можно вывести через формулу континуума Маркуса:[121]

$$\lambda = (\Delta q)^2 \left(\frac{1}{\varepsilon_{op}} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \left(\frac{1}{2r_a} + \frac{1}{2r_b} - \frac{1}{d_{ab}} \right) \quad (14)$$

где Δq – количество переносимого заряда, r_a и r_b – эффективные радиусы молекул донора и акцептора носителя заряда соответственно, ε_{op} и ε_s – оптическая (высокочастотная) и статическая диэлектрические проницаемости, d_{ab} – расстояние между сайтами прыжка.

Понятие эффективных радиусов в формуле для вычисления внешней энергии реорганизации основано на модели раствора с поляризуемым континуумом,[122] а изначально радиусы r_a и r_b вводились Маркусом как простые ионные радиусы в растворе. При этом, в случае близко расположенных сайтов можно приблизительно оценить, что $d_{ab} = r_a + r_b$ или, в случае, когда сайты идентичны: $d_{ab} = 2r_a$. Таким образом, в случае гомогенного кристалла, величину эффективного радиуса можно оценить напрямую из параметров этого кристалла. Величины оптической и статической диэлектрических проницаемостей кристалла измеряются экспериментально. В случае гомогенных и симметричных кристаллов, вклад внешней энергии реорганизации обычно незначителен, а потому его оценкой чаще всего пренебрегают.[123]

Внутреннюю энергию реорганизации можно рассчитать из поверхностей энергии Гиббса по следующей формуле:[124]

$$\lambda_h = (E_{0,eq}^+ - E_{0,eq}^0) + (E_{+,eq}^+ - E_{+,eq}^0) \quad (15)$$

$$\lambda_e = (E_{0,eq}^- - E_{0,eq}^0) + (E_{-,eq}^- - E_{-,eq}^0) \quad (16)$$

где $E_{0,eq}^+$ – электронная энергия однозарядного катиона в (оптимизированной) геометрии основного состояния, $E_{0,eq}^0$ – электронная энергия основного состояния, $E_{+,eq}^+$ – электронная энергия однозарядного катиона, $E_{+,eq}^0$ – электронная энергия незаряженной молекулы в оптимизированной геометрии однозарядного катиона, $E_{0,eq}^-$ – электронная энергия однозарядного аниона в (оптимизированной) геометрии основного состояния, $E_{-,eq}^-$ – электронная энергия однозарядного аниона.

2. ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

2.1. Детали расчетов в главе 3

Геометрии основных состояний исследованных незамещенных фуран- и тиофен-фениленов в газовой фазе были оптимизированы в газовой фазе при помощи теории функционала плотности (DFT) с использованием функционалов B3LYP,[125] M06-2X,[126] ω -B97-X[D][127, 128] в сочетании с базисными наборами 6-31+G*,[129, 130] 6-311++G**, [131] (итого шесть возможных комбинаций функционалов и базисных наборов). В случае расчетов где применялся функционал B3LYP, к вычислительной модели был добавлен дополнительный полуэмпирический терм дисперсионного взаимодействия по Гримме с затуханием по Бекке-Джонсону (GD3BJ)[132] для того, чтобы частично компенсировать свойственную данному функционалу недооценку дисперсионных взаимодействий. Молекулярные структуры для однозарядных катионов и анионов были оптимизированы с использованием функционала UB3LYP[GD3BJ] и базисного набора 6-311++G** (здесь и далее буква U перед названием функционала обозначает, что расчет проводился с использованием открытой оболочки электронных орбиталей). Для всех вышеупомянутых состояний были рассчитаны колебательные спектры с применением уровня теории, использованного для оптимизации молекулярной геометрии. Здесь и далее, во всех представленных в настоящей работе расчетах, симметрия молекулярной геометрии и электронной плотности не учитывалась.

Сечения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) были исследованы посредством оптимизированного сканирования вокруг двухгранных углов φ_1 и φ_2 . Начиная с молекулярной геометрии с соответствующим двухгранным углом зафиксированным в положении 0° , φ_1 и φ_2 пошагово увеличивались с инкрементом в 10° вплоть до достижения угла в 180° ; на каждом шаге проводилась оптимизация молекулярной геометрии с зафиксированными значениями двухгранного угла φ_1 или φ_2 . В ходе сканирования ППЭ преимущественно был использован функционал B3LYP[GD3BJ] в сочетании с базисным набором 6-311++G**. Помимо этого, для сравнения теоретических методов, сечения ППЭ вдоль двухгранного углов φ_1 были также рассчитаны при помощи сочетания функционала B3LYP[GD3BJ] и базисного набора Def2-TZVP,[133, 134] а также при помощи сочетания функционалов M06-2X, ω -B97-X[D] и базисных наборов 6-311++G**, Def2-TZVP. Сканирование ППЭ для однозарядных катионов и анионов проводилось аналогично: вокруг двухгранных углов φ_1 и φ_2 с инкрементом в 10° вплоть до достижения угла в 180° с применением функционала UB3LYP[GD3BJ] и базисного набора 6-311++G*.

Исследование кристаллической структуры фуран- и тиофен-фениленов проводилось при помощи метода ONIOM (our Own N-layer Integrated molecular Orbital molecular Mechanics): [135] сложный кластер с множеством молекул разделяется на несколько «слоев» (Рис. 33), каждый из которых описывается при помощи различных уровней теории. Внутренний слой, состоящий из одной, центральной молекулы, был описан при помощи DFT M06-2X/6-31+G*; средний слой, представляющий собой первую координационную сферу центральной молекулы, был описан полуэмпирическим методом PM6; [136] внешний слой – вторая координационная сфера был статично зафиксирован и описан при помощи метода молекулярной механики (потенциал UFF), [137] моделируя электростатические и ВДВ взаимодействия со средой.

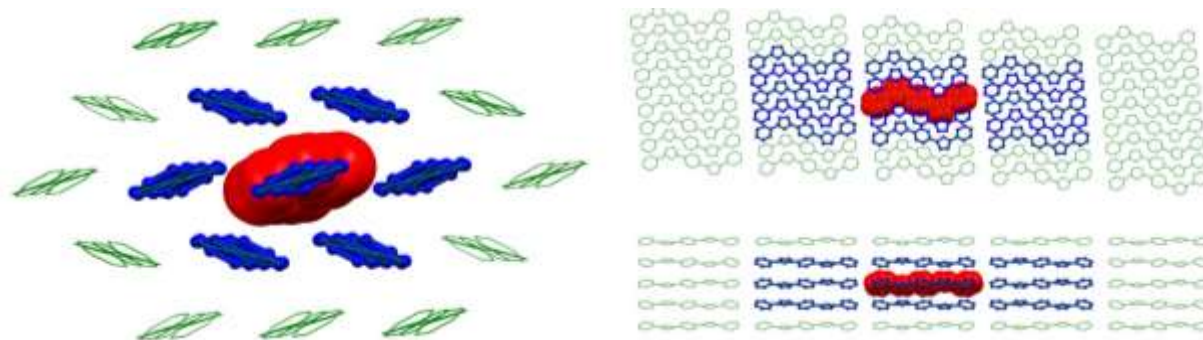


Рис. 33. Схематическая структура слоев, описываемых различными теоретическими методами при помощи ONIOM. Красный, синий и зеленые цвета обозначают молекулы, описываемые при помощи DFT, полуэмпирического метода PM6 и молекулярной механики UFF соответственно.

Энергии межмолекулярных взаимодействий между парами молекул в кристаллических структурах исследуемых соединений были рассчитаны при помощи схемы, описанной М. Спакманом [138] и коллегами с применением функционала B3LYP и базисного набора Aug-cc-PVTZ. [139, 140] Порядок связей по Вибергу (Wiberg Bond Order, WBO) [141] был рассчитан с использованием электронных плотностей оптимизированных и незаряженных геометрий (в газовой фазе) исследуемых соединений.

Для изучения областей внутримолекулярных дисперсионных взаимодействий для основного (S_0) и первого синглетного возбужденного (S_{1r}) состояний применялись два метода: топологический анализ электронной плотности при помощи квантовой теории атомов в молекулах Бейдера (QTAIM) и приведенного градиента плотности (RDG), рассчитанного по формуле 6 (см. Раздел 1.2.2).

В качестве первоначального тестирования, энергии и структура первых двух вертикально возбужденных состояний ($(S_0 \rightarrow S_{nv}, n = 1..2)$) были рассчитаны при помощи TD-DFT (динамическая теория функционала плотности, Time-Dependent Density Functional Theory), в том

числе с применением приближения Тамма-Данкова (TDA).[142] В рамках бенчмарка применялись два гибридных функционала (B3LYP, PBE0),[143] показывающих хорошее соответствие с экспериментальными данными в случае возбужденных состояний без переноса заряда, а также два функционала с поправкой на дальное действие (CAM-B3LYP,[144] LC- ω PBE)[145] показывающих хорошее соответствие с экспериментальными данными в случае возбужденных состояний с переносом заряда. Функционалы сочетались с тремя базисными наборами (6-31+G*, 6-311++G**, Def2-TZVP) – итого двенадцать возможных комбинаций функционалов и базисных наборов. Для показавшего наилучшую сходимость с экспериментальными данными сочетания TD-DFT с применением TDA, функционала PBE0 и базисного набора 6-311++G** был рассчитан более детальный спектр поглощения: энергии и электронное строение первых десяти вертикально возбужденных синглетных ($S_0 \rightarrow S_{nv}$, $n = 1..10$) и триплетных ($T_0 \rightarrow T_{nv}$, $n = 1..10$) оптических состояний при помощи.

Молекулярная геометрия S_{1r} возбужденного состояния была оптимизирована в газовой фазе при помощи TD-DFT с использованием функционалов B3LYP и PBE0 в сочетании с базисным набором 6-311++G**. Для S_{1r} состояний исследованных со-олигомеров, оптимизированных при помощи функционала B3LYP и базисного набора 6-311++G**, также были рассчитаны колебательные спектры. Энергии поглощения, силы осцилляторов для первых пяти синглетных возбужденных состояний были рассчитаны при помощи уровней теории B3LYP/6-311++G** и PBE0/6-311++G** с применением приближения Тамма-Данкова. Кроме того, энергии первых пяти синглетных и триплетных состояний были рассчитаны вдоль ППЭ вокруг двугранных углов ϕ_1 и ϕ_2 с применением функционалов B3LYP и PBE0 в сочетании с базисным набором 6-311++G**.

Вибронное разложение $S_0 \rightarrow S_1$ перехода было вычислено в газовой фазе при помощи метода B3LYP/6-311++G** с использованием теоретического метода, подробно описанного в [146]. Как можно видеть из формулы для интенсивностей переходов в спектре поглощения, основное влияние на них оказывает величина квадрата дипольного момента перехода ($\langle \Psi' | \mu | \Psi'' \rangle$) и частоты поглощения (ω). В формуле одиночный апостроф относится к начальным состояниям, двойной – к конечным (возбужденным) состояниям; ρ' обозначает заселенность начального состояния по Больцману, Ψ' и Ψ'' , E' и E'' – волновые функции и энергии начальных и конечных состояний соответственно.

$$\sigma(\omega)_{abs} = \frac{4\pi^2\omega}{3c} \sum_I \rho' \sum_{II} |\langle \Psi' | \mu | \Psi'' \rangle|^2 \delta(E'' - E' - \hbar\omega) \quad (17)$$

Согласно приближению Борна-Оппенгеймера, общая волновая функция может быть разбита на произведение электронной Ψ_e и ядерной Ψ_n составляющих. Кроме того, при соблюдении условий Экарта, колебательные Ψ_v и вращательные Ψ_v моды волновой функции так же могут быть разделены. Таким образом, с учетом вышеизложенных приближений, выражение для дипольного момента перехода может быть записано как:

$$\langle \Psi' | \mu | \Psi'' \rangle = \langle \Psi'_e \Psi'_v | \mu_e | \Psi''_e \Psi''_v \rangle + \langle \Psi'_e \Psi'_v | \mu_v | \Psi''_e \Psi''_v \rangle \approx \langle \Psi'_v | \mu_{if} | \Psi''_v \rangle \quad (18)$$

Где $\mu_{if} = \langle \Psi' | \mu | \Psi'' \rangle$ – дипольный момент перехода. Использование гармонического приближения позволяет рассматривать многомерную колебательную функцию Ψ_v как совокупность одномерных колебательных мод $\Psi_{v_i}(Q_i)$, где Q_i – одна из N нормальных координат, описывающих i -е колебание молекулы. Окончательный вид дипольного момента перехода может быть записан как:

$$\begin{aligned} \langle \Psi' | \mu | \Psi'' \rangle = & \mu_{if}(Q''_0) \langle \Psi'_v | \Psi''_v \rangle + \sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial \mu_{if}}{\partial Q''_k} \right)_0 \langle \Psi'_v | Q''_k | \Psi''_v \rangle \\ & + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \left(\frac{\partial^2 \mu_{if}}{\partial Q''_k \partial Q''_l} \right) \langle \Psi'_v | Q''_k Q''_l | \Psi''_v \rangle \end{aligned} \quad (19)$$

Данная формула является разложением в ряд Тейлора, где нулевой порядок является приближением Франка-Кондона (позиции ядер и дипольный момент перехода не изменяются во время самого акта перехода), последующие порядки – эффект Херцберга-Теллера (изменение дипольного момента перехода во время акта перехода), которые позволяют с лучшей точностью учитывать слабо-разрешенные или диполь-запрещенные оптические переходы. В рамках расчета вибронного разложения использовались ранее оптимизированные геометрии S_0 и S_{1r} состояний, а также вычисленные для них колебательные частоты.

Энергия реорганизации для переноса зарядов (дырок – λ_h и электронов – λ_e) была рассчитана с применением поверхностей потенциальных энергий (см. формулы 15 и 16). Необходимые электронные энергии были рассчитаны с применением DFT (функционал UB3LYP, базисный набор – 6-311++G**).

Энергия реорганизации для транспорта энергии (λ_{exc}) была рассчитана из смещения вдоль нормальных колебаний по формулам 20 и 21. Требуемые нормальные координаты и смещения для S_0 и S_{1r} состояний были рассчитаны при помощи DFT (функционал – B3LYP[GD3BJJ], базисный набор – 6-311++G**).

$$\lambda_i = \frac{1}{2} \nu_i \Delta_i^2 \quad (20)$$

$$\lambda_{exc} = \sum_i \lambda_i \quad (21)$$

где λ_i – вклад i -го нормального колебания в общую энергию реорганизации, ν_i – i -я нормальная колебательная мода, Δ_i – безразмерное смещение для i -й нормального колебания.

Для вычисления электронной плотности, применявшейся в топологическом анализе по теории Бейдера и при вычислении приведенного градиента электронной плотности, сетка интегрирования была установлена на 150 радиальных слоев и 974 угловых точек. Во всех прочих вычислениях использовалась стандартная сетка интегрирования: 99 радиальных слоев и 590 угловых точек. Критерии сходимости для самосогласованного поля для всех описанных в настоящей главе вычислений были установлены как 10^{-12} для среднеквадратичного изменения в матрице электронной плотности и 10^{-10} для максимального изменения в матрице электронной плотности. Критерий сходимости для оптимизации при помощи метода ONIOM был установлен на 4.5×10^{-4} а.у. для максимальной силы, 3.0×10^{-4} а.у. для среднеквадратичной силы, 1.8×10^{-3} а.у. для максимального атомного смещения (за шаг оптимизации) и 1.2×10^{-3} а.у. для среднеквадратичного атомного смещения (за шаг оптимизации). Для всех остальных оптимизаций критерий сходимости был установлен на 2×10^{-6} а.у. для максимальной силы, 1×10^{-6} а.у. для среднеквадратичной силы, 6×10^{-6} а.у. для максимального атомного смещения (за шаг оптимизации) и 4×10^{-6} а.у. для среднеквадратичного атомного смещения (за шаг оптимизации). При вычислении оптических спектров поглощения критерий сходимости для энергии возбужденных состояний был установлен на 10^{-4} а.у.. При оптимизации синглетных возбужденных состояний критерий сходимости для энергии возбужденных состояний был установлен на 10^{-6} а.у..

Все квантово-химические вычисления в главе 3 проводились при помощи вычислительного пакета Gaussian 09.[147] Последующая обработка электронной плотности (топологический анализ, вычисление RDG и WBO) проводилась при помощи вычислительного пакета MultiWFN.[148] Вычисление энергий взаимодействия между молекулами в кристаллах проводилось при помощи вычислительного пакета CrystalExplorer.[149]

2.2. Детали расчетов в главе 4

Оптимизация геометрии, сканирование ППЭ, вычисление порядков связи по Вибергу, расчет энергии реорганизации для транспорта зарядов проводились согласно схемам, описанным в главе 2.1 ранее. Повсеместно применяемый уровень теории: функционал B3LYP в сочетании с эмпирической дисперсией GD3BJ и базисным набором 6-311++G**. Величины атомных зарядов были рассчитаны при помощи схемы CHELPG (CHarges from ELectrostatic Potentials using a Grid-based method).[150]

Межмолекулярная энергия электронного взаимодействия (electron coupling) рассчитывалась согласно следующим формулам:

$$V = \frac{J_{ij} - S_{ij}(H_{ii} + H_{jj})/2}{1 - S_{ij}^2} \quad (19)$$

$$J_{ij} = \langle \varphi_i | h_{ks} | \varphi_j \rangle \quad (20)$$

$$S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle \quad (21)$$

$$H_{ii} = \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle \quad (22)$$

$$H_{jj} = \langle \varphi_j | \varphi_j \rangle \quad (23)$$

где φ_i и φ_j – ВЗМО-1 и ВЗМО орбитали (в случае транспорта дырок), или НСМО и НСМО-1 орбитали (в случае транспорта электронов) пары молекул, между которыми происходит прыжковый перенос зарядов; h_{ks} – гамильтониан Кона-Шэма; J_{ij} – интеграл переноса; S_{ij} – интеграл перекрытия; H_{ii} и H_{jj} – энергии соответствующих состояний.

Требуемые электронные интегралы были рассчитаны при помощи DFT: (функционал – B3LYP, базисный набор – 6-31+G*) для всех уникальных пар молекул внутри молекулярного кластера в 3.8 Å (построены по данным рентгеновской дифракции) вокруг центральной молекулы.

Межмолекулярные константы переноса по прыжковому механизму были оценены согласно теории Маркуса с предположением, что движущая сила (разница в общей энергии между состояниями системы до и после акта переноса заряда) $\Delta G = 0$.

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |V|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} e^{\frac{-\lambda}{4k_B T}} \quad (24)$$

где \hbar – константа Планка; k_B – константа Больцмана; T – абсолютная температура.

Угловая зависимость подвижности зарядов исследуемых соединений вдоль поверхностей кристалла была рассчитана по следующим формулам:

$$\mu(\theta_0) = \frac{e}{2k_B T} \sum_i W_i P_i R_i^2 \cos^2(\theta_i - \theta_0) \quad (25)$$

$$P_i = \frac{W_i}{\sum_i W_i} \quad (26)$$

где e – элементарный заряд; W_i – константа переноса вдоль i -го межмолекулярного прыжкового пути; P_i – статистический вес i -го прыжкового пути; R_i – дистанция между центрами масс двух молекул на i -м прыжковом пути; θ_0 – угол между направлением транспорта заряда и кристаллической осью; θ_i – угол между i -м прыжковым путем и кристаллической осью.

По причине того, что исследуемые соединения обладают слоистой кристаллической структурой и измерения подвижности зарядов в полевых транзисторах проводятся вдоль главной плоскости кристалла, все угловые зависимости подвижностей зарядов были рассчитаны как проекция на плоскость a - b кристалла, за исключением FP_{F5} , где проекция была на плоскость a - c кристалла.

Средняя подвижность зарядов была рассчитана по следующей формуле:

$$\mu_a = \frac{\sum_{\theta=0}^{2\pi} \mu(\theta)}{N} \quad (27)$$

где θ – угол между направлением транспорта зарядов и кристаллической осью; N – количество точек в выборке (обычно, $N = 1000$).

Во всех приведенных вычисления сетка интегрирования была установлена на 150 радиальных слоев и 974 угловых точек. Критерии сходимости для самосогласованного поля для всех описанных в настоящей главе вычислений были установлены как 10^{-12} для среднеквадратичного изменения в матрице электронной плотности и 10^{-10} для максимального изменения в матрице электронной плотности. Для всех оптимизаций критерий сходимости был установлен на 2×10^{-6} а.е. для максимальной силы, 1×10^{-6} а.е. для среднеквадратичной силы, 6×10^{-6} а.е. для максимального атомного смещения (за шаг оптимизации) и 4×10^{-6} а.е. для среднеквадратичного атомного смещения (за шаг оптимизации).

Все квантово-химические вычисления в главе 4 проводились при помощи вычислительного пакета ORCA 4.2.0.[151] Анализ электронной плотности и поверхностей Хиршфельда проводился при помощи ранее упомянутых MultiWFN и CrystalExplorer.

2.3. Детали расчетов в главе 5

Геометрии основных состояний, однозарядных катионов и анионов были оптимизированы при помощи DFT с использованием гибридного функционала B3LYP в сочетании с базисным набором 6-311++G** и эмпирической дисперсии GD3BJ. Для всех оптимизированных состояний были вычислены колебательные частоты в гармоническом приближении с использованием ранее упомянутого уровня теории. Энтальпии и энергии Гиббса образования были вычислены для всех исследованных соединений совместно с вычислением колебательных частот. Потенциал ионизации (IP) был вычислен в адиабатическом приближении: как разница между полными электронными энергиями оптимизированных однозарядного катионного и основного состояний. Сродство к электрону (EA) было также вычислено в адиабатическом приближении: как разница между полными электронными энергиями оптимизированных однозарядного аниона и основного состояния.

Для изучения вертикально возбужденных состояний, структура и энергия первых десяти синглетных ($S_0 \rightarrow S_{nv}$, $n = 1..10$) и триплетных ($T_0 \rightarrow T_{nv}$, $n = 1..10$) состояний были вычислены при помощи TD-DFT с TDA: функционал – PBE0, базисный набор – 6-311++G**. Геометрия первого возбужденного синглетного состояния S_{1r} была оптимизирована при помощи TD-DFT с TDA: функционал – PBE0, базисный набор – 6-311++G**.

Энергия реорганизации для транспорта дырок и электронов была вычислена с использованием формул (15) и (16) соответственно. Необходимые электронные энергии были вычислены при помощи DFT, с применением функционала B3LYP в сочетании с базисным набором 6-311++G**.

Первая поляризуемость (как статическая, так и частотная) были вычислены для всех исследуемых соединений при помощи DFT с использованием функционала с поправкой на дальное действие CAM-B3LYP в сочетании с базисным набором 6-31+G*. Динамические свойства поляризуемости были вычислены на типовых рабочих частотах для источников лазерного возбуждения: $\omega = 0.6502$ эВ (1907 нм), 0.6561 эВ (1890 нм), 0.9051 эВ (1370 нм), 1.1698 эВ (1064 нм), 1.3626 эВ (910 нм) и 1.4940 эВ (830 нм).

Во всех приведенных вычислениях сетка интегрирования была установлена на 150 радиальных слоев и 974 угловых точек. Критерии сходимости для самосогласованного поля для всех описанных в настоящей главе вычислений были установлены как 10^{-12} для среднеквадратичного изменения в матрице электронной плотности и 10^{-10} для максимального изменения в матрице электронной плотности. Для всех оптимизаций критерий сходимости был установлен на 2×10^{-6} а.е. для максимальной силы, 1×10^{-6} а.е. для среднеквадратичной силы, 6×10^{-6} а.е. для

максимального атомного смещения (за шаг оптимизации) и 4×10^{-6} а.е. для среднеквадратичного атомного смещения (за шаг оптимизации). При вычислениях оптических спектров поглощения критерий сходимости для энергии возбужденных состояний был установлен на 10^{-4} а.е..

Все квантово-химические вычисления в главе 5 проводились при помощи вычислительного пакета Gaussian 09.

3. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ НЕЗАМЕЩЕННЫХ ФУРАН- И ТИОФЕН-ФЕНИЛЕНОВ

Объектами исследования (Рис. 34) в настоящей главе являются незамещенные фуран-фениленовый со-олигомер 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензол (**FP5**) и его тиофеновый аналог 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензол (**BPTB**). Как было показано экспериментально, **FP5** обладает тонкой структурой спектра поглощения в растворе и бóльшим квантовым выходом фотолюминесценции (КВ ФЛ) по сравнению с **BPTB** как в растворах, так и в кристаллической фазе.[10] Тем не менее, истинные причины, обуславливающие наблюдаемую разницу в оптоэлектронных свойствах между двумя системами (например, разница в степени сопряжения, торсионной жесткости и так далее), все еще остаются малоизученными. Таким образом, в настоящей главе было проведено сравнительное квантово-химическое исследование **FP5** и **BPTB** с целью выяснить, какие внутримолекулярные эффекты обуславливают изменение оптоэлектронных свойств при замещении тиофенового фрагмента на фурановый.

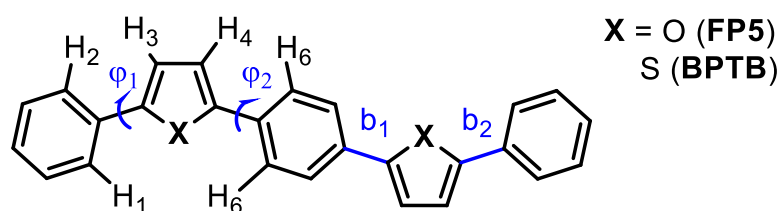


Рис. 34. Химическая структура 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола (**FP5**) и 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола (**BPTB**). Представляющие особый интерес атомы водорода (H_1 , H_2 , H_3 , H_4 , H_5 , H_6), двухгранные углы (ϕ_1 и ϕ_2) и связи (b_1 и b_2) так же отмечены на рисунке.

3.1. Основные состояния

В качестве первичной апробации вычислительных методов, использованных в настоящей работе, молекулярные геометрии **FP5** и **BPTB** были оптимизированы в газовой фазе при помощи сочетания трех функционалов (B3LYP[GD3BJ], M06-2X и ω B97-X[D]) и двух базисных наборов (6-31+G*, 6-311++G**). Координаты полученных оптимизированных молекулярных геометрий приведены в Таблице П1 (см. Приложение 1). Для проверки того, что полученные геометрии в действительности являются локальными минимумами, были рассчитаны их колебательные частоты в гармоническом приближении при помощи соответствующих теоретических методов. Как можно видеть из Таблицы П2 и П3 (см. Приложение 1), наблюдается отсутствие мнимых колебательных частот, что в действительности соответствует оптимизированной геометрии. Помимо этого, было проведено сравнение вычисленных колебательных частот для молекулярной

геометрии фуран-фениленового со-олигомера **FP5** с экспериментальным ИК спектром (см. Таблица П4, Приложение 1). За исключением нескольких уширенных пиков в диапазоне между $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 2800 \text{ см}^{-1}$, которые соответствуют колебаниям кристаллической решетки, расчетные колебательные частоты соответствуют экспериментальным с относительными отклонениями в пределах 0.5% - 8%. Валентные колебания С-Н, находящиеся в диапазоне между $\sim 2850 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 3300 \text{ см}^{-1}$ показывают наибольшее отклонение экспериментальных данных от расчетных, вероятнее всего связанные с влиянием кристаллической решетки.

Полученные в результате оптимизации молекулярных геометрий фуран- и тиофен-фениленовых со-олигомеров энергии ВЗМО сравнивались (см. Таблица П5 и П6, Приложение 1) с оценкой из экспериментальных данных, исходя из потенциала окисления в циклической вольт-амперометрии (ЦВА). Итоговое отклонение находится в пределах 0.5% - 7% для наилучших комбинаций функционалов и базисных наборов (например, B3LYP[GD3BJ]/6-311++G**) и является приемлемым ввиду того, что первый потенциал ионизации в общем случае отличается от реальной энергии ВЗМО. По этой же причине, расчетные энергии НСМО демонстрируют значительные отклонения: доступные косвенные экспериментальные данные (оптический зазор между граничными орбиталями, потенциал окисления) не позволяют надежно оценивать энергию НСМО. В дальнейших расчетах в настоящей главе, сочетание функционала и базисного набора B3LYP[GD3BJ]/6-311++G** использовалось как стандартный метод оптимизации геометрии для невозбужденных состояний в газовой фазе.

Согласно данным, полученным при помощи оптимизации (B3LYP[GD3BJ]/6-311++G**) молекулярной геометрии со-олигомеров **FP5** и **ВРТВ** (Рис. 35а, б) в газовой фазе, было показано, что найденная оптимизированная геометрия является планарной для **FP5** и искаженной для **ВРТВ** ($\varphi_1 = 27^\circ$, $\varphi_2 = 24^\circ$, см. Рис. 34 с обозначениями двухгранных углов). Теоретически рассчитанные значения для двухгранных углов ожидаемо расходятся с экспериментальными, полученными из данных рентгеноструктурного анализа (РСА).[10] В структуре молекул по данным РСА зависимость величин двухгранных углов от структуры прямо противоположная: **ВРТВ** обладает более планарной геометрией ($\varphi_1 = 5^\circ$, $\varphi_2 = 6^\circ$) чем его фуран-содержащий аналог **FP5** ($\varphi_1 = 13^\circ$, $\varphi_2 = 10^\circ$).

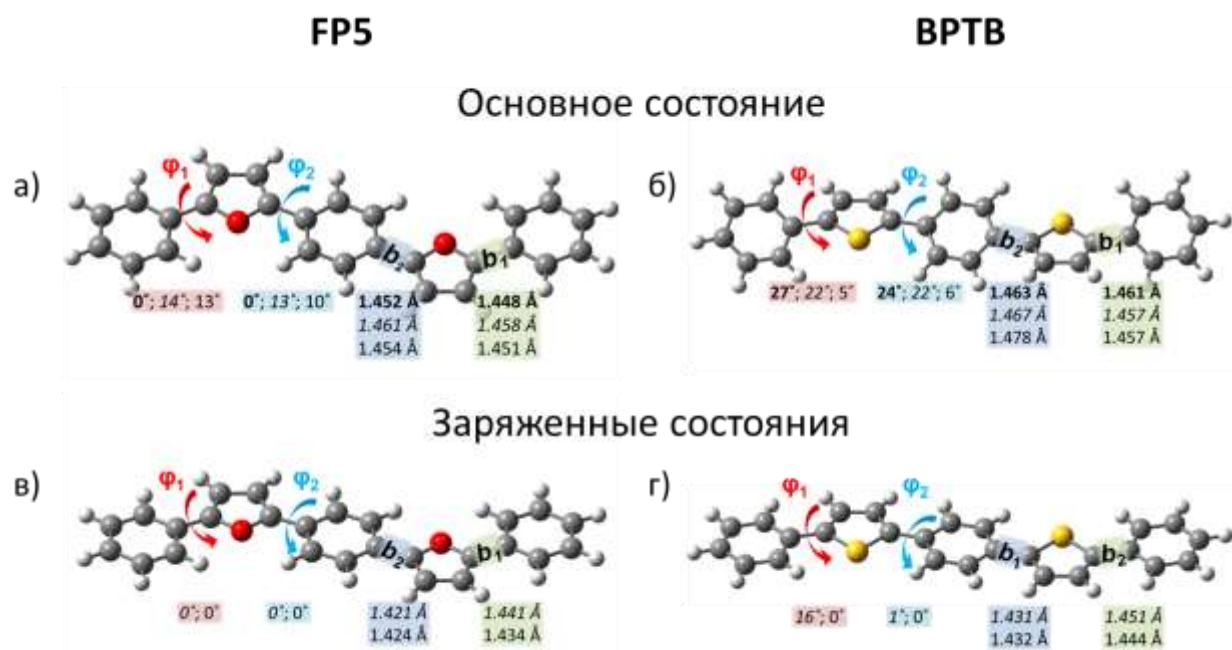


Рис. 35. Молекулярные геометрии нейтральных и однозарядных катионных и анионных форм **FP5** (а, в) и **ВРТВ** (б, г). Значения двугранных углов (φ_1 и φ_2) и связей (b_1 и b_2), показанные для нейтральных состояний (а, б): оптимизированная геометрия в газовой фазе (**жирный шрифт**), геометрия центральной молекулы, оптимизированной по методу ONIOM (*курсив*), данные PCA (обычный шрифт); для заряженных состояний: геометрия однозарядного катиона (*курсив*), однозарядного аниона (обычный шрифт). Уровни теории: B3LYP[GD3BJ]/6-311++G** (оптимизация в газовой фазе), M06-2X/6-31+G* (ONIOM).

Наблюдаемое расхождение между молекулярной геометрией, оптимизированной в газовой фазе, и молекулярной геометрией, полученной в рамках рентгеноструктурного анализа, является распространенным явлением. Для того чтобы удостовериться в применимости использованной теоретической модели, была проведена оптимизация *кристаллической ячейки* (первые две координационные сферы) с использованием тех же функционалов и базисных наборов. В случае, если будет показано, что добавление кристаллического окружения при аналогичной модели в действительности позволяет частично воспроизвести экспериментальные данные – возможно будет сделать вывод, что наблюдаемое расхождение в действительности связано с эффектом кристаллического окружения, а не с недостатками примененной модели.

С этой целью была проведена оптимизация кристаллической структуры **FP5** и **ВРТВ** при помощи метода ONIOM, предполагающего описание сложной системы с большим количеством атомов и молекул (и, как следствие, большим количеством необходимых базисных функций) при помощи различных квантово-химических методов, применяемых одновременно к различным частям

системы (см. раздел 2.1 за подробным описанием использованного вычислительного подхода). Применительно к исследуемым системам – первым двум координационным сферам, полученным из данных РСА монокристаллов **FP5** и **ВРТВ** – было использовано следующее разделение на теоретические уровни в рамках метода ONIOM: центральная молекула – DFT (M06-2X/6-31+G*), первая сфера – полуэмпирический метод (PM7), вторая сфера – молекулярная механика (UFF). Было показано, что центральная молекула **FP5** в оптимизированной кристаллической ячейке теряет свою планарность, а стационарные двухгранные углы практически совпадают с экспериментальными ($\varphi_1 = 14^\circ$, $\varphi_2 = 13^\circ$). В это же самое время, центральная молекула **ВРТВ** в оптимизированной кристаллической ячейке ($\varphi_1 = 22^\circ$, $\varphi_2 = 22^\circ$) показывает тенденцию к «уплощению» молекулярной геометрии по сравнению с газовой фазой (при оптимизации методом, использованным для центральной молекулы в газовой фазе ($\varphi_1 = 30^\circ$, $\varphi_2 = 28^\circ$)). Также можно отметить, что межмолекулярные взаимодействия, рассчитанные для кристаллической структуры **FP5** (Рис. 36), являются достаточно сильными, чтобы преодолеть торсионный барьер фуран-фениленового со-олигомера (будет рассчитан далее). Таким образом, можно сделать вывод, что наблюдавшееся расхождение между расчетными и экспериментальными двухгранными углами в действительности происходит по причине эффекта кристаллического окружения, а не из-за выбранного уровня теории.

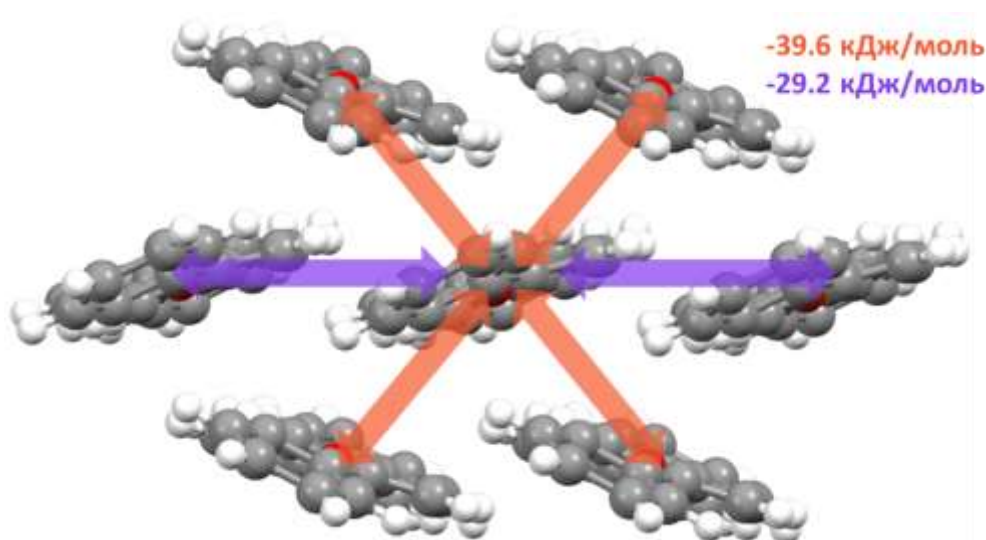


Рис. 36. Рассчитанные величины межмолекулярных взаимодействий в кристалле **FP5** (кДж/моль). Ввиду слоистой структуры кристалла рассматривались исключительно те пары молекул, что находятся в одном слое. Прочие пары молекул не рассматривались из-за слабости межмолекулярных взаимодействий. Уровень теории: B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Для изучения свойств заряженных состояний, геометрии однозарядных катионов и анионов **FP5** и **ВРТВ** были оптимизированы при помощи DFT (Рис 35в, г; см. также Таблица П7 и Таблица П8

в Приложении 1 – атомные координаты оптимизированных анионных и катионных состояний соответственно). Отсутствие мнимых колебательных частот проверено в гармоническом приближении с использованием аналогичного уровня теории (см. Таблицу П9, Приложение 1). Согласно расчетным данным, **FP5** сохраняет планарную геометрию как в однозарядном катионном, так и в однозарядном анионном состояниях. **ВРТВ** же обладает планарной геометрией только в анионном состоянии, в то время как в катионном состоянии она все еще остается искаженной с двугранными углами $\varphi_1 = 16^\circ$, $\varphi_2 = 1^\circ$.

В рамках настоящей диссертационной работы было проведено сравнительное исследование торсионной жесткости фуран- и тиофен-фениленовых со-олигомеров. Под этим понятием мы понимаем величину максимального энергетического барьера, возникающего при вращении двух сопряженных циклов, друг относительно друга вокруг соединяющей их связи. Чем выше величина данного барьера, тем более затруднено вращение сопряженных циклов и, таким образом, тем более жестким считается исследуемое соединение. Помимо этого, важным фактором является также и вращательная степень свободы – величина, характеризующая область сечения поверхности потенциальной энергии (ППЭ), которая располагается в пределах величины энергии kT от положения локального минимума. Чем больше величина вращательной степени свободы, тем более пологим является сечение ППЭ и тем более «свободными» и низкими по энергии становятся деформационными колебания, что характерно для соединений с низкой вращательной жесткостью. Справедливо и обратное: меньшая величина соответствует более крутому сечению ППЭ и, как следствие большей торсионной жесткости соединения.

Деформационные колебания сопряженных со-олигомеров могут повлиять на процессы тушения люминесценции за счет частичной потери сопряжения между близлежащими ароматическими циклами. Основным фактором, обуславливающим частоту и интенсивность таких деформационных колебаний, является упомянутая ранее торсионная жесткость. Для того, чтобы сравнить торсионную жесткость **FP5** и **ВРТВ**, был проведен анализ сечений поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) вдоль двугранных углов между сопряженными циклами (φ_1 и φ_2). С этой целью значение соответствующего двугранного угла последовательно изменялось на величину в 10° (от 0° до 180°), после чего конформация угла фиксировалась, а вся остальная молекулярная геометрия оптимизировалась.

В первую очередь было проведено независимое сканирование вдоль упомянутых ранее координат. Так, сечение ППЭ вдоль двугранных углов φ_1 и φ_2 (Рис. 37а, б – красная линия, Таблица 1) основной, незаряженной формы **FP5** обладает схожей формой с одним локальным максимумом (90°) и двумя локальными минимумами (0° , 180°). В тоже самое время сечение ППЭ вдоль двугранных углов φ_1 и φ_2 для основной, незаряженной формы **ВРТВ** (Рис. 37а, б – синяя

линия, Таблица 1) обладает формой с двумя локальными минимумами (30° , 150°) и тремя локальными максимумами (0° , 90° , 180°). Следует обратить внимание, что в случае тиофен-содержащего со-олигомера, планарная конформация более не является локальным минимумом на ППЭ, что является свидетельством дестабилизации этой конформации. Согласно анализу сечений ППЭ вдоль двухгранных углов φ_1 и φ_2 , **FP5** обладает вращательными барьерами приблизительно в два раза большими по сравнению с **ВРТВ**. Кроме того, вращательная степень свободы **FP5** сравнима с величинами, ранее показанными для α, α' -олигофуранов, [58] и в два раза меньше по сравнению с **ВРТВ**. Это позволяет сделать вывод о том, что тиофен-фениленовые производные в действительности являются более конформационно-подвижными в основном состоянии, что, в свою очередь, может быть одним из факторов, обуславливающих их оптические свойства.

С целью сравнить различные теоретические подходы для изучения торсионной жесткости, было проведено сканирование ППЭ вдоль двухгранного угла φ_1 при помощи различных комбинаций трех функционалов (B3LYP[GD3BJ], M06-2X, ω B97-X[D]) и двух базисных наборов (6-31+G*, 6-311++G**). Согласно полученным расчетным данным (см. Рис. П1, Приложение 1), функционалы B3LYP[GD3BJ] и M06-2X с соответствующими базисными наборами демонстрируют схожие профили ППЭ и положения локальных минимумов и максимумов. В случае функционала ω B97-X[D] расчетные профили ППЭ снижаются. При всем вышперечисленном, общий тренд большей торсионной жесткости фуран-фениленового со-олигомера по сравнению с тиофен-содержащим аналогом сохраняется для всех рассмотренных теоретических методов.

Чтобы исследовать свойства однозарядных катионных (Рис. 37в, г) и анионных (Рис. 37д, е) состояний со-олигомеров **FP5** и **ВРТВ** были рассчитаны сечения ППЭ вдоль двухгранных углов φ_1 и φ_2 для их однозарядных катионов и анионов (Таблица 1). Из полученных данных следует что **FP5** обладает большей торсионной жесткостью для всех однозарядных состояний по сравнению с **ВРТВ**. Таким образом, молекулярная геометрия фуран-фениленового со-олигомера является более жесткой по отношению к переносу заряда и меньше изменяется при переходе от незаряженного состояния к заряженному. Поскольку перенос зарядов в полупроводнике в полевом транзисторе происходит преимущественно на поверхности, а не в его объеме, геометрическая перестройка молекулярной геометрии при переносе зарядов является одним из факторов снижающих подвижность зарядов (эффект энергии реорганизации).

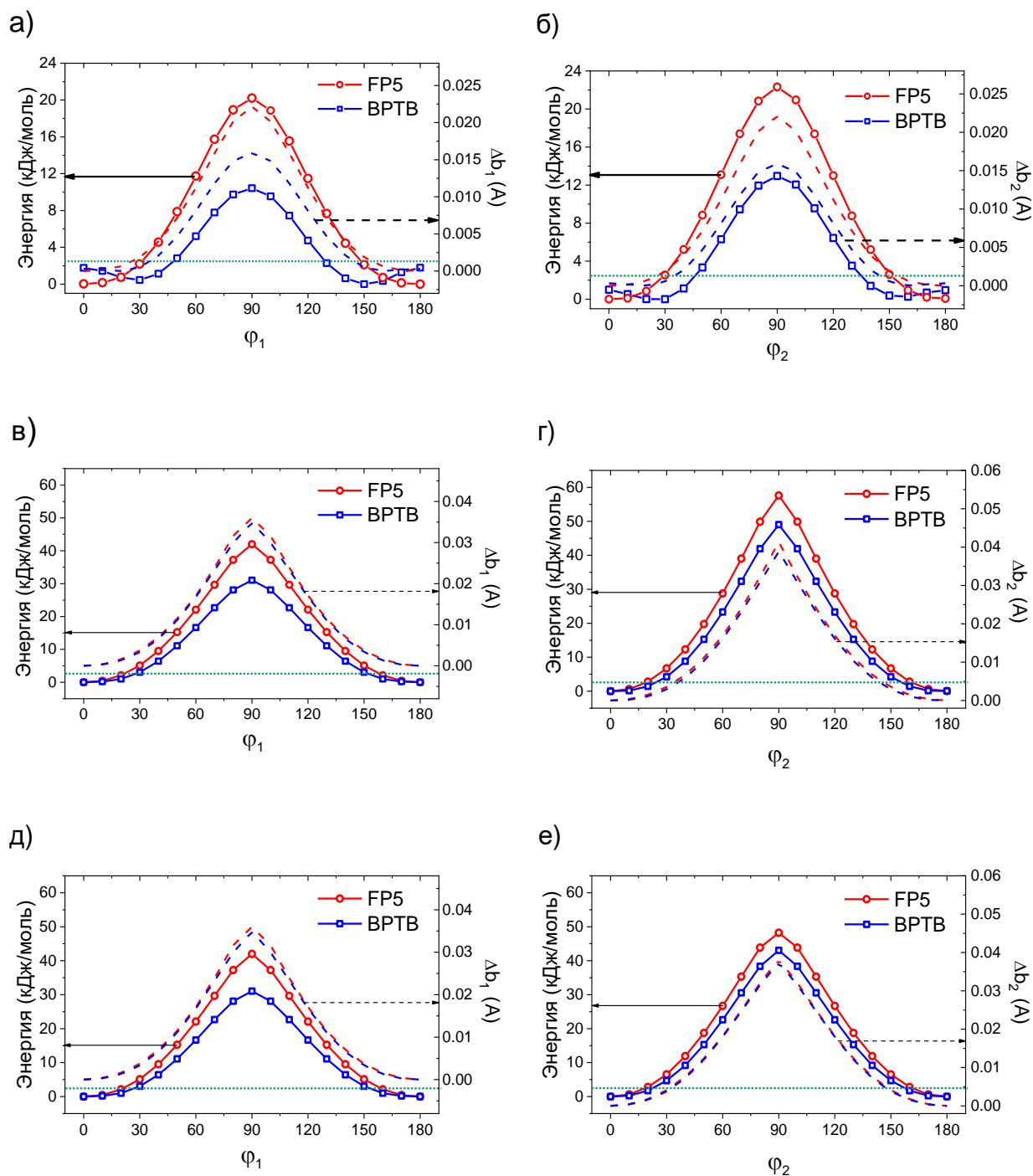


Рис. 37. График сечения ППЭ для **FP5** (красная сплошная кривая) и **ВРТВ** (синяя сплошная кривая) вокруг двухгранного угла ϕ_1 в нейтральном (а), однозарядном катионном (в) и однозарядном анионном состояниях (д); вокруг двухгранного угла ϕ_2 в нейтральном (б), однозарядном катионном (г) и однозарядном анионном состояниях (е). Красной и синей пунктирными линиями обозначены изменение величины длины связей b_1 и b_2 по мере вращения вокруг двухгранного угла для **FP5** и **ВРТВ** соответственно. Горизонтальная пунктирная зеленая линия отображает величину энергии kT при комнатной температуре. Уровень теории:

$$\text{B3LYP}[\text{GD3BJ}]/6\text{-}311\text{++G}^{**}.$$

Помимо независимого сканирования вдоль двугранных углов φ_1 и φ_2 , также было проведено сканирование, в котором двухгранные углы φ_1 и φ'_1 (где апостроф обозначает аналогичный двухгранный угол, отраженный относительно центра симметрии) и двухгранные углы φ_2 и φ'_2 изменяются синхронно (оба вращаются в положительном направлении) и асинхронно (один из углов вращается в положительном направлении, а другой – в отрицательном). Подобный расчет (см. Рисунок П2, Приложение 2) показывает более реалистичную картину торсионной жесткости для исследуемых со-олигомеров по причине того, что двухгранные углы не изменяются независимо. Согласно расчетным данным, синхронное и асинхронное вращение упомянутых ранее двухгранных углов не приводит к значительному изменению формы сечения ППЭ, а повышение барьера вращения составляет в точности удвоенный вращательный барьер для одного двухгранного угла. Единственной существенной разницей является снижение первого вращательного (0°) барьера для ВРТВ при синхронном вращении двухгранных углов φ_1 и φ'_1 (1.7 vs 2.6 кДж моль⁻¹). В совокупности можно сделать вывод, что при рассмотрении торсионной жесткости исследуемых со-олигомеров, независимость вращения вокруг каждого из двухгранных углов является допустимым приближением.

Т а б л и ц а 1

Положения стационарных точек ($^\circ$), величины торсионных барьеров (кДж/моль) и вращательная степень свободы ($^\circ$) для сечений ППЭ вдоль двухгранных углов φ_1 и φ_2 FP5 и ВРТВ. Уровень теории: V3LYP[GD3BJ]/6-311++G.**

		FP5		ВРТВ	
		φ_1	φ_2	φ_1	φ_2
нейтрал.	Стационарные точки (макс.) / ($^\circ$)	90	90	0; 90; 180	0; 90; 180
	Стационарные точки (мин.) / ($^\circ$)	0; 180	0; 180	30; 150	30; 150
	Энергия барьера / кДж/моль	20	23	2; 10	1; 12
	Вращательная степень свободы / ($^\circ$)	25	25	50	50
катион	Стационарные точки (макс.) / ($^\circ$)	90	90	0; 90; 180	90
	Стационарные точки (мин.) / ($^\circ$)	0; 180	0; 180	20; 160	0; 180
	Энергия барьера / кДж/моль	30	60	0.5; 22	50
	Вращательная степень свободы / ($^\circ$)	20	10	35	15
анион	Стационарные точки (макс.) / ($^\circ$)	90	90	90	90
	Стационарные точки (мин.) / ($^\circ$)	0; 180	0; 180	0; 180	0; 180
	Энергия барьера / кДж/моль	42	50	31	42
	Вращательная степень свободы / ($^\circ$)	25	20	25	25

Длина связи между сопряженными ароматическими циклами является величиной, пропорциональной степени сопряжения между этими циклами. Чем она меньше – тем ближе характер связи к двойной и, следовательно, тем сильнее сопряжение. Как можно видеть из расчетных данных, фуран-фениленовый со-олигомер **FP5** не только обладает меньшими длинами связей b_1 и b_2 (см. Рис 35), но и большим их изменением в результате вращения вокруг двухгранных углов (см. Рис. 37 – пунктирные линии) является признаком более эффективного сопряжения и большего вклада потери сопряжения в величину вращательного барьера по сравнению с тиофен-содержащим со-олигомером. Таким образом, можно сделать вывод, что повышение торсионной жесткости при замещении тиофена на фуран характерно не только для олигомеров (α, α' -олиготиофены vs α, α' -олигофураны), [58] но и для со-олигомеров (тиофен-фенилены vs фуран-фенилены).

Однако, одного лишь сканирования ППЭ недостаточно для того, чтобы определить факторы, влияющие на её форму, положение локальных минимумов и максимумов, а также величину вращательных барьеров. Для дальнейшего детального изучения торсионной жесткости необходимо установить, какие именно структурные факторы оказывают на неё решающее влияние. К таковым можно отнести, во-первых, эффективность сопряжения между соответствующими ароматическими циклами, а во-вторых, различные внутримолекулярные нековалентные взаимодействия, присутствие которых может как стабилизировать, так и дестабилизировать планарную конформацию исследуемых фуран- и тиофен-фениленовых со-олигомеров.

Для оценки степени сопряжения существует несколько расчетных параметров. Помимо упомянутых ранее длин связей между сопряженными циклами (b_1 и b_2), показательной также является величина альтернирования длин связей (bond length alternation, BLA), которая рассчитывается как усредненная разница между двумя соседними связями в цепи сопряжения. Чем меньше BLA, тем меньше разница в длине между типичной двойной и одинарной связью и тем ближе характер всех связей в цепи сопряжения к полуторному и больше степень сопряжения.

Для того, чтобы оценить относительную эффективность сопряжения в исследуемых со-олигомерах, мы сравнили величины альтернирования длин связей (bond length alternation, BLA), длины связей между сопряженными циклами (b_1 и b_2), а также порядок связи по Вибергу (Таблица 2). BLA определяется как среднее значения разницы между длинами соседних двойной и одинарной связи: чем меньше это значение, тем ближе порядок сопряженных связей в молекуле к полуторному и, как следствие, тем больше степень сопряжения. В свою очередь, порядок связи по Вибергу между двумя атомами является мерой перекрытия электронных плотностей и

рассчитывается как сумма квадратов недиагональных элементов матрицы плотностей между каждой парой атомных орбиталей.

Меньшая ВЛА и более короткие длины связей b_1 и b_2 у **FP5** по сравнению с **ВРТВ** позволяют сделать вывод, что фуран-фениленовый со-олигомер обладает более эффективным сопряжением в незаряженной форме. Аналогичное также можно показать и для однозарядных катионов и анионов **FP5** по сравнению с **ВРТВ**. Помимо этого, порядки связей по Вибергу также незначительно больше в случае нейтрального незаряженного состояния фуран-фениленового со-олигомера по сравнению с тиофен-фениленовым. Таким образом, расчетные данные однозначно показывают, что замена тиофенового фрагмента на фурановый в действительности приводит к увеличению степени сопряжения в исследуемых со-олигомерах.

Т а б л и ц а 2

Величины ВЛА (Å), длины связей (Å) между близлежащими ароматическими циклами b_1 и b_2 , порядок связей b_1 и b_2 по Вибергу (WBO). Уровень теории: V3LYP[GD3VJ]/6-311++G.**

FP5							
	ВЛА / Å			Длина связи / Å		WBO	
Состояние	Опт.	$\varphi_1 = 90$	$\varphi_2 = 90$	b_1	b_2	b_1	b_2
Нейтрал.	0.064	0.092	0.088	1.455	1.452	1.0975	1.1071
Катион	0.038	0.077	0.080	1.441	1.421	1.2107	1.1472
Анион	0.041	0.078	0.082	1.434	1.424	1.1642	1.2019
ВРТВ							
	ВЛА / Å			Длина связи / Å		WBO	
Состояние	Опт.	$\varphi_1 = 90$	$\varphi_2 = 90$	b_1	b_2	b_1	b_2
Нейтрал.	0.076	0.095	0.093	1.461	1.463	1.0872	1.0959
Катион	0.042	0.074	0.076	1.451	1.431	1.2183	1.1467
Анион	0.041	0.075	0.078	1.444	1.432	1.1640	1.2085

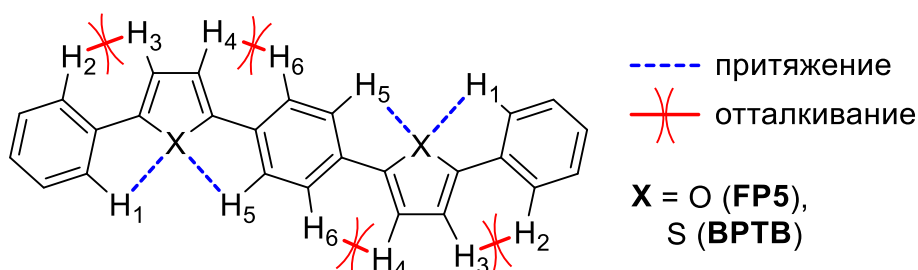


Рис. 38. Возможные нековалентные взаимодействия в исследуемых молекулах.

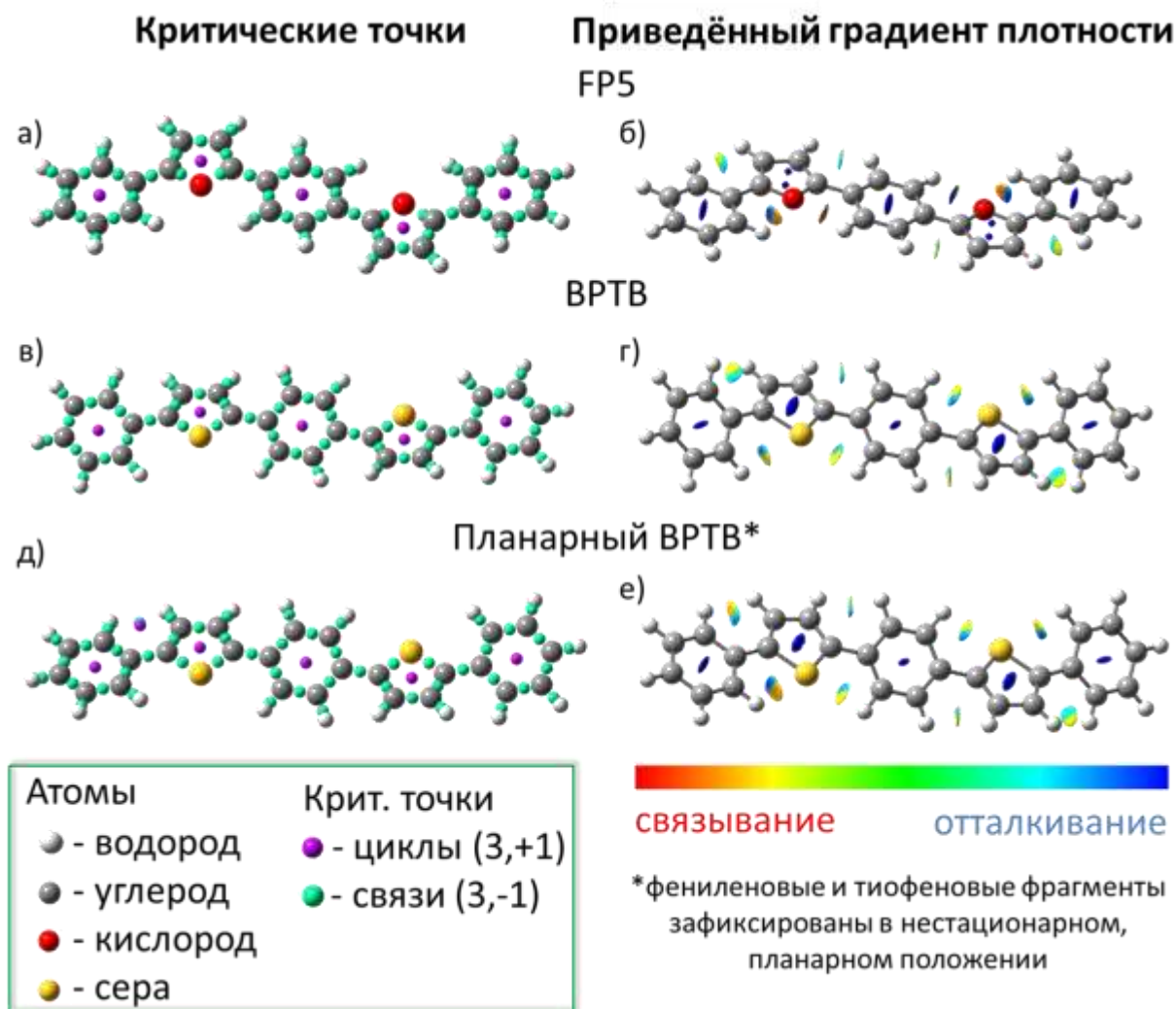


Рис. 39. Анализ нековалентных взаимодействий при помощи QTAIM (а, в, д) и приведённого градиента плотности (б, г, е) для **FP5** (а, б); **BPTB** (в, г); **BPTB** с фениленовым и тиофеновым фрагментом зафиксированными в неоптимизированном, планарном положении (д, е).

Изоповерхности RDG соответствуют изозначению 0.5 а.у., и окрашены по шкале от красного до синего: $-0.015 \text{ a.u.} < \text{sign}(\lambda_2) \rho(r) < +0.015 \text{ a.u.}$; красный цвет обозначает притяжение, синий – отталкивание.

Как упоминалось ранее, вторым фактором, который способен оказать влияние на профиль сечения ППЭ вдоль двухгранных углов ϕ_1 и ϕ_2 являются возможные внутримолекулярные, нековалентные взаимодействия. Двумя наиболее вероятными видами таких взаимодействий являются (Рис. 38): притяжение между противоположно лежащими атомами водорода и гетероатомами ($\text{H}_1 \dots \text{X}$, $\text{H}_5 \dots \text{X}$, $\text{X} = \text{O}, \text{S}$); отталкивание между противоположно лежащими атомами водорода ($\text{H}_2 \dots \text{H}_3$, $\text{H}_4 \dots \text{H}_6$). Для того чтобы выяснить наличие или отсутствие таких взаимодействий, мы в первую очередь применили теорию атомов в молекулах Бейдера (QTAIM). Данный подход позволяет определить области нековалентных взаимодействий между атомами

как участки, где для электронной плотности характерны специфические критические точки (см. главу 1.2.1).

QTAIM, примененная к основным незаряженным состояниям **FP5** и **ВРТВ** демонстрирует отсутствие критических точек связей в ранее обозначенных возможных областях внутримолекулярных нековалентных взаимодействий (см. Рис. 39а, в): таких, как противоположно лежащие атомы водорода или противоположно лежащие атомы водорода и гетероатом соседних ароматических циклов. Подобное можно счесть свидетельством отсутствия связывающих нековалентных взаимодействий в исследуемых со-олигомерах. Тем не менее, анализ электронной плотности неоптимизированного, планарного состояния **ВРТВ** ($\varphi_1 = 0^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$; в стационарном состоянии: $\varphi_1 = 27^\circ$, $\varphi_2 = 24^\circ$) при помощи QTAIM позволяет обнаружить образование дополнительных критических точек связей между атомами $H_2...H_3$ и $H_4...H_6$ соседних ароматических циклов (Рис. 39д).

Трактовка такого результата может быть неоднозначной. С одной стороны, наличие критических точек связи между атомами водорода $H_2...H_3$ и $H_4...H_6$ может являться признаком притягивающего нековалентного взаимодействия между атомами. С другой стороны, для QTAIM характерно появление критических точек, которые не связаны с наличием нековалентных взаимодействий, в особенности для близлежащих атомов водорода соседствующих ароматических циклов (что ранее было показано на примере бифенила).[152] Таким образом, чтобы дать однозначный ответ о наличии или отсутствии внутримолекулярных нековалентных взаимодействий в исследуемых соединениях, необходимо провести анализ их электронной плотности при помощи приведённого градиента плотности (reduced density gradient, RDG).

Анализ приведённого градиента плотности (Рис. 39б, г) для оптимизированных геометрий основных состояний **FP5** и **ВРТВ** позволяет обнаружить области дисперсионных взаимодействий между атомами $H_1...X$, $H_5...X$ ($X = O, S$) и $H_2...H_3$, $H_4...H_6$ близлежащих ароматических циклов. Для этих областей характерна комбинация отталкивающего взаимодействия (из-за стерического затруднения, связанного с замыканием пятичленного цикла) и притяжения на линии, соединяющей атомы. Хотя и по одному лишь RDG нельзя сделать однозначных выводов о силе таких взаимодействий (кроме того, сама их направленность приводит к тому, что компонента по одной из осей в любом случае не будет скомпенсирована), сам факт сосуществования вплотную двух противоположных по знаку, но близким по значениям λ_2 (второе собственное число Гессiana электронной плотности, которое пропорционально силе взаимодействия, см. 1.2.2), позволяет предположить, что нековалентное взаимодействие между атомами $H_1...X$, $H_5...X$ ($X = O, S$) и $H_2...H_3$, $H_4...H_6$ внутри молекул **FP5** и **ВРТВ** вероятно невелико по модулю и не оказывает значительного влияния на профиль сечения ППЭ.

3.2. Возбужденные состояния

Следующим шагом в рамках сравнительного исследования фуран- и тиофен-фениленовых со- олигомеров стало изучение их оптических свойств, таких как поглощение энергии в видимом и ультрафиолетовом диапазоне, а также дальнейшая излучательная и безызлучательная релаксация возбуждения.

Т а б л и ц а 3

Отклонения теоретически рассчитанных энергий поглощения от экспериментальных данных для FP5[10]и BPTB[67] (указаны через запятую после названия соединения). В скобках в таблице указаны значения, рассчитанные в приближении TDA.

FP5, 3.05 эВ				
	B3LYP	CAM-B3LYP	PBE0	LC- ω PBE
6-31+G*	0.20	-0.26	0.13	-0.58
6-311++G**	0.17 (0.07)	-0.23	0.12 (0.04)	-0.55
Def2-TZVP	0.16	-0.23	0.11	-0.54
BPTB, 3.32 эВ				
	B3LYP	CAM-B3LYP	PBE0	LC- ω PBE
6-31+G*	0.21	-0.25	0.12	-0.58
6-311++G**	0.18 (0.12)	-0.25	0.11 (0.04)	-0.55
Def2-TZVP	0.18	-0.24	0.11	-0.55

Как известно, типичное время возбуждения электрона значительно меньше, чем время необходимое для релаксации возбужденной молекулярной геометрии в новое состояние. Таким образом, при поглощении фотона, молекула в первую очередь переходит в т.н. вертикально-возбужденное состояние, в котором молекулярная геометрия остается неизменной, а электронное состояние изменяется (возбуждается). Для анализа вертикально-возбужденных состояний **FP5** и **BPTB** мы применили динамическую теорию функционала плотности (time-dependent DFT, TD-DFT) в сочетании с приближением Тамма-Данкова (Tamm-Dankoff Approximation, TDA). В рамках первоначального тестирования различных теоретических методов относительно ранее измеренных длин волн поглощения и излучения **FP5** и **BPTB**, были использованы четыре функционала: два гибридных (B3LYP, PBE0) и два с поправкой на дальное действие (CAM-B3LYP, LC- ω PBE) в сочетании тремя базисными наборами: одним двухэкспоненциальным (6-

31+G*) и двумя трехэкспоненциальными (6-311++G**, Def2-TZVP). Среди различных исследованных комбинаций функционалов плотности и базисных наборов, сочетание PBE0 и 6-311++G** показало наилучшую сходимость с измеренными ранее экспериментальными данными (Таблица 3).

Анализ вертикально-возбужденных состояний **FP5** и **BPTB** показывает, что для обоих соединений переход $S_0 \rightarrow S_{1v}$ обладает наивысшей силой осциллятора (см. Таблица П9 и П10, Приложение 1), и, следовательно, наивысшей интенсивностью и заселенностью возбужденного состояния. Данная полоса поглощения преимущественно является переходом ВЗМО \rightarrow НСМО (см. Таблица П9 и П10, Приложение 2). По причине наивысшей заселённости (что следует из наивысшей силы осциллятора и интенсивности перехода), в рамках изучения фотолюминесценции мы сосредоточили внимание на первом оптимизированном синглетном возбужденном состоянии – S_{1r} .

Оптимизация S_{1r} в газовой фазе показала (Рис. 40), что оба исследуемых со-олигомера обладают планарной геометрией в этом состоянии. Согласно величинам длин связей, π -система цепи сопряжения в S_{1r} состоянии со-олигомеров принимает преимущественно хиноидный характер. Для того, чтобы убедиться в том, что оптимизированные геометрии первого возбужденного состояния в действительности являются стационарными, были также вычислены их колебательные спектры. Анализ колебательных мод показал отсутствие мнимых частот, что в действительности соответствует основному, оптимизированному состоянию (см. Таблица П11, Приложение 1).

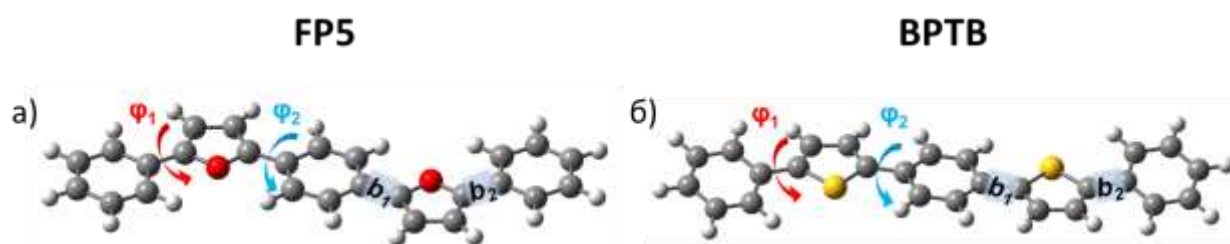


Рис. 40. Молекулярные геометрии S_{1r} состояния для **FP5** (а) и **BPTB** (б). Уровень теории: TD-DFT/B3LYP[GD3BJ]/6-311++G**.

Как упоминалось ранее, торсионная жесткость оказывает непосредственное влияние на деформационные колебания, и, как следствие, на процессы безызлучательной релаксации возбужденных состояний исследуемых со-олигомеров. Таким образом, на следующем этапе нами были вычислены сечения ППЭ (Рис. 41) состояния S_{1r} **FP5** и **BPTB** вдоль углов ϕ_1 и ϕ_2 . Из расчетных данных можно убедиться, что оба исследуемых соединения обладают стандартной

формой ППЭ в S_{1g} состоянии с тремя стационарными точками (0° , 180° – минимумы, 90° – максимум). Как и в случае с невозбужденными состояниями (нейтральным, однозарядными катионами и анионами) **FP5** обладает большим торсионным барьером (~ 10 кДж/моль) и меньшей степенью вращательной свободы по сравнению с **ВРТВ** для двухгранных углов ϕ_1 и ϕ_2 .

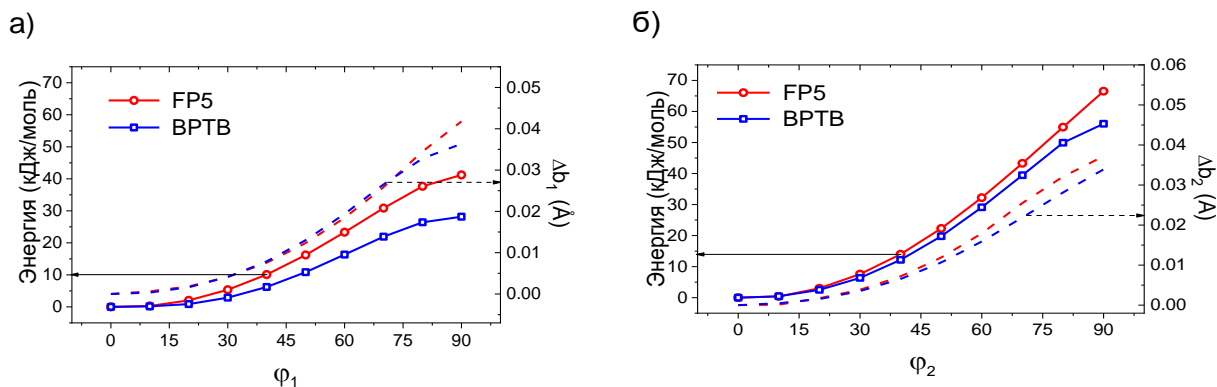


Рис. 41. График сечения ППЭ для S_{1g} состояния **FP5** (красная сплошная кривая) и **ВРТВ** (синяя сплошная кривая) вокруг двухгранного угла ϕ_1 (а) и ϕ_2 (б). Красной и синей пунктирными линиями обозначены изменение величины длины связей b_1 и b_2 по мере вращения вокруг двухгранного угла для **FP5** и **ВРТВ** соответственно. Уровень теории: TD-DFT/B3LYP[GD3BJ]/6-311++G**.

Дополнительно к большим вращательным барьерам **FP5** также обладает меньшей ВЛА в состоянии S_{1g} по сравнению с **ВРТВ**. Помимо этого, величина ВЛА сильнее изменяется при изменении двухгранных углов ϕ_1 и ϕ_2 для фуранового со-олигомера по сравнению с его тиофен-содержащим аналогом (Таблица 4). Эти наблюдения позволяют сделать вывод, что **FP5** обладает большей эффективностью сопряжения по сравнению с **ВРТВ** в S_{1g} состоянии. Таким образом, можно сделать вывод, что большая вращательная жесткость и эффективность сопряжения фуран-фениленового со-олигомера по сравнению с тиофен-содержащим аналогом в первом синглетном возбужденном состоянии является одним из факторов, что обуславливает его больший квантовый выход фотолуминесценции.

Величины VLA , длины и порядок связей b_1 и b_2 , энергия торсионного барьера соответствующих двухгранных для S_{1r} состояния исследованных соединений.

		FP5		BPTB	
		φ_1	φ_2	φ_1	φ_2
S_{1r} состояние	Стационарные точки (макс.)	90	90	90	90
	Стационарные точки (мин.)	0	0	0	0
	Энергия барьера / кДж/моль	41	66	28	56
	Вращательная степень свободы / ($^\circ$)	20	10	30	25
	$VLA / \text{Å}$	0.044		0.054	

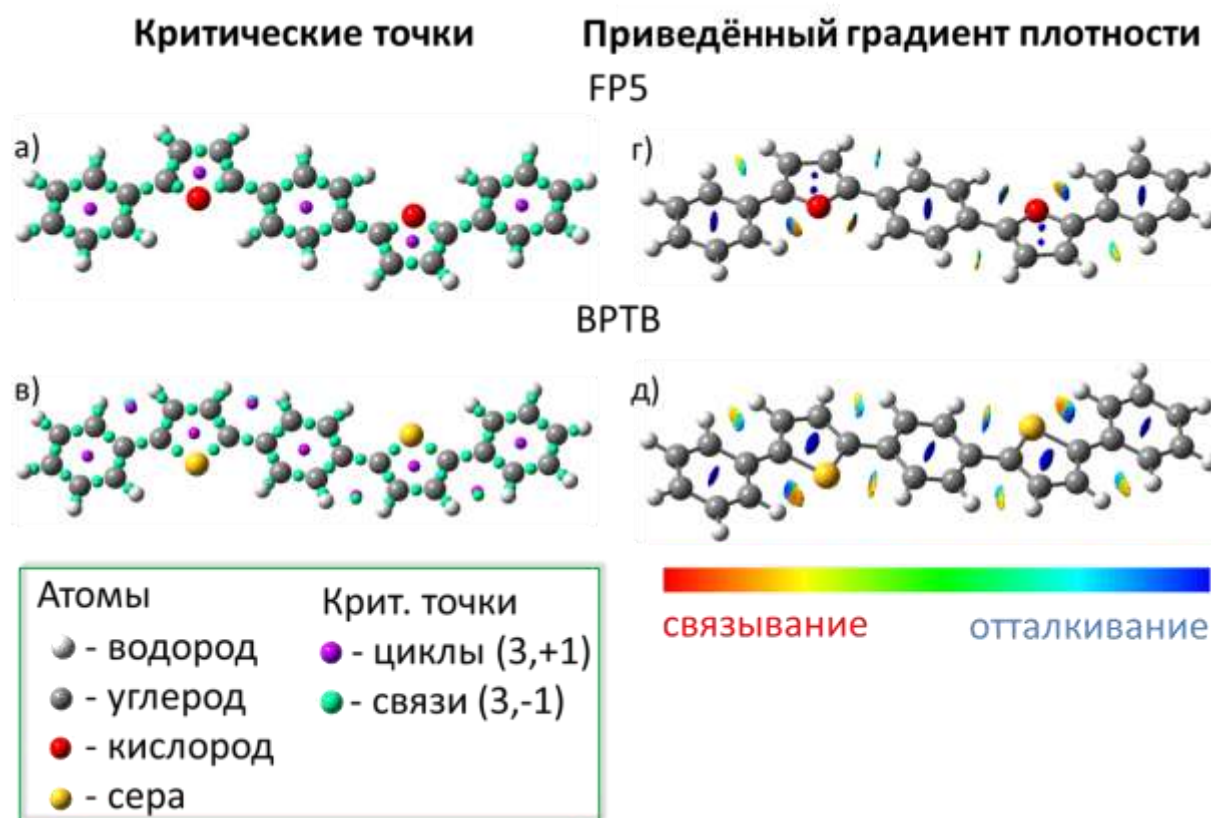


Рис. 42. Анализ нековалентных взаимодействий при помощи QTAIM (а, в) и анализ RDG (б, г) для S_{1r} : **FP5** (а, б); **BPTB** (в, г). Изоповерхности RDG соответствуют изозначению 0,5 а.е., и окрашены по шкале от красного до синего: $-0.015 \text{ а.е.} < \text{sign}(\lambda_2) \rho(r) < +0.015 \text{ а.е.}$; красный цвет обозначает притяжение, синий – отталкивание.

Анализ S_{1r} состояний **FP5** и **BPTB** при помощи QTAIM (Рис. 42а, в) показывает, что, в отличие от основного состояния, между атомами $H_2 \dots H_3$, $H_4 \dots H_6$ (см. Рис. 38 за обозначениями)

фениленового и тиофенового фрагментов **ВРТВ** образуются дополнительные критические точки связи. В случае фуран-фениленового со-олигомера образования дополнительных критических точек не наблюдается. Однако, как и прежде, анализ RDG (Рис. 42б, д) и последующее интегрирование электронной плотности внутри его изоповерхности, позволяет сделать вывод, что данные, противоположные по знаку, но близкие по силе взаимодействия частично или полностью компенсируются. Таким образом, как и в случае S_0 состояния – более высокая жесткость **FP5** по сравнению с **ВРТВ** в S_{1g} состоянии преимущественно обусловлена большей эффективностью сопряжения, а образование критических точек электронной плотности не является свидетельством связывающих взаимодействий.

Поскольку интеркомбинационная конверсия (или же переход между возбужденными состояниями с различной мультиплетностью, обычно запрещенный правилами отбора) является возможным путем безызлучательного тушения фотолюминесценции, нами был изучен один способ реализации данного процесса, связанного с торсионной жесткостью и деформационными колебаниями. Таковым является потенциальное вырождение возбужденных состояний при вращении двухгранных углов φ_1 и φ_2 . В случае, если предполагаемое пересечение или же частичное сближение вертикально-возбужденных уровней в действительности наблюдается, то становится возможным частичное заселение триплетных вертикально-возбужденных состояний в обход запрета по симметрии через спин-орбитальное взаимодействие.

При вращении вокруг двухгранного угла φ_1 состояния S_{1v} и T_{3v} являются практически вырожденными как для **FP5** (Рис. 43а), так и для **ВРТВ** (Рис. 43в). При вращении вокруг двухгранного угла φ_2 состояния S_{1v} и T_{3v} пересекаются при двухгранном угле равном 60° , но только для тиофен-фениленового со-олигомера (Рис. 43в, г). Полные данные о положениях первых десяти вертикально возбужденных синглетных и триплетных состояний приведены в Приложении 1, Таблица П10. Как упоминалось ранее, подобные пересечения синглетных и триплетных состояний являются потенциальными источниками тушения люминесценции. Канал тушения через вращение φ_1 является общим как для **FP5**, так и для **ВРТВ**, однако канал тушения через вращение φ_2 наблюдается только для **ВРТВ**, что может являться одним из факторов большего КВ ФЛ для фуран-фениленового со-олигомера. Кроме того, большая величина спин-орбитального взаимодействия, характерная для серосодержащих сопряженных молекул (ранее показано на примере олиготиофенов)[45] является фактором, облегчающим тушение люминесценции посредством конических пересечений и, соответственно, приводящим к меньшим КВ ФЛ для тиофен-содержащего со-олигомера. Полноценные данные о спектре первых пяти вертикально возбужденных синглетных и триплетных состояниях исследованных фуран- и

тиофен-фениленового со-олигомера, рассчитанные с использованием функционалов B3LYP и PBE0, приведены в Таблицах П12-П15 в Приложении 1.

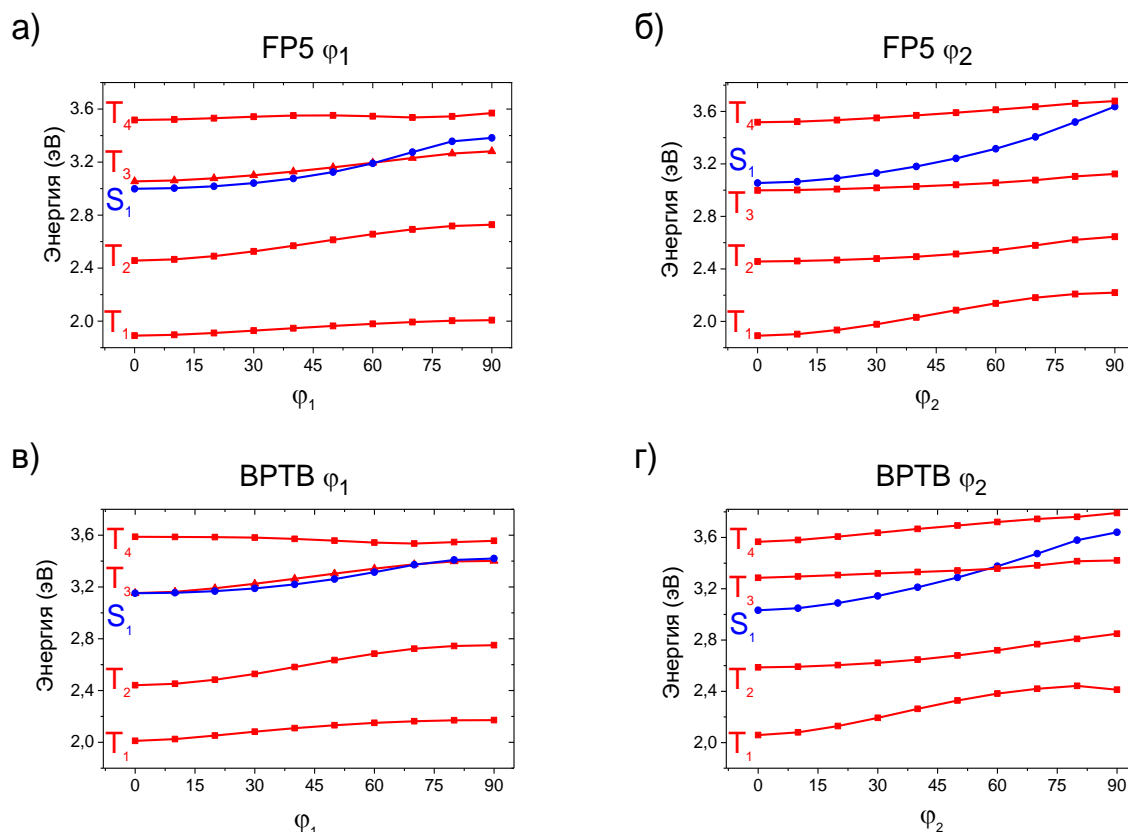


Рис. 43. Энергия T_1 , T_2 , T_3 , T_4 (красные кривые) и S_1 (синяя кривая) при: (а) вращении вокруг двухгранного угла φ_1 **FP5**; (б) вращении вокруг двухгранного угла φ_2 **FP5**; (в) вращении вокруг двухгранного угла φ_1 **BPTB**; (а) вращении вокруг двухгранного угла φ_2 **BPTB**. Уровень теории: TDA-DFT/PBE0/6-311++G**.

Согласно экспериментальным данным,[10] **FP5** обладает тонкой структурой спектра поглощения, в то время как **BPTB** не обладает таковой.[68] Логично предположить, что данное различие связано с большей вращательной жесткостью фуран-фениленового со-олигомера по сравнению с тиофен-фениленовым как в S_0 , так и в S_{1g} состоянии. Чтобы подтвердить данное предположение, нами было проведено вычислительное моделирование вибронной структуры (Рис. 44) наиболее яркой полосы поглощения ($S_0 \rightarrow S_{1v}$) для **FP5** и **BPTB**. Данная модель берет в расчет не только переходы между основными колебательными уровнями ($0 \rightarrow 0'$), но также и иные переходы, между возбужденными колебательными уровнями, благодаря чему становится возможным предсказание тонкой структуры спектра поглощения.

Данные теоретического расчета отлично согласуются с экспериментом для обоих исследованных со-олигомеров: единственное различие наблюдается в интенсивностях полос поглощения и вызвано оно тем, что моделирование проводилось при абсолютном нуле ($T = 0K$) из-за чего

заселенность более высоких энергетических уровней оказывается ниже. Кроме того, детальный анализ вибронной структуры расчетного оптического спектра позволяет показать, что основной вклад в наблюдаемое расщепление оказывают переходы между основным колебательным состоянием и первыми шестью колебательными модами (и их обертонами), которые, как было показано из вычисления колебательных спектров, соответствуют деформационным колебаниям относительно двухгранных углов между двойными связями. При этом, торсионная жесткость **FP5** способствует большей интенсивности переходов между основным колебательным состоянием и многократно (вплоть до семи) возбужденными обертонами, что обуславливает тонкую структуру спектра поглощения.

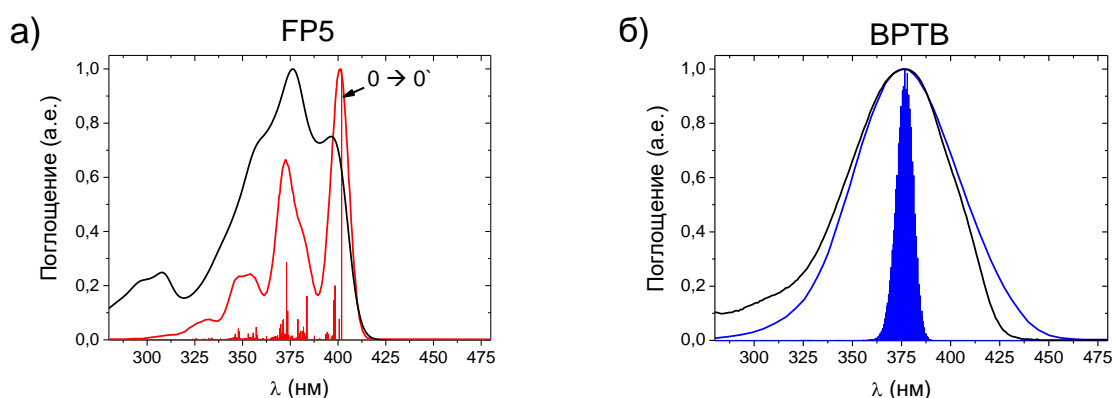


Рис. 44. Вибронная структура $S_0 \rightarrow S_1$ перехода спектров поглощения FP5 (а) и BPTB (б). Черными кривыми показаны экспериментальные спектры поглощения.

3.3. Энергия реорганизации для транспорта зарядов и энергии

Согласно данным расчетов, **FP5** обладает ~ 1.5 раза меньшей энергией реорганизации для транспорта дырок ($\lambda_h^{FP5} = 217$ мэВ, $\lambda_h^{BPTB} = 347$ мэВ) и ~ 2 раза меньшей для транспорта электронов ($\lambda_e^{FP5} = 226$ мэВ, $\lambda_e^{BPTB} = 416$ мэВ) в сравнении с **BPTB**. Величина энергии реорганизации для переноса энергии так же меньше в случае **FP5** приблизительно в 20 раз ($\lambda_{exc}^{FP5} = 38$ мэВ, $\lambda_{exc}^{BPTB} = 775$ мэВ). По причине большей торсионной жесткости **FP5** по сравнению с **BPTB**, он сохраняет планарную конформацию во всех исследованных формах, что существенно снижает электронные и геометрические перестройки при транспорте зарядов и энергии. С другой стороны, **BPTB** обладает жесткой и планарной геометрией только в заряженных и возбужденных состояниях, что увеличивает вклад геометрических перестроек в энергию реорганизации. Таким образом, высокая торсионная жесткость **FP5** является фактором, обуславливающим существенно более низкую энергию реорганизации для транспорта зарядов и энергии.

4. ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФУРАН-ФЕНИЛЕНОВ

Отсутствие транспорта электронов у фуран-фениленовых со-олигомеров (даже в случае использования электродов с низкой работой выхода, например, кальциевых) является серьезным ограничением для их применения в органической электронике.[153] Аналогичная проблема так же присутствует и для других фуран-содержащих малых молекул.[154]

Введение электрон-акцепторных групп, в особенности атомов фтора, является одной из наиболее эффективных стратегий для увеличения подвижности электронов в сопряженных органических соединениях.[155, 156] Будучи самым электроотрицательным элементом, фтор может вызывать появление различных межмолекулярных нековалентных взаимодействий (например, F...F и F...H), часто приводя к более плотной кристаллической упаковке с преобладанием π - π взаимодействий,[155] что является благоприятным для транспорта зарядов за счет лучшего перекрывания электронных плотностей. Кроме того, введение атомов фтора в структуру линейных, сопряженных со-олигомеров одновременно снижает энергии ВЗМО и НСМО, что приводит к увеличению электрохимической стабильности, лучшим инжекции электронов и транспорту зарядов.

Настоящая глава посвящена вычислительному исследованию структурных, оптических и полупроводниковых свойств фторзамещенных производных **FP₅** (Рис. 45) как перспективных материалов для органической электроники.

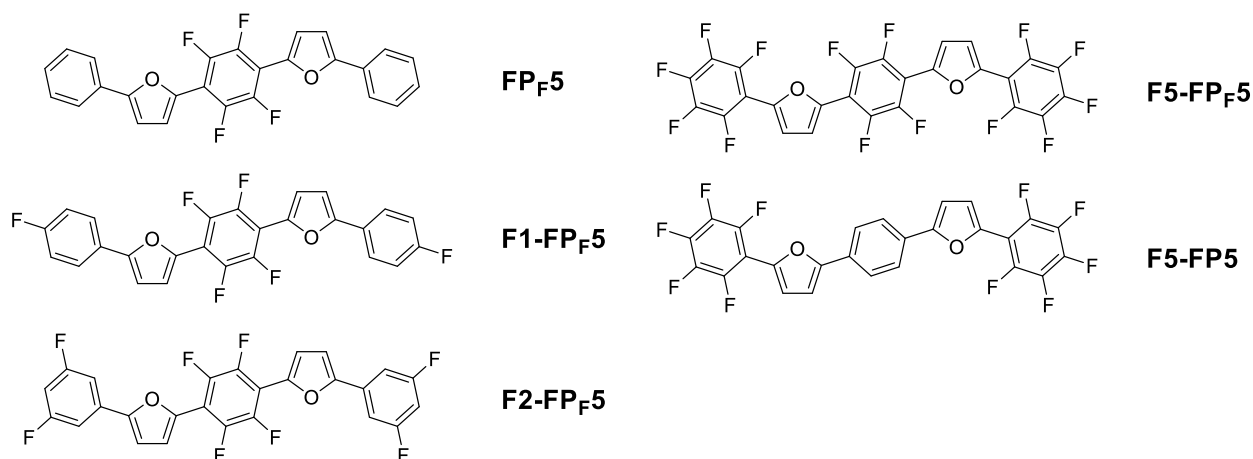


Рис. 45. Строение исследованных в данной главе фторзамещенных производных фуран-фениленового со-олигомера **FP₅** и их условные обозначения.

4.1. Расчеты для изолированных молекул

Согласно данным оптимизации при помощи DFT, функционал – B3LYP[GD3BJ], базисный набор – 6-311++G** (координаты оптимизированных геометрий приведены в Приложении 2, Таблица

П1б) в газовой фазе, все фторсодержащие фуран-фенилены сохраняют планарную основную конформацию за исключением **F5-FP_F5**, обладающего искаженной конформацией основного состояния с двухгранными углами φ_1 и φ_2 равными $\sim 20^\circ$ и $\sim 10^\circ$ соответственно. Отсутствие мнимых колебательных частот было показано посредством вычисления колебательного спектра исследованных фторсодержащих соединений (см. Таблица П17, Приложение 2). Из данных оптимизации молекулярной геометрии фторсодержащих со-олигомеров также были получены энергии граничных орбиталей ВЗМО и НСМО, которые демонстрируют хорошую сходимость с экспериментальными данными (см. Таблица П18, Приложение 2).[15] Ключевой особенностью, которая подтверждается как расчетными, так и экспериментальными данными является тот факт, что энергетический зазор между граничными орбиталями остается неизменным вне зависимости от наличия и положения атомов фтора в структуре рассматриваемых соединений.

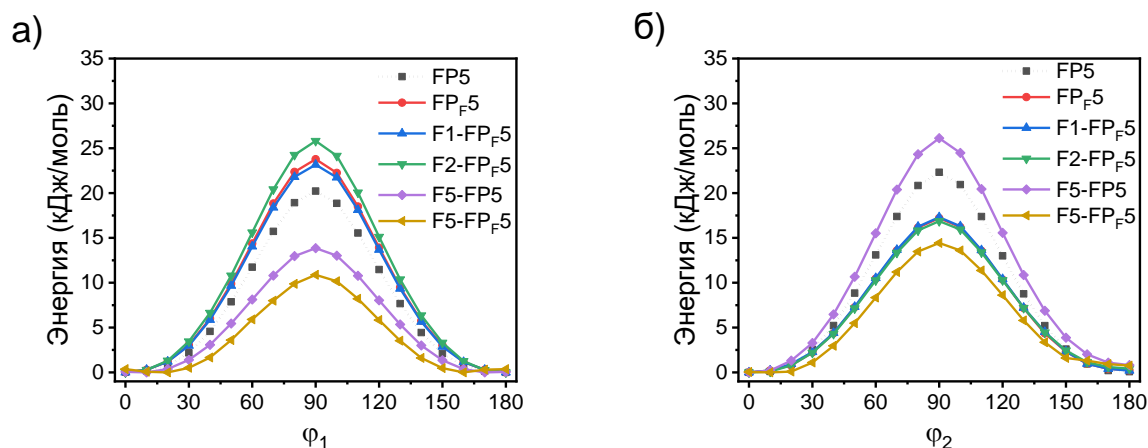


Рис. 46. Сечение ППЭ для основного состояния **FP5** (черная, пунктирная линия), **FP_F5** (красная линия), **F1-FP_F5** (синяя линия), **F2-FP_F5** (зеленая линия), **F5-FP5** (фиолетовая линия) и **F5-FP_F5** (желтая линия) вдоль двухгранных углов φ_1 (а) и φ_2 . (б).

Сканирование сечений ППЭ вдоль двухгранных углов φ_1 и φ_2 (с оптимизацией молекулярной геометрии на каждом шаге) показало (Рис. 46), что все фторсодержащие соединения сохраняют характерную форму сечения ППЭ для фуран-фениленов: локальный минимум на 0° и 180° , локальный максимум на 90° . Единственным исключением, ожидаемо, является **F5-FP_F5**, для которого положения локальных минимумов смещаются к $\sim 20^\circ$, а угол в 0° является локальным максимумом. Стоит заметить, что подобная форма сечения ППЭ характерна для тиофен-фениленов, которые, как было продемонстрировано ранее, теряют торсионную жесткость за счет менее эффективного сопряжения через тиофеновый фрагмент. Это позволяет предположить, что избыточное введение атомов фтора в соединение **F5-FP_F5** так же приводит к снижению степени сопряжения. Данный вывод, сделанный из расчетных данных, также хорошо коррелирует и с экспериментальными данными: для фторсодержащего со-олигомера **F5-FP_F5** в действительности

наблюдается сглаживание тонкой структуры спектра поглощения, что является одним из признаков утраты планарности и торсионной жесткости основного состояния.

Впрочем, как можно видеть из Рисунка 47, величины торсионных барьеров для двухгранных углов φ_1 и φ_2 уменьшаются только в тех случаях, когда атомы фтора находятся в позициях близких к атому кислорода фуранового фрагмента (φ_1 для **F5-FP5**; φ_2 для **FPF5**, **F1-FPF5**, **F2-FPF5**; φ_1 и φ_2 для **F5-FPF5**). Во всех прочих случаях наблюдается обратная зависимость: торсионные барьеры для фторсодержащих производных увеличиваются. Таким образом мы можем сделать вывод, что избирательное введение атомов фтора в структуру фуран-фениленового со-олигомера **FP5** приводит к увеличению его торсионной жесткости.

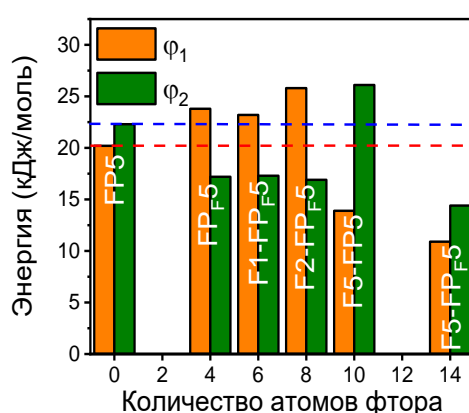


Рис. 47. Величины торсионных барьеров фуран-фениленов для сечений ППЭ вдоль двухгранных углов φ_1 (оранжевые столбцы) и φ_2 (зеленые столбцы). Красная и синяя пунктирные линии отображают величины торсионных барьеров (φ_1 и φ_2 соответственно) для **FP5**.

Согласно распределению атомных зарядов, вычисленному при помощи метода CHELPG (Заряды из электростатических потенциалов с использованием сеточного метода, SCharges from ELectrostatic Potentials using a Grid-based method), кислород и фтор обладают близкими по величине отрицательными зарядами, приблизительно равными 0.2 а.е. Соответствующие энергии кулоновского отталкивания (Таблица 6) между двумя этими атомами варьируются между 14 и 20 кДж/моль, что приблизительно сравнимо с величиной типичного торсионного барьера для взаимного вращения фуран-фениленового фрагмента. Таким образом, когда два атома фтора находятся в близости к кислороду фурана (как в случае **F5-FPF5**), эти взаимодействия складываются, давая суммарную силу, достаточную для дестабилизации типичной планарной геометрии фуран-фениленового со-олигомера.

Значения порядков связей b_1 (между концевым фенильным и фурановым фрагментом) и b_2 (между центральным фенильным и фурановым фрагментом) для фторсодержащих фуран-фениленов, рассчитанные по методу Виберга.

Соединение	b_1	b_2
FP _F 5	1.0855	1.0901
F1-FP _F 5	1.0859	1.0902
F2-FP _F 5	1.0840	1.0876
F5-FP5	1.0807	1.0947
F5-FP _F 5	1.0640	1.0795

Анализ степени сопряжения при помощи расчета порядка связи между ароматическими циклами по Вибергу (Таблица 5) показывает, что степень сопряжения по мере введения атомов фтора меняется незначительно. Таким образом, единственным возможным фактором, что приводит к уменьшению величины торсионной жесткости, являются возникающие нековалентные взаимодействия между атомами фтора и атомом кислорода фуранового фрагмента. К таковым взаимодействиям можно отнести дисперсионные и ВДВ силы, а также электростатическое притяжение/отталкивание.

Энергии электростатических кулоновских взаимодействий (кДж/моль) между атомами фтора и кислорода фуранового фрагмента. F_r обозначает атом фтора в терминальном фенильном фрагменте, F_c – в центральном фениленовом фрагменте.

Соединение	F_r	F_c
FP _F 5	-	17.39
F1-FP _F 5	-	18.00
F2-FP _F 5	-	21.17
F5-FP5	16.56	-
F5-FP _F 5	14.93	16.47

Последующий анализ нековалентных дисперсионных взаимодействий при помощи RDG показал (Рис. 48 для FP_{F5}, прочие соединения: см. Приложение 2, Рис. ПЗ-П6), что для фторсодержащих производных **FP5** характерна картина внутримолекулярных взаимодействий, аналогичная ранее наблюдавшейся для незамещенного фуран-фениленового со-олигомера. Для того, чтобы определить преимущественный характер (притягивающее или отталкивающее) показанных взаимодействий, нами был проведен анализ индекса q_{bind} , который представляет из себя проинтегрированную электронную плотность (умноженной на знак второго собственного значения Гессiana) внутри ограниченного участка изоповерхности RDG, соответствующей тому иному взаимодействию. Знак данного индекса позволяет определить вид взаимодействия (положительный знак соответствует отталкиванию, а отрицательный – притяжению), а его модуль пропорционален силе взаимодействия. Согласно данным, представленным в статье: [157], индекс q_{bind} , возведенный в степень от 4/3 до 5/3 (в зависимости от системы) с высокой точностью повторяет зависимость расстояния между взаимодействующими атомами и силы взаимодействия между ними; сильным нековалентным взаимодействиям (~1 – 5 ккал/моль) при этом соответствовали значения q_{bind} от 0.01 до 0.1.

Т а б л и ц а 7

Значения индекса q_{bind} рассчитанного для преобладающих нековалентных взаимодействий в исследуемых фторсодержащих фуран-фениленах.

Соединение	O...H	O...F	F...H
FP _{F5}	0.00018	-0.00038	-0.00017
F1-FP _{F5}	0.00020	-0.00038	-0.00017
F2-FP _{F5}	0.00021	-0.00040	-0.00016
F5-FP5	0.00014	-0.00040	-0.00018
F5-FP _{F5}	0.00017	-0.00016	-0.00029

Анализ индекса q_{bind} показал, что, хотя и O...F взаимодействия являются слабо-притягивающими, они недостаточно сильны (Таблица 7), чтобы обладать каким-либо серьезным влиянием на молекулярную конформацию. Поскольку, как нековалентные дисперсионных взаимодействия, так и потеря сопряжения за счет введения атомов фтора обладают либо несуществующим, либо крайне малым влиянием на молекулярную конформацию, мы можем сделать вывод, что электростатические взаимодействия являются основной силой, ответственной

за депланаризацию **F5-FPrF5**. Данный эффект так же хорошо коррелирует с экспериментально наблюдаемой потерей тонкой вибронной структуры в спектрах поглощения для фенил-перфторированных фуран-фениленов. Таким образом, избирательное введение атомов фтора в фуран-фенилены является более перспективным подходом благодаря тому, что данные соединения сохраняют свою высокую торсионную жесткость и планарность.

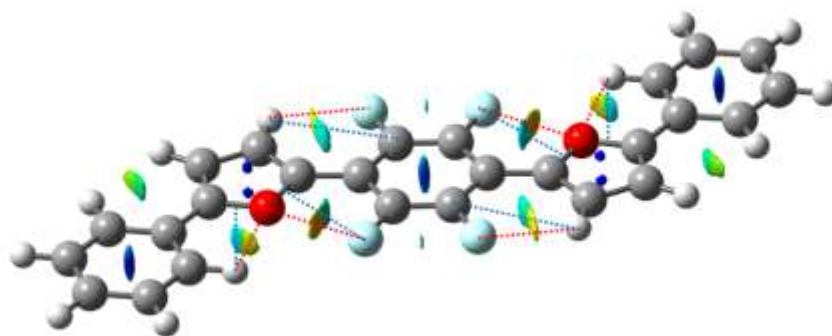


Рис. 48. Анализ изоповерхности RDG (0.5 а.у.) для основного состояния **FPrF5**. Красные/желтые тона обозначают притягивающие взаимодействия, синие – отталкивающие ($-0.025 \text{ a.u.} < \text{sign}(\lambda_2) \rho(r) < +0.025 \text{ a.u.}$)

4.2. Расчеты для кластеров молекул

В данном разделе мы сфокусировали свое внимание на моделировании подвижности носителей зарядов в кристаллах **FP5** и фторсодержащих фуран-фениленов с использованием доступных данных РСА и теории Маркуса-Хаша. В качестве первого шага нами были вычислены энергии реорганизации (Рис. 49) для дырочного и электронного транспорта (λ_h и λ_e , соответственно). Для того, чтобы получить необходимые значения электронных энергий, были оптимизированы геометрии всех однозарядных катионных и анионных состояний фторсодержащих фуран-фениленов в газовой фазе; необходимые молекулярные геометрии для нейтральных, основных состояний были взяты из предыдущей оптимизации в разделе 4.1. Поскольку геометрии однозарядных катионов и анионов всех фторсодержащих фуран-фениленов являются планарными, соединения с планарной конформацией основного нейтрального состояния (**F5-FP5**, **FP_{F5}**, **F1-FP_{F5}**, **F2-FP_{F5}**) обладают относительно малыми энергиями реорганизации как для дырочного, так и для электронного транспорта (λ_h , $\lambda_e \sim 250$ мэВ – характерные величины для фуран-фениленов). С другой стороны, **F5-FP_{F5}** обладает более высокой энергией реорганизации по причине непланарного основного, незаряженного состояния. В общем, энергии реорганизации для электронного транспорта λ_e приблизительно на 50-80 мэВ больше по сравнению с λ_h , в то время как λ_h и λ_e увеличиваются по мере последовательного введения атомов фтора в фуран-фенилены.

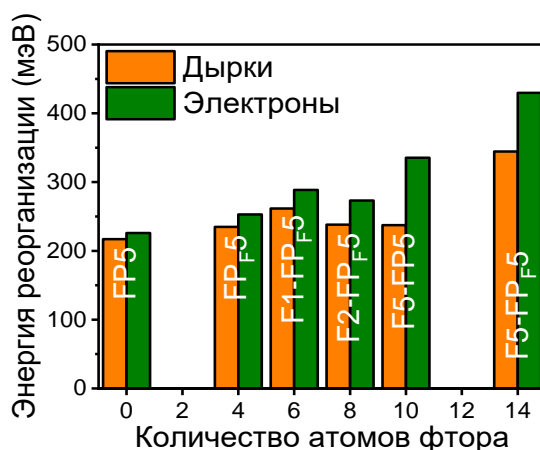


Рис. 49. Энергии реорганизации для транспорта дырок (оранжевые столбцы) и электронов (зеленые столбцы) для фтор-замещенных фуран-фениленов.

По причине слоистой структуры кристаллов фуран-фениленов, подвижности носителей зарядов были вычислены вдоль главных плоскостей кристалла. Для расчета подвижности зарядов применялась теория Маркуса-Хаша (см. Главу 1.3), которая является широко применяемым и

стандартным методом для органических полупроводников. Как можно видеть из Рисунков 49 и 50 для всех фторированных производных величины подвижностей электронов незначительно ниже подвижностей дырок (как наивысшие, так и средние значения), что происходит по причине большей энергии реорганизации для транспорта электронов. Направление для наивысшей подвижности совпадает с направлением π - π стэкинга в кристаллических структурах: вдоль оси a для всех фторсодержащих производных, кроме **F5-FP5** (вдоль оси b).

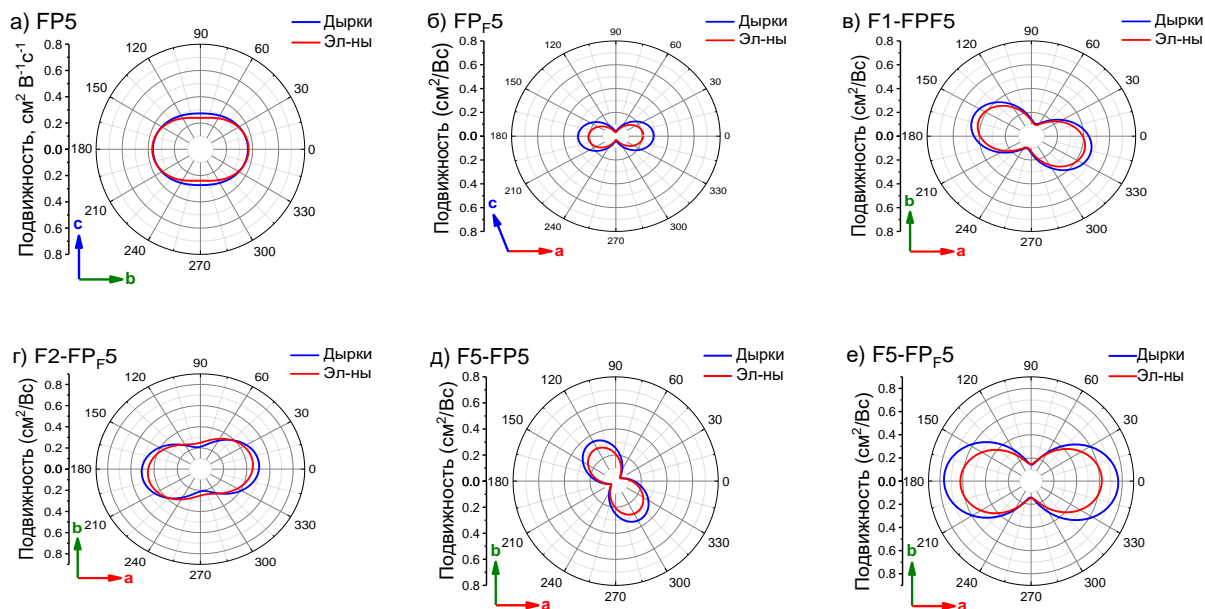


Рис. 50. Рассчитанные угловые зависимости величины подвижностей зарядов в плоскости a - b для: (в) **F1-FP_F5**, (г) **F2-FP_F5**, (д) **F5-FP5**, (е) **F5-FP_F5**, плоскости a - c для (б) **FP_F5**, плоскости c - b для (а) **FP5**; за направление 0° радиального угла взято направление оси a (за исключением **FP5** – ось b).

Самые большие величины подвижностей были показаны для **F5-FP_F5** по причине того, что присутствующая ориентация π - π стэкинга способствует наивысшим величинам интегралов переноса (Рис 52б). В отличие от прочих фторсодержащих производных, **F2-FP_F5** (Рис. 52а) обладает π - π стэкингом не только в направлении оси a , но и так же в направлении оси b , что приводит к наименьшей анизотропии подвижности (соотношение между наибольшей и наименьшей величиной подвижности). В это же самое время максимальные величины подвижностей для **F2-FP_F5** лишь незначительно ниже, чем у **F5-FP_F5**. Таким образом, можно сделать вывод, что **F2-FP_F5** с избирательным введением атомов фтора в *мета*-положения концевых фенилов и **F5-FP_F5** с перфторированными фенильными фрагментами являются наиболее перспективными представителями исследованного ряда фторсодержащих производных фуран-фениленов.

Полученные расчетные данные для подвижности зарядов ожидаемо превышают имеющиеся, полученные ранее экспериментальные данные для дырочной подвижности монокристаллов ($0.12 \text{ см}^2/\text{Вс}$ для **FP5**, $0.06 \text{ см}^2/\text{Вс}$ для **FP_F5**), но в целом одного порядка и находятся в допустимых пределах отклонения для использованной теоретической модели, которая не учитывает ряд факторов, в частности дефекты и архитектуру устройств. Существенный вклад в расхождение расчетных и экспериментальных данных о подвижности зарядов оказывает нетривиальность самого акта измерения подвижности. В то время как теоретическая модель рассматривает лишь те факторы, что связаны с самой внутренней структурой кристалла, на подвижность зарядов также влияют и различные «внешние» факторы, например, связанные с морфологией транзистора (ориентация электродов относительно кристалла, вид примененных электродов и тому подобное), с поверхностными эффектами (пороговое напряжение). Кроме того, интересным результатом, не доступным в настоящее время для экспериментального измерения, является низкая анизотропия транспорта зарядов для **F2-FP_F5**, что, косвенно, коррелирует с наилучшими транспортными характеристиками (подвижность $\sim 8 \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{Вс}$ для электронов и $\sim 1 \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{Вс}$ для дырок) для поликристаллических пленок данного соединения (поскольку многочисленные домены внутри пленки могут иметь любое направление), а также рекордной внешней квантовой эффективностью светотранзистора на их основе (0.63%).[15]

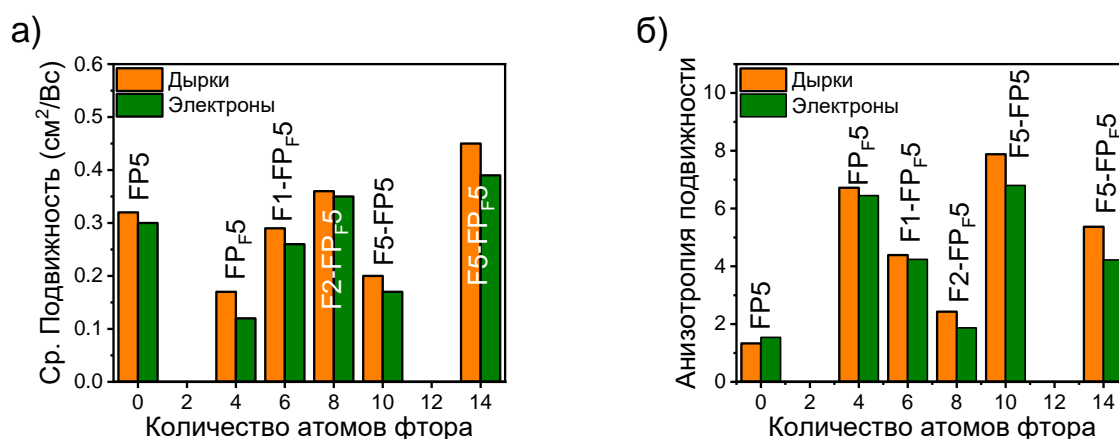


Рис. 51. Усредненные подвижности дырок и электронов (а) и анизотропия подвижности, определенная как соотношение между максимальной и минимальной величиной подвижности зарядов (б).

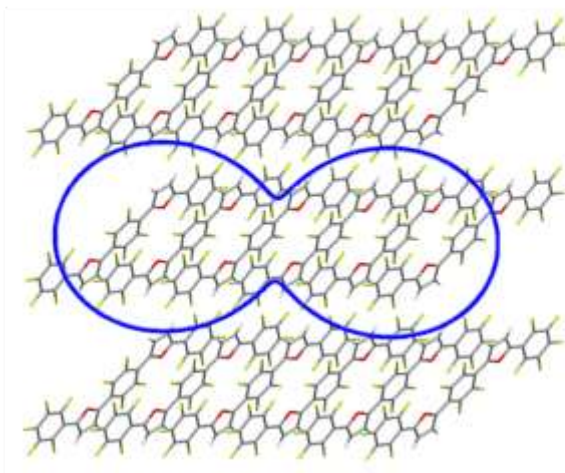
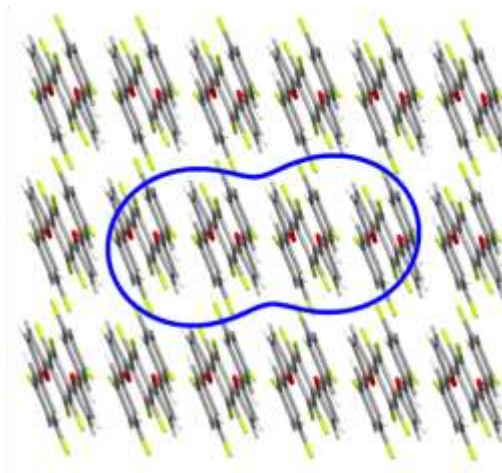
а) F5-FP_F5б) F2-FP_F5

Рис. 52. Схематическое изображения графиков угловой зависимости подвижностей, наложенные поверх проекции кристаллической структуры в плоскости *b-a* для (а) **F5-FP_F5** и (б) **F2-FP_F5**.

Для того, чтобы изучить оптические и агрегационные свойства фторзамещенных производных **FP5**, были рассчитаны спектры поглощения для молекул в газовой фазе и для их ближайших димеров (данные РСА). Именно такие димеры обычно обладают наивысшим перекрытием электронной плотности (что подтверждается предыдущим расчетом интегралов перекрывания), благодаря чему именно они вносят большой вклад в агрегационный эффект конденсированной среды. Как можно видеть по данным, представленным на рисунке 53, практически все фторзамещенные производные **FP5** обладают гипсохромным сдвигом спектра поглощения при переходе от газовой фазы к твердой. Такая картина характера для H-агрегации, которая наиболее оптимальна для транспорта зарядов за счет большего перекрывания электронной плотности. Единственным исключением является **F5-FP5**, для которого характерен bathochромный сдвиг и J-агрегация за счет кристаллической упаковки со сдвигом молекул (в приближении точечных диполей), что в большей мере способствует эффективной люминесценции. Такое отнесение к типу агрегации для исследуемых систем также коррелирует с экспериментальными данными – для всех со-олигомеров за исключением **F5-FP5** соотношение спектральных интенсивностей I_{00}/I_{10} для первых двух характеристичных пиков поглощения снижается (H-агрегация) при переходе от раствора к агрегатам, в свою очередь небольшое увеличение данного соотношения для F5-FP5 может свидетельствовать о J-агрегации в кристаллах данного соединения.[15]

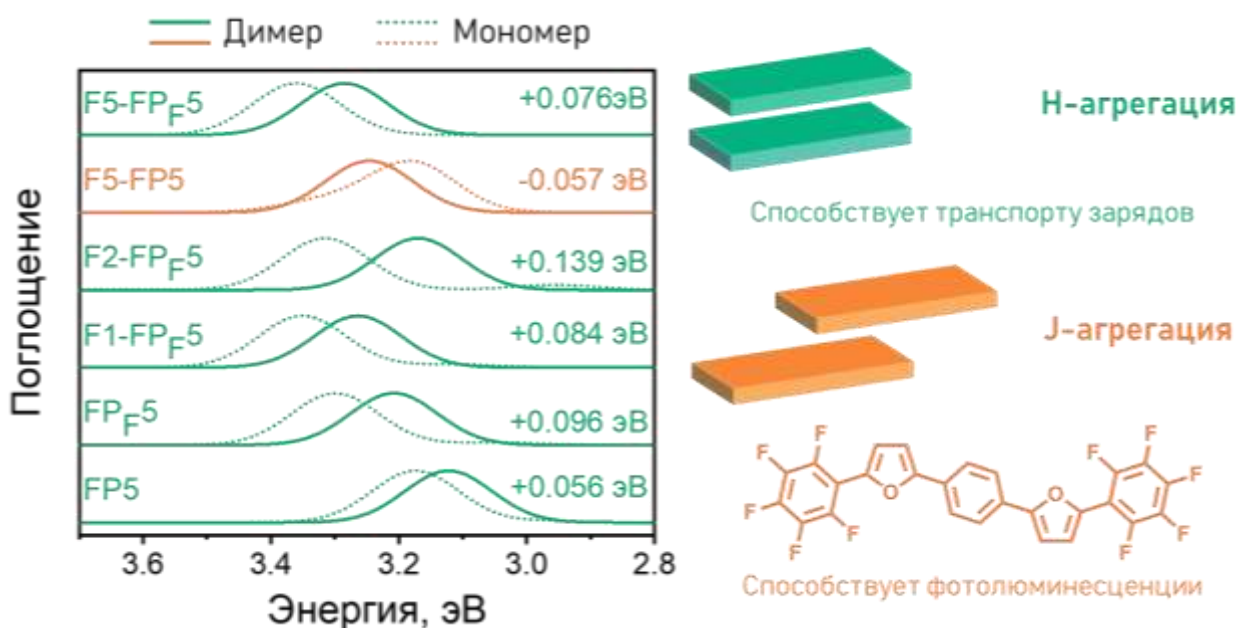


Рис. 53. Рассчитанные спектры поглощения в газовой фазе (пунктирная линия) и для π - π димера в кристаллической фазе (сплошная линия) для всех исследованных фторированных производных **FP5**. Бирюзовым цветом обозначены системы, для которых характерен гипсохромный сдвиг спектра поглощения (H-агрегация), оранжевым цветом – системы с bathochромным сдвигом (J-агрегация). В правой части рисунка находится схематичное изображение характерных пространственных конформаций для димеров с H- и J-агрегацией.

В рамках исследования свойств фторсодержащих фуран-фениленов в твердой фазе также был проведен анализ межмолекулярных нековалентных взаимодействий при помощи поверхностей Хиршфельда. Было показано, что статистический вклад взаимодействий C...F увеличивается, по мере роста количества атомов фтора (Таблица 8). Согласно данным о близких контактах из рентгеноструктурного анализа, именно такие взаимодействия стабилизируют π - π димеры и тем самым обуславливают склонность исследованных соединений к образованию H-агрегатов. Кроме того, стоит отметить, что по сравнению с незамещенным **FP5**, фторсодержащие фуран-фенилены обладают значительно большим вкладом C...C взаимодействий – это является признаком перехода от наблюдавшейся ранее упаковки паркетного типа к упаковке с преобладанием π - π взаимодействий.

Относительные вклады различных межмолекулярных нековалентных взаимодействий в площадь поверхности Хиршфельда для фторсодержащих фуран-фениленов.

	C...C	C...H	H...H	O...H	O...O	O...C	O...F	F...H	F...F	F...C
FP5	0.0%	51.7%	41.4%	4.8%	0.0%	2.1%	-	-	-	-
FP_F5	10.6%	19.3%	34.2%	0.0%	0.0%	6.7%	0.0%	21.1%	1.2%	6.9%
F1-FP_F5	10.1%	16.3%	19.1%	0.2%	0.0%	6.2%	0.0%	37.6%	0.9%	9.6%
F2-FP_F5	14.3%	12.4%	11.0%	0.8%	0.6%	2.6%	1.7%	39.5%	8.6%	8.7%
F5-FP5	13.8%	5.8%	9.2%	0.1%	0.0%	4.8%	0.7%	30.6%	19.7%	14.6%
F5-FP_F5	10.4%	0.4%	3.7%	0.0%	0.0%	6.1%	0.0%	19.6%	34.1%	25.5%

5. ВЛИЯНИЕ АННЕЛИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА ФУРАН- И ТИОФЕН-ФЕНИЛЕНОВЫХ СО-ОЛИГОМЕРОВ

Аннелирование – или, иными словами, конденсация близлежащих ароматических циклов – является одним из наиболее распространённых подходов модификации соединений для органической электроники. Аннелированные (содержащие конденсированные ароматические циклы) органические молекулы обладают более жесткой и устойчивой к деформации молекулярной геометрией. Это, в свою очередь, обуславливает более плотную кристаллическую упаковку с преобладанием π - π взаимодействий, что способствует лучшему транспорту зарядов. С другой стороны, высокая плотность кристаллической упаковки также является одним из факторов эффективного тушения люминесценции в конденсированной среде за счет агрегационных эффектов. Именно по этой причине, частично аннелированные соединения обладают наилучшим сочетанием эффективных полупроводниковых и оптоэлектронных характеристик, а поиск оптимальных систем с аннелированными фрагментами является важной задачей для органической электроники. [158-160]

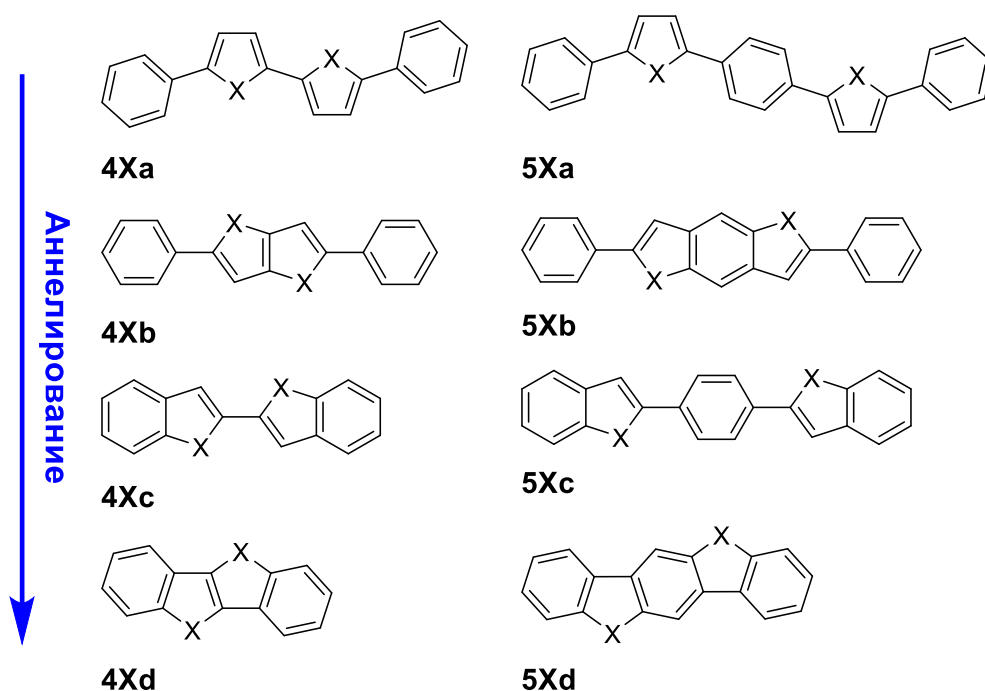


Рис. 54. Исследуемые в настоящей глава фуран- ($X = O$) и тиофен-содержащие ($X = S$) сопряженные неаннелированные (4Xa и 5Xa), частично аннелированные (4Xb, 4Xc и 5Xb, 5Xc) и полностью аннелированные (4Xd и 5Xd) соединения.

Однако, получение и, как следствие, экспериментальное изучение частично или полностью аннелированных соединений является нетривиальной и трудоемкой синтетической задачей. Вычислительные исследования, с другой стороны, востребованы как способ изучения того, как

аннелирование влияет на свойства сопряженных органических соединений – важной задачи на пути поиска материалов с наилучшим соотношением аннелированных и неаннелированных фрагментов. Таким образом, настоящая глава диссертационной работы посвящена изучению оптоэлектронных свойств двух групп фуран- и тиофен-фениленовых со-олигомеров (Рис. 54) с различной степенью аннелирования, содержащих четыре (4O и 4S) и пять (5O и 5S) сопряженных ароматических фрагментов.

Т а б л и ц а 9

Значения двухгранных углов и величина BLA для оптимизированных в газовой фазе нейтральных и заряженных состояний.

	φ_1/φ_2 (°)			BLA (Å)		
	нтрл.	катион	анион	нтрл.	катион	анион
4Oa	0/0	0/0	0/0	0.060	0.038	0.023
4Ob	0	0	0	0.054	0.027	0.020
4Oc	0	0	0	0.047	0.02	0.015
4Sa	27/18	11/2	0/0	0.072	0.058	0.049
4Sb	28	0	0	0.069	0.040	0.025
4Sc	13	0	0	0.050	0.038	0.018
5Oa	0/0	0/0	0/0	0.064	0.038	0.041
5Ob	0	0	0	0.063	0.038	0.038
5Oc	0	0	0	0.046	0.026	0.028
5Sa	27/24	0/0	16/1	0.076	0.043	0.043
5Sb	27	14	0	0.074	0.042	0.040
5Sc	26	0	0	0.057	0.044	0.038

На первом этапе исследования геометрии изученных соединений были оптимизированы в газовой фазе при помощи DFT с использованием применявшихся ранее функционала B3LYP[GD3BJ] и базисного набора 6-311++G** (координаты оптимизированных состояний приведены в Приложении 3, Таблица П19) в газовой фазе. Для полученных в результате оптимизированных геометрий были рассчитаны колебательные спектры с использованием аналогичного теоретического метода: отсутствие мнимых колебательных частот свидетельствует о том, что полученные геометрии в действительности являются стационарными состояниями (см. Таблица П20 и П21). Из расчётных данных (Таблица 9) следует, что фуран-содержащие системы обладают планарной конформацией для всех частично и полностью аннелированных производных, в то время как тиофен-содержащие аналоги обладают искаженной геометрией с ненулевыми двухгранными углами между сопряженными циклами. Как было показано ранее в главе 3, подобная разница возникает по причине большей эффективности сопряжения через

фурановый фрагмент по сравнению с тиофеновым и, следовательно, большей торсионной жесткости фуран-содержащих соединений. В подтверждение этому, величина VLA , вычисленная для стационарных, оптимизированных геометрий в газовой фазе, меньше для фуран-содержащих соединений, что также является признаком более эффективного сопряжения. Геометрии однозарядных катионов и анионов (координаты оптимизированных состояний приведены в Приложении 3, Таблица П22 и П23) также были оптимизированы с использованием DFT (уровень теории: B3LYP[GD3BJ]/6-311++G**): они сохраняют планарную конформацию для всех соединений, кроме тиофен-содержащих, геометрия последних всё еще остается незначительно искаженной в некоторых случаях (4Sa, 5Sb для катионов, 5Sa для анионов).

Т а б л и ц а 10

Энергия ВЗМО и НСМО (эВ) и величина энергетического зазора E_g (эВ) исследованных соединений.

	X = O			X = S		
	ВЗМО	НСМО	E_g	ВЗМО	НСМО	E_g
4Xa	-5.241	-1.816	3.425	-5.436	-2.028	3.408
4Xb	-5.323	-1.826	3.497	-5.594	-1.832	3.761
4Xc	-5.774	-1.847	3.927	-5.848	-1.984	3.864
4Xd	-5.872	-1.542	4.331	-5.863	-1.634	4.229
5Xa	-5.224	-1.986	3.238	-5.466	-2.057	3.409
5Xb	-5.460	-1.931	3.529	-5.552	-1.940	3.612
5Xc	-5.632	-2.097	3.535	-5.776	-2.043	3.733
5Xd	-6.058	-1.842	4.216	-5.835	-1.828	4.006

Как можно видеть из расчетных данных, полученных в ходе оптимизации молекулярных геометрий незаряженных состояний (Таблица 10), энергия ВЗМО снижается по мере перехода от неаннелированного к частично и полностью аннелированным производным: такая зависимость наблюдается как для фуран- так и для тиофен-содержащих соединений. Для НСМО ярко выраженной зависимости не наблюдается: энергии НСМО для соединений 4Xa-c, 5Xa-d находятся в пределах диапазона в ~ 0.1 эВ. При этом исключением являются полностью аннелированные соединения 4Xd – их величина энергии НСМО уменьшается ~ 0.3 эВ по сравнению с частично аннелированными и неаннелированными аналогами. Из полученных энергий граничных орбиталей можно определить, что величина энергетического зазора E_g увеличивается при переходе к аннелированным системам, что является следствием меньшего количества π -электронов у аннелированных соединений.

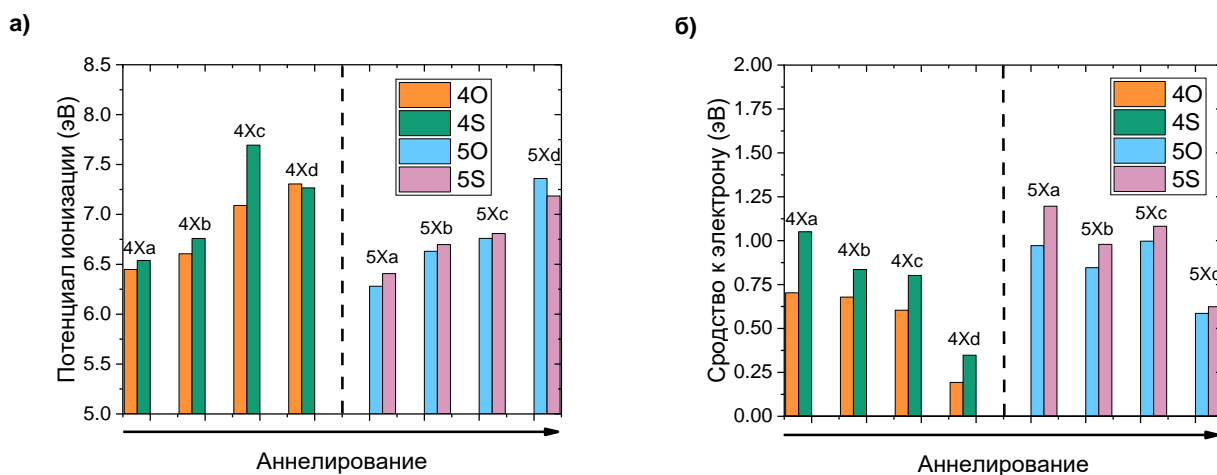


Рисунок 55. Потенциал ионизации (а) и средство к электрону (б) рассчитанные для соединений из групп: 4O (оранжевые столбцы), 4S (зеленые столбцы), 5O (голубые столбцы), 5S (светло-фиолетовые столбцы).

Потенциал ионизации (IP) и средство к электрону (EA) были вычислены (Рис. 55) для исследуемых соединений в адиабатическом приближении с использованием ранее оптимизированных геометрий нейтральных состояний и однозарядных катионных и анионных состояний. Из расчетных данных можно сделать вывод, что IP групп соединений 4O, 5O, 4S увеличивается по мере перехода к частично и полностью аннелированным производным. В случае EA для групп соединений 4O и 4S характерно уменьшение по мере перехода к частично и полностью аннелированным соединениям. Для неупомянутых групп соединений зависимость потенциала ионизации и средства к электрону сохраняется при переходе от неаннелированного соединения к полностью аннелированному, однако частично аннелированные производные выпадают из наблюдаемого тренда.

Энергия реорганизации была рассчитана как для транспорта дырок (λ_h), так и для электронов (λ_e) для всех исследованных соединений (Рис. 56). В случае фуран-содержащих групп 4O и 5O, энергия реорганизации незначительно увеличивается по мере аннелирования, однако в целом четкой взаимосвязи двух параметров не наблюдается. Причина данному эффекту состоит в том, что вне зависимости от степени аннелирования, фуран-содержащие соединения сохраняют планарную конформацию как в основном, так и в заряженном состоянии. Благодаря этому, увеличение жесткости молекулярной геометрии не оказывает значительного влияния на энергию реорганизации. Соответственно, для тиофен-содержащих соединений наблюдается противоположная картина (их геометрия «уплощается» по мере аннелирования): неаннелированные производные 4Sa и 4Sb обладают меньшей энергией реорганизации по

сравнению с полностью аннелированными производными 4Sd и 5Sd в 1.5 и 3 раза соответственно.

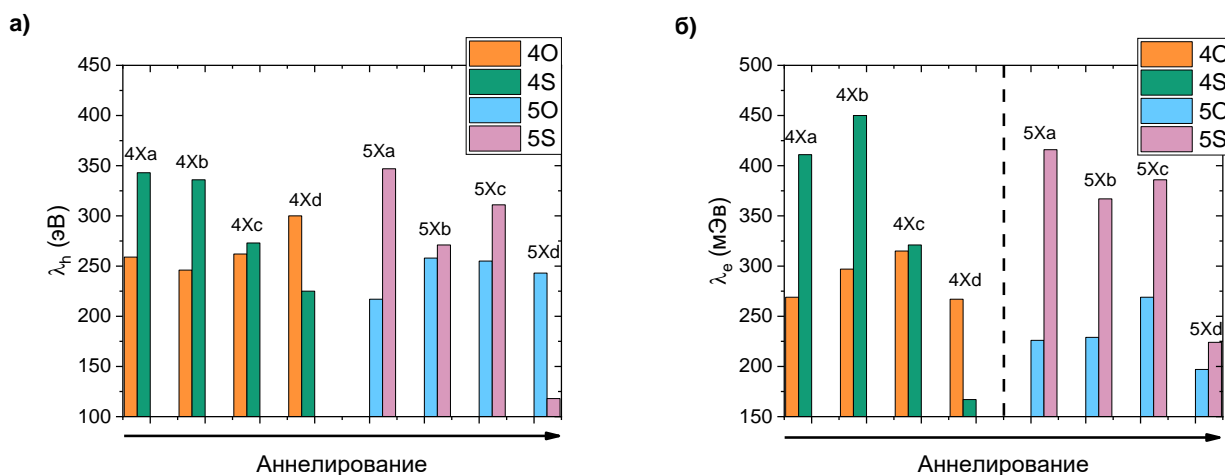


Рисунок 56. Энергия реорганизации для транспорта дырок (а) и для транспорта электронов(б) рассчитанные для соединений из группы: 4O (оранжевые столбцы), 4S (зеленые столбцы), 5O (голубые столбцы), 5S (светло-фиолетовые столбцы).

Изучение оптических свойств фуран- и тиофен-содержащих соединений при помощи TD-DFT (TDA/PBE0/6-311++G**) показало, что характерный $S_0 \rightarrow S_{1v}$ переход по-прежнему остается наиболее интенсивным в спектре поглощения как для неаннелированных, так и для частично аннелированных производных. Основной вклад в данный переход вносит ВЗМО \rightarrow НСМО, признаков внутримолекулярного переноса заряда при возбуждении обнаружено не было. В тоже самое время, переход $S_0 \rightarrow S_{1v}$ обладает практически нулевой интенсивностью для полностью аннелированных производных, переход $S_0 \rightarrow S_{2v}$ является наиболее интенсивным. Энергии поглощения и излучения (см. Таблица П25, Приложение 3) для наиболее интенсивного оптического перехода монотонно возрастают при увеличении степени аннелирования, для величины Стоксовского сдвига (разница длин волн между крайними максимумами в спектрах поглощения и излучения) никаких зависимостей не наблюдается. Первая статическая и динамическая молекулярные, электрические поляризуемости, вычисленные на рабочих частотах наиболее распространенных лазеров, увеличиваются (Таблица 13) по мере роста степени аннелирования и частоты возбуждения.

Первая статическая и динамические (определенные для $\lambda = 1907$ нм, 1370 нм, 1064 нм, 910 нм и 830 нм) электронные поляризуемости исследованных соединений (10^{-24} см³).

	4X						5X					
	X = O			X = S			X = O			X = S		
	-	1907 нм	1370 нм	-	1907 нм	1370 нм	-	1907 нм	1370 нм	-	1907 нм	1370 нм
Xa	41.2	41.7	42.3	46.0	46.5	47.1	55.7	56.4	57.3	59.7	60.3	61.2
Xb	37.4	37.9	38.4	40.5	40.9	41.3	45.9	46.4	47.0	50.2	50.7	51.2
Xc	31.6	31.9	31.9	36.2	36.5	36.9	46.0	46.6	47.2	49.7	50.2	50.7
Xd	25.7	25.9	26.1	30.0	30.2	30.4	33.8	34.1	34.3	38.5	38.8	39.1
	1064 нм	910 нм	830 нм	1064 нм	910 нм	830 нм	1064 нм	910 нм	830 нм	1064 нм	910 нм	830 нм
Xa	42.9	43.6	44.2	47.7	48.5	49.0	58.3	59.5	60.4	62.1	63.1	63.9
Xb	39.0	39.6	40.1	41.8	42.3	42.7	47.7	48.4	49.0	51.8	52.6	53.1
Xc	32.6	33.0	33.3	37.3	37.7	38.1	47.9	48.6	49.2	51.3	52.0	52.5
Xd	26.3	26.5	26.7	30.7	30.9	31.1	34.7	35.0	35.3	39.5	39.8	40.0

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методами теории функционала плотности показана бóльшая торсионная жесткость 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола по сравнению с 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензолом как в основном, так и в возбужденном состояниях, что приводит к значительному снижению энергии реорганизации для транспорта зарядов и энергии.
2. На примере 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола и 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола с помощью анализа приведённого градиента электронной плотности основных и возбужденных состояний продемонстрировано, что увеличение торсионных барьеров при замене тиофенового фрагмента на фурановый происходит за счет увеличения эффективности π -сопряжения; дисперсионные взаимодействия не оказывают существенного влияния на величины торсионных барьеров.
3. Показано наличие пересечения возбужденных состояний S_1 и T_3 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола, которое может служить дополнительным безызлучательным каналом релаксации, затрудненным для 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола по причине его большей торсионной жесткости.
4. Показано, что избирательное введение атомов фтора в фуран-фенилены в *para*- или *meta*-положения фенилов приводит к увеличению торсионной жесткости. Введение атомов фтора в *ortho*-положения фенильных фрагментов приводит к снижению торсионной жесткости и потере планарности по причине электростатического отталкивания атомов фтора и кислорода.
5. На основе данных моделирования показано, что в ряду исследуемых фторсодержащих производных фуран-фениленов – 5,5'-(перфтор-1,4-фенилен)бис(2-(перфторфенил)фуран) и 5,5'-(перфтор-1,4-фенилен)бис(2-(3,5-дифторфенил)фуран) обладают наибольшей подвижностью и наименьшей анизотропией транспорта зарядов соответственно.
6. Показано, что аннелирование приводит к снижению энергии реорганизации транспорта зарядов для тиофен-фениленов. Потенциал ионизации, статическая поляризуемость, энергии поглощения и излучения увеличиваются при аннелировании фуран- и тиофен-фениленовых со-олигомеров в то время как энергия НЗМО и энергетический зазор между граничными орбиталями уменьшаются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе данных теоретического моделирования, были изучены оптоэлектронные характеристики фуран- и тиофен-фениленов, показаны фундаментальные взаимосвязи «структура-свойства» и предложены перспективные пути дизайна линейных, сопряженных малых молекул в органической электронике. В частности, замена тиофенового гетероцикла на фурановый в структуре тиофен-фениленов приводит к увеличению торсионной жесткости, улучшению оптических и полупроводниковых свойств. Дальнейшая модификация при помощи введения атомов фтора в структуру фуран-фениленов позволяет достичь еще большего увеличения жесткости и улучшения оптоэлектронных характеристик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ding R., Feng J., Zhou W., Zhang X.-L., Fang H.-H., Yang T., Wang H.-Y., Hotta S., Sun H.-B. Intrinsic polarization and tunable color of electroluminescence from organic single crystal-based light-emitting devices // *Scientific reports*. – 2015. – Т. 5, № 1. – С. 1-10.
2. Dokiya S., Ono Y., Sasaki F., Hotta S., Yanagi H. Organic Light-Emitting Diodes with Heterojunction of Thiophene/Phenylene Co-Oligomer Derivatives // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2016. – Т. 16, № 4. – С. 3194-3199.
3. Komori T., Nakanotani H., Yasuda T., Adachi C. Light-emitting organic field-effect transistors based on highly luminescent single crystals of thiophene/phenylene co-oligomers // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2014. – Т. 2, № 25. – С. 4918-4921.
4. Hotta S., Yamao T., Bisri S. Z., Takenobu T., Iwasa Y. Organic single-crystal light-emitting field-effect transistors // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2014. – Т. 2, № 6. – С. 965-980.
5. Kuehne A. J., Gather M. C. Organic lasers: recent developments on materials, device geometries, and fabrication techniques // *Chemical Reviews*. – 2016. – Т. 116, № 21. – С. 12823-12864.
6. Horowitz G., Garnier F., Yassar A., Hajlaoui R., Kouki F. Field-effect transistor made with a sexithiophene single crystal // *Advanced Materials*. – 1996. – Т. 8, № 1. – С. 52-54.
7. Fichou D., Horowitz G., Garnier F. Extended Oligothiophenes : New Materials for Molecular Electronics // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 1992. – Т. 217, № 1. – С. 193-196.
8. Gidron O., Diskin-Posner Y., Bendikov M. α -Oligofurans // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Т. 132, № 7. – С. 2148-2150.
9. Gierschner J., Park S. Y. Luminescent distyrylbenzenes: tailoring molecular structure and crystalline morphology // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2013. – Т. 1, № 37. – С. 5818-5832.
10. Kazantsev M. S., Frantseva E. S., Kudriashova L. G., Konstantinov V. G., Mannanov A. A., Rybalova T. V., Karpova E. V., Shundrina I. K., Kamaev G. N., Pshenichnikov M. S., Mostovich E. A., Paraschuk D. Y. Highly-emissive solution-grown furan/phenylene co-oligomer single crystals // *RSC Advances*. – 2016. – Т. 6, № 95. – С. 92325-92329.
11. Tsumura A., Koezuka H., Ando T. Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film // *Applied Physics Letters*. – 1986. – Т. 49, № 18. – С. 1210-1212.

12. Yoshida Y., Tanigaki N., Yase K., Hotta S. Color-tunable highly polarized emissions from uniaxially aligned thin films of thiophene/phenylene co-oligomers // *Advanced Materials*. – 2000. – T. 12, № 21. – C. 1587-1591.
13. Koskin I. P., Mostovich E. A., Benassi E., Kazantsev M. S. Way to Highly Emissive Materials: Increase of Rigidity by Introduction of a Furan Moiety in Co-Oligomers // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – T. 121, № 42. – C. 23359-23369.
14. Koskin I. P., Mostovich E. A., Benassi E., Kazantsev M. S. A quantitative topological descriptor for linear co-oligomer fusion // *Chemical Communications*. – 2018. – T. 54, № 52. – C. 7235-7238.
15. Koskin I. P., Becker C. S., Sonina A. A., Trukhanov V. A., Shumilov N. A., Kuimov A. D., Zhuravleva Y. S., Kiseleva Y. O., Shundrina I. K., Sherin P. S., Paraschuk D. Y., Kazantsev M. S. Selectively Fluorinated Furan-Phenylene Co-Oligomers Pave the Way to Bright Ambipolar Light-Emitting Electronic Devices // *Advanced Functional Materials*. – 2021. – T. 31, № 48. – C. 2104638.
16. Koezuka H., Tsumura A., Ando T. Field-effect transistor with polythiophene thin film // *Synthetic Metals*. – 1987. – T. 18, № 1. – C. 699-704.
17. Beaujuge P. M., Fréchet J. M. J. Molecular Design and Ordering Effects in π -Functional Materials for Transistor and Solar Cell Applications // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – T. 133, № 50. – C. 20009-20029.
18. Heeney M., Bailey C., Genevicius K., Shkunov M., Sparrowe D., Tierney S., McCulloch I. Stable Polythiophene Semiconductors Incorporating Thieno[2,3-b]thiophene // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – T. 127, № 4. – C. 1078-1079.
19. McCullough R. D. The Chemistry of Conducting Polythiophenes // *Advanced Materials*. – 1998. – T. 10, № 2. – C. 93-116.
20. Hajlaoui R., Horowitz G., Garnier F., Arce-Bouchet A., Laigre L., Kassmi A. E., Demanze F., Kouki F. Improved field-effect mobility in short oligothiophenes: Quaterthiophene and quinquethiophene // *Advanced Materials*. – 1997. – T. 9, № 5. – C. 389-391.
21. Dodabalapur A., Torsi L., Katz H. E. Organic Transistors: Two-Dimensional Transport and Improved Electrical Characteristics // *Science*. – 1995. – T. 268, № 5208. – C. 270-271.

22. Hajlaoui M. E., Garnier F., Hassine L., Kouki F., Bouchriha H. Growth conditions effects on morphology and transport properties of an oligothiophene semiconductor // *Synthetic Metals*. – 2002. – T. 129, № 3. – C. 215-220.
23. Hajlaoui R., Fichou D., Horowitz G., Nessakh B., Constant M., Garnier F. Organic transistors using α -octithiophene and α , ω -dihexyl- α -octithiophene: Influence of oligomer length versus molecular ordering on mobility // *Advanced Materials*. – 1997. – T. 9, № 7. – C. 557-561.
24. Lovinger A. J., Davis D. D., Dodabalapur A., Katz H. E., Torsi L. Single-Crystal and Polycrystalline Morphology of the Thiophene-Based Semiconductor α -Hexathienyl (α -6T) // *Macromolecules*. – 1996. – T. 29, № 14. – C. 4952-4957.
25. Lovinger A. J., Davis D. D., Dodabalapur A., Katz H. E. Comparative Structures of Thiophene Oligomers // *Chemistry of Materials*. – 1996. – T. 8, № 12. – C. 2836-2838.
26. Fichou D., te Ulade-Fichou M.-P., Horowitz G., Demanze F. Thermal and optical characterization of high purity α -octithiophenik // *Advanced Materials*. – 1997. – T. 9, № 1. – C. 75-80.
27. Katz H. E., Torsi L., Dodabalapur A. Synthesis, Material Properties, and Transistor Performance of Highly Pure Thiophene Oligomers // *Chemistry of Materials*. – 1995. – T. 7, № 12. – C. 2235-2237.
28. Ostoja P., Maccagnani P., Gazzano M., Cavallini M., Kengne J. C., Kshirsagar R., Biscarini F., Melucci M., Zambianchi M., Barbarella G. FET device performance, morphology and X-ray thin film structure of unsubstituted and modified quinquethiophenes // *Synthetic Metals*. – 2004. – T. 146, № 3. – C. 243-250.
29. Handbook of Oligo- and Polythiophenes. / Fichou D. – New York: Wiley-VCH, 1998.
30. Fichou D. Structural order in conjugated oligothiophenes and its implications on opto-electronic devices // *Journal of Materials Chemistry*. – 2000. – T. 10, № 3. – C. 571-588.
31. Waragai K., Akimichi H., Hotta S., Kano H., Sakaki H. FET characteristics of substituted oligothiophenes with a series of polymerization degrees // *Synthetic Metals*. – 1993. – T. 57, № 1. – C. 4053-4058.
32. Waragai K., Akimichi H., Hotta S., Kano H., Sakaki H. Charge transport in thin films of semiconducting oligothiophenes // *Physical Review B*. – 1995. – T. 52, № 3. – C. 1786-1792.

33. Garnier F., Hajlaoui R., El Kassmi A., Horowitz G., Laigre L., Porzio W., Armanini M., Provasoli F. Dihexylquaterthiophene, A Two-Dimensional Liquid Crystal-like Organic Semiconductor with High Transport Properties // *Chemistry of Materials*. – 1998. – T. 10, № 11. – C. 3334-3339.
34. Li W., Katz H. E., Lovinger A. J., Laquindanum J. G. Field-Effect Transistors Based on Thiophene Hexamer Analogues with Diminished Electron Donor Strength // *Chemistry of Materials*. – 1999. – T. 11, № 2. – C. 458-465.
35. Garnier F., Yassar A., Hajlaoui R., Horowitz G., Deloffre F., Servet B., Ries S., Alnot P. Molecular engineering of organic semiconductors: design of self-assembly properties in conjugated thiophene oligomers // *Journal of the American Chemical Society*. – 1993. – T. 115, № 19. – C. 8716-8721.
36. Ponomarenko S., Kirchmeyer S. Synthesis and thermal behaviour of α,α' -didecyloligothiophenes // *Journal of Materials Chemistry*. – 2003. – T. 13, № 2. – C. 197-202.
37. Halik M., Klauk H., Zschieschang U., Schmid G., Ponomarenko S., Kirchmeyer S., Weber W. Relationship Between Molecular Structure and Electrical Performance of Oligothiophene Organic Thin Film Transistors // *Advanced Materials*. – 2003. – T. 15, № 11. – C. 917-922.
38. Reese C., Roberts M. E., Parkin S. R., Bao Z. Tuning Crystalline Solid-State Order and Charge Transport via Building-Block Modification of Oligothiophenes // *Advanced Materials*. – 2009. – T. 21, № 36. – C. 3678-3681.
39. Zhang L., Colella N. S., Liu F., Trahan S., Baral J. K., Winter H. H., Mannsfeld S. C. B., Briseno A. L. Synthesis, Electronic Structure, Molecular Packing/Morphology Evolution, and Carrier Mobilities of Pure Oligo-/Poly(alkylthiophenes) // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – T. 135, № 2. – C. 844-854.
40. Di Maria F., Olivelli P., Gazzano M., Zanelli A., Biasiucci M., Gigli G., Gentili D., D'Angelo P., Cavallini M., Barbarella G. A Successful Chemical Strategy To Induce Oligothiophene Self-Assembly into Fibers with Tunable Shape and Function // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – T. 133, № 22. – C. 8654-8661.
41. Dong S., Zhang H., Yang L., Bai M., Yao Y., Chen H., Gan L., Yang T., Jiang H., Hou S., Wan L., Guo X. Solution-Crystallized Organic Semiconductors with High Carrier Mobility and Air Stability // *Advanced Materials*. – 2012. – T. 24, № 41. – C. 5576-5580.

42. Heidenhain S. B., Sakamoto Y., Suzuki T., Miura A., Fujikawa H., Mori T., Tokito S., Taga Y. Perfluorinated Oligo(p-Phenylene)s: Efficient n-Type Semiconductors for Organic Light-Emitting Diodes // *Journal of the American Chemical Society*. – 2000. – T. 122, № 41. – C. 10240-10241.
43. Facchetti A., Mushrush M., Yoon M.-H., Hutchison G. R., Ratner M. A., Marks T. J. Building Blocks for n-Type Molecular and Polymeric Electronics. Perfluoroalkyl- versus Alkyl-Functionalized Oligothiophenes (nT; n = 2–6). Systematics of Thin Film Microstructure, Semiconductor Performance, and Modeling of Majority Charge Injection in Field-Effect Transistors // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – T. 126, № 42. – C. 13859-13874.
44. Lee T., Landis C. A., Dhar B. M., Jung B. J., Sun J., Sarjeant A., Lee H.-J., Katz H. E. Synthesis, Structural Characterization, and Unusual Field-Effect Behavior of Organic Transistor Semiconductor Oligomers: Inferiority of Oxadiazole Compared with Other Electron-Withdrawing Subunits // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – T. 131, № 5. – C. 1692-1705.
45. Kölle P., Schnappinger T., de Vivie-Riedle R. Deactivation pathways of thiophene and oligothiophenes: internal conversion versus intersystem crossing // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – T. 18, № 11. – C. 7903-7915.
46. Horowitz G., Bacht B., Yassar A., Lang P., Demanze F., Fave J.-L., Garnier F. Growth and Characterization of Sexithiophene Single Crystals // *Chemistry of Materials*. – 1995. – T. 7, № 7. – C. 1337-1341.
47. Samdal S., Samuelsen E. J., Volden H. V. Molecular conformation of 2,2'-bithiophene determined by gas phase electron diffraction and ab initio calculations // *Synthetic Metals*. – 1993. – T. 59, № 2. – C. 259-265.
48. Gandini A. The irruption of polymers from renewable resources on the scene of macromolecular science and technology // *Green Chemistry*. – 2011. – T. 13, № 5. – C. 1061-1083.
49. Binder J. B., Raines R. T. Simple Chemical Transformation of Lignocellulosic Biomass into Furans for Fuels and Chemicals // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – T. 131, № 5. – C. 1979-1985.
50. Okada M., Tachikawa K., Aoi K. Biodegradable polymers based on renewable resources. III. copolyesters composed of 1,4:3,6-dianhydro-D-glucitol, 1,1-bis(5-carboxy-2-furyl)ethane and

aliphatic dicarboxylic acid units // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1999. – T. 74, № 14. – C. 3342-3350.

51. Sharma S., Bendikov M. α -Oligofurans: A Computational Study // *Chemistry – A European Journal*. – 2013. – T. 19, № 39. – C. 13127-13139.

52. Holmes D., Kumaraswamy S., Matzger A. J., Vollhardt K. P. C. On the Nature of Nonplanarity in the [N]Phenylenes // *Chemistry – A European Journal*. – 1999. – T. 5, № 11. – C. 3399-3412.

53. Ferrón C. C., Delgado M. C. R., Gidron O., Sharma S., Sheberla D., Sheynin Y., Bendikov M., Navarrete J. T. L., Hernández V. α -Oligofurans show a sizeable extent of π -conjugation as probed by Raman spectroscopy // *Chemical Communications*. – 2012. – T. 48, № 53. – C. 6732-6734.

54. Gidron O., Diskin-Posner Y., Bendikov M. High Charge Delocalization and Conjugation in Oligofuran Molecular Wires // *Chemistry – A European Journal*. – 2013. – T. 19, № 39. – C. 13140-13150.

55. Seixas de Melo J., Elisei F., Gartner C., Aloisi G. G., Becker R. S. Comprehensive Investigation of the Photophysical Behavior of Oligopolyfurans // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2000. – T. 104, № 30. – C. 6907-6911.

56. Becker R. S., Seixas de Melo J., Maçanita A. L., Elisei F. Comprehensive Evaluation of the Absorption, Photophysical, Energy Transfer, Structural, and Theoretical Properties of α -Oligothiophenes with One to Seven Rings // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1996. – T. 100, № 48. – C. 18683-18695.

57. Gidron O., Dadvand A., Sheynin Y., Bendikov M., Perepichka D. F. Towards “green” electronic materials. α -Oligofurans as semiconductors // *Chemical Communications*. – 2011. – T. 47, № 7. – C. 1976-1978.

58. Gidron O., Dadvand A., Wei-Hsin Sun E., Chung I., Shimon L. J. W., Bendikov M., Perepichka D. F. Oligofuran-containing molecules for organic electronics // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2013. – T. 1, № 28. – C. 4358-4367.

59. Takimiya K., Kunugi Y., Konda Y., Niihara N., Otsubo T. 2,6-Diphenylbenzo[1,2-b:4,5-b']dichalcogenophenes: A New Class of High-Performance Semiconductors for Organic Field-Effect Transistors // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – T. 126, № 16. – C. 5084-5085.

60. Hutchison G. R., Ratner M. A., Marks T. J. Intermolecular Charge Transfer between Heterocyclic Oligomers. Effects of Heteroatom and Molecular Packing on Hopping Transport in Organic Semiconductors // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – T. 127, № 48. – C. 16866-16881.
61. Huang J.-D., Wen S.-H., Deng W.-Q., Han K.-L. Simulation of Hole Mobility in α -Oligofuran Crystals // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2011. – T. 115, № 10. – C. 2140-2147.
62. Hotta S., Lee S. A., Tamaki T. Synthesis of thiophene/phenylene co-oligomers. I. Phenyl-capped oligothiophenes // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 2000. – T. 37, № 1. – C. 25-29.
63. Hotta S., Kimura H., Lee S. A., Tamaki T. Synthesis of thiophene/phenylene co-oligomers. II [1]. Block and alternating co-oligomers // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 2000. – T. 37, № 2. – C. 281-286.
64. Hotta S. Synthesis of thiophene/phenylene co-oligomers. III . thienyl-capped oligophenylenes // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 2001. – T. 38, № 4. – C. 923-927.
65. Hotta S., Katagiri T. Synthesis of thiophene/phenylene co-oligomers. IV. 6- to 8-ring molecules // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 2003. – T. 40, № 5. – C. 845-850.
66. Katagiri T., Ota S., Ohira T., Yamao T., Hotta S. Synthesis of thiophene/phenylene co-oligomers. V. Functionalization at molecular terminals toward optoelectronic device applications // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 2007. – T. 44, № 4. – C. 853-862.
67. Lee S. A., Hotta S., Nakanishi F. Spectroscopic Characteristics and Intermolecular Interactions of Thiophene/Phenylene Co-Oligomers in Solutions // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2000. – T. 104, № 9. – C. 1827-1833.
68. Bisri S. Z., Takenobu T., Yomogida Y., Shimotani H., Yamao T., Hotta S., Iwasa Y. High Mobility and Luminescent Efficiency in Organic Single-Crystal Light-Emitting Transistors // *Advanced Functional Materials*. – 2009. – T. 19, № 11. – C. 1728-1735.
69. Kanazawa S., Ichikawa M., Koyama T., Taniguchi Y. Self-Waveguided Photoemission and Lasing of Organic Crystalline Wires Obtained by an Improved Expitaxial Growth Method // *ChemPhysChem*. – 2006. – T. 7, № 9. – C. 1881-1884.
70. Kanazawa S., Uchida A., Ichikawa M., Koyama T., Taniguchi Y. Photoluminescence and optical gain properties of a crystalline thiophene/phenylene co-oligomer // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2008. – T. 47, № 12R. – C. 8961.

71. Hotta S., Goto M. Crystal Structure Analysis of 2,5-Bis(4-biphenyl)thiophene // *Advanced Materials*. – 2002. – T. 14, № 7. – C. 498-501.
72. Hotta S., Goto M., Azumi R., Inoue M., Ichikawa M., Taniguchi Y. Crystal Structures of Thiophene/Phenylene Co-Oligomers with Different Molecular Shapes // *Chemistry of Materials*. – 2004. – T. 16, № 2. – C. 237-241.
73. Yamao T., Taniguchi Y., Yamamoto K., Miki T., Ota S., Hotta S., Goto M., Azumi R. Anisotropic refractive indices of organic crystals of thiophene/phenylene co-oligomers determined by microspectroscopic measurements // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2007. – T. 46, № 11R. – C. 7478.
74. Yamao T., Juri K., Kamoi A., Hotta S. Field-effect transistors based on organic single crystals grown by an improved vapor phase method // *Organic Electronics*. – 2009. – T. 10, № 7. – C. 1241-1247.
75. Yamao T., Ota S., Miki T., Hotta S., Azumi R. Improved sublimation growth of single crystals of thiophene/phenylene co-oligomers // *Thin Solid Films*. – 2008. – T. 516, № 9. – C. 2527-2531.
76. Nagawa M., Hibino R., Hotta S., Yanagi H., Ichikawa M., Koyama T., Taniguchi Y. Emission gain narrowing from single crystals of a thiophene/phenylene co-oligomer // *Applied Physics Letters*. – 2002. – T. 80, № 4. – C. 544-546.
77. Hibino R., Nagawa M., Hotta S., Ichikawa M., Koyama T., Taniguchi Y. Emission Gain-Narrowing from Melt-Recrystallized Organic Semiconductors // *Advanced Materials*. – 2002. – T. 14, № 2. – C. 119-122.
78. Ichikawa M., Hibino R., Inoue M., Haritani T., Hotta S., Koyama T., Taniguchi Y. Improved Crystal-Growth and Emission Gain-Narrowing of Thiophene/Phenylene Co-Oligomers // *Advanced Materials*. – 2003. – T. 15, № 3. – C. 213-217.
79. Shimizu K., Hoshino D., Hotta S. Unusually narrowed emission lines from a single crystal of thiophene/phenylene co-oligomer // *Applied Physics Letters*. – 2003. – T. 83, № 22. – C. 4494-4496.
80. Fang H.-H., Yang J., Feng J., Yamao T., Hotta S., Sun H.-B. Functional organic single crystals for solid-state laser applications // *Laser & Photonics Reviews*. – 2014. – T. 8, № 5. – C. 687-715.
81. Yoon M.-H., Facchetti A., Stern C. E., Marks T. J. Fluorocarbon-Modified Organic Semiconductors: Molecular Architecture, Electronic, and Crystal Structure Tuning of Arene-

- versus Fluoroarene-Thiophene Oligomer Thin-Film Properties // Journal of the American Chemical Society. – 2006. – T. 128, № 17. – C. 5792-5801.
82. Tian H. K., Shi J. W., Yan D. H., Wang L. X., Geng Y. H., Wang F. S. Naphthyl End-Capped Quarterthiophene: A Simple Organic Semiconductor with High Mobility and Air Stability // Advanced Materials. – 2006. – T. 18, № 16. – C. 2149-2152.
83. Ando S., Nishida J.-i., Tada H., Inoue Y., Tokito S., Yamashita Y. High Performance n-Type Organic Field-Effect Transistors Based on π -Electronic Systems with Trifluoromethylphenyl Groups // Journal of the American Chemical Society. – 2005. – T. 127, № 15. – C. 5336-5337.
84. Ando S., Murakami R., Nishida J.-i., Tada H., Inoue Y., Tokito S., Yamashita Y. n-Type Organic Field-Effect Transistors with Very High Electron Mobility Based on Thiazole Oligomers with Trifluoromethylphenyl Groups // Journal of the American Chemical Society. – 2005. – T. 127, № 43. – C. 14996-14997.
85. Non-covalent Interactions in Quantum Chemistry and Physics: Theory and Applications. / Otero de la Roza A., DiLabio G. A.: Elsevier, 2017.
86. Raos G., Famulari A., Meille S. V., Gallazzi M. C., Allegra G. Interplay of Conformational States and Nonbonded Interactions in Substituted Bithiophenes // The Journal of Physical Chemistry A. – 2004. – T. 108, № 4. – C. 691-698.
87. Bader R. F. W. Atoms in molecules // Accounts of Chemical Research. – 1985. – T. 18, № 1. – C. 9-15.
88. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. / Bader R. F. W. – Oxford, U.K.: Oxford University Press, 1990.
89. Atoms in Molecules: An Introduction. / Popelier P. L. A. – London: Prentice Hall:, 2000.
90. Castillo N., Matta C. F., Boyd R. J. The first example of a cage critical point in a single ring: A novel twisted α -helical ring topology // Chemical Physics Letters. – 2005. – T. 409, № 4. – C. 265-269.
91. The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design. / Matta C. F., Boyd R. J.: Wiley-VCH, 2007.
92. Bader R. F. W. Bond Paths Are Not Chemical Bonds // The Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – T. 113, № 38. – C. 10391-10396.

93. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // *Physical Review*. – 1964. – T. 136, № 3B. – C. B864-B871.
94. Johnson E. R., Keinan S., Mori-Sánchez P., Contreras-García J., Cohen A. J., Yang W. Revealing noncovalent interactions // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – T. 132, № 18. – C. 6498-6506.
95. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Physical review letters*. – 1996. – T. 77, № 18. – C. 3865.
96. Zupan A., Burke K., Ernzerhof M., Perdew J. P. Distributions and averages of electron density parameters: Explaining the effects of gradient corrections // *The Journal of chemical physics*. – 1997. – T. 106, № 24. – C. 10184-10193.
97. Gibbs G. V., Cox D. F., Rosso K. M. A Connection between Empirical Bond Strength and the Localization of the Electron Density at the Bond Critical Points of the SiO Bonds in Silicates // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2004. – T. 108, № 38. – C. 7643-7645.
98. Bader R. F., Essén H. The characterization of atomic interactions // *The Journal of chemical physics*. – 1984. – T. 80, № 5. – C. 1943-1960.
99. Spackman M. A., Byrom P. G. A novel definition of a molecule in a crystal // *Chemical Physics Letters*. – 1997. – T. 267, № 3. – C. 215-220.
100. Coppens P. Direct Evaluation of the Charge Transfer in the Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ) Complex at 100 K by Numerical Integration of X-Ray Diffraction Amplitudes // *Physical Review Letters*. – 1975. – T. 35, № 2. – C. 98-100.
101. Gatti C., Saunders V. R., Roetti C. Crystal field effects on the topological properties of the electron density in molecular crystals: The case of urea // *The Journal of Chemical Physics*. – 1994. – T. 101, № 12. – C. 10686-10696.
102. J. McKinnon J., S. Mitchell A., A. Spackman M. Visualising intermolecular interactions in crystals: naphthalene vs. terephthalic acid // *Chemical Communications*. – 1998.10.1039/A804691C № 19. – C. 2071-2072.
103. Spackman M. A., McKinnon J. J. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals // *CrystEngComm*. – 2002. – T. 4, № 66. – C. 378-392.

104. McKinnon J. J., Jayatilaka D., Spackman M. A. Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces // *Chemical Communications*. – 2007.10.1039/B704980C № 37. – C. 3814-3816.
105. Gelinck G., Heremans P., Nomoto K., Anthopoulos T. D. Organic transistors in optical displays and microelectronic applications // *Advanced materials*. – 2010. – T. 22, № 34. – C. 3778-3798.
106. Sirringhaus H. 25th anniversary article: organic field-effect transistors: the path beyond amorphous silicon // *Advanced materials*. – 2014. – T. 26, № 9. – C. 1319-1335.
107. Mandal S., Noh Y.-Y. Printed organic thin-film transistor-based integrated circuits // *Semiconductor Science and Technology*. – 2015. – T. 30, № 6. – C. 064003.
108. Troisi A., Cheung D. L., Andrienko D. Charge Transport in Semiconductors with Multiscale Conformational Dynamics // *Physical Review Letters*. – 2009. – T. 102, № 11. – C. 116602.
109. Troisi A., Cheung D. L. Transition from dynamic to static disorder in one-dimensional organic semiconductors // *The Journal of Chemical Physics*. – 2009. – T. 131, № 1. – C. 014703.
110. Su W. P., Schrieffer J. R., Heeger A. J. Solitons in Polyacetylene // *Physical Review Letters*. – 1979. – T. 42, № 25. – C. 1698-1701.
111. Hannewald K., Stojanović V. M., Schellekens J. M. T., Bobbert P. A., Kresse G., Hafner J. Theory of polaron bandwidth narrowing in organic molecular crystals // *Physical Review B*. – 2004. – T. 69, № 7. – C. 075211.
112. Fornari R. P., Troisi A. Theory of charge hopping along a disordered polymer chain // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – T. 16, № 21. – C. 9997-10007.
113. Zhugayevych A., Postupna O., Bakus Ii R. C., Welch G. C., Bazan G. C., Tretiak S. Ab Initio Study of a Molecular Crystal for Photovoltaics: Light Absorption, Exciton and Charge Carrier Transport // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – T. 117, № 10. – C. 4920-4930.
114. Shuai Z., Geng H., Xu W., Liao Y., André J.-M. From charge transport parameters to charge mobility in organic semiconductors through multiscale simulation // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – T. 43, № 8. – C. 2662-2679.
115. Brédas J.-L., Calbert J. P., da Silva Filho D., Cornil J. Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2002. – T. 99, № 9. – C. 5804-5809.

116. Fuchs A., Steinbrecher T., Mommer M. S., Nagata Y., Elstner M., Lennartz C. Molecular origin of differences in hole and electron mobility in amorphous Alq₃—a multiscale simulation study // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2012. – T. 14, № 12. – C. 4259-4270.
117. Martinelli N. G., Idé J., Sánchez-Carrera R. S., Coropceanu V., Brédas J.-L., Ducasse L., Castet F., Cornil J., Beljonne D. Influence of Structural Dynamics on Polarization Energies in Anthracene Single Crystals // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – T. 114, № 48. – C. 20678-20685.
118. Valeev E. F., Coropceanu V., da Silva Filho D. A., Salman S., Brédas J.-L. Effect of Electronic Polarization on Charge-Transport Parameters in Molecular Organic Semiconductors // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – T. 128, № 30. – C. 9882-9886.
119. Ryno S. M., Lee S. R., Sears J. S., Risko C., Brédas J.-L. Electronic Polarization Effects upon Charge Injection in Oligoacene Molecular Crystals: Description via a Polarizable Force Field // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – T. 117, № 27. – C. 13853-13860.
120. Friederich P., Symalla F., Meded V., Neumann T., Wenzel W. Ab Initio Treatment of Disorder Effects in Amorphous Organic Materials: Toward Parameter Free Materials Simulation // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2014. – T. 10, № 9. – C. 3720-3725.
121. Marcus R. A. On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I // *The Journal of Chemical Physics*. – 1956. – T. 24, № 5. – C. 966-978.
122. Eley D. D., Evans M. G. Heats and entropy changes accompanying the solution of ions in water // *Transactions of the Faraday Society*. – 1938. – T. 34, № 0. – C. 1093-1112.
123. Wen S.-H., Li A., Song J., Deng W.-Q., Han K.-L., Goddard W. A. First-Principles Investigation of Anisotropic Hole Mobilities in Organic Semiconductors // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2009. – T. 113, № 26. – C. 8813-8819.
124. Blumberger J., Lamoureux G. Reorganization free energies and quantum corrections for a model electron self-exchange reaction: comparison of polarizable and non-polarizable solvent models // *Molecular Physics*. – 2008. – T. 106, № 12-13. – C. 1597-1611.
125. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *The Journal of Chemical Physics*. – 1993. – T. 98, № 7. – C. 5648-5652.
126. Zhao Y., Truhlar D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two

- new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals // *Theoretical Chemistry Accounts*. – 2008. – T. 120, № 1. – C. 215-241.
127. Chai J.-D., Head-Gordon M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2008. – T. 10, № 44. – C. 6615-6620.
128. Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction // *Journal of Computational Chemistry*. – 2006. – T. 27, № 15. – C. 1787-1799.
129. Petersson G. A., Al-Laham M. A. A complete basis set model chemistry. II. Open-shell systems and the total energies of the first-row atoms // *The Journal of Chemical Physics*. – 1991. – T. 94, № 9. – C. 6081-6090.
130. Petersson G. A., Bennett A., Tensfeldt T. G., Al-Laham M. A., Shirley W. A., Mantzaris J. A complete basis set model chemistry. I. The total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first-row elements // *The Journal of Chemical Physics*. – 1988. – T. 89, № 4. – C. 2193-2218.
131. McLean A. D., Chandler G. S. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, $Z=11-18$ // *The Journal of Chemical Physics*. – 1980. – T. 72, № 10. – C. 5639-5648.
132. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // *Journal of Computational Chemistry*. – 2011. – T. 32, № 7. – C. 1456-1465.
133. Weigend F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2006. – T. 8, № 9. – C. 1057-1065.
134. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2005. – T. 7, № 18. – C. 3297-3305.
135. Dapprich S., Komáromi I., Byun K. S., Morokuma K., Frisch M. J. A new ONIOM implementation in Gaussian98. Part I. The calculation of energies, gradients, vibrational frequencies and electric field // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. – 1999. – T. 461-462. – C. 1-21.

136. Stewart J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements // *Journal of Molecular Modeling*. – 2007. – T. 13, № 12. – C. 1173-1213.
137. Rappe A. K., Casewit C. J., Colwell K. S., Goddard W. A., Skiff W. M. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations // *Journal of the American Chemical Society*. – 1992. – T. 114, № 25. – C. 10024-10035.
138. Mackenzie C. F., Spackman P. R., Jayatilaka D., Spackman M. A. CrystalExplorer model energies and energy frameworks: extension to metal coordination compounds, organic salts, solvates and open-shell systems // *IUCrJ*. – 2017. – T. 4, № 5. – C. 575-587.
139. Kendall R. A., Jr. T. H. D., Harrison R. J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions // *The Journal of Chemical Physics*. – 1992. – T. 96, № 9. – C. 6796-6806.
140. Woon D. E., Jr. T. H. D. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon // *The Journal of Chemical Physics*. – 1993. – T. 98, № 2. – C. 1358-1371.
141. Wiberg K. B. Application of the pople-santry-segal CNDO method to the cyclopropylcarbinyll and cyclobutyl cation and to bicyclobutane // *Tetrahedron*. – 1968. – T. 24, № 3. – C. 1083-1096.
142. Trani F., Scalmani G., Zheng G., Carnimeo I., Frisch M. J., Barone V. Time-Dependent Density Functional Tight Binding: New Formulation and Benchmark of Excited States // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2011. – T. 7, № 10. – C. 3304-3313.
143. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // *The Journal of Chemical Physics*. – 1999. – T. 110, № 13. – C. 6158-6170.
144. Yanai T., Tew D. P., Handy N. C. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP) // *Chemical Physics Letters*. – 2004. – T. 393, № 1. – C. 51-57.
145. Henderson T. M., Izmaylov A. F., Scalmani G., Scuseria G. E. Can short-range hybrids describe long-range-dependent properties? // *The Journal of Chemical Physics*. – 2009. – T. 131, № 4. – C. 044108.

146. Improta R., Barone V., Santoro F. Ab Initio Calculations of Absorption Spectra of Large Molecules in Solution: Coumarin C153 // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2007. – T. 46, № 3. – C. 405-408.
147. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas Ö., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J. *Gaussian 09 Revision A.2* // *Book Gaussian 09 Revision A.2* / Editor, 2009.
148. Lu T., Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer // *Journal of Computational Chemistry*. – 2012. – T. 33, № 5. – C. 580-592.
149. Spackman P. R., Turner M. J., McKinnon J. J., Wolff S. K., Grimwood D. J., Jayatilaka D., Spackman M. A. CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals // *Journal of Applied Crystallography*. – 2021. – T. 54, № 3. – C. 1006-1011.
150. Breneman C. M., Wiberg K. B. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis // *Journal of Computational Chemistry*. – 1990. – T. 11, № 3. – C. 361-373.
151. Neese F., Wennmohs F., Becker U., Riplinger C. The ORCA quantum chemistry program package // *The Journal of Chemical Physics*. – 2020. – T. 152, № 22. – C. 224108.
152. Lane J. R., Contreras-García J., Piquemal J. P., Miller B. J., Kjaergaard H. G. Are Bond Critical Points Really Critical for Hydrogen Bonding? // *J Chem Theory Comput*. – 2013. – T. 9, № 8. – C. 3263-6.
153. Mannanov A. A., Kazantsev M. S., Kuimov A. D., Konstantinov V. G., Dominskiy D. I., Trukhanov V. A., Anisimov D. S., Gultikov N. V., Bruevich V. V., Koskin I. P., Sonina A. A., Rybalova T. V., Shundrina I. K., Mostovich E. A., Paraschuk D. Y., Pshenichnikov M. S. Long-

range exciton transport in brightly fluorescent furan/phenylene co-oligomer crystals // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2019. – T. 7, № 1. – C. 60-68.

154. Namespetra A. M., Hendsbee A. D., Welch G. C., Hill I. G. Development of simple hole-transporting materials for perovskite solar cells // *Canadian Journal of Chemistry*. – 2016. – T. 94, № 4. – C. 352-359.

155. Naibi Lakshminarayana A., Ong A., Chi C. Modification of acenes for n-channel OFET materials // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2018. – T. 6, № 14. – C. 3551-3563.

156. Maiti B., Wang K., Bhandari S., Bunge S. D., Twieg R. J., Dunitz B. D. Enhancing charge mobilities in selectively fluorinated oligophenyl organic semiconductors: a design approach based on experimental and computational perspectives // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2019. – T. 7, № 13. – C. 3881-3888.

157. Contreras-Garcia J., Yang W., Johnson E. R. Analysis of Hydrogen-Bond Interaction Potentials from the Electron Density: Integration of Noncovalent Interaction Regions // *J. Phys. Chem. A* – 2011– T. 115, № 45 – C. 12983–12990.

158. Wang C., Dong H., Jiang L., Hu W. Organic semiconductor crystals // *Chemical Society Reviews*. – 2018. – T. 47, № 2. – C. 422-500.

159. Zhang X., Dong H., Hu W. Organic Semiconductor Single Crystals for Electronics and Photonics // *Advanced Materials*. – 2018. – T. 30, № 44. – C. 1801048.

160. Takimiya K., Osaka I., Mori T., Nakano M. Organic Semiconductors Based on [1]Benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene Substructure // *Accounts of Chemical Research*. – 2014. – T. 47, № 5. – C. 1493-1502.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит Мостовича Евгения Алексеевича и Энрико Бенасси за научное руководство, а также коллектив Лаборатории Органической Электроники НИОХ СО РАН за участие в обсуждении и анализе результатов, полученных в рамках настоящей диссертации. Отдельно автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Казанцеву Максиму Сергеевичу за помощь в постановке целей и задач, подготовке научных публикаций. Наконец, автор благодарит Сибирский Суперкомпьютерный Центр за предоставление доступа к вычислительным мощностям и программному обеспечению, без которых настоящая диссертация была бы невозможна.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приложение 1. Дополнительные данные к главе 3

Таблица III. Атомные координаты (Å) оптимизированных молекулярных геометрий соединений, исследованных в Главе 3 (незаряженное состояние). В подписи, в скобках указан использованный теоретический метод.

<i>BPTB (B3LYP/GD3BJ/6-31+G*)</i>				<i>BPTB (B3LYP/GD3BJ/6-311+G**)</i>			
C	7.04303700	2.16096800	-1.55686400	C	7.03177100	2.15598500	-1.55487500
C	6.92278600	3.47614100	-2.04192200	C	6.91252600	3.47052700	-2.03198600
C	8.03220400	4.15878500	-2.53878600	C	8.01863300	4.15101200	-2.52891600
C	9.28833700	3.54693600	-2.55510400	C	9.26967800	3.53760200	-2.55323900
C	9.42157100	2.24031000	-2.07560800	C	9.40176800	2.23180800	-2.08218900
C	8.31188300	1.55192500	-1.58925300	C	8.29577300	1.54522500	-1.59532800
C	5.88952700	1.43136700	-1.02518700	C	5.88005500	1.42912100	-1.02058700
C	5.87208400	0.41350900	-0.09441400	C	5.86085600	0.42103600	-0.08546900
C	4.56981700	-0.07019000	0.19861800	C	4.56090700	-0.06088900	0.20793600
C	3.56896500	0.56983300	-0.50386800	C	3.56308900	0.57049200	-0.49851500
S	4.25992600	1.78552500	-1.55977100	S	4.25308000	1.77875700	-1.56101200
C	2.12732200	0.33535000	-0.45259700	C	2.12338400	0.33468400	-0.45042500
C	1.19870400	1.33278500	-0.80614400	C	1.19777200	1.33070400	-0.80249500
C	-0.16899700	1.09935300	-0.74142200	C	-0.16655300	1.09802000	-0.74009100
C	-0.67707000	-0.14607900	-0.32558900	C	-0.67313200	-0.14541200	-0.32776000
C	0.25154800	-1.14351300	-0.02795900	C	0.25248000	-1.14143200	-0.02430900
C	1.61924900	-0.91008100	-0.03676400	C	1.61680500	-0.90874800	-0.03809400
C	-2.11871300	-0.38056100	-0.27431800	C	-2.11283700	-0.38122000	-0.27967000
S	-2.80967400	-1.59625300	0.78158600	S	-2.80282800	-1.58948500	0.78282700
C	-4.43927500	-1.24209500	0.24700100	C	-4.42980300	-1.23984900	0.24240100
C	-4.42183200	-0.22423800	-0.68377100	C	-4.41060400	-0.23176400	-0.69271700
C	-3.11956500	0.25946200	-0.97680300	C	-3.11065500	0.25016100	-0.98612100
C	-5.59278400	-1.97169600	0.77867800	C	-5.58151900	-1.96671400	0.77669000
C	-5.47253400	-3.28686900	1.26373700	C	-5.46227400	-3.28125600	1.25380000
C	-6.58195200	-3.96951400	1.76060000	C	-6.56838000	-3.96174100	1.75073100
C	-7.83808400	-3.35766500	1.77691800	C	-7.81942600	-3.34833100	1.77505400
C	-7.97131900	-2.05103900	1.29742200	C	-7.95151500	-2.04253600	1.30400300
C	-6.86163100	-1.36265400	0.81106700	C	-6.84552100	-1.35595400	0.81714200
H	5.95715600	3.97335100	-2.01049000	H	5.95021400	3.96760100	-1.99400200
H	7.91586100	5.17507500	-2.90558200	H	7.90451200	5.16666000	-2.88977600
H	10.15303100	4.08043800	-2.93969900	H	10.13174000	4.06942500	-2.93797200
H	10.39120800	1.74980600	-2.09303900	H	10.36813900	1.74138700	-2.10644700
H	8.42047100	0.52606000	-1.25014800	H	8.40297300	0.52010200	-1.26235100
H	6.76894400	0.05049900	0.39559300	H	6.75544400	0.06377800	0.40647800
H	4.37078500	-0.84052900	0.93558700	H	4.36090100	-0.82471900	0.94712600
H	1.55325400	2.31537900	-1.10502900	H	1.55338400	2.31066900	-1.09882000
H	-0.85638300	1.90283800	-0.98778600	H	-0.85245000	1.89953400	-0.98514800
H	-0.10300200	-2.12610700	0.32684400	H	-0.10313200	-2.12139700	0.32063500
H	2.30663500	-1.71356700	0.20960100	H	2.30270200	-1.71026300	0.20696200
H	-5.31869100	0.13877200	-1.17377800	H	-5.30519200	0.12549400	-1.18466300
H	-2.92053300	1.02980000	-1.71377200	H	-2.91064800	1.01399100	-1.72531200
H	-4.50690400	-3.78407900	1.23230500	H	-4.49996100	-3.77833000	1.21581700
H	-6.46560900	-4.98580400	2.12739600	H	-6.45426000	-4.97738900	2.11159000
H	-8.70277900	-3.89116600	2.16151300	H	-8.68148800	-3.88015400	2.15978600
H	-8.94095600	-1.56053400	1.31485300	H	-8.91788700	-1.55211600	1.32826100
H	-6.97021900	-0.33678900	0.47196300	H	-6.95272100	-0.33083000	0.48416600

<u>BPTB (M06-2X/6-31+G*)</u>				<u>BPTB (M06-2X/6-311++G**)</u>			
C	7.02214600	2.15965800	-1.55274800	C	7.01340000	2.15652200	-1.55292400
C	6.91039500	3.47752600	-2.01662200	C	6.90401100	3.47452600	-2.00885000
C	8.02012400	4.14783700	-2.52316700	C	8.01238000	4.14201500	-2.51432700
C	9.26231000	3.51689400	-2.56811300	C	9.24948600	3.50792300	-2.56619700
C	9.38408300	2.20547400	-2.10922400	C	9.36839100	2.19645800	-2.11543200
C	8.27364200	1.52979400	-1.61348400	C	8.25977800	1.52319600	-1.62012300
C	5.86405300	1.43894300	-1.00508300	C	5.85588900	1.43907600	-1.00279600
C	5.85237200	0.46077800	-0.04290800	C	5.84235500	0.47146000	-0.03461400
C	4.54835200	-0.02250700	0.25201300	C	4.53997500	-0.01037800	0.26052700
C	3.56414900	0.58680600	-0.48545600	C	3.55874800	0.58948700	-0.48267300
S	4.25268500	1.75953700	-1.56498300	S	4.24720300	1.75329400	-1.56971200
C	2.11751800	0.34281500	-0.44470800	C	2.11353300	0.34333000	-0.44452600
C	1.19221900	1.34922400	-0.75653800	C	1.18997900	1.34926300	-0.75106000
C	-0.17335800	1.10696300	-0.69842800	C	-0.17271200	1.10634100	-0.69329900
C	-0.66726600	-0.15354500	-0.33347900	C	-0.66328100	-0.15405900	-0.33366100
C	0.25803300	-1.15995400	-0.02164900	C	0.26027300	-1.15999200	-0.02712700
C	1.62361000	-0.91769200	-0.07975900	C	1.62296400	-0.91707000	-0.08488800
C	-2.11389700	-0.39753500	-0.29273100	C	-2.10849600	-0.40021600	-0.29551300
S	-2.80243300	-1.57026600	0.78679600	S	-2.79695100	-1.56402200	0.79152600
C	-4.41380100	-1.24967200	0.22689700	C	-4.40563700	-1.24980500	0.22461000
C	-4.40212000	-0.27150700	-0.73527800	C	-4.39210300	-0.28218900	-0.74357200
C	-3.09810000	0.21177800	-1.03019900	C	-3.08972300	0.19964900	-1.03871400
C	-5.57189400	-1.97038600	0.77456300	C	-5.56314800	-1.96725000	0.77473900
C	-5.46014300	-3.28825400	1.23843700	C	-5.45375900	-3.28525400	1.23066500
C	-6.56987200	-3.95856400	1.74498300	C	-6.56212800	-3.95274200	1.73614300
C	-7.81205800	-3.32762100	1.78992900	C	-7.79923400	-3.31865000	1.78801300
C	-7.93383100	-2.01620100	1.33104000	C	-7.91813800	-2.00718600	1.33724800
C	-6.82338900	-1.34052200	0.83529900	C	-6.80952600	-1.33392400	0.84193800
H	5.95164400	3.98705400	-1.96146500	H	5.94894400	3.98449400	-1.94788400
H	7.91480300	5.16976500	-2.87546800	H	7.91066000	5.16365000	-2.86066400
H	10.12817500	4.04147700	-2.96063800	H	10.11387600	4.03023300	-2.95797200
H	10.34519100	1.70121700	-2.15004800	H	10.32581900	1.69116800	-2.16218800
H	8.36730200	0.49726600	-1.28886400	H	8.34981900	0.49127700	-1.30131000
H	6.74966400	0.12704700	0.46697400	H	6.73761500	0.14508500	0.47785600
H	4.33840800	-0.76648000	1.01287300	H	4.32793300	-0.74656800	1.02453100
H	1.54584300	2.34382400	-1.01618700	H	1.54381900	2.34197400	-1.00644600
H	-0.86947000	1.91378400	-0.90912200	H	-0.86909300	1.91063800	-0.89946700
H	-0.09559100	-2.15455400	0.23800000	H	-0.09356700	-2.15270300	0.22826000
H	2.31972200	-1.72451300	0.13093500	H	2.31934500	-1.72136700	0.12128000
H	-5.29941200	0.06222400	-1.24516000	H	-5.28736300	0.04418600	-1.25604200
H	-2.88815600	0.95575000	-1.79106000	H	-2.87768100	0.93583900	-1.80271800
H	-4.50139200	-3.79778200	1.18328000	H	-4.49869200	-3.79522300	1.16969900
H	-6.46455100	-4.98049200	2.09728400	H	-6.46040800	-4.97437800	2.08248000
H	-8.67792200	-3.85220300	2.18245500	H	-8.66362400	-3.84096000	2.17978900
H	-8.89493800	-1.51194300	1.37186400	H	-8.87556700	-1.50189600	1.38400400
H	-6.91705000	-0.30799400	0.51067900	H	-6.89956600	-0.30200500	0.52312500

<i>BPTB (ω-B97-X[D]/6-31+G*)</i>				<i>BPTB (ω-B97-X[D]/6-311++G**)</i>			
C	7.02901100	2.17168100	-1.55588800	C	7.01841700	2.16691600	-1.55466400
C	6.94230700	3.50080200	-1.99051900	C	6.93079500	3.49326500	-1.98752700
C	8.05858900	4.15337100	-2.50508900	C	8.04408000	4.14520000	-2.50035100
C	9.28284200	3.49315500	-2.58707900	C	9.26568800	3.48725700	-2.58221400
C	9.38031900	2.17093600	-2.15693700	C	9.36406400	2.16813400	-2.15369400
C	8.26263700	1.51337000	-1.65334600	C	8.24976900	1.51083500	-1.65148400
C	5.86379600	1.46751900	-0.99703100	C	5.85498300	1.46378600	-0.99524400
C	5.84334800	0.53166600	0.00484700	C	5.83377000	0.53045100	0.00368100
C	4.53913400	0.05043300	0.30077500	C	4.53195100	0.05048400	0.29936400
C	3.56087400	0.61770100	-0.47498200	C	3.55577400	0.61607800	-0.47348200
S	4.25779000	1.74771600	-1.59512600	S	4.25092100	1.74535600	-1.59263800
C	2.11448700	0.35872800	-0.44120100	C	2.11105100	0.35708900	-0.44120500
C	1.17865400	1.36585000	-0.71111700	C	1.17822200	1.36261400	-0.71149800
C	-0.18417000	1.10741700	-0.65648600	C	-0.18156800	1.10581600	-0.65725000
C	-0.66423500	-0.16945600	-0.33698300	C	-0.66079900	-0.16781800	-0.33698100
C	0.27159800	-1.17657800	-0.06706700	C	0.27203000	-1.17334300	-0.06668700
C	1.63442300	-0.91814500	-0.12169800	C	1.63182000	-0.91654400	-0.12093600
C	-2.11062200	-0.42842900	-0.30320300	C	-2.10552100	-0.42680600	-0.30470300
S	-2.80753800	-1.55844400	0.81694100	S	-2.80066900	-1.55608500	0.81445300
C	-4.41354400	-1.27824700	0.21884500	C	-4.40473100	-1.27451400	0.21705800
C	-4.39309600	-0.34239400	-0.78303200	C	-4.38351800	-0.34117900	-0.78186700
C	-3.08888100	0.13883900	-1.07895900	C	-3.08169900	0.13878800	-1.07755000
C	-5.57875000	-1.98240900	0.77770200	C	-5.56816500	-1.97764500	0.77647800
C	-5.49205500	-3.31153000	1.21233300	C	-5.48054300	-3.30399400	1.20934200
C	-6.60833700	-3.96410000	1.72690200	C	-6.59382800	-3.95592800	1.72216500
C	-7.83259100	-3.30388400	1.80889100	C	-7.81543600	-3.29798500	1.80402900
C	-7.93006700	-1.98166400	1.37875000	C	-7.91381200	-1.97886200	1.37550800
C	-6.81238500	-1.32409800	0.87516000	C	-6.79951700	-1.32156400	0.87329900
H	5.99921100	4.03475300	-1.90704400	H	5.98855600	4.02425500	-1.90453000
H	7.97241200	5.18492600	-2.83449700	H	7.95804500	5.17480300	-2.82898600
H	10.15420900	4.00426500	-2.98602500	H	10.13506100	3.99811100	-2.98005400
H	10.32771900	1.64380800	-2.22582900	H	10.31044400	1.64349200	-2.22263300
H	8.33800600	0.47286200	-1.35007900	H	8.32541400	0.47263400	-1.34807700
H	6.73473100	0.22552900	0.54170600	H	6.72432700	0.22440200	0.53735300
H	4.32526400	-0.66319200	1.08916700	H	4.31748700	-0.66291500	1.08465000
H	1.51896900	2.37353000	-0.93491300	H	1.52002600	2.36707700	-0.93680500
H	-0.88831200	1.91499900	-0.83524700	H	-0.88461600	1.91114200	-0.83753700
H	-0.06871700	-2.18425900	0.15672900	H	-0.06977400	-2.17780600	0.15861900
H	2.33856400	-1.72572700	0.05706300	H	2.33486900	-1.72187000	0.05935200
H	-5.28447800	-0.03625800	-1.31989200	H	-5.27407400	-0.03513100	-1.31553800
H	-2.87501100	0.85246400	-1.86735200	H	-2.86723500	0.85218600	-1.86283600
H	-4.54895900	-3.84548200	1.12885900	H	-4.53830400	-3.83498400	1.12634400
H	-6.52216000	-4.99565500	2.05631000	H	-6.50779300	-4.98553100	2.05080000
H	-8.70395800	-3.81499400	2.20783700	H	-8.68480900	-3.80883900	2.20186900
H	-8.87746800	-1.45453700	1.44764100	H	-8.86019100	-1.45422000	1.44444800
H	-6.88775400	-0.28359000	0.57189300	H	-6.87516200	-0.28336200	0.56989100

<i>FP5 (B3LYP/GD3BJ/6-31+G*)</i>				<i>FP5 (B3LYP/GD3BJ/6-311+G**)</i>			
C	6.44365700	2.23337400	0.22047900	C	6.43459600	2.22982500	0.22049700
C	5.93147100	3.49534000	-0.13225700	C	5.92364400	3.48916600	-0.13075300
C	6.78727200	4.58165800	-0.30845400	C	6.77719700	4.57267200	-0.30650900
C	8.16608700	4.43274200	-0.13724000	C	8.15227200	4.42376100	-0.13640800
C	8.68381100	3.18125300	0.21353800	C	8.66899400	3.17550700	0.21275300
C	7.83411300	2.09276000	0.39081800	C	7.82198400	2.08961900	0.38966800
C	5.56223800	1.09259200	0.40737700	C	5.55308100	1.09133600	0.40690600
C	5.76964600	-0.22475800	0.74399300	C	5.76007300	-0.22236600	0.74280800
C	4.49261800	-0.85399900	0.76940900	C	4.48435000	-0.85083600	0.76820500
C	3.56399300	0.10907900	0.44690400	C	3.55848200	0.10982800	0.44640300
O	4.21729700	1.29604400	0.22621800	O	4.21034000	1.29515700	0.22581200
C	2.12077600	0.10416600	0.30625100	C	2.11712800	0.10355600	0.30615800
C	1.41667800	1.27244900	-0.04557300	C	1.41514500	1.26934800	-0.04576600
C	0.03544300	1.25782300	-0.17782400	C	0.03752700	1.25544900	-0.17796600
C	-0.70286700	0.07794600	0.03505100	C	-0.69921900	0.07855700	0.03514500
C	0.00123000	-1.09033700	0.38687600	C	0.00276300	-1.08723500	0.38706900
C	1.38246500	-1.07571100	0.51912700	C	1.38038100	-1.07333700	0.51926900
C	-2.14608500	0.07303400	-0.10560100	C	-2.14057400	0.07228400	-0.10510000
O	-2.79938900	-1.11393200	0.11508500	O	-2.79243200	-1.11304500	0.11549100
C	-4.14433000	-0.91047900	-0.06607400	C	-4.13517300	-0.90922300	-0.06560300
C	-4.35173800	0.40687000	-0.40269000	C	-4.34216400	0.40447900	-0.40150500
C	-3.07471000	1.03611100	-0.42810600	C	-3.06644200	1.03294800	-0.42690100
C	-5.02574800	-2.05126200	0.12082400	C	-5.01668700	-2.04771300	0.12080600
C	-4.51356300	-3.31322800	0.47355900	C	-4.50573500	-3.30705400	0.47205400
C	-5.36936400	-4.39954500	0.64975600	C	-5.35928900	-4.39056000	0.64781000
C	-6.74817900	-4.25062900	0.47854300	C	-6.73436300	-4.24164900	0.47771000
C	-7.26590300	-2.99914100	0.12776500	C	-7.25108600	-2.99339400	0.12855000
C	-6.41620400	-1.91064700	-0.04951500	C	-6.40407500	-1.90750600	-0.04836500
H	4.86193800	3.61656800	-0.26630500	H	4.85662100	3.60932300	-0.26368400
H	6.37418400	5.54922900	-0.58089500	H	6.36597000	5.53822400	-0.57770500
H	8.83071200	5.28093200	-0.27514000	H	8.81514600	5.26971600	-0.27396200
H	9.75434900	3.05321900	0.34945300	H	9.73697900	3.04884200	0.34748500
H	8.24921700	1.12674100	0.66309800	H	8.23675600	1.12623600	0.66064000
H	6.72285000	-0.69090200	0.94970100	H	6.71093300	-0.68608800	0.94785200
H	4.28776100	-1.89033400	0.99793700	H	4.27890500	-1.88385500	0.99598400
H	1.96447700	2.19316900	-0.21455900	H	1.96328700	2.18671600	-0.21455300
H	-0.47955600	2.17434100	-0.45039700	H	-0.47581300	2.16962600	-0.45058800
H	-0.54656800	-2.01105600	0.55586200	H	-0.54537800	-2.00460400	0.55585600
H	1.89746400	-1.99222900	0.79170000	H	1.89372200	-1.98751400	0.79189200
H	-5.30494100	0.87301400	-0.60839800	H	-5.29302500	0.86820100	-0.60654800
H	-2.86985200	2.07244700	-0.65663400	H	-2.86099700	2.06596700	-0.65468000
H	-3.44403000	-3.43445600	0.60760800	H	-3.43871300	-3.42721100	0.60498500
H	-4.95627600	-5.36711700	0.92219800	H	-4.94806100	-5.35611200	0.91900500
H	-7.41280400	-5.09881900	0.61644300	H	-7.39723800	-5.08760400	0.61526400
H	-8.33644100	-2.87110700	-0.00815000	H	-8.31907100	-2.86673000	-0.00618100
H	-6.83130900	-0.94462900	-0.32179500	H	-6.81884800	-0.94412300	-0.31933500

<i>FP5 (M06-2X/6-31+G*)</i>				<i>FP5 (M06-2X/6-311++G**)</i>			
C	6.42205100	2.22396000	0.22277300	C	6.44413600	2.23615600	0.22003400
C	5.90206100	3.47913100	-0.11904600	C	5.93814900	3.49880500	-0.13057100
C	6.75227500	4.56671700	-0.29816100	C	6.79504300	4.58082100	-0.30569400
C	8.12911300	4.41948000	-0.13950500	C	8.17015300	4.42869400	-0.13580900
C	8.65264900	3.17137100	0.20101200	C	8.68303200	3.17821100	0.21254700
C	7.80799600	2.08240800	0.38063800	C	7.83251400	2.09396900	0.38875100
C	5.54040200	1.07613600	0.41333800	C	5.55841400	1.09670700	0.40636100
C	5.75637700	-0.23155300	0.75198500	C	5.76533000	-0.21701100	0.74248500
C	4.47853600	-0.86166700	0.77764300	C	4.49091100	-0.84471600	0.76786000
C	3.56220900	0.10138100	0.45314300	C	3.56512800	0.11601900	0.44586500
O	4.20772100	1.27817400	0.23201500	O	4.21631100	1.30108800	0.22511000
C	2.11217600	0.09956000	0.30900300	C	2.12048400	0.10720000	0.30577900
C	1.42119700	1.26634000	-0.04939800	C	1.41272600	1.27015400	-0.04723300
C	0.04110400	1.25594200	-0.18496000	C	0.03405500	1.25272600	-0.17885800
C	-0.69426800	0.08255400	0.03230600	C	-0.70257600	0.07491300	0.03552700
C	-0.00328900	-1.08422600	0.39070600	C	0.00518200	-1.08804100	0.38853900
C	1.37680300	-1.07382800	0.52626800	C	1.38385300	-1.07061300	0.52016500
C	-2.14430200	0.08073200	-0.11183400	C	-2.14722100	0.06609400	-0.10455800
O	-2.78981300	-1.09606200	0.10928900	O	-2.79840300	-1.11897500	0.11619300
C	-4.12249500	-0.89402200	-0.07203200	C	-4.14050600	-0.91459400	-0.06505600
C	-4.33846900	0.41366700	-0.41067300	C	-4.34742200	0.39912500	-0.40117600
C	-3.06062900	1.04378200	-0.43632900	C	-3.07300400	1.02683000	-0.42655000
C	-5.00414300	-2.04184800	0.11852800	C	-5.02622800	-2.05404400	0.12126700
C	-4.48415100	-3.29702300	0.46033200	C	-4.52023900	-3.31669600	0.47186100
C	-5.33436400	-4.38461000	0.63944100	C	-5.37713300	-4.39871200	0.64698100
C	-6.71120300	-4.23737100	0.48079600	C	-6.75224400	-4.24658400	0.47710300
C	-7.23474100	-2.98925800	0.14029500	C	-7.26512400	-2.99609800	0.12875900
C	-6.39008900	-1.90029400	-0.03932700	C	-6.41460600	-1.91185500	-0.04744100
H	4.83030000	3.59665700	-0.24274500	H	4.87153300	3.62515900	-0.26413000
H	6.33563400	5.53413500	-0.56297200	H	6.38566500	5.54778100	-0.57629400
H	8.79020000	5.26927200	-0.27998400	H	8.83553600	5.27327200	-0.27282200
H	9.72410800	3.04600700	0.32656800	H	9.75098100	3.04787100	0.34735000
H	8.22539400	1.11470900	0.64449100	H	8.24747800	1.13000400	0.65904300
H	6.71111600	-0.69293400	0.95959800	H	6.71566800	-0.68242100	0.94805200
H	4.26982300	-1.89660700	1.00759500	H	4.28699100	-1.87833400	0.99603900
H	1.97541100	2.18327000	-0.22154200	H	1.95539700	2.19083800	-0.21823100
H	-0.47269500	2.17155400	-0.46393300	H	-0.47877900	2.16738700	-0.45256500
H	-0.55750300	-2.00115600	0.56285000	H	-0.53748900	-2.000872400	0.55953800
H	1.89060300	-1.98944100	0.80524000	H	1.89668700	-1.98527400	0.79387100
H	-5.29320900	0.87504900	-0.61828400	H	-5.29776100	0.86453600	-0.60674100
H	-2.85191600	2.07872400	-0.66627600	H	-2.86908400	2.06044900	-0.65472500
H	-3.41238900	-3.41455000	0.58402200	H	-3.45362300	-3.44305100	0.60541400
H	-4.91772300	-5.35203000	0.90424000	H	-4.96775400	-5.36567500	0.91757200
H	-7.37229000	-5.08716400	0.62127100	H	-7.41762600	-5.09116300	0.61411400
H	-8.30620000	-2.86389200	0.01474700	H	-8.33307400	-2.86575700	-0.00603800
H	-6.80748800	-0.93259200	-0.30316700	H	-6.82957100	-0.94788700	-0.31772400

<i>FP5 (ω-B97-X[D]/6-3I+G*)</i>				<i>FP5 (ω-B97-X[D]/6-3II++G**)</i>			
C	6.42624300	2.22444200	0.22008400	C	6.41794700	2.22178700	0.21444500
C	5.91064800	3.47606200	-0.13961600	C	5.91170200	3.45825900	-0.19571200
C	6.76038300	4.56377100	-0.31663200	C	6.76101300	4.54264300	-0.36991000
C	8.13461900	4.42150400	-0.13837500	C	8.12510500	4.41178100	-0.13932700
C	8.65495900	3.17814200	0.21995500	C	8.63609600	3.18403000	0.26995500
C	7.81003300	2.08930000	0.39796900	C	7.79176400	2.09882600	0.44682700
C	5.54399000	1.07544900	0.40816700	C	5.53519400	1.07436400	0.39683400
C	5.75900300	-0.23253500	0.74110500	C	5.75194700	-0.23314700	0.71580100
C	4.48183100	-0.86183700	0.76630300	C	4.47600700	-0.86233400	0.73930900
C	3.56570900	0.10115400	0.44689800	C	3.56188200	0.10134500	0.43144400
O	4.21136700	1.27817200	0.22937400	O	4.20465800	1.27873900	0.22334200
C	2.11421000	0.09992900	0.30542000	C	2.11136200	0.09934900	0.29713800
C	1.41861400	1.26839800	-0.03353600	C	1.41090100	1.27750400	0.01905800
C	0.03831800	1.25792400	-0.16545200	C	0.03302700	1.26778100	-0.10416300
C	-0.69630200	0.08218400	0.03588800	C	-0.69346100	0.08278100	0.04423100
C	-0.00070600	-1.08628500	0.37484400	C	0.00700000	-1.09537400	0.32231000
C	1.37959000	-1.07581100	0.50675900	C	1.38487400	-1.08565100	0.44553000
C	-2.14780100	0.08095900	-0.10559000	C	-2.14398200	0.08078500	-0.09007200
O	-2.79345900	-1.09606000	0.11193000	O	-2.78675300	-1.09662100	0.11797700
C	-4.12608200	-0.89333600	-0.06686200	C	-4.11729000	-0.89224300	-0.05549900
C	-4.34109500	0.41464900	-0.39979500	C	-4.33405000	0.41528200	-0.37440300
C	-3.06392300	1.04395100	-0.42499200	C	-3.05811200	1.04447500	-0.39788600
C	-5.00833500	-2.04233000	0.12121700	C	-5.00003700	-2.03968000	0.12683600
C	-4.49273900	-3.29395200	0.48090700	C	-4.49377200	-3.27619200	0.53684800
C	-5.34247400	-4.38166200	0.65792000	C	-5.34307500	-4.36059000	0.71099100
C	-6.71671100	-4.23939400	0.47966800	C	-6.70718000	-4.22970400	0.48049700
C	-7.23705100	-2.99602800	0.12134800	C	-7.21819100	-3.00191200	0.07136000
C	-6.39212500	-1.90718600	-0.05666200	C	-6.37386700	-1.91669300	-0.10545500
H	4.84121600	3.59396500	-0.28043300	H	4.84978400	3.56499600	-0.37926700
H	6.34460600	5.52781700	-0.59577100	H	6.35336700	5.49534300	-0.68897600
H	8.79601800	5.27171400	-0.27709200	H	8.78643700	5.25961000	-0.27637800
H	9.72493200	3.05556900	0.36195700	H	9.69860700	3.07198900	0.45435600
H	8.22949400	1.12711200	0.67781400	H	8.20258600	1.14929600	0.77091400
H	6.71299500	-0.69763200	0.94475600	H	6.70609700	-0.69668500	0.90826900
H	4.27538600	-1.89800200	0.99358400	H	4.26779900	-1.89710800	0.95898400
H	1.96630200	2.19111500	-0.19400400	H	1.95461100	2.20664300	-0.09730900
H	-0.47334800	2.17920700	-0.42854700	H	-0.48423900	2.19666800	-0.31595400
H	-0.54839400	-2.00900200	0.53531200	H	-0.53671100	-2.02451300	0.43867700
H	1.89125600	-1.99709400	0.76985400	H	1.90214000	-2.01453900	0.65731800
H	-5.29508700	0.87974700	-0.60344500	H	-5.28820200	0.87882500	-0.56684800
H	-2.85747800	2.08011700	-0.65226900	H	-2.84991000	2.07926200	-0.61751000
H	-3.42330600	-3.41185700	0.62172000	H	-3.43184400	-3.38294900	0.72033100
H	-4.92669700	-5.34571000	0.93705100	H	-4.93541400	-5.31332100	1.02994400
H	-7.37810900	-5.08960400	0.61838200	H	-7.36850600	-5.07754400	0.61750500
H	-8.30702500	-2.87345400	-0.02065000	H	-8.28071300	-2.88985100	-0.11296900
H	-6.81158700	-0.94499600	-0.33649900	H	-6.78470600	-0.96713000	-0.42942400

Таблица П2. Первые десять колебательных частот (в см⁻¹) для оптимизированных геометрий фуран-фениленового со-олигомера **FP5** в незаряженном, основном состоянии.

B3LYP/6-31+G*		B3LYP/6-311++G**	
Мода	Частота	Мода	Частота
1	12.6	1	12.0
2	21.7	2	19.2
3	28.2	3	22.3
4	37.0	4	32.0
5	43.7	5	38.8
6	55.2	6	50.4
7	60.1	7	60.7
8	66.1	8	89.4
9	80.5	9	100.6
10	125.6	10	139.1
M06-2X/6-31+G*		M06-2X/6-311++G**	
Мода	Частота	Мода	Частота
1	9.0	1	9.6
2	19.2	2	19.4
3	21.8	3	22.1
4	31.9	4	31.9
5	38.9	5	35.6
6	50.6	6	47.2
7	60.4	7	61.1
8	89.1	8	85.4
9	100.9	9	97.5
10	139.2	10	136.6
ω B97-X[D]/6-31+G*		ω B97-X[D]/6-311++G**	
Мода	Частота	Мода	Частота
1	9.0	1.0	9.8
2	19.2	2.0	19.3
3	21.2	3.0	21.9
4	32.3	4.0	32.0
5	38.8	5.0	35.6
6	50.5	6.0	47.3
7	60.5	7.0	60.8
8	88.8	8.0	85.0
9	100.6	9.0	97.8
10	139.2	10.0	137.1

Таблица ПЗ. Первые десять колебательных частот (в см⁻¹) для оптимизированных геометрий тиофен-фениленового со-олигомера **ВРТВ**.

B3LYP/6-31+G*		B3LYP/6-311++G**	
Мода	Частота	Мода	Частота
1	12.6	1	12.3
2	21.7	2	20.8
3	28.2	3	27.6
4	37.0	4	36.2
5	43.7	5	42.9
6	55.2	6	54.8
7	60.1	7	59.4
8	66.1	8	65.6
9	80.5	9	80.1
10	125.6	10	124.1
M06-2X/6-31+G*		M06-2X/6-311++G**	
Мода	Частота	Мода	Частота
1	12.6	1	12.9
2	22.7	2	22.8
3	28.3	3	29.0
4	38.2	4	39.3
5	44.4	5	44.5
6	59.6	6	60.2
7	60.2	7	60.8
8	70.4	8	71.3
9	80.7	9	80.8
10	124.5	10	124.5
ωB97-X[D]/6-31+G*		ωB97-X[D]/6-311++G**	
Мода	Частота	Мода	Частота
1	13.1	1.0	12.9
2	21.2	2.0	21.0
3	27.4	3.0	27.2
4	37.5	4.0	37.4
5	46.0	5.0	45.8
6	59.0	6.0	58.7
7	61.3	7.0	61.1
8	72.6	8.0	72.6
9	81.4	9.0	81.2
10	120.7	10.0	120.6

Таблица П4. Сравнение данных экспериментального ИК-спектра **FP5** и колебательных частот, полученных вычислительно при помощи DFT (B3LYP/6-311++G**). Частоты указаны в см⁻¹.

Эксперимент	Теория	Отклонение
507.0	496.3	-2.10%
690.2	698.1	1.14%
792.4	771.8	-2.60%
925.5	921.2	-0.46%
1021.9	1047.5	2.51%
1116.4	1144.2	2.49%
1207.1	1285.8	6.52%
1288.1	1307.5	1.51%
1475.2	1506.4	2.11%
1608.3	1642.8	2.14%
1675.8	-	-
1722.0	-	-
1818.5	-	-
1951.6	-	-
2852.3	-	-
2921.7	3162.4	8.24%
3035.1	3175.9	4.64%
3128.1	3189.9	1.98%

Таблица П5. Расчетные значения энергий (эВ) граничных орбиталей ВЗМО и НСМО исследованных незамещенных фуран- и тиофен-фениленового со-олигомера

			6-31+G*	6-311++G**
FP5	B3LYP	ВЗМО	-5.17	-5.23
		НСМО	-1.92	-1.98
	M06-2X	ВЗМО	-6.32	-6.37
		НСМО	-1.06	-1.11
	ωB97-X[D]	ВЗМО	-6.92	-6.98
		НСМО	-0.14	-0.20
ВРГВ	B3LYP	ВЗМО	-5.42	-5.49
		НСМО	-2.01	-2.04
	M06-2X	ВЗМО	-6.64	-6.70
		НСМО	-1.14	-1.16
	ωB97-X[D]	ВЗМО	-7.32	-7.38
		НСМО	-0.14	-0.18

Таблица Пб. Относительные отклонения расчетных значений энергии ВЗМО и НСМО исследованных незамещенных фуран- (ВЗМО: -5.08эВ, НСМО: -1.62 эВ) и тиофен-фениленового со-олигомера (ВЗМО: -5.26 эВ, НСМО: -2.16 эВ) от экспериментальных данных, полученных при помощи ЦВА и оптической спектроскопии.

			6-31+G*	6-311++G**
FP5	B3LYP	ВЗМО	-6.80%	-6.52%
		НСМО	-23.73%	-26.23%
	M06-2X	ВЗМО	-30.91%	-31.95%
		НСМО	29.69%	28.34%
	ωB97-X[D]	ВЗМО	-44.15%	-45.25%
		НСМО	91.64%	88.86%
BP7B	B3LYP	ВЗМО	1.75%	0.59%
		НСМО	11.12%	8.15%
	M06-2X	ВЗМО	-20.14%	-21.04%
		НСМО	50.84%	48.57%
	ωB97-X[D]	ВЗМО	-31.59%	-32.73%
		НСМО	93.36%	90.54%

Таблица П7. Атомные координаты (Å) оптимизированных молекулярных геометрий соединений, исследованных в Главе 3 (катионное однозарядное состояние).

<i>BPTB (UB3LYP/GD3BJ/6-311++G**)</i>				<i>FP5 (UB3LYP/GD3BJ/6-311++G**)</i>			
C	8.57288100	3.45670200	-1.85773700	C	8.00079900	3.29038900	-1.60572800
C	8.33865100	4.25500800	-2.99635800	C	7.55058700	3.73924700	-2.86364900
C	9.36684700	4.98456700	-3.57365200	C	8.36452100	4.54060200	-3.65029300
C	10.65269200	4.93442700	-3.03139600	C	9.63505400	4.90793700	-3.20134700
C	10.90277800	4.14715000	-1.90576600	C	10.09146000	4.46868100	-1.95618200
C	9.87824500	3.41652600	-1.32278400	C	9.28550600	3.66742100	-1.16264000
C	7.50722700	2.69018900	-1.23864000	C	7.16899600	2.45769400	-0.77502600
C	7.49054800	2.10381800	0.02991300	C	7.35864700	1.88455700	0.48087100
C	6.30625600	1.43722900	0.32761000	C	6.19726900	1.17372000	0.78598700
C	5.35588200	1.47710900	-0.70015000	C	5.32456800	1.32883500	-0.29056800
S	6.00129100	2.37781000	-2.06373300	O	5.93412200	2.11519400	-1.23393900
C	4.04714300	0.89764300	-0.72260800	C	4.01299400	0.84851600	-0.55594500
C	3.17844000	1.04665900	-1.83656200	C	3.34289700	1.16957100	-1.76563700
C	1.92629000	0.48576700	-1.85130600	C	2.07681700	0.70129400	-2.01280100
C	1.44190700	-0.27073200	-0.74963600	C	1.40220600	-0.11589000	-1.06793800
C	2.31061000	-0.41974800	0.36431900	C	2.07230300	-0.43694400	-0.14175400
C	3.56276000	0.14114400	0.37906200	C	3.33838300	0.03133200	0.38891800
C	0.13316800	-0.85019800	-0.77209300	C	0.09063200	-0.59620900	-1.33331500
S	-0.51224200	-1.75089600	0.59149100	O	-0.51892200	-1.38256800	-0.38994300
C	-2.01817800	-2.06327700	-0.23360300	C	-1.75379600	-1.72506700	-0.84885700
C	-2.00149700	-1.47690800	-1.50215700	C	-1.94344700	-1.15193100	-2.10475400
C	-0.81720500	-0.81032000	-1.79985400	C	-0.78206900	-0.44109300	-2.40987000
C	-3.08383200	-2.82978900	0.38549500	C	-2.58559900	-2.55776300	-0.01815400
C	-2.84960200	-3.62809500	1.52411600	C	-2.13538700	-3.00662000	1.23976700
C	-3.87779900	-4.35765200	2.10141100	C	-2.94932100	-3.80797600	2.02641100
C	-5.16364400	-4.30751100	1.55915500	C	-4.21985400	-4.17531100	1.57746400
C	-5.41373000	-3.52023400	0.43352500	C	-4.67626000	-3.73605500	0.33229900
C	-4.38919600	-2.78961200	-0.14945800	C	-3.87030600	-2.93479500	-0.46124300
H	7.34185500	4.32049100	-3.41740800	H	6.56657000	3.45558700	-3.21299900
H	9.16798700	5.59832700	-4.44390500	H	8.01181900	4.88189100	-4.61611100
H	11.45500100	5.50511000	-3.48375800	H	10.26767000	5.53422900	-3.81914300
H	11.90086500	4.10025400	-1.48706600	H	11.07682300	4.75350300	-1.60785000
H	10.09451500	2.79481800	-0.46324400	H	9.64980900	3.33294800	-0.19908400
H	8.31441100	2.18626200	0.72437900	H	8.23913200	1.97707000	1.09504000
H	6.13306900	0.94475300	1.27410500	H	6.00537200	0.60882100	1.68394700
H	3.50262800	1.61719900	-2.69877200	H	3.84044800	1.79095300	-2.49796200
H	1.30190200	0.63170800	-2.72268200	H	1.59015300	0.96225400	-2.94417400
H	1.98642200	-0.99028800	1.22652900	H	1.57475200	-1.05832700	0.87407900
H	4.18714800	-0.00479700	1.25043900	H	3.82504700	-0.22962800	1.32029100
H	-2.82535900	-1.55935400	-2.19662400	H	-2.82393200	-1.24444400	-2.71892200
H	-0.64401700	-0.31784600	-2.74635000	H	-0.59017200	0.12380600	-3.30782900
H	-1.85280600	-3.69357900	1.94516600	H	-1.15137000	-2.72296100	1.58911700
H	-3.67893900	-4.97141200	2.97166300	H	-2.59661900	-4.14926500	2.99222900
H	-5.96595400	-4.87819300	2.01151700	H	-4.85247000	-4.80160200	2.19526000
H	-6.41181700	-3.47333700	0.01482500	H	-5.66162300	-4.02087600	-0.01603200
H	-4.60546500	-2.16790300	-1.00899700	H	-4.23460900	-2.60032200	-1.42479900

Таблица П8. Атомные координаты (Å) оптимизированных молекулярных геометрий соединений, исследованных в Главе 3 (анионное однозарядное состояние)

<i>BPTB (UB3LYP/GD3BJ/6-311++G**)</i>				<i>FP5 (UB3LYP/GD3BJ/6-311++G**)</i>			
C	8.62830200	3.45982700	-1.85667600	C	8.04619000	3.30318200	-1.58937200
C	8.44598300	4.12624200	-3.09318600	C	7.60023800	3.75858400	-2.85496100
C	9.45596500	4.89085000	-3.66359100	C	8.40652100	4.56138100	-3.65106700
C	10.69445100	5.03002300	-3.03327000	C	9.68326100	4.94585300	-3.22990500
C	10.89646500	4.37992200	-1.81029500	C	10.13787200	4.50301300	-1.98051500
C	9.89314500	3.61469800	-1.23462900	C	9.34269400	3.70140500	-1.17665500
C	7.58642800	2.66187700	-1.25289600	C	7.22165700	2.47403900	-0.75889700
C	7.59871500	1.95614400	-0.05602800	C	7.39334500	1.89789300	0.48725300
C	6.41013200	1.27727900	0.24346500	C	6.22134300	1.18134000	0.79375100
C	5.40140600	1.42004400	-0.71284500	C	5.34718500	1.33377100	-0.27954000
S	6.00414600	2.45151100	-2.02190800	O	5.96634600	2.12657100	-1.22701200
C	4.07781600	0.87221100	-0.73009100	C	4.03322200	0.85440500	0.04895400
C	3.15934500	1.11405400	-1.78945900	C	3.34723800	1.16690100	-1.75734500
C	1.88952900	0.58223800	-1.79579900	C	2.07793700	0.69840300	-2.00700100
C	1.41123400	-0.24529900	-0.74215200	C	1.38197800	-0.12177900	-1.07492900
C	2.32970500	-0.48714200	0.31721600	C	2.06796200	-0.43427500	-0.48346300
C	3.59952100	0.04467400	0.32355600	C	3.33726300	0.03422300	0.38311800
C	0.08764400	-0.79313200	-0.75939700	C	0.06801500	-0.60114500	-1.34434300
S	-0.51509600	-1.82459900	0.54966500	O	-0.55114600	-1.39394500	-0.39687000
C	-2.09737900	-2.03496500	-0.21934600	C	-1.80645700	-1.74141300	-0.86498500
C	-2.10966500	-1.32923200	-1.41621500	C	-1.97814500	-1.16526700	-2.11113600
C	-0.92108300	-0.65036700	-1.71570800	C	-0.80614300	-0.44871400	-2.41763400
C	-3.13925300	-2.83291400	0.38443400	C	-2.63099000	-2.57055600	-0.03451000
C	-2.95693300	-3.49933000	1.62094300	C	-2.18503800	-3.02595700	1.23107900
C	-3.96691500	-4.26393900	2.19134800	C	-2.99132100	-3.82875500	2.02718500
C	-5.20540200	-4.40311000	1.56102800	C	-4.26806100	-4.21322700	1.60602200
C	-5.40741600	-3.75300900	0.33805300	C	-4.72267200	-3.77038700	0.35663300
C	-4.40409600	-2.98778500	-0.21761300	C	-3.92749400	-2.96877800	-0.44722800
H	7.49601400	4.03927700	-3.60850900	H	6.61415700	3.47014900	-3.19632300
H	9.27331400	5.38479100	-4.61308000	H	8.03405300	4.89309900	-4.61571900
H	11.48112100	5.62727000	-3.48039100	H	10.30840300	5.57285400	-3.85561700
H	11.85068000	4.47217500	-1.30024300	H	11.12606500	4.78907900	-1.63263400
H	10.08497400	3.12493100	-0.28722200	H	9.72015600	3.37342400	-0.21423600
H	8.46134400	1.93193000	0.59835900	H	8.27242900	1.98691700	1.10722000
H	6.28168100	0.68940300	1.14263400	H	6.02582200	0.61548200	1.69067600
H	3.46407000	1.73788700	-2.62347500	H	3.84220200	1.78884600	-2.49359900
H	1.23990800	0.80632300	-2.63441300	H	1.59750700	0.96447600	-2.94306400
H	2.02498000	-1.11097500	1.15123200	H	1.57299800	-1.05622000	0.86971600
H	4.24914100	-0.17941100	1.16217000	H	3.81769300	-0.23185000	1.31918100
H	-2.97229500	-1.30501800	-2.07060200	H	-2.85722900	-1.25429100	-2.73110300
H	-0.79263200	-0.06249100	-2.61487600	H	-0.61062200	0.11714400	-3.31455800
H	-2.00696400	-3.41236600	2.13626600	H	-1.19895700	-2.73752200	1.57244000
H	-3.78426300	-4.75788000	3.14083600	H	-2.61885300	-4.16047200	2.99183600
H	-5.99207200	-5.00035700	2.00814900	H	-4.89320300	-4.84022700	2.23173500
H	-6.36163200	-3.84526100	-0.17199800	H	-5.71086500	-4.05645300	0.00875100
H	-4.59592500	-2.49801700	-1.18502000	H	-4.30495600	-2.64079800	-1.40964700

Таблица П9. Первые десять колебательных частот (в см^{-1}) для оптимизированных геометрий однозарядных катионных и анионных состояний со-олигомеров **FP5** и **ВРТВ**.

FP5		
Мода	Катион	Анион
1	11.3	14.7
2	23.4	29.3
3	22.4	23.0
4	33.6	39.0
5	42.0	42.3
6	53.5	54.2
7	64.2	64.5
8	90.0	94.2
9	102.5	106.6
10	139.5	142.1
ВРТВ		
Мода	Катион	Анион
1	17.4	21.1
2	24.5	26.0
3	32.2	32.2
4	42.0	42.2
5	45.1	46.3
6	59.4	60.0
7	62.9	68.0
8	70.0	72.1
9	84.8	90.8
10	127.8	131.9

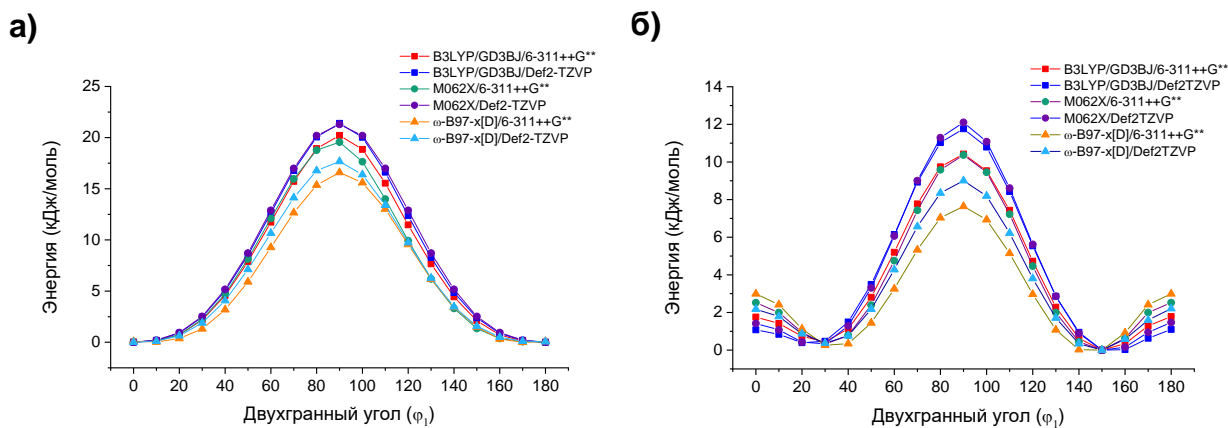


Рисунок III. Графики сечения ППЭ для **FP5** (красная сплошная кривая) и **ВРТВ** (синяя сплошная кривая) при вращении вокруг двухгранного угла ϕ_1 , рассчитанные при помощи различных теоретических методов: B3LYP[GD3BJ]/6-311++G** (красная линия с квадратными точками), B3LYP[GD3BJ]/Def2-TZVP (синяя линия с квадратными точками), M06-2X/6-311++G** (зеленая линия с круглыми точками), M06-2X/Def2-TZVP (фиолетовая линия с круглыми точками), ω B97-X[D]/6-311++G** (оранжевая линия с треугольными точками), ω B97-X[D]/Def2-TZVP (голубая линия с треугольными точками).

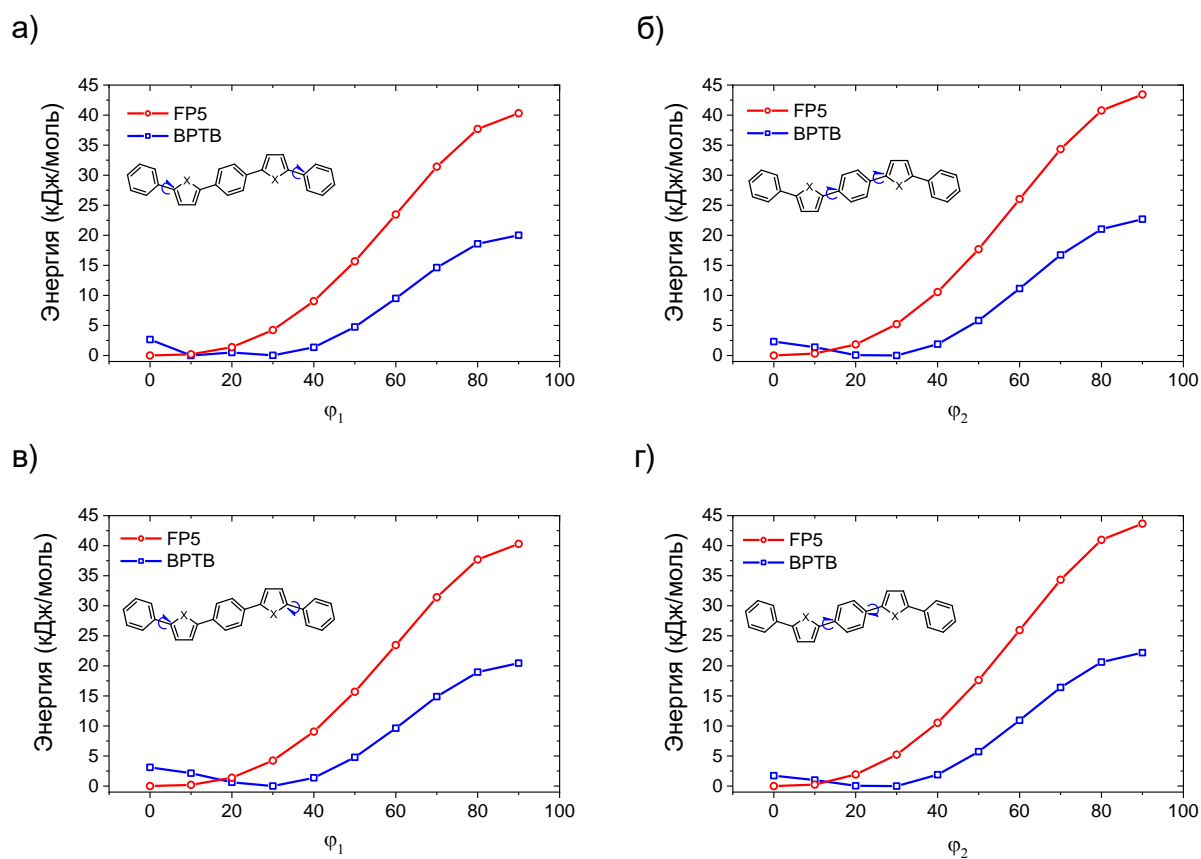


Рисунок П2. Графики сечения ППЭ для **FP5** (красная сплошная кривая) и **BPTB** (синяя сплошная кривая) при синхронном вращении вокруг двухгранных углов ϕ_1 (а) и ϕ_2 (б); при асинхронном вращении вокруг ϕ_1 (в) и ϕ_2 (г). Структурные формулы на графиках схематично отображают вид вращения. Уровень теории: B3LYP[GD3BJ]/6-311++G**.

Таблица П9. Расчетные оптические характеристики для фуран-содержащего со-олигомера **FP5**: энергия синглетных и триплетных вертикально-возбужденных состояний (эВ), сила осциллятора (пропорциональна вероятности перехода), основной одноэлектронный переход для соответствующего вертикального возбуждения (в скобках указах коэффициент в одноэлектронном разложении). Уровень теории: TDA-DFT/PBE0/6-311++G**.

	Энергия (эВ)	Сила Осц.	Основной переход
S_{1v}	3.0136	1.6050	ВЗМО \rightarrow НСМО (0.67)
S_{2v}	3.5776	0.0000	ВЗМО \rightarrow НСМО+1 (0.53)
S_{3v}	3.8784	0.0000	ВЗМО-1 \rightarrow НСМО (0.54)
S_{4v}	3.9025	0.0000	ВЗМО \rightarrow НСМО+2 (0.62)
S_{5v}	4.1202	0.0060	ВЗМО \rightarrow НСМО+3 (0.62)
S_{6v}	4.1616	0.0000	ВЗМО \rightarrow НСМО+4 (0.62)
S_{7v}	4.3139	0.0354	ВЗМО \rightarrow НСМО+5 (0.59)
S_{8v}	4.3985	0.0000	ВЗМО \rightarrow НСМО+6 (0.68)
S_{9v}	4.4720	0.2194	ВЗМО-1 \rightarrow НСМО+1 (0.65)
S_{10v}	4.5575	0.0005	ВЗМО \rightarrow НСМО+7 (0.66)
T_{1v}	1.9576	0.0000	ВЗМО \rightarrow НСМО (0.67)
T_{2v}	2.5229	0.0000	ВЗМО \rightarrow НСМО+1 (0.47)
T_{3v}	3.1087	0.0000	ВЗМО \rightarrow НСМО+2 (0.49)
T_{4v}	3.4212	0.0000	ВЗМО-1 \rightarrow НСМО (0.47)
T_{5v}	3.6228	0.0000	ВЗМО \rightarrow НСМО+3 (0.40)
T_{6v}	3.7923	0.0000	ВЗМО \rightarrow НСМО+4 (0.46)
T_{7v}	3.8425	0.0000	ВЗМО \rightarrow НСМО+3 (0.45)
T_{8v}	3.9098	0.0000	ВЗМО \rightarrow НСМО+4 (0.36)
T_{9v}	4.0526	0.0000	ВЗМО-1 \rightarrow НСМО+1 (0.37)
T_{10v}	4.1554	0.0000	ВЗМО-5 \rightarrow НСМО+1 (0.65)

Таблица П10. Расчетные оптические характеристики для фуран-содержащего со-олигомера ВРТВ: энергия синглетных и триплетных вертикально-возбужденных состояний (эВ), сила осциллятора (пропорциональна вероятности перехода), основной одноэлектронный переход для соответствующего вертикального возбуждения (в скобках указах коэффициент в одноэлектронном разложении). Уровень теории: TDA-DFT/PBE0/6-311++G**.

	Энергия	Сила Осц.	Основной переход
S_{1v}	3.1793	1.5884	ВЗМО \rightarrow НСМО (0.71)
S_{2v}	3.6974	0.0000	ВЗМО \rightarrow НСМО+1 (0.51)
S_{3v}	3.9013	0.0000	ВЗМО-1 \rightarrow НСМО (0.52)
S_{4v}	4.0706	0.0027	ВЗМО \rightarrow НСМО+1 (0.63)
S_{5v}	4.3032	0.0000	ВЗМО \rightarrow НСМО+4 (0.63)
S_{6v}	4.3120	0.0048	ВЗМО \rightarrow НСМО+5 (0.61)
S_{7v}	4.3473	0.0071	ВЗМО \rightarrow НСМО+3 (0.61)
S_{8v}	4.4648	0.2205	ВЗМО-1 \rightarrow НСМО+1 (0.68)
S_{9v}	4.5702	0.0000	ВЗМО-3 \rightarrow НСМО (0.66)
S_{10v}	4.5827	0.0319	ВЗМО-2 \rightarrow НСМО (0.64)
T_{1v}	2.1336	0.0000	ВЗМО \rightarrow НСМО (0.65)
T_{2v}	2.5819	0.0000	ВЗМО-1 \rightarrow НСМО (0.48)
T_{3v}	3.2827	0.0000	ВЗМО \rightarrow НСМО+3 (0.39)
T_{4v}	3.5980	0.0000	ВЗМО-1 \rightarrow НСМО (0.44)
T_{5v}	3.6968	0.0000	ВЗМО \rightarrow НСМО+2 (0.61)
T_{6v}	3.7474	0.0000	ВЗМО-8 \rightarrow НСМО (0.23)
T_{7v}	3.8914	0.0000	ВЗМО-2 \rightarrow НСМО (0.59)
T_{8v}	3.9202	0.0000	ВЗМО-3 \rightarrow НСМО (0.57)
T_{9v}	3.9684	0.0000	ВЗМО \rightarrow НСМО+5 (0.39)
T_{10v}	3.9876	0.0000	ВЗМО \rightarrow НСМО+4 (0.53)

Таблица П11. Первые десять колебательных частот (в см^{-1}) для оптимизированных геометрий со-олигомеров **FP5** и **ВРТВ** в первом возбужденном синглетном состоянии.

Мода	FP5	ВРТВ
1	13.0	11.5
2	29.2	14.5
3	32.0	20.6
4	41.7	33.1
5	57.7	37.2
6	61.2	39.6
7	62.6	61.8
8	100.8	69.0
9	106.0	71.4
10	131.5	119.6

Таблица П12. Энергии (эВ) первых пяти синглетных и триплетных вертикально возбужденных состояний тиофен-содержащего со-олигомера **ВРТВ**, вычисленные в зависимости от изменения двухгранных углов φ_1 и φ_2 . Уровень теории: TD-DFT/B3LYP/6-311++G**.

Угол φ_1										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
S_{1v}	3.0377	3.0489	3.0750	3.1091	3.1477	3.1817	3.2276	3.2626	3.2860	3.2905
S_{2v}	3.6170	3.6286	3.6591	3.7009	3.7505	3.8048	3.8628	3.9205	3.9665	3.9807
S_{3v}	3.8287	3.8357	3.8589	4.0770	3.9318	3.9764	4.0255	4.0737	4.1050	4.1191
S_{4v}	4.0487	4.0551	4.0654	4.0770	4.0893	4.1021	4.1171	4.1396	4.1816	4.2136
S_{5v}	4.2497	4.2509	4.2657	4.2901	4.3127	4.3178	4.3217	4.3224	4.3076	4.2870
T_{1v}	2.0711	2.0842	2.1113	2.1414	2.1693	2.1926	2.2117	2.2253	2.2331	2.2345
T_{2v}	2.5024	2.5134	2.5438	2.5875	2.6397	2.6939	2.7444	2.7847	2.8090	2.8149
T_{3v}	3.2275	3.2303	3.2452	3.2700	3.3046	3.3493	3.4042	3.4602	3.4959	3.5068
T_{4v}	3.5288	3.5381	3.5639	3.5962	3.6265	3.6463	3.6579	3.6773	3.7164	3.7357
T_{5v}	3.6850	3.6905	3.6973	3.7046	3.7120	3.7188	3.7261	3.7334	3.7393	3.7438
Угол φ_2										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
S_{1v}	3.0140	3.0300	3.0703	3.1259	3.1660	3.2155	3.3590	3.4577	3.5626	3.6281
S_{2v}	3.6403	3.6524	3.6787	3.7132	3.7252	3.7616	3.8140	3.8170	3.7880	3.7528
S_{3v}	3.8609	3.8706	3.8887	3.9110	3.9310	3.9626	3.9814	4.0145	4.0511	4.0640
S_{4v}	4.0367	4.0435	4.0589	4.0825	4.1045	4.1289	4.2280	4.2948	4.2910	4.2731
S_{5v}	4.2509	4.2636	4.2879	4.3152	4.3329	4.3428	4.3795	4.3368	4.3506	4.3694
T_{1v}	2.0301	2.0500	2.0996	2.1639	2.2104	2.2503	2.3550	2.3928	2.4150	2.4201
T_{2v}	2.5549	2.5605	2.5721	2.5899	2.6216	2.6418	2.6890	2.7376	2.7783	2.7969
T_{3v}	3.2562	3.2647	3.2757	3.2873	3.3151	3.3211	3.3249	3.3491	3.3810	3.4001
T_{4v}	3.5438	3.5559	3.5813	3.6112	3.6391	3.6572	3.6938	3.7179	3.7380	3.7339
T_{5v}	3.6751	3.6741	3.6830	3.7068	3.7486	3.7843	3.8162	3.8387	3.8376	3.8382

Таблица П13. Энергии (эВ) первых пяти синглетных и триплетных вертикально возбужденных состояний фуран-содержащего со-олигомера **FP5**, вычисленные в зависимости от изменения двухгранных углов φ_1 и φ_2 . Уровень теории: TD-DFT/B3LYP/6-311++G**.

Угол φ_1										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
S_{1v}	2.9566	2.9633	2.9793	3.0023	3.0300	3.0618	3.0967	3.1342	3.1691	3.1862
S_{2v}	3.5775	3.5853	3.6055	3.6354	3.6719	3.7130	3.7570	3.8022	3.8455	3.8708
S_{3v}	3.8724	3.8842	3.8995	3.9216	3.9444	3.9641	3.9811	3.9901	3.9826	3.9677
S_{4v}	3.9025	3.9062	3.9158	3.9307	3.9524	3.9814	4.0129	4.0435	4.0653	4.0731
S_{5v}	4.1202	4.1229	4.1297	4.1393	4.1484	4.1537	4.1552	4.1564	4.1626	4.1677
T_{1v}	1.9576	1.9639	1.9777	1.9956	2.0142	2.0323	2.0489	2.0635	2.0748	2.0798
T_{2v}	2.5529	2.5318	2.5555	2.5905	2.6323	2.6769	2.7202	2.7580	2.7854	2.7964
T_{3v}	3.1087	3.1139	3.1288	3.1538	3.1892	3.2369	2.2991	3.3728	3.4326	3.4522
T_{4v}	3.4212	3.4277	3.4443	3.4685	3.4966	3.5264	3.5574	3.5987	3.6782	3.6922
T_{5v}	3.6228	3.6248	3.6299	3.6374	3.6464	3.6566	3.6677	3.6791	3.6902	3.7612
Угол φ_2										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
S_{1v}	2.9566	2.9663	2.9911	3.0285	3.0759	3.1336	3.2019	3.2857	3.3897	3.4998
S_{2v}	3.5775	3.5840	3.5997	3.6224	3.6502	3.6796	3.7028	3.7012	3.6453	3.5486
S_{3v}	3.8724	3.8820	3.8897	3.8993	3.9091	3.9177	3.9280	3.9549	4.0160	4.0781
S_{4v}	3.9025	3.9094	3.9293	3.9608	4.0015	4.0497	4.1043	4.1642	4.2198	4.2322
S_{5v}	4.1202	4.1239	4.1332	4.1469	4.1649	4.1877	4.2161	4.2531	4.2983	4.2741
T_{1v}	1.9576	1.9697	2.0007	2.0451	2.0982	2.1548	2.2094	2.2567	2.2890	2.3019
T_{2v}	2.5529	2.5268	2.5349	2.5469	2.5636	2.5865	2.6180	2.6630	2.7141	2.7432
T_{3v}	3.1087	3.1122	3.1207	3.1327	3.1464	3.1608	3.1769	3.1994	3.2345	3.2639
T_{4v}	3.4212	3.4271	3.4414	3.4613	3.4841	3.5065	3.5243	3.5300	3.5116	3.4857
T_{5v}	3.6228	3.6259	3.6359	3.6548	3.6843	3.7246	3.7731	3.8261	3.8769	3.9039

Таблица П14. Энергии (эВ) первых пяти синглетных и триплетных вертикально возбужденных состояний тиофен-содержащего со-олигомера **ВРТВ**, вычисленные в зависимости от изменения двухгранных углов φ_1 и φ_2 . Уровень теории: TD-DFT/PBE0/6-311++G**.

Угол φ_1										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
S_{1v}	3.0377	3.0489	3.0750	3.1091	3.1477	3.1817	3.2276	3.2626	3.2860	3.2905
S_{2v}	3.6170	3.6286	3.6591	3.7009	3.7505	3.8048	3.8628	3.9205	3.9665	3.9807
S_{3v}	3.8287	3.8357	3.8589	4.0770	3.9318	3.9764	4.0255	4.0737	4.1050	4.1191
S_{4v}	4.0487	4.0551	4.0654	4.0770	4.0893	4.1021	4.1171	4.1396	4.1816	4.2136
S_{5v}	4.2497	4.2509	4.2657	4.2901	4.3127	4.3178	4.3217	4.3224	4.3076	4.2870
T_{1v}	2.0711	2.0842	2.1113	2.1414	2.1693	2.1926	2.2117	2.2253	2.2331	2.2345
T_{2v}	2.5024	2.5134	2.5438	2.5875	2.6397	2.6939	2.7444	2.7847	2.8090	2.8149
T_{3v}	3.2275	3.2303	3.2452	3.2700	3.3046	3.3493	3.4042	3.4602	3.4959	3.5068
T_{4v}	3.5288	3.5381	3.5639	3.5962	3.6265	3.6463	3.6579	3.6773	3.7164	3.7357
T_{5v}	3.6850	3.6905	3.6973	3.7046	3.7120	3.7188	3.7261	3.7334	3.7393	3.7438
Угол φ_2										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
S_{1v}	3.0140	3.0300	3.0703	3.1259	3.1660	3.2155	3.3590	3.4577	3.5626	3.6281
S_{2v}	3.6403	3.6524	3.6787	3.7132	3.7252	3.7616	3.8140	3.8170	3.7880	3.7528
S_{3v}	3.8609	3.8706	3.8887	3.9110	3.9310	3.9626	3.9814	4.0145	4.0511	4.0640
S_{4v}	4.0367	4.0435	4.0589	4.0825	4.1045	4.1289	4.2280	4.2948	4.2910	4.2731
S_{5v}	4.2509	4.2636	4.2879	4.3152	4.3329	4.3428	4.3795	4.3368	4.3506	4.3694
T_{1v}	2.0301	2.0500	2.0996	2.1639	2.2104	2.2503	2.3550	2.3928	2.4150	2.4201
T_{2v}	2.5549	2.5605	2.5721	2.5899	2.6216	2.6418	2.6890	2.7376	2.7783	2.7969
T_{3v}	3.2562	3.2647	3.2757	3.2873	3.3151	3.3211	3.3249	3.3491	3.3810	3.4001
T_{4v}	3.5438	3.5559	3.5813	3.6112	3.6391	3.6572	3.6938	3.7179	3.7380	3.7339
T_{5v}	3.6751	3.6741	3.6830	3.7068	3.7486	3.7843	3.8162	3.8387	3.8376	3.8382

Таблица П15. Энергии (эВ) первых пяти синглетных и триплетных вертикально возбужденных состояний фуран-содержащего со-олигомера **FP5**, вычисленные в зависимости от изменения двухгранных углов φ_1 и φ_2 . Уровень теории: TD-DFT/PBE0/6-311++G**.

Угол φ_1										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
S_{1v}	2.9566	2.9633	2.9793	3.0023	3.0300	3.0618	3.0967	3.1342	3.1691	3.1862
S_{2v}	3.5775	3.5853	3.6055	3.6354	3.6719	3.7130	3.7570	3.8022	3.8455	3.8708
S_{3v}	3.8724	3.8842	3.8995	3.9216	3.9444	3.9641	3.9811	3.9901	3.9826	3.9677
S_{4v}	3.9025	3.9062	3.9158	3.9307	3.9524	3.9814	4.0129	4.0435	4.0653	4.0731
S_{5v}	4.1202	4.1229	4.1297	4.1393	4.1484	4.1537	4.1552	4.1564	4.1626	4.1677
T_{1v}	1.9576	1.9639	1.9777	1.9956	2.0142	2.0323	2.0489	2.0635	2.0748	2.0798
T_{2v}	2.5529	2.5318	2.5555	2.5905	2.6323	2.6769	2.7202	2.7580	2.7854	2.7964
T_{3v}	3.1087	3.1139	3.1288	3.1538	3.1892	3.2369	2.2991	3.3728	3.4326	3.4522
T_{4v}	3.4212	3.4277	3.4443	3.4685	3.4966	3.5264	3.5574	3.5987	3.6782	3.6922
T_{5v}	3.6228	3.6248	3.6299	3.6374	3.6464	3.6566	3.6677	3.6791	3.6902	3.7612
Угол φ_2										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
S_{1v}	2.9566	2.9663	2.9911	3.0285	3.0759	3.1336	3.2019	3.2857	3.3897	3.4998
S_{2v}	3.5775	3.5840	3.5997	3.6224	3.6502	3.6796	3.7028	3.7012	3.6453	3.5486
S_{3v}	3.8724	3.8820	3.8897	3.8993	3.9091	3.9177	3.9280	3.9549	4.0160	4.0781
S_{4v}	3.9025	3.9094	3.9293	3.9608	4.0015	4.0497	4.1043	4.1642	4.2198	4.2322
S_{5v}	4.1202	4.1239	4.1332	4.1469	4.1649	4.1877	4.2161	4.2531	4.2983	4.2741
T_{1v}	1.9576	1.9697	2.0007	2.0451	2.0982	2.1548	2.2094	2.2567	2.2890	2.3019
T_{2v}	2.5529	2.5268	2.5349	2.5469	2.5636	2.5865	2.6180	2.6630	2.7141	2.7432
T_{3v}	3.1087	3.1122	3.1207	3.1327	3.1464	3.1608	3.1769	3.1994	3.2345	3.2639
T_{4v}	3.4212	3.4271	3.4414	3.4613	3.4841	3.5065	3.5243	3.5300	3.5116	3.4857
T_{5v}	3.6228	3.6259	3.6359	3.6548	3.6843	3.7246	3.7731	3.8261	3.8769	3.9039

Приложение 2. Дополнительные данные к главе 4

Таблица П16. Атомные координаты (Å) оптимизированных молекулярных геометрий соединений, исследованных в Главе 4 (незаряженное состояние). Четвертым столбцом указаны атомные заряды, рассчитанные при помощи метода CHELPG.

Соединение FP_F5

C	2.400692	5.269118	-0.874369	-0.2103817902
C	3.747089	5.259871	-1.217111	-0.0171676379
C	4.400190	4.053670	-1.474542	-0.1032320327
C	3.691901	2.856215	-1.385471	-0.0759514381
C	2.343653	2.857911	-1.042832	-0.1296785536
C	1.678650	4.067316	-0.782113	0.1745891742
C	0.268163	4.080828	-0.422738	0.0449690179
O	-0.368679	2.877170	-0.352929	-0.1918287838
C	-1.674219	3.099779	-0.004232	0.3564731171
C	-1.869064	4.454079	0.148783	-0.2661134055
C	-0.625125	5.078511	-0.119528	-0.1406697994
C	-2.545184	1.949254	0.129077	-0.2299320167
C	-2.137137	0.618611	-0.076482	0.2166272495
C	-3.004563	-0.449567	0.062199	0.1823945028
C	-4.356857	-0.310245	0.416544	-0.2560031043
C	-4.764904	1.020398	0.622102	0.2286530329
C	-3.897478	2.088576	0.483421	0.1712541565
C	-5.227822	-1.460769	0.549853	0.3866398875
C	-5.032977	-2.815069	0.396839	-0.2963832312
C	-6.276914	-3.439502	0.665153	-0.1213760833
C	-7.170203	-2.441819	0.968364	0.0324019971
O	-6.533361	-1.238160	0.898553	-0.1966628814
C	-8.580689	-2.428307	1.327741	0.1784295222
C	-9.245692	-1.218903	1.588460	-0.1237407546
C	-10.593939	-1.217207	1.931101	-0.0683324004
C	-11.302228	-2.414662	2.020175	-0.1147624188
C	-10.649127	-3.620863	1.762743	-0.0106282977
C	-9.302730	-3.630110	1.419999	-0.2185362782
F	-0.872637	0.329874	-0.419956	-0.1642402198
F	-4.402022	3.317307	0.705713	-0.1873555568
F	-6.029405	1.309136	0.965576	-0.1653480467
F	-2.500019	-1.678297	-0.160092	-0.1880506626
H	1.906908	6.213509	-0.677320	0.1068240202
H	4.289363	6.196304	-1.283836	0.0701968664
H	5.450645	4.048698	-1.741782	0.0805072987
H	4.191071	1.914419	-1.583747	0.0909122512
H	1.797602	1.925666	-0.974858	0.0962777136
H	-2.790121	4.938470	0.419823	0.1724445776
H	-0.420397	6.136235	-0.090660	0.1323451310
H	-4.111920	-3.299460	0.125797	0.1810591242
H	-6.481642	-4.497226	0.636287	0.1288563698
H	-8.699642	-0.286657	1.520484	0.0941763445
H	-11.093110	-0.275411	2.129378	0.0874313298
H	-12.352682	-2.409690	2.287416	0.0843215043
H	-11.191401	-4.557297	1.829470	0.0692379631
H	-8.808946	-4.574500	1.222950	0.1093532418

Соединение F1-FP_{F5}.

C	-14.207029	-0.827208	-7.132589	-0.1831169306
C	-12.935886	-0.309963	-6.918797	-0.1912084285
C	-11.881960	-1.192330	-6.729664	0.3937979125
C	-12.058619	-2.566754	-6.747567	-0.2483871184
C	-13.335108	-3.074619	-6.962361	-0.0902665285
C	-14.428335	-2.214347	-7.158062	0.1286957471
C	-15.764291	-2.745714	-7.382915	0.0638104049
O	-15.898045	-4.102185	-7.393732	-0.1986661932
C	-17.215920	-4.403352	-7.617594	0.3498237609
C	-17.923447	-3.230112	-7.749759	-0.2503661762
C	-16.992257	-2.171535	-7.599165	-0.1495540655
C	-17.590891	-5.802082	-7.669523	-0.2306184862
C	-16.690436	-6.870343	-7.504562	0.2312872181
C	-17.093889	-8.191884	-7.562122	0.1488006813
C	-18.422724	-8.588024	-7.787634	-0.1885101917
C	-19.323180	-7.519763	-7.952594	0.2069854272
C	-18.919727	-6.198221	-7.895035	0.1672170272
C	-18.797696	-9.986754	-7.839563	0.3270695183
C	-18.090169	-11.159993	-7.707398	-0.2506331318
C	-19.021359	-12.218570	-7.857993	-0.1612969265
C	-20.249325	-11.644392	-8.074243	0.1052024594
O	-20.115571	-10.287921	-8.063426	-0.2029640405
C	-21.585280	-12.175759	-8.299096	0.0907008575
C	-22.678508	-11.315486	-8.494797	-0.0930151525
C	-23.954997	-11.823352	-8.709591	-0.2263210793
C	-24.131656	-13.197776	-8.727494	0.3859495410
C	-23.077729	-14.080142	-8.538362	-0.1936427482
C	-21.806587	-13.562897	-8.324570	-0.1703120943
F	-15.386428	-6.645399	-7.281727	-0.1692759501
F	-19.871187	-5.261194	-8.067626	-0.1804226848
F	-20.627188	-7.744706	-8.175430	-0.1657312155
F	-16.142429	-9.128911	-7.389531	-0.1807569201
F	-10.640712	-0.692154	-6.520864	-0.2700190063
F	-25.372903	-13.697951	-8.936294	-0.2694188213
H	-15.033616	-0.142879	-7.280871	0.1247661193
H	-12.755166	0.757346	-6.897408	0.1409930593
H	-11.209238	-3.220892	-6.595650	0.1583626486
H	-13.490161	-4.145572	-6.979303	0.1103005246
H	-18.979432	-3.140146	-7.932106	0.1678818357
H	-17.209750	-1.116954	-7.646006	0.1311313888
H	-17.034184	-11.249960	-7.525051	0.1713242843
H	-18.803866	-13.273151	-7.811152	0.1320714523
H	-22.523455	-10.244534	-8.477855	0.1113492118
H	-24.804377	-11.169214	-8.861508	0.1512534474
H	-23.258450	-15.147452	-8.559750	0.1430910373
H	-20.979999	-14.247226	-8.176287	0.1226383255

Соединение F2-FP_{F5}.

C	-14.916798	-1.144245	-7.464225	-0.4277946527
C	-13.633935	-0.666375	-7.275866	0.4935420626
C	-12.531778	-1.493130	-7.109333	-0.4178696304
C	-12.775223	-2.858202	-7.140227	0.4465851775
C	-14.034258	-3.401346	-7.324805	-0.3329827418
C	-15.125202	-2.533293	-7.489837	0.1768956833
C	-16.464336	-3.065398	-7.686350	0.1643061572
O	-16.596930	-4.421754	-7.700845	-0.2238426599
C	-17.917909	-4.720706	-7.895571	0.3154252668
C	-18.629967	-3.547166	-8.005621	-0.2324676057
C	-17.696192	-2.489693	-7.871189	-0.1898448063
C	-18.294605	-6.119765	-7.946098	-0.1607349915
C	-17.389288	-7.187385	-7.807532	0.2229551941
C	-17.794110	-8.508811	-7.862536	0.1477448235
C	-19.128211	-8.901880	-8.059127	-0.2304379928
C	-20.033528	-7.834259	-8.197693	0.2735434078
C	-19.628707	-6.512833	-8.142689	0.1007844541
C	-19.504908	-10.300939	-8.109654	0.3632154051
C	-18.792849	-11.474478	-7.999607	-0.2551085147
C	-19.726624	-12.531951	-8.134039	-0.1781149332
C	-20.958480	-11.956247	-8.318877	0.1271849450
O	-20.825886	-10.599891	-8.304381	-0.2240715503
C	-22.297614	-12.488352	-8.515391	0.2206885649
C	-23.388557	-11.620299	-8.680423	-0.3704007763
C	-24.647593	-12.163443	-8.865001	0.4602726200
C	-24.891037	-13.528515	-8.895896	-0.4238517097
C	-23.788881	-14.355270	-8.729364	0.4775455918
C	-22.506018	-13.877400	-8.541004	-0.4189280736
F	-16.081857	-6.962513	-7.614233	-0.1675270530
F	-20.582557	-5.575153	-8.287975	-0.1659072341
F	-21.340959	-8.059132	-8.390991	-0.1764153204
F	-16.840260	-9.446492	-7.717249	-0.1723322249
F	-13.438924	0.671646	-7.252047	-0.2640202808
F	-11.726548	-3.695688	-6.981580	-0.2523288736
F	-23.983892	-15.693291	-8.753184	-0.2582639632
F	-25.696268	-11.325957	-9.023648	-0.2532165317
H	-15.729322	-0.441105	-7.587355	0.1917762926
H	-11.537471	-1.094336	-6.963450	0.2086838232
H	-14.163604	-4.474541	-7.339894	0.1790764783
H	-19.689821	-3.456626	-8.163113	0.1730181086
H	-17.914219	-1.434772	-7.907530	0.1437738546
H	-17.732995	-11.565018	-7.842115	0.1773075673
H	-19.508596	-13.586873	-8.097699	0.1440927378
H	-23.259212	-10.547103	-8.665333	0.1902479129
H	-25.885345	-13.927309	-9.041780	0.2113586560
H	-21.693494	-14.580539	-8.417874	0.1864373358

Соединение F5-FP_{F5}.

C	-14.504453	-1.063548	-7.568330	0.1717794379
C	-13.238276	-0.511340	-7.454370	0.1458411481
C	-12.182045	-1.294665	-7.005104	0.1347926495
C	-12.414201	-2.622617	-6.671118	0.1293560224
C	-13.689781	-3.160371	-6.786458	0.2049237644
C	-14.780273	-2.402295	-7.246656	-0.2288147006
C	-16.125046	-2.941284	-7.387210	0.3346129303
O	-16.256330	-4.295168	-7.478770	-0.1843605347
C	-17.585487	-4.581761	-7.603709	0.2514945194
C	-18.304459	-3.408807	-7.589534	-0.2023127320
C	-17.365706	-2.356483	-7.456932	-0.2549750416
C	-17.967876	-5.976986	-7.721266	-0.1317626686
C	-17.657443	-7.025215	-7.941997	0.1896833584
C	-17.467766	-8.342778	-8.043977	0.1754819051
C	-18.810009	-8.741501	-7.942745	-0.1946380588
C	-19.720443	-7.693273	-7.722014	0.2476931150
C	-19.310119	-6.375709	-7.620034	0.1151928395
C	-19.192398	-10.136727	-8.060302	0.2686977294
C	-18.473426	-11.309681	-8.074478	-0.1999861954
C	-19.412179	-12.362005	-8.207079	-0.2706915607
C	-20.652840	-11.777204	-8.276800	0.3462253718
O	-20.521555	-10.423320	-8.185240	-0.1870368483
C	-21.997613	-12.316193	-8.417353	-0.2412172250
C	-23.088105	-11.558117	-8.877550	0.2097501577
C	-24.363685	-12.095871	-8.992889	0.1171454621
C	-24.595841	-13.423823	-8.658904	0.1610160536
C	-23.539609	-14.207149	-8.209639	0.1296433544
C	-22.273432	-13.654940	-8.095680	0.1814480801
F	-15.749712	-6.781409	-8.085612	-0.1561359466
F	-20.262233	-5.452625	-7.397077	-0.1654605163
F	-21.028173	-7.937079	-7.578400	-0.1647917921
F	-16.515652	-9.265863	-8.266934	-0.1759197646
F	-13.028234	0.766335	-7.782357	-0.1433527949
F	-15.485636	-0.265767	-8.019032	-0.1602466875
F	-10.960175	-0.774863	-6.891328	-0.1308109526
F	-11.408283	-3.377939	-6.222994	-0.1395060038
F	-13.847436	-4.433610	-6.414346	-0.1521803712
F	-22.930450	-10.284877	-9.249661	-0.1514809590
F	-25.369604	-11.340549	-9.441012	-0.1386736470
F	-25.817710	-13.943626	-8.772679	-0.1378730638
F	-23.749650	-15.484823	-7.881653	-0.1414319192
F	-21.292249	-14.452722	-7.644979	-0.1608207240
H	-19.372944	-3.313555	-7.667147	0.1711906278
H	-17.579028	-1.302518	-7.414949	0.1757861649
H	-17.404941	-11.404933	-7.996866	0.1718048886
H	-19.198857	-13.415970	-8.249063	0.1809211279

Соединение F5-FP5.

C	2.400692	5.269118	-0.874369	-0.2103817902
C	3.747089	5.259871	-1.217111	-0.0171676379
C	4.400190	4.053670	-1.474542	-0.1032320327
C	3.691901	2.856215	-1.385471	-0.0759514381
C	2.343653	2.857911	-1.042832	-0.1296785536
C	1.678650	4.067316	-0.782113	0.1745891742
C	0.268163	4.080828	-0.422738	0.0449690179
O	-0.368679	2.877170	-0.352929	-0.1918287838
C	-1.674219	3.099779	-0.004232	0.3564731171
C	-1.869064	4.454079	0.148783	-0.2661134055
C	-0.625125	5.078511	-0.119528	-0.1406697994
C	-2.545184	1.949254	0.129077	-0.2299320167
C	-2.137137	0.618611	-0.076482	0.2166272495
C	-3.004563	-0.449567	0.062199	0.1823945028
C	-4.356857	-0.310245	0.416544	-0.2560031043
C	-4.764904	1.020398	0.622102	0.2286530329
C	-3.897478	2.088576	0.483421	0.1712541565
C	-5.227822	-1.460769	0.549853	0.3866398875
C	-5.032977	-2.815069	0.396839	-0.2963832312
C	-6.276914	-3.439502	0.665153	-0.1213760833
C	-7.170203	-2.441819	0.968364	0.0324019971
O	-6.533361	-1.238160	0.898553	-0.1966628814
C	-8.580689	-2.428307	1.327741	0.1784295222
C	-9.245692	-1.218903	1.588460	-0.1237407546
C	-10.593939	-1.217207	1.931101	-0.0683324004
C	-11.302228	-2.414662	2.020175	-0.1147624188
C	-10.649127	-3.620863	1.762743	-0.0106282977
C	-9.302730	-3.630110	1.419999	-0.2185362782
F	-0.872637	0.329874	-0.419956	-0.1642402198
F	-4.402022	3.317307	0.705713	-0.1873555568
F	-6.029405	1.309136	0.965576	-0.1653480467
F	-2.500019	-1.678297	-0.160092	-0.1880506626
H	1.906908	6.213509	-0.677320	0.1068240202
H	4.289363	6.196304	-1.283836	0.0701968664
H	5.450645	4.048698	-1.741782	0.0805072987
H	4.191071	1.914419	-1.583747	0.0909122512
H	1.797602	1.925666	-0.974858	0.0962777136
H	-2.790121	4.938470	0.419823	0.1724445776
H	-0.420397	6.136235	-0.090660	0.1323451310
H	-4.111920	-3.299460	0.125797	0.1810591242
H	-6.481642	-4.497226	0.636287	0.1288563698
H	-8.699642	-0.286657	1.520484	0.0941763445
H	-11.093110	-0.275411	2.129378	0.0874313298
H	-12.352682	-2.409690	2.287416	0.0843215043
H	-11.191401	-4.557297	1.829470	0.0692379631
H	-8.808946	-4.574500	1.222950	0.1093532418

Таблица П17. Первые десять колебательных частот (в см^{-1}) для оптимизированных геометрий фторсодержащих со-олигомеров.

FP _F 5		F1-FP _F 5		F2-FP _F 5	
Мода	Частота	Мода	Частота	Мода	Частота
1	14.66	1	12.77	1	13.95
2	22.48	2	24.20	2	21.60
3	31.86	3	32.00	3	30.32
4	40.43	4	41.03	4	39.99
5	46.37	5	46.15	5	47.62
6	58.77	6	57.30	6	58.77
7	60.69	7	63.19	7	63.02
8	66.78	8	69.25	8	67.88
9	81.36	9	82.61	9	82.83
10	128.73	10	126.88	10	127.39
F5-FP _F 5		F5-FP5			
Мода	Частота	Мода	Частота		
1	12.99	1	15.06		
2	24.73	2	25.61		
3	32.18	3	30.74		
4	38.73	4	43.97		
5	44.69	5	49.05		
6	61.63	6	60.63		
7	61.72	7	61.37		
8	75.22	8	75.37		
9	81.98	9	84.67		
10	124.53	10	129.33		

Таблица П18. Энергии граничных орбиталей ВЗМО, НСМО, энергетический зазор между ними (эВ), полученные из экспериментальных данных и расчета при помощи теории функционала плотности (B3LYP[GD3BJ]/6-311++G**), а также относительное сравнение между экспериментальными данными и расчетными.

	Эксперимент		
	ВЗМО	НСМО	E _g
FP _{F5}	-5.59	-2.55	3.04
F1-FP _{F5}	-5.60	-2.58	3.02
F2-FP _{F5}	-5.76	-2.74	3.02
F5-FP5	-5.61	-2.50	3.11
F5-FP _{F5}	-5.85	-2.75	3.10
	Теория		
	ВЗМО	НСМО	E _g
FP _{F5}	-5.58	-2.36	3.22
F1-FP _{F5}	-5.69	-2.47	3.22
F2-FP _{F5}	-5.83	-2.58	3.25
F5-FP5	-5.72	-2.57	3.15
F5-FP _{F5}	-5.84	-2.58	3.26
	Отклонение		
	ВЗМО (%)	НСМО (%)	E _g (%)
FP _{F5}	0.19%	7.48%	-5.93%
F1-FP _{F5}	-1.57%	4.37%	-6.64%
F2-FP _{F5}	-1.22%	5.84%	-7.62%
F5-FP5	-1.96%	-2.80%	-1.29%
F5-FP _{F5}	0.17%	6.18%	-5.16%

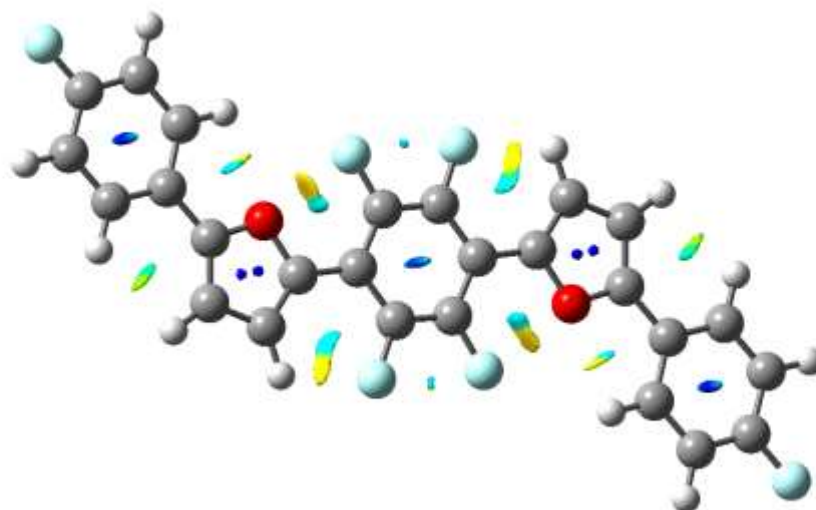


Рисунок П3. Анализ RDG изоповерхности (0.5 а.у.) основного состояния **F1-FP_{F5}**. Красные/желтые тона обозначают притягивающие взаимодействия, синие – отталкивающие ($-0.025 \text{ a.u.} < \text{sign}(\lambda_2) \rho(r) < +0.025 \text{ a.u.}$)

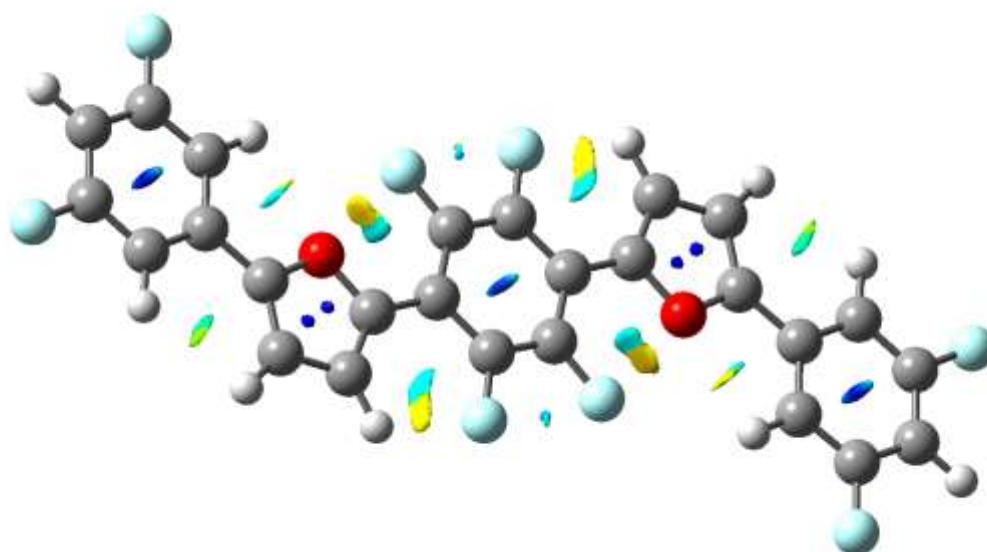


Рисунок П4. Анализ RDG изоповерхности (0.5 а.у.) основного состояния **F2-FP_{F5}**. Красные/желтые тона обозначают притягивающие взаимодействия, синие – отталкивающие ($-0.025 \text{ a.u.} < \text{sign}(\lambda_2) \rho(r) < +0.025 \text{ a.u.}$)

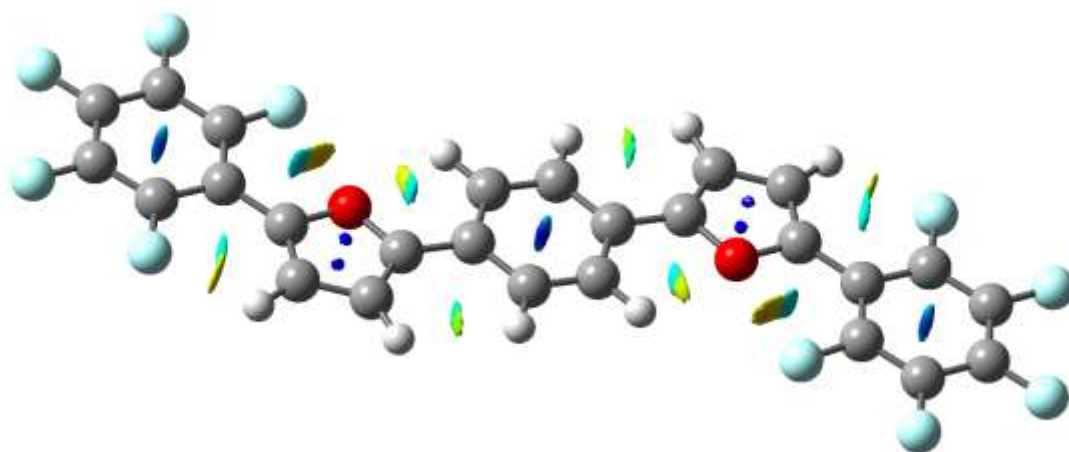


Рисунок П5. Анализ RDG изоповерхности (0.5 а.у.) основного состояния **F5-FP5**. Красные/желтые тона обозначают притягивающие взаимодействия, синие – отталкивающие ($-0.025 \text{ a.u.} < \text{sign}(\lambda_2) \rho(r) < +0.025 \text{ a.u.}$)

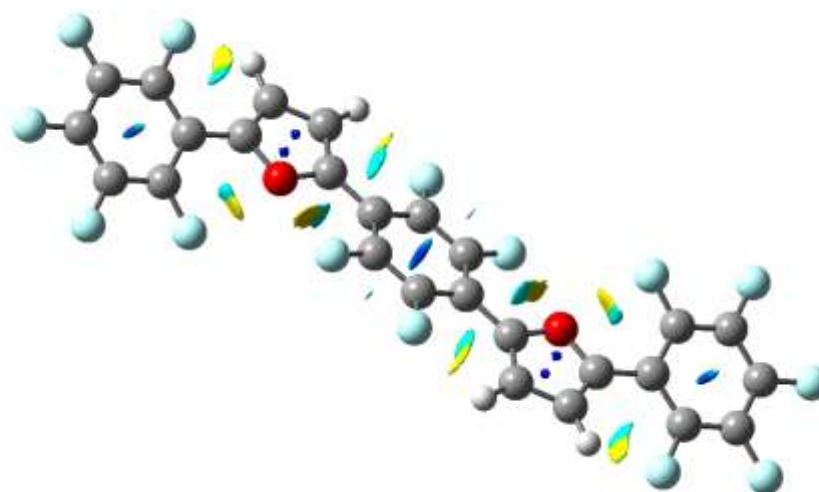


Рисунок П6. Анализ RDG изоповерхности (0.5 а.у.) основного состояния **F5-FP5**. Красные/желтые тона обозначают притягивающие взаимодействия, синие – отталкивающие ($-0.025 \text{ a.u.} < \text{sign}(\lambda_2) \rho(r) < +0.025 \text{ a.u.}$)

Приложение 3. Дополнительные данные к главе 5

Таблица П19. Атомные координаты (Å) оптимизированных молекулярных геометрий соединений, исследованных в Главе 5 (незаряженное состояние)

<u>Соединение 40a</u>				<u>Соединение 40b</u>			
C	2.79905500	-0.46414500	-0.78060200	C	0.98060500	0.97266400	1.08562400
C	1.53007600	-1.05373000	-0.52849600	C	-0.01088500	0.04887000	0.68505100
C	0.68337600	-0.02423300	-0.20808000	C	0.01948600	-0.05697800	-0.67708200
C	2.66096800	0.88893800	-0.60159600	C	1.56706200	1.38037800	-0.09822700
C	-0.70383700	0.03462800	0.14261900	C	-1.55846100	-1.38848600	0.10619600
C	-2.68142900	-0.87854400	0.53613500	C	-0.97200300	-0.98077200	-1.07765500
C	-2.81951600	0.47454000	0.71514100	C	-2.63472900	-2.32052400	0.39735500
C	-1.55053700	1.06412400	0.46303600	C	2.64332900	2.31241700	-0.38938600
C	-3.59595600	-2.00478700	0.64274500	C	-3.04529200	-2.55924300	1.72024400
C	3.57549500	2.01518200	-0.70820600	C	-4.07642900	-3.45321000	1.98979400
C	-3.16293200	-3.31707400	0.38993400	C	-4.71928300	-4.12679900	0.95251500
C	-4.04709500	-4.38610800	0.49510200	C	-4.31897200	-3.89663700	-0.36471800
C	-5.37704200	-4.17156700	0.85310000	C	-3.29021300	-3.00545500	-0.64158600
C	-5.81708300	-2.87140400	1.10638000	C	3.05389200	2.55113700	-1.71227500
C	-4.93926500	-1.79965800	1.00316600	C	4.08502800	3.44510500	-1.98182500
C	3.14247100	3.32746800	-0.45539500	C	4.72788100	4.11869400	-0.94454700
C	4.02663400	4.39650300	-0.56056200	C	4.32757100	3.88853200	0.37268600
C	5.35658100	4.18196100	-0.91856200	C	3.29881300	2.99734900	0.64955500
C	5.79662100	2.88179800	-1.17184200	H	1.24529000	1.30544800	2.07490300
C	4.91880400	1.81005300	-1.06862800	H	-1.23668800	-1.31355600	-2.06693400
O	-1.38271600	-1.15063100	0.18439500	H	-2.55139700	-2.04038400	2.53143700
O	1.36225500	1.16102600	-0.24985600	H	-4.37883300	-3.62395600	3.01700300
H	3.70265600	-0.98123200	-1.06009400	H	-5.52234400	-4.82269800	1.16591200
H	1.26779500	-2.09784400	-0.57494200	H	-4.81135400	-4.41452600	-1.18018400
H	-3.72311700	0.99162600	0.99463400	H	-2.99363800	-2.83993600	-1.67069100
H	-1.28825500	2.10823900	0.50948200	H	2.55999800	2.03227800	-2.52346800
H	-2.13171000	-3.49173300	0.11135300	H	4.38743100	3.61585100	-3.00903400
H	-3.69447100	-5.39202500	0.29610400	H	5.53094200	4.81459400	-1.15794300
H	-6.06370200	-5.00625600	0.93429900	H	4.81995200	4.40642200	1.18815200
H	-6.84934400	-2.69236500	1.38575200	H	3.00223900	2.83182900	1.67865900
H	-5.29739000	-0.79664300	1.20360300	O	-0.97018700	-0.75693300	1.19912600
H	2.11124900	3.50212800	-0.17681300	O	0.97878900	0.74882500	-1.19115800
H	3.67401000	5.40241900	-0.36156500				
H	6.04324100	5.01665000	-0.99976100				
H	6.82888200	2.70275900	-1.45121500				
H	5.27692800	0.80703700	-1.26906600				
<u>Соединение 40c</u>				<u>Соединение 40d</u>			
C	-5.219165	-1.345732	0.115834	C	0.78416100	1.15978200	-1.07577800
C	-6.315052	-2.214784	0.222334	C	-0.03474900	0.06117800	-0.67687500
C	-7.584796	-1.664846	0.348868	C	0.02198200	-0.05116100	0.67823300
C	-7.780122	-0.272656	0.370966	C	1.29053500	1.63652700	0.16374600
C	-6.707595	0.610610	0.266773	C	-1.30330200	-1.62651000	-0.16238800
C	-5.450205	0.041644	0.141410	C	-0.79692800	-1.14976500	1.07713600
O	-4.267161	0.720395	0.025880	C	-2.16117600	-2.70761900	-0.25645200
C	-3.280277	-0.236793	-0.073477	C	-2.52421700	-3.33309700	0.93589900
C	-3.797262	-1.498155	-0.024902	C	-2.03835900	-2.88227600	2.17353700
C	-1.937815	0.251408	-0.205109	C	-1.17644000	-1.79501700	2.26039400
C	-1.420831	1.512769	-0.253683	C	2.14840900	2.71763500	0.25781000
C	0.001072	1.360346	-0.394419	C	2.51145100	3.34311400	-0.93454100
C	0.232112	-0.027030	-0.419997	C	2.02559200	2.89229300	-2.17217900
O	-0.950932	-0.705780	-0.304466	C	1.16367300	1.80503300	-2.25903600
C	1.096959	2.229398	-0.500919	H	-2.52882000	-3.04547100	-1.21726200
C	2.366703	1.679460	-0.627453	H	-3.19467000	-4.18375200	0.90428100
C	2.562029	0.287270	-0.649552	H	-2.34270100	-3.39382400	3.07920600
C	1.489502	-0.595996	-0.545359	H	-0.80552700	-1.45265300	3.21863800
H	-6.174977	-3.289414	0.206362	H	2.51605300	3.05548700	1.21862000
H	-8.444692	-2.319382	0.432504	H	3.18190300	4.19376900	-0.90292300
H	-8.784371	0.122193	0.470961	H	2.32993500	3.40384100	-3.07784800
H	-6.842978	1.684723	0.282283	H	0.79276000	1.46267000	-3.21728000
H	-3.227366	-2.411173	-0.083058	O	-0.83949400	-0.88841200	-1.23867600
H	-1.990727	2.425788	-0.195527	O	0.82672700	0.89842900	1.24003400
H	0.956884	3.304028	-0.484946				
H	3.226599	2.333996	-0.711089				
H	3.566278	-0.107578	-0.749548				
H	1.624885	-1.670108	-0.560870				

<u>Соединение 4Sa</u>				<u>Соединение 4Sb</u>			
C	2.62996200	1.05386600	-1.04464100	C	1.50108500	0.68835100	0.76029800
C	1.44349100	0.38631600	-0.65408300	C	0.34132500	-0.11065500	0.59341400
C	0.39358000	1.23594900	-0.38408200	C	-0.33803600	0.10610500	-0.59804500
C	2.51505600	2.42384900	-1.07941800	C	1.71125200	1.52905700	-0.30681100
C	-0.95140200	0.91903200	0.04181100	C	-1.70796300	-1.53360700	0.30218100
C	-3.13790300	-0.24636000	0.54817900	C	-1.49779500	-0.69290200	-0.76492800
C	-3.10616700	1.07186800	0.93875900	C	-2.79407800	-2.50162300	0.48863400
C	-1.88207700	1.72639500	0.65750500	C	2.79736600	2.49707300	-0.49326300
C	-4.22600100	-1.21821900	0.69220200	C	-3.26394500	-2.84046300	1.76833600
C	3.53411700	3.41974700	-1.42424200	C	-4.30208300	-3.75283100	1.92903500
C	-3.97323600	-2.59520200	0.80912600	C	-4.90072600	-4.34201500	0.81672400
C	-5.01738200	-3.50308400	0.95501100	C	-4.44412700	-4.01515300	-0.46001600
C	-6.33763500	-3.05788300	0.99516100	C	-3.39899700	-3.11252300	-0.62354000
C	-6.60359600	-1.69348100	0.88007900	C	3.40228300	3.10797600	0.61891100
C	-5.56296000	-0.78456200	0.72339700	C	4.44741300	4.01060700	0.45538700
C	3.50892600	4.71684100	-0.88523600	C	4.90401400	4.33746600	-0.82135200
C	4.48966600	5.64671100	-1.21581200	C	4.30537400	3.74828000	-1.93366300
C	5.52263500	5.30207500	-2.08592300	C	3.26723600	2.83591200	-1.77296500
C	5.56031300	4.01779600	-2.62884000	H	2.17089300	0.63234300	1.60707200
C	4.57569100	3.08950100	-2.30886500	H	-2.16760300	-0.63689300	-1.61170200
S	-1.61962600	-0.68134500	-0.21184600	H	-2.82652200	-2.37036300	2.64187200
S	0.88567400	2.89840300	-0.64137100	H	-4.65007100	-3.99663000	2.92657300
H	3.55777400	0.53917400	-1.25690700	H	-5.71117100	-5.05063300	0.94279400
H	1.37120900	-0.68798100	-0.54361300	H	-4.89437100	-4.47590800	-1.33225000
H	-3.92998100	1.54972300	1.45235700	H	-3.03101100	-2.89377400	-1.61906900
H	-1.67831400	2.75432600	0.92839900	H	3.03429500	2.88922800	1.61444000
H	-2.95027800	-2.95443200	0.80629900	H	4.89765500	4.47136300	1.32762200
H	-4.79748400	-4.56088000	1.04651000	H	5.71445900	5.04608500	-0.94742200
H	-7.15034800	-3.76557200	1.11146300	H	4.65336400	3.99207800	-2.93120100
H	-7.62729900	-1.33640100	0.89914700	H	2.82981500	2.36581000	-2.64650100
H	-5.78566800	0.26899900	0.60229800	S	-0.45111600	-1.34426500	1.53453800
H	2.72689300	4.99171400	-0.18640200	S	0.45440600	1.33971400	-1.53916900
H	4.45104400	6.64088400	-0.78478100				
H	6.28773700	6.02627400	-2.34088300				
H	6.35299700	3.74158400	-3.31527900				
H	4.59878000	2.10602400	-2.76328900				
<u>Соединение 4Sc</u>				<u>Соединение 4Sd</u>			
C	-5.41557500	-1.12759900	0.18141400	C	0.88287600	1.26081800	-0.98992200
C	-6.39884900	-2.11124500	0.39059600	C	0.04107800	0.14397400	-0.67070800
C	-7.73225100	-1.74148600	0.46595500	C	-0.04109500	-0.14396600	0.67070800
C	-8.11290500	-0.39509100	0.33687100	C	1.44045100	1.81020500	0.19317500
C	-7.16222000	0.59715200	0.13124500	C	-1.44046700	-1.81019700	-0.19317500
C	-5.81995900	0.22289700	0.05562000	C	-0.88289300	-1.26080900	0.98992200
S	-4.44043900	1.27493800	-0.20494800	C	-2.29755500	-2.90914400	-0.14802800
C	-3.32688900	-0.10007300	-0.12272800	C	-2.60118400	-3.46517400	1.08936200
C	-3.99401900	-1.27590600	0.07685700	C	-2.05762900	-2.93312800	2.26886800
C	-1.90174700	0.11473700	-0.26294300	C	-1.20489300	-1.84021500	2.22712300
C	-1.20800800	1.29001000	-0.19267400	C	2.29753800	2.90915300	0.14802800
C	0.20646300	1.14193600	-0.36897700	C	2.60116700	3.46518300	-1.08936200
C	0.57792400	-0.20782100	-0.57722700	C	2.05761200	2.93313600	-2.26886800
S	-0.82630500	-1.25940300	-0.56722600	C	1.20487700	1.84022400	-2.22712300
C	1.21197700	2.12519000	-0.35237700	H	-2.71882800	-3.32213100	-1.05718700
C	2.53416400	1.75578000	-0.54136500	H	-3.26582400	-4.31967000	1.14127300
C	2.88171700	0.41012900	-0.74818300	H	-2.30786400	-3.38237500	3.22288200
C	1.90886100	-0.58173200	-0.76763200	H	-0.78788200	-1.43333500	3.14152700
H	-6.10870000	-3.15129100	0.49172700	H	2.71881100	3.32214000	1.05718700
H	-8.49222200	-2.49748100	0.62639900	H	3.26580700	4.31967900	-1.14127300
H	-9.16082900	-0.12509900	0.39829900	H	2.30784700	3.38238300	-3.22288200
H	-7.45861300	1.63486800	0.03280500	H	0.78786500	1.43334400	-3.14152700
H	-3.49021000	-2.23015400	0.16493700	S	-0.92151500	-0.94980300	-1.64837600
H	-1.68449200	2.24363500	-0.00364800	S	0.92149900	0.94981200	1.64837600
H	0.94760000	3.16467000	-0.19206700				
H	3.31108000	2.51149100	-0.52988500				
H	3.92127600	0.14043000	-0.89445400				
H	2.17986900	-1.61888300	-0.92659000				

Соединение 50a

C	0.54146700	1.20579100	0.45462800
C	-0.74991600	1.16715000	-0.04457200
C	-1.31645100	-0.03962700	-0.49258900
C	-0.53034100	-1.20244400	-0.41706200
C	0.76104100	-1.16380300	0.08213900
C	1.32757700	0.04297500	0.53015600
C	-2.66882000	-0.08979000	-1.01725800
C	2.67994600	0.09313800	1.05482400
C	-3.45594300	-1.10019600	-1.51049800
C	-4.69993700	-0.51703200	-1.87269000
C	-4.61443800	0.82122300	-1.58389900
C	3.46706900	1.10354400	1.54806600
C	4.71106200	0.52038000	1.91025700
C	4.62556400	-0.81787600	1.62146500
C	-5.53686000	1.93825000	-1.72157100
C	5.54798600	-1.93490200	1.75913500
C	-5.16610100	3.23717100	-1.33610100
C	-6.05674700	4.29724600	-1.47283100
C	-7.33192200	4.08675700	-1.99489600
C	-7.71015600	2.79985900	-2.38082700
C	-6.82532300	1.73726900	-2.24668900
C	5.17722900	-3.23382200	1.37366100
C	6.06787500	-4.29389700	1.51039000
C	7.34304900	-4.08340900	2.03245800
C	7.72128100	-2.79651100	2.41839400
C	6.83644800	-1.73392100	2.28425700
O	-3.37556300	1.08310700	-1.06191200
O	3.38668900	-1.07975900	1.09947800
H	0.94609000	2.15318200	0.79115300
H	-1.33339800	2.07750200	-0.09144500
H	-0.93496500	-2.14983400	-0.75358700
H	1.34452300	-2.07415400	0.12901100
H	-3.18010700	-2.13806100	-1.60412600
H	-5.55073200	-1.02707700	-2.29459500
H	3.19123200	2.14140900	1.64169500
H	5.56185800	1.03042500	2.33216300
H	-4.17764300	3.40887400	-0.92997100
H	-5.75230500	5.29287900	-1.16975100
H	-8.02386100	4.91435000	-2.10038800
H	-8.69954000	2.62403100	-2.78810900
H	-7.13538600	0.74442400	-2.55101100
H	4.18877200	-3.40552500	0.96752900
H	5.76343500	-5.28952900	1.20730600
H	8.03498900	-4.91100200	2.13795000
H	8.71066500	-2.62068400	2.82567800
H	7.14651000	-0.74107700	2.58858200

Соединение 50b

C	0.48079900	-1.29852600	0.18557000
C	-0.26913700	-0.14179700	-0.06940300
C	0.38343800	1.10682100	-0.22556800
C	1.74911100	1.29949400	-0.14658400
C	2.49904700	0.14276500	0.10838900
C	1.84647200	-1.10585200	0.26455400
C	3.89690400	-0.13867200	0.26947400
C	4.01487000	-1.47845400	0.50366500
O	2.77381400	-2.08459800	0.50419600
C	-1.66699400	0.13964100	-0.23048900
C	-1.78495900	1.47942300	-0.46468000
O	-0.54390400	2.08556600	-0.46521100
C	5.16161000	-2.34479300	0.74267900
C	-2.93170000	2.34576100	-0.70369500
C	4.98941300	-3.72095500	0.96231300
C	6.08926000	-4.54256000	1.19032000
C	7.37724100	-4.01073400	1.20380300
C	7.55842500	-2.64369100	0.98637000
C	6.46466500	-1.81853200	0.75823900
C	-2.75950200	3.72192400	-0.92332600
C	-3.85934900	4.54352800	-1.15133500
C	-5.14733100	4.01170200	-1.16482100
C	-5.32851400	2.64465800	-0.94739000
C	-4.23475500	1.81950000	-0.71925800
H	0.03012700	-2.27442400	0.31242400
H	2.19978300	2.27539300	-0.27343800
H	4.70755000	0.57008500	0.21698900
H	-2.47764000	-0.56911600	-0.17800400
H	3.99108500	-4.13849800	0.95288000
H	5.93823200	-5.60305400	1.35814700
H	8.23229100	-4.65277100	1.38162200
H	8.55644800	-2.22015200	0.99481300
H	6.62203100	-0.75950300	0.59105300
H	-1.76117500	4.13946800	-0.91389200
H	-3.70832200	5.60402300	-1.31916100
H	-6.00238100	4.65373900	-1.34264100
H	-6.32653700	2.22111900	-0.95583600
H	-4.39212100	0.76047000	-0.55207400

Соединение 50с

C	-5.53528800	-1.64671800	1.38236000
C	-5.65808100	-0.24694300	1.33746100
C	-6.82579600	0.43345800	1.64552400
C	-7.91907100	-0.34651900	2.01651100
C	-7.83025600	-1.74871700	2.07173400
C	-6.64954300	-2.41122200	1.75870700
C	-4.18042700	-1.92382200	0.99513700
C	-3.58298000	-0.72059700	0.74730200
O	-4.47409600	0.31618300	0.95224900
C	-2.24139300	-0.34934100	0.32662700
C	-1.88667300	0.99875500	0.14452600
C	-0.60732300	1.34806100	-0.25604800
C	0.37131900	0.36846700	-0.49180200
C	0.01659900	-0.97962800	-0.30970000
C	-1.26275100	-1.32893400	0.09087400
C	1.71290700	0.73972400	-0.91247600
O	2.60402100	-0.29705700	-1.11742800
C	3.78800700	0.26606900	-1.50263800
C	3.66521500	1.66584500	-1.54753000
C	2.31035500	1.94294900	-1.16030500
C	4.95572000	-0.41433200	-1.81070500
C	6.04899600	0.36564500	-2.18168900
C	5.96018300	1.76784400	-2.23690500
C	4.77947100	2.43034900	-1.92387400
H	-6.87967100	1.51390100	1.59865200
H	-8.85567600	0.13762000	2.26720900
H	-8.70273300	-2.32122900	2.36490800
H	-6.59200200	-3.49268100	1.80456900
H	-3.71488900	-2.89279400	0.91305600
H	-2.62483000	1.77014300	0.32057300
H	-0.36571100	2.39615400	-0.38729000
H	0.75475600	-1.75101700	-0.48574800
H	-1.50436300	-2.37702700	0.22211500
H	1.84481900	2.91192100	-1.07821900
H	5.00959400	-1.49477500	-1.76383900
H	6.98560000	-0.11849500	-2.43239000
H	6.83266100	2.34035600	-2.53007600
H	4.72193100	3.51180800	-1.96973100

Соединение 50d

C	0.76577300	1.30976000	0.31492500
C	1.60357200	0.20720600	0.11949400
C	1.05148800	-1.06531200	-0.15833300
C	-0.30344000	-1.32152000	-0.25707200
C	-1.14123900	-0.21896600	-0.06164100
C	-0.58915500	1.05355200	0.21618600
C	-2.57729600	-0.02008300	-0.07056800
C	-2.77180000	1.34539400	0.20052000
O	-1.57703000	2.00179300	0.37512300
C	3.03963000	0.00832300	0.12842100
C	3.23413300	-1.35715400	-0.14266700
O	2.03936300	-2.01355300	-0.31726900
C	-3.69347200	-0.83716500	-0.27522400
C	-4.96020400	-0.26575200	-0.20262200
C	-5.12233500	1.10115300	0.06987600
C	-4.02367500	1.93418300	0.27719700
C	4.15580500	0.82540500	0.33307700
C	5.42253700	0.25399200	0.26047600
C	5.58466800	-1.11291300	-0.01202300
C	4.48600800	-1.94594300	-0.21934400
H	1.14218300	2.30162400	0.52965800
H	-0.67985000	-2.31338400	-0.47180500
H	-3.57723900	-1.89406900	-0.48622700
H	-5.83661900	-0.88378700	-0.35854100
H	-6.12089800	1.51948800	0.12059700
H	-4.13518300	2.99021800	0.48821100
H	4.03957200	1.88230900	0.54408000
H	6.29895200	0.87202700	0.41639400
H	6.58323200	-1.53124800	-0.06274400
H	4.59751600	-3.00197800	-0.43035800

Соединение 5Sa

C	0.90828100	1.40940600	-0.21299400
C	-0.31021300	1.47437600	-0.87151900
C	-0.97010500	0.31122600	-1.30398700
C	-0.35002900	-0.92181000	-1.03778800
C	0.86846500	-0.98678000	-0.37926400
C	1.52835600	0.17637000	0.05320500
C	-2.24874300	0.36448600	-2.01370400
C	2.80699500	0.12311000	0.76292200
C	-2.77880700	-0.54566200	-2.89925200
C	-4.05021300	-0.17917300	-3.40644600
C	-4.51951600	1.01865100	-2.92031400
C	3.33705900	1.03325800	1.64847000
C	4.60846500	0.66676900	2.15566400
C	5.07776800	-0.53105500	1.66953200
C	-5.78190800	1.69930200	-3.22711900
C	6.34015900	-1.21170600	1.97633700
C	-5.89823300	3.09790600	-3.16714400
C	-7.10065200	3.72829200	-3.47154200
C	-8.21295300	2.97850200	-3.85045000
C	-8.11214400	1.58885600	-3.91423000
C	-6.91477700	0.95524800	-3.59991100
C	6.45648500	-2.61031000	1.91636200
C	7.65890300	-3.24069600	2.22076000
C	8.77120400	-2.49090600	2.59966800
C	8.67039600	-1.10126000	2.66344800
C	7.47302800	-0.46765200	2.34912900
S	-3.36294100	1.69847700	-1.79545900
S	3.92119300	-1.21088100	0.54467700
H	1.40275100	2.33000600	0.07343200
H	-0.74258200	2.44601900	-1.08252900
H	-0.84450000	-1.84241000	-1.32421400
H	1.30083300	-1.95842200	-0.16825300
H	-2.25086900	-1.43799800	-3.20906700
H	-4.58817000	-0.76363800	-4.14133800
H	2.80912000	1.92559400	1.95828500
H	5.14642100	1.25123400	2.89055600
H	-5.03460600	3.69630400	-2.89966700
H	-7.16557200	4.80946200	-3.42116600
H	-9.14854500	3.47053700	-4.09013200
H	-8.97372300	0.99441400	-4.19739700
H	-6.85923800	-0.12674800	-3.62204900
H	5.59285800	-3.20870700	1.64888500
H	7.72382300	-4.32186600	2.17038400
H	9.70679700	-2.98294100	2.83935000
H	9.53197500	-0.50681800	2.94661600
H	7.41748900	0.61434400	2.37126700

Соединение 5Sb

C	-0.97650000	-0.09389300	-0.96827600
C	-1.34104100	-0.10225800	0.40914300
C	-0.34198500	-0.00349500	1.38730600
C	0.97649500	0.09388800	0.96825500
C	1.34103600	0.10225300	-0.40916400
C	0.34197900	0.00348900	-1.38732700
C	3.46718800	0.28208700	0.57767100
C	2.76057800	0.20783500	-0.58631900
C	-3.46719400	-0.28209200	-0.57769300
C	-2.76058300	-0.20784000	0.58629800
C	4.92053400	0.39689900	0.74957300
C	-4.92053900	-0.39690400	-0.74959400
C	5.56639100	-0.11638800	1.88580600
C	6.94691100	-0.01460900	2.02839100
C	7.71308900	0.59977600	0.59977600
C	7.08396600	1.11817000	-0.09233200
C	5.70391600	1.02415500	-0.23419200
C	-5.56639700	0.11638300	-1.88582700
C	-6.94691700	0.01460400	-2.02841300
C	-7.71309400	-0.59978100	-1.03959300
C	-7.08397200	-1.11817500	0.09231100
C	-5.70392200	-1.02416000	0.23417100
H	-0.60174400	-0.00620900	2.43971100
H	0.60173800	0.00620400	-2.43973200
H	3.23404300	0.19751400	-1.55963600
H	-3.23404800	-0.19751900	1.55961500
H	4.98548600	-0.61581600	2.65287700
H	7.42510700	-0.42196200	2.91208100
H	8.78837100	0.67869900	1.15132600
H	7.66909700	1.60914600	-0.86193900
H	5.22340800	1.45855500	-1.10285800
H	-4.98549100	0.61581100	-2.65289800
H	-7.42511200	0.42195700	-2.91210200
H	-8.78837700	-0.67870400	-1.15134700
H	-7.66910300	-1.60915100	0.86191800
H	-5.22341300	-1.45856000	1.10283700
S	2.39960600	0.22987100	1.99100400
S	-2.39961200	-0.22987600	-1.99102500

<u>Соединение 5Sc</u>				<u>Соединение 5Sd</u>			
C	-5.62407500	-1.29408400	1.63748600	C	1.27510000	0.05301300	0.58811700
C	-6.17686100	-0.11565200	1.08199400	C	2.67553100	0.05312600	0.97727300
C	-7.53008000	0.19766200	1.22249700	C	3.53031500	-0.24575400	-0.10485100
C	-8.34002400	-0.67964100	1.93228900	C	1.10373100	-0.24775600	-0.78724300
C	-7.80979300	-1.85294600	2.49573700	C	-0.15059500	-0.30309700	-1.37990900
C	-6.46655600	-2.16271100	2.35463400	C	-1.27510000	-0.05301300	-0.58811700
C	-4.21957300	-1.40694700	1.37077900	C	-1.10373100	0.24775600	0.78724300
C	-3.70510600	-0.37242900	0.64341800	C	0.15059500	0.30309700	1.37990900
S	-4.95428200	0.81491700	0.23762700	C	3.24166400	0.30249600	2.23508700
C	-2.32134400	-0.17592100	0.20159400	C	4.61975900	0.25228000	2.39567600
C	-1.79505700	1.10509400	-0.03340300	C	5.45274500	-0.04637800	1.30846200
C	-0.48116500	1.27880900	-0.44218200	C	4.91544000	-0.29751000	0.05091000
C	0.37528300	0.18013400	-0.62221300	C	-2.67553100	-0.05312600	-0.97727300
C	-0.15353700	-1.10137300	-0.39575800	C	-3.53031500	0.24575400	0.10485100
C	-1.47145300	-1.27586200	-0.00046300	C	-3.24166400	-0.30249600	-2.23508700
C	1.76910400	0.37869000	-1.03020300	C	-4.61975900	-0.25228000	-2.39567600
S	2.63117000	-0.88267700	-1.92498500	C	-5.45274500	0.04637800	-1.30846200
C	4.08664200	0.09273100	-1.98679000	C	-4.91544000	0.29751000	-0.05091000
C	3.88980300	1.33929000	-1.34632600	H	-0.25787400	-0.53491400	-2.43305800
C	2.56438900	1.46713900	-0.81394700	H	0.25787400	0.53491400	2.43305800
C	5.30650300	-0.24595100	-2.57529700	H	2.60527200	0.53429200	3.08187400
C	6.34468100	0.67514000	-2.51824200	H	5.05583600	0.44533500	3.36885500
C	6.17127000	1.91668700	-1.88281800	H	6.52722300	-0.08254000	1.44682800
C	4.95953100	2.25150100	-1.29995100	H	5.56061600	-0.52823700	-0.78866900
H	-7.94074600	1.10272900	0.79038500	H	-2.60527200	-0.53429200	-3.08187400
H	-9.39343500	-0.45460000	2.05291100	H	-5.05583600	-0.44533500	-3.36885500
H	-8.46143500	-2.52156500	3.04643900	H	-6.52722300	0.08254000	-1.44682800
H	-6.06153000	-3.06890300	2.79179900	H	-5.56061600	0.52823700	0.78866900
H	-3.61330900	-2.22383800	1.74045200	S	2.64496100	-0.53022500	-1.60641600
H	-2.42150400	1.97795700	0.11139300	S	-2.64496100	0.53022500	1.60641600
H	-0.11670300	2.28008300	-0.63828300				
H	0.47746400	-1.97334900	-0.52532400				
H	-1.85226900	-2.28030400	0.14065400				
H	2.23267100	2.33657000	-0.26114500				
H	5.44303800	-1.20347000	-3.06420400				
H	7.29983600	0.43140300	-2.96894900				
H	6.99660700	2.61861100	-1.84990200				
H	4.83045000	3.21047800	-0.81000700				

Таблица П20. Первые десять колебательных частот для со-олигомеров, содержащих четыре ароматических кольца, с различной степенью аннелирования, рассчитанные для основного, незаряженного состояния.

4Oa		4Ob		4Oc		4Od	
Мода	Частота	Мода	Частота	Мода	Частота	Мода	Частота
1	17.31	1	19.94	1	42.74	1	60.39
2	22.41	2	32.33	2	49.09	2	132.97
3	27.34	3	32.95	3	68.27	3	159.16
4	40.99	4	67.37	4	127.94	4	189.17
5	91.50	5	90.74	5	246.98	5	258.99
6	92.41	6	143.30	6	247.03	6	305.45
7	100.66	7	164.07	7	252.66	7	321.16
8	131.30	8	224.32	8	259.90	8	382.59
9	188.79	9	255.25	9	275.68	9	413.51
10	217.14	10	267.63	10	351.66	10	429.18
4Sa		4Sb		4Sc		4Sd	
Мода	Частота	Мода	Частота	Мода	Частота	Мода	Частота
1	16.82	1	29.77	1	20.26	1	57.85
2	27.92	2	33.95	2	42.87	2	108.63
3	37.68	3	46.37	3	67.38	3	139.43
4	47.08	4	57.66	4	114.71	4	158.31
5	56.47	5	85.22	5	187.59	5	201.62
6	67.31	6	115.86	6	191.65	6	232.36
7	94.21	7	165.35	7	221.69	7	271.18
8	127.14	8	205.29	8	225.24	8	303.05
9	160.29	9	205.57	9	250.20	9	371.64
10	175.42	10	254.54	10	322.99	10	425.58

Таблица П21. Первые десять колебательных частот для со-олигомеров, содержащих пять ароматических колец, с различной степенью аннелирования, рассчитанные для основного, незаряженного состояния. Колебательные частоты для соединений 5Oa и 5Sa не приведены в настоящей таблице, поскольку они были указаны ранее в Таблицах П2 и П3 соответственно.

5Ob		5Oc		5Od	
Мода	Частота	Мода	Частота	Мода	Частота
1	20.34	1	19.42	1	46.13
2	25.17	2	23.45	2	94.84
3	30.32	3	41.41	3	121.56
4	59.67	4	48.51	4	128.48
5	65.55	5	67.22	5	193.53
6	111.35	6	119.53	6	212.71
7	135.27	7	129.50	7	244.43
8	192.02	8	180.29	8	296.82
9	202.00	9	226.10	9	321.52
10	202.19	10	246.52	10	351.93
5Sb		5Sc		5Sd	
Мода	Частота	Мода	Частота	Мода	Частота
1	22.97	1	20.22	1	42.32
2	31.91	2	24.02	2	73.61
3	41.13	3	40.26	3	114.10
4	52.53	4	50.32	4	116.51
5	62.84	5	70.05	5	166.07
6	93.77	6	88.91	6	186.35
7	121.74	7	145.01	7	197.95
8	134.23	8	159.12	8	238.29
9	187.05	9	187.18	9	271.58
10	199.80	10	193.28	10	290.41

Таблица П22. Атомные координаты (Å) оптимизированных молекулярных геометрий соединений, исследованных в Главе 5 (однозарядное катионное состояние)

<i>Соединение 40a</i>				<i>Соединение 40b</i>			
C	2.77994500	-0.45663500	-0.77792800	C	0.96623900	0.95908700	1.08805400
C	1.54325700	-1.04497600	-0.53347400	C	-0.00481500	0.05544400	0.70239400
C	0.66587800	-0.00702800	-0.20247300	C	0.01341500	-0.06355000	-0.69442500
C	2.63051700	0.92282000	-0.59131200	C	1.56040900	1.37164700	-0.12563700
C	-0.68633900	0.01742300	0.13701200	C	-1.55180900	-1.37975300	0.13360600
C	-2.65097800	-0.91242600	0.52585100	C	-0.95763900	-0.96719400	-1.08008500
C	-2.80040700	0.46702900	0.71246700	C	-2.60823800	-2.29552300	0.41074700
C	-1.56371800	1.05537100	0.46801300	C	2.61683800	2.28741700	-0.40277800
C	-3.56223000	-2.01226000	0.63390100	C	-3.02096400	-2.53513400	1.74147800
C	3.54176800	2.02265500	-0.69936200	C	-4.04783100	-3.42691200	1.99517100
C	-3.13393500	-3.33240900	0.38298700	C	-4.67826100	-4.09156800	0.93915400
C	-4.02908100	-4.38330300	0.49244000	C	-4.27797000	-3.86203100	-0.38141700
C	-5.35737400	-4.13966100	0.85126200	C	-3.25336800	-2.97367000	-0.64959600
C	-5.79171000	-2.83544500	1.10195900	C	3.02956400	2.52702700	-1.73350900
C	-4.90583100	-1.77708300	0.99558300	C	4.05643200	3.41880500	-1.98720200
C	3.11347400	3.34280300	-0.44844800	C	4.68686100	4.08346200	-0.93118500
C	4.00862000	4.39369800	-0.55790100	C	4.28657000	3.85392500	0.38938600
C	5.33691300	4.15005500	-0.91672300	C	3.26196800	2.96556400	0.65756400
C	5.77124800	2.84583900	-1.16742000	H	1.23958900	1.29824400	2.07235800
C	4.88537000	1.78747700	-1.06104400	H	-1.23098900	-1.30635000	-2.06439000
O	-1.35924900	-1.17338300	0.17569000	H	-2.53040900	-2.01872600	-2.55513300
O	1.33878800	1.18377700	-0.24115100	H	-4.36287700	-3.60946300	3.01474300
H	3.69009700	-0.95962200	-1.05914500	H	-5.48164200	-4.78863400	1.14412800
H	1.28556100	-2.09038900	-0.58241900	H	-4.77015400	-4.37984900	-1.19478700
H	-3.71055800	0.97001600	0.99368400	H	-2.94903200	-2.80109500	-1.67391500
H	-1.30602200	2.10078400	0.51695800	H	2.53900900	2.01062000	-2.54716400
H	-2.10508600	-3.51767000	0.10544300	H	4.37147700	3.60135600	-3.00677400
H	-3.69775600	-5.39588100	0.29926000	H	5.49024200	4.78052800	-1.13615900
H	-6.05362400	-4.96513500	0.93554100	H	4.77875400	4.37174300	1.20275600
H	-6.82167200	-2.65062100	1.37977500	H	2.95763200	2.79298900	1.68188400
H	-5.24925300	-0.76932500	1.19132600	O	-0.95727000	-0.74421200	1.21931000
H	2.08462500	3.52806400	-0.17090400	O	0.96587000	0.73610600	-1.21134200
H	3.67729500	5.40627500	-0.36472100				
H	6.03316300	4.97553000	-1.00100200				
H	6.80121100	2.66101600	-1.44523600				
H	5.22879200	0.77971900	-1.25678700				
<i>Соединение 40c</i>				<i>Соединение 40d</i>			
C	-5.20223000	-1.33780200	0.11419500	C	0.77623400	1.14979500	-1.07678800
C	-6.30130300	-2.22365700	0.22096000	C	-0.03272700	0.06753000	-0.70458700
C	-7.55863400	-1.67472900	0.34624500	C	0.01996000	-0.05751300	0.70594500
C	-7.74851000	-0.27209600	0.36784300	C	1.28407400	1.62707700	0.17252400
C	-6.68604900	0.62825300	0.26470000	C	-1.29684100	-1.61706000	-0.17116600
C	-5.43511400	0.06453300	0.13999400	C	-0.78900100	-1.13977800	1.07814600
O	-4.24915400	0.74055600	0.02417000	C	-2.14572100	-2.68536200	-0.27508800
C	-3.27004300	-0.21048100	-0.07442100	C	-2.50530700	-3.30856500	0.93275400
C	-3.81208100	-1.49952700	-0.02341800	C	-2.02585700	-2.86718000	2.17970200
C	-1.94805000	0.22509600	-0.20416400	C	-1.16817700	-1.78631900	2.27395900
C	-1.40601200	1.51414100	-0.25516700	C	2.13295500	2.69537800	0.27644700
C	-0.01586200	1.35241600	-0.39278100	C	2.49254100	3.31858200	-0.93139500
C	0.21702100	-0.04991800	-0.41858000	C	2.01309100	2.87719600	-2.17834300
O	-0.96893900	-0.72594100	-0.30275600	C	1.15541000	1.79633500	-2.27260100
C	1.08321000	2.23827100	-0.49954600	H	-2.51766100	-3.02938200	-1.23083000
C	2.34054100	1.68934300	-0.62483100	H	-3.17562800	-4.15857700	0.89762000
C	2.53041700	0.28671000	-0.64642900	H	-2.33679900	-3.38600800	3.07698300
C	1.46795600	-0.61363900	-0.54328500	H	-0.79457100	-1.44002400	3.22859900
H	-6.15081100	-3.29535600	0.20395700	H	2.50489500	3.03939900	1.23218800
H	-8.42359500	-2.31983800	0.43037600	H	3.16286100	4.16859300	-0.89626100
H	-8.75436400	0.11709500	0.46797600	H	2.32403200	3.39602500	-3.07562500
H	-6.83513500	1.69926300	0.28156300	H	0.78180500	1.45004100	-3.22724000
H	-3.24307100	-2.41404600	-0.08145900	O	-0.81905800	-0.86007100	-1.25536800
H	-1.97502100	2.42866100	-0.19712600	O	0.80629100	0.87008800	1.25672700
H	0.93271800	3.30997000	-0.48254300				
H	3.20550300	2.33445200	-0.70896300				
H	3.53627100	-0.10248100	-0.74656200				
H	1.61704200	-1.68464900	-0.56014900				

<u>Соединение 4Sa</u>				<u>Соединение 4Sb</u>			
C	2.51439300	1.04005300	-1.29970600	C	1.25738300	0.93611000	0.87728500
C	1.33776800	0.39100100	-0.96633600	C	0.20152700	0.06366100	0.67727800
C	0.32173000	1.25833700	-0.52519600	C	-0.19824000	-0.06820800	-0.68190600
C	2.46413700	2.43336400	-1.12913700	C	1.70727700	1.50840200	-0.32725900
C	-0.98134900	0.93142700	-0.11432900	C	-1.70398900	-1.51295000	0.32263100
C	-3.12775400	-0.24206700	0.47818000	C	-1.25409600	-0.94065700	-0.88191400
C	-3.16750400	1.14755000	0.67895000	C	-2.77581600	-2.45643300	0.49448200
C	-1.98735600	1.79529700	0.35565800	C	2.77910500	2.45188300	-0.49911100
C	-4.17572100	-1.20376500	0.72096400	C	-3.15355800	-2.90633200	1.78048100
C	3.51072000	3.39564900	-1.37551900	C	-4.18522700	-3.81403700	1.93607800
C	-3.91860200	-2.59092200	0.68938600	C	-4.86682000	-4.29764000	0.81554400
C	-4.93373500	-3.50218900	0.92434400	C	-4.50792000	-3.86552200	-0.46421300
C	-6.22885300	-3.05311900	1.19452900	C	-3.47762600	-2.95715600	-0.62774000
C	-6.50149400	-1.68404700	1.22790900	C	3.48089600	2.95262800	0.62311300
C	-5.49016700	-0.76671700	0.99568900	C	4.51119100	3.86099300	0.45958600
C	3.39100200	4.73423400	-0.94517200	C	4.87011000	4.29309000	-0.82017300
C	4.40308300	5.64673900	-1.18829900	C	4.18853500	3.80946500	-1.94070900
C	5.55718800	5.24769500	-1.86711400	C	3.15686600	2.90176100	-1.78511200
C	5.69163000	3.92748700	-2.30162500	H	1.69750100	1.15677300	1.83728300
C	4.68374900	3.00877700	-2.06005100	H	-1.69421200	-1.16222200	-1.84191200
S	-1.56839200	-0.72453500	-0.14268900	H	-2.63788600	-2.53823200	2.65939800
S	0.89097500	2.92057800	-0.54801000	H	-4.46428500	-4.14830600	2.92725900
H	3.40102700	0.52514900	-1.63862000	H	-5.67441600	-5.00868700	0.93945500
H	1.20492900	-0.68098600	-1.02496100	H	-5.03559100	-4.24222400	-1.33132300
H	-4.03538300	1.65583000	1.07208800	H	-3.21096300	-2.63773600	-1.62603600
H	-1.83826400	2.86155400	0.46104700	H	3.21421700	2.63322700	1.62141100
H	-2.91553600	-2.95318600	0.49692800	H	5.03884700	4.23771300	1.32669700
H	-4.72079200	-4.56355800	0.90261700	H	5.67770600	5.00413600	-0.94408400
H	-7.02186200	-3.76765100	1.37810500	H	4.46760900	4.14371600	-2.93189200
H	-7.50632300	-1.33587700	1.43170100	H	2.64120900	2.53364200	-2.66403000
H	-5.72124100	0.29008000	1.00855900	S	-0.77343000	-0.93667100	1.71490000
H	2.50842300	5.05380600	-0.40356400	S	0.77671800	0.93212300	-1.71952900
H	4.30012500	6.66921900	-0.84733600				
H	6.34804400	5.96311100	-2.05643900				
H	6.58354600	3.61936500	-2.83264200				
H	4.79604900	1.99396600	-2.41772000				
<u>Соединение 4Sc</u>				<u>Соединение 4Sd</u>			
C	-5.41251100	-1.14906300	0.13552600	C	0.87621900	1.25389500	-1.00158100
C	-6.40578100	-2.12624400	0.23155100	C	0.03959000	0.14592500	-0.69904000
C	-7.74694500	-1.73675000	0.36467400	C	-0.03960700	-0.14591700	0.69904000
C	-8.10438800	-0.38996900	0.40268900	C	1.43046900	1.79837300	0.18648000
C	-7.12976700	0.60725500	0.30858600	C	-1.43048600	-1.79836500	-0.18648000
C	-5.79647900	0.21230700	0.17621100	C	-0.87623600	-1.25388700	1.00158100
S	-4.41139600	1.26062000	0.04149200	C	-2.27971500	-2.88494700	-0.15851900
C	-3.31839500	-0.11125800	-0.06935600	C	-2.58684400	-3.44718400	1.09152900
C	-3.99202600	-1.30313000	-0.00514600	C	-2.05319600	-2.92820400	2.27414100
C	-1.89969800	0.12587300	-0.20923000	C	-1.19859500	-1.83409900	2.24120400
C	-1.22606600	1.31774500	-0.27343600	C	2.27969900	2.88495500	0.15851900
C	0.19441900	1.16367800	-0.41410900	C	2.58682700	3.44719200	-1.09152900
C	0.57838600	-0.19769200	-0.45480000	C	2.05318000	2.92821300	-2.27414100
S	-0.80670100	-1.24600500	-0.32008500	C	1.19857800	1.83410700	-2.24120400
C	1.18768900	2.14085800	-0.51013100	H	-2.70173600	-3.29920700	-1.06535700
C	2.52885300	1.75136300	-0.64325700	H	-3.25193900	-4.30085000	1.13303300
C	2.88629400	0.40458200	-0.68127900	H	-2.30848200	-3.38311400	3.22229700
C	1.91167400	-0.59264100	-0.58717900	H	-0.78372800	-1.43012800	3.15682200
H	-6.14349900	-3.17697400	0.20347900	H	2.70171900	3.29921500	1.06535700
H	-8.51455000	-2.49667700	0.43882200	H	3.25192200	4.30085800	-1.13303300
H	-9.14448100	-0.10893100	0.50588100	H	2.30846600	3.38312200	-3.22229700
H	-7.40469000	1.65419500	0.33786400	H	0.78371200	1.43013600	-3.15682200
H	-3.50348500	-2.26725700	-0.05536600	S	-0.90168300	-0.92382300	-1.65388400
H	-1.71460700	2.28187200	-0.22321000	S	0.90166600	0.92383100	1.65388400
H	0.92540900	3.19158900	-0.48205500				
H	3.29645800	2.51129000	-0.71740300				
H	3.92638700	0.12354400	-0.78447300				
H	2.18659500	-1.63958200	-0.61646100				

<u>Соединение 50а</u>				<u>Соединение 50б</u>			
C	0.54776900	1.21318900	0.45624600	C	0.54776900	1.21318900	0.45624600
C	-0.73227700	1.18987100	-0.03516500	C	-0.73227700	1.18987100	-0.03516500
C	-1.31196300	-0.02361900	-0.48728300	C	-1.31196300	-0.02361900	-0.48728300
C	-0.53664300	-1.20984100	-0.41868100	C	-0.53664300	-1.20984100	-0.41868100
C	0.74340300	-1.18652300	0.07273000	C	0.74340300	-1.18652300	0.07273000
C	1.32308900	0.02696700	0.52484800	C	1.32308900	0.02696700	0.52484800
C	-2.63554200	-0.05701700	-0.99732800	C	-2.63554200	-0.05701700	-0.99732800
C	2.64666800	0.06036500	1.03489400	C	2.64666800	0.06036500	1.03489400
C	-3.44069900	-1.07927200	-1.49877800	C	-3.44069900	-1.07927200	-1.49877800
C	-4.66313800	-0.50493900	-1.85458200	C	-4.66313800	-0.50493900	-1.85458200
C	-4.57664300	0.85481900	-1.56235900	C	-4.57664300	0.85481900	-1.56235900
C	3.45182500	1.08262000	1.53634300	C	3.45182500	1.08262000	1.53634300
C	4.67426400	0.50828600	1.89214700	C	4.67426400	0.50828600	1.89214700
C	4.58776900	-0.85147100	1.59992400	C	4.58776900	-0.85147100	1.59992400
C	-5.50089500	1.94638000	-1.70607700	C	-5.50089500	1.94638000	-1.70607700
C	5.51202100	-1.94303200	1.74364200	C	5.51202100	-1.94303200	1.74364200
C	-5.14088000	3.25236900	-1.32085300	C	-5.14088000	3.25236900	-1.32085300
C	-6.04398700	4.29380000	-1.46614900	C	-6.04398700	4.29380000	-1.46614900
C	-7.31397000	4.05379800	-1.99457800	C	-7.31397000	4.05379800	-1.99457800
C	-7.68034600	2.76218600	-2.37945300	C	-7.68034600	2.76218600	-2.37945300
C	-6.78496500	1.71454600	-2.23829000	C	-6.78496500	1.71454600	-2.23829000
C	5.15200600	-3.24902100	1.35841800	C	5.15200600	-3.24902100	1.35841800
C	6.05511300	-4.29045300	1.50371400	C	6.05511300	-4.29045300	1.50371400
C	7.32509600	-4.05045000	2.03214300	C	7.32509600	-4.05045000	2.03214300
C	7.69147200	-2.75883800	2.41701800	C	7.69147200	-2.75883800	2.41701800
C	6.79609100	-1.71119800	2.27585500	C	6.79609100	-1.71119800	2.27585500
O	-3.34496900	1.11608500	-1.04365900	O	-3.34496900	1.11608500	-1.04365900
O	3.35609500	-1.11273700	1.08122400	O	3.35609500	-1.11273700	1.08122400
H	0.96880500	2.15083100	0.79536500	H	0.96880500	2.15083100	0.79536500
H	-1.31197100	2.10140600	-0.08173600	H	-1.31197100	2.10140600	-0.08173600
H	-0.95767900	-2.14748300	-0.75780000	H	-0.95767900	-2.14748300	-0.75780000
H	1.32309700	-2.09805800	0.11930100	H	1.32309700	-2.09805800	0.11930100
H	-3.16430900	-2.11681600	-1.59145300	H	-3.16430900	-2.11681600	-1.59145300
H	-5.51653300	-1.00953600	-2.27568100	H	-5.51653300	-1.00953600	-2.27568100
H	3.17543500	2.12016300	1.62901900	H	3.17543500	2.12016300	1.62901900
H	5.52765900	1.01288300	2.31324700	H	5.52765900	1.01288300	2.31324700
H	-4.15663700	3.43637500	-0.91173700	H	-4.15663700	3.43637500	-0.91173700
H	-5.76222500	5.29618600	-1.16843900	H	-5.76222500	5.29618600	-1.16843900
H	-8.01658000	4.87056300	-2.10637600	H	-8.01658000	4.87056300	-2.10637600
H	-8.66544500	2.57707200	-2.78911100	H	-8.66544500	2.57707200	-2.78911100
H	-7.07702000	0.71636200	-2.53903700	H	-7.07702000	0.71636200	-2.53903700
H	4.16776300	-3.43302700	0.94930200	H	4.16776300	-3.43302700	0.94930200
H	5.77335100	-5.29283800	1.20600400	H	5.77335100	-5.29283800	1.20600400
H	8.02770600	-4.86721500	2.14394200	H	8.02770600	-4.86721500	2.14394200
H	8.67657100	-2.57372300	2.82667700	H	8.67657100	-2.57372300	2.82667700
H	7.08814500	-0.71301400	2.57660200	H	7.08814500	-0.71301400	2.57660200

<u>Соединение 50с</u>				<u>Соединение 50d</u>			
C	-5.49898000	-1.62725600	1.37015400	C	0.77440000	1.32686700	0.31871700
C	-5.63211600	-0.21776000	1.32826500	C	1.60104900	0.19796300	0.11751000
C	-6.80027000	0.44918700	1.63759500	C	1.02885200	-1.09627600	-0.16543600
C	-7.88010300	-0.35327900	2.00569700	C	-0.31206700	-1.33862600	-0.26086400
C	-7.78550500	-1.76218400	2.05905900	C	-1.13871600	-0.20972200	-0.05965600
C	-6.60944000	-2.41370000	1.74643800	C	-0.56651900	1.08451600	0.22328900
C	-4.16546100	-1.89899400	0.98877300	C	-2.54169100	-0.01181400	-0.06762700
C	-3.55700600	-0.67196400	0.73667700	C	-2.74439700	1.36922800	0.20633800
O	-4.44976000	0.35195200	0.94324300	O	-1.55048000	2.02313600	0.38041200
C	-2.24000000	-0.32892400	0.32501300	C	3.00402400	0.00005400	0.12548000
C	-1.87204200	1.02856100	0.13734000	C	3.20673000	-1.38098800	-0.14848500
C	-0.60119600	1.35661100	-0.25947600	O	2.01281300	-2.03489500	-0.32255900
C	0.36992500	0.34805000	-0.49019100	C	-3.65845800	-0.85060100	-0.27672200
C	0.00196600	-1.00943500	-0.30251800	C	-4.91459500	-0.28644400	-0.20526300
C	-1.26867900	-1.33748500	0.09429800	C	-5.07812200	1.09103200	0.06931900
C	1.68693100	0.69109000	-0.90185300	C	-3.99224700	1.94613900	0.28071300
O	2.57968300	-0.33282600	-1.10842700	C	4.12079100	0.83884100	0.33457500
C	3.76204100	0.23688600	-1.49344500	C	5.37692900	0.27468300	0.26311700
C	3.62890800	1.64638200	-1.53532200	C	5.54045600	-1.10279300	-0.01146600
C	2.29539000	1.91812000	-1.15394000	C	4.45458000	-1.95790000	-0.22286000
C	4.93019300	-0.43006100	-1.80277900	H	1.17093000	2.30994300	0.53236800
C	6.01002900	0.37240500	-2.17087400	H	-0.70859700	-2.32170200	-0.47451500
C	5.91543400	1.78131100	-2.22422500	H	-3.52860700	-1.90465300	-0.48665900
C	4.73937000	2.43282700	-1.91159800	H	-5.79332900	-0.89876700	-0.36011500
H	-6.87221000	1.52759700	1.59662500	H	-6.08043800	1.49906300	0.11778600
H	-8.82147400	0.11871100	2.25879300	H	-4.12213800	2.99912200	0.49046400
H	-8.65669500	-2.33415000	2.35167800	H	3.99094100	1.89289300	0.54451200
H	-6.53598500	-3.49298700	1.78702300	H	6.25566300	0.88700600	0.41796800
H	-3.69652500	-2.86612600	0.90510500	H	6.54277100	-1.51082400	-0.05993300
H	-2.60656200	1.80261400	0.31122800	H	4.58447000	-3.01088200	-0.43261000
H	-0.34038000	2.39775500	-0.39701400				
H	0.73648700	-1.78348800	-0.47640700				
H	-1.52969500	-2.37862900	0.23183600				
H	1.82645500	2.88525300	-1.07026400				
H	5.00213000	-1.50847200	-1.76181900				
H	6.95139800	-0.09958600	-2.42397400				
H	6.78662500	2.35327600	-2.51683800				
H	4.66591800	3.51211400	-1.95217400				

<u>Соединение 5Sa</u>				<u>Соединение 5Sb</u>			
C	0.76265100	1.37697800	0.02689700	C	-0.98236200	0.03385600	-0.97698600
C	-0.45931200	1.42307700	-0.59320800	C	-1.33218800	-0.18579400	0.39738400
C	-0.99044400	0.29348400	-1.26888200	C	-0.31387600	-0.21374500	1.38672900
C	-0.20440000	-0.88938200	-1.27767800	C	0.98235600	-0.03386100	0.97696500
C	1.01756400	-0.93548100	-0.65757300	C	1.33218300	0.18579000	-0.39740500
C	1.54869500	0.19411200	0.01810000	C	0.31387000	0.21374100	-1.38675000
C	-2.26399300	0.33310100	-1.91473500	C	3.45123100	0.25609700	0.61048900
C	2.82224400	0.15449500	0.66395400	C	2.71426700	0.34491600	-0.57304800
C	-2.90240000	-0.68234200	-2.63704500	C	-3.45123600	-0.25610200	-0.61051000
C	-4.14692900	-0.31828800	-3.14120900	C	-2.71427200	-0.34492100	0.57302700
C	-4.51922900	0.99251500	-2.83149500	C	4.88624200	0.36658400	0.75804400
C	3.46065100	1.16993700	1.38626400	C	-4.88624700	-0.36658900	-0.75806500
C	4.70518000	0.80588300	1.89042800	C	5.52846600	-0.03223900	1.94803700
C	5.07748100	-0.50491900	1.58071300	C	6.90279400	0.07793300	2.07846900
C	-5.73544600	1.68655800	-3.20056500	C	7.66672800	0.59069200	1.02747400
C	6.29369800	-1.19896200	1.94978300	C	7.04605600	0.99332100	-0.15657500
C	-5.84217900	3.08700500	-3.08858500	C	5.67204100	0.88261700	-0.29441300
C	-7.01194900	3.73730000	-3.44795300	C	-5.52847200	0.03223700	-1.94805700
C	-8.10146900	3.00648200	-3.92529700	C	-6.90280000	-0.07793500	-0.75848900
C	-8.01243300	1.61824400	-4.04001000	C	-7.66673300	-0.59069800	-1.02749500
C	-6.84456900	0.96229600	-3.68347700	C	-7.04606100	-0.99332900	0.15655300
C	6.40042900	-2.59940900	1.83780600	C	-5.67204600	-0.88262600	0.29439100
C	7.57020000	-3.24970300	2.19717400	H	-0.56992000	-0.37776400	2.42616400
C	8.65972200	-2.51888500	2.67451400	H	0.56991400	0.37776000	-2.42618400
C	8.57068700	-1.13064600	2.78922300	H	3.17549200	0.49713700	-1.53824100
C	7.40282200	-0.47469900	2.43269000	H	-3.17549700	-0.49714200	1.53822000
S	-3.27864400	1.76557300	-1.87987100	H	4.94938100	-0.44833200	2.76389300
S	3.83689500	-1.27797700	0.62908900	H	7.38396700	-0.23888000	2.99522200
H	1.12839900	2.26363900	0.52631900	H	8.74143400	0.67647300	1.13156500
H	-1.02488600	2.34632900	-0.56492300	H	7.63714200	1.39806500	-0.96853300
H	-0.57014800	-1.77604300	-1.77710000	H	5.20307400	1.21842200	-1.20986600
H	1.58313700	-1.85873300	-0.68585800	H	-4.94938700	0.44833200	-2.76391200
H	-2.46315100	-1.65590900	-2.79989000	H	-7.38397300	0.23887900	-2.99524200
H	-4.76122400	-0.97454500	-3.74011300	H	-8.74143900	-0.67647900	-1.13158700
H	3.02140200	2.14350500	1.54911000	H	-7.63714700	-1.39807700	0.96850900
H	5.31947500	1.46214100	2.48933200	H	-5.20307900	-1.21843300	1.20984200
H	-4.99734900	3.66815200	-2.73811400	S	2.41642800	-0.02039800	1.99595600
H	-7.07656800	4.81490300	-3.36264100	S	-2.41643300	0.02039300	-1.99597700
H	-9.01503300	3.51624000	-4.20581600				
H	-8.85879400	1.04853300	-4.40317900				
H	-6.79750900	-0.11627400	-3.75775700				
H	5.55559800	-3.18055700	1.48733900				
H	7.63481800	-4.32730700	2.11186500				
H	9.57328500	-3.02864200	2.95503200				
H	9.41704900	-0.56093600	3.15238900				
H	7.35576300	0.60387100	2.50696700				

<u>Соединение 5Sc</u>				<u>Соединение 5Sd</u>			
C	-5.65232700	-1.35626900	1.40069700	C	1.27331800	0.05987300	0.61792000
C	-6.03849500	0.01413200	1.43583700	C	2.67563400	0.06058100	1.01026600
C	-7.32381500	0.39745100	1.79587500	C	3.52437200	-0.23959900	-0.07928000
C	-8.23453800	-0.60341400	2.12504900	C	1.10990900	-0.24315500	-0.76517200
C	-7.87634100	-1.96624800	2.09779700	C	-0.14798700	-0.30496300	-1.38737200
C	-6.60107900	-2.34924200	1.74071500	C	-1.27331800	-0.05987300	-0.61791800
C	-4.30742300	-1.51786200	1.01004600	C	-1.10991000	0.24315600	0.76517400
C	-3.64732000	-0.31834800	0.74390900	C	0.14798600	0.30496400	1.38737400
S	-4.71386800	1.06616900	0.98062600	C	3.25012200	0.30655200	2.25540900
C	-2.28688500	-0.15179200	0.32933900	C	4.63688100	0.25056000	2.39285700
C	-1.73734200	1.13457600	0.09241900	C	5.45988500	-0.04849500	1.30105200
C	-0.43440600	1.29206100	-0.30471600	C	4.91213100	-0.29801400	0.04774800
C	0.41681000	0.17091800	-0.49451600	C	-2.67563400	-0.06058100	-1.01026500
C	-0.13273300	-1.11545100	-0.25759700	C	-3.52437300	0.23959900	0.07928000
C	-1.43566900	-1.27293600	0.13953900	C	-3.25012100	-0.30655200	-2.25540900
C	1.77724500	0.33747300	-0.90908600	C	-4.63688000	-0.25056000	-2.39285800
S	2.84378800	-1.04704500	-1.14582400	C	-5.45988400	0.04849500	-1.30105400
C	4.16841800	0.00499400	-1.60102300	C	-4.91213200	0.29801400	-0.04774900
C	3.78225500	1.37539600	-1.56586300	H	-0.23088400	-0.53857400	-2.44165000
C	2.43735300	1.53698900	-1.17520800	H	0.23088300	0.53857500	2.44165200
C	5.45373600	-0.37832500	-1.96106900	H	2.63080900	0.53972900	3.11305200
C	6.36446200	0.62254100	-2.29023000	H	5.08379700	0.44165200	3.36038700
C	6.00627000	1.98537500	-2.26295900	H	6.53388500	-0.08645800	1.43127500
C	4.73101000	2.36837000	-1.90586900	H	5.54418800	-0.52977900	-0.80010500
H	-7.61511500	1.43964100	1.82187700	H	-2.63080700	-0.53972900	-3.11305100
H	-9.24243300	-0.32589500	2.40872900	H	-5.08379500	-0.44165200	-3.36038800
H	-8.61362100	-2.71393100	2.36063700	H	-6.53388400	0.08645800	-1.43127700
H	-6.31860800	-3.39480100	1.71753600	H	-5.54418900	0.52977900	0.80010300
H	-3.83446600	-2.48601200	0.92585700	S	2.62261000	-0.51859900	-1.56118000
H	-2.35393400	2.01461300	0.22616300	S	-2.62261200	0.51859900	1.56118100
H	-0.05820000	2.29150200	-0.47342200				
H	0.48385900	-1.99548800	-0.39134000				
H	-1.81187500	-2.27237600	0.30824500				
H	1.96440000	2.50513900	-1.09100300				
H	5.74503200	-1.42051600	-1.98708700				
H	7.37235600	0.34502200	-2.57391700				
H	6.74355300	2.73306000	-2.52578900				
H	4.44854400	3.41393000	-1.88267500				

Таблица П23. Атомные координаты (Å) оптимизированных молекулярных геометрий соединений, исследованных в Главе 5 (однозардное анионное состояние)

<i>Соединение 40a</i>				<i>Соединение 40b</i>			
C	2.79806300	-0.45036600	-0.78196800	C	0.97595900	0.96738200	1.08430600
C	1.54802500	-1.04002100	-0.53430000	C	-0.00427400	0.05514400	0.69450000
C	0.66895100	-0.00887000	-0.20347900	C	0.01287400	-0.06325100	-0.68653200
C	2.67241600	0.92224000	-0.60189300	C	1.58577900	1.39526100	-0.11570700
C	-0.68941200	0.01926400	0.13801800	C	-1.57717900	-1.40336800	0.12367500
C	-2.69287700	-0.91184500	0.53643200	C	-0.96735800	-0.97548900	-1.07633800
C	-2.81852400	0.46076000	0.71650700	C	-2.62509500	-2.31118100	0.40476100
C	-1.56848600	1.05041500	0.46883900	C	2.63369400	2.30307500	-0.39679300
C	-3.59722900	-2.00585100	0.64336900	C	-3.06126900	-2.57156300	1.73676000
C	3.57676800	2.01624600	-0.70883000	C	-4.08873700	-3.46370200	1.99201500
C	-3.18145600	-3.34167900	0.39401000	C	-4.74048400	-4.14568500	0.95352100
C	-4.07205000	-4.39884200	0.50162800	C	-4.32266900	-3.90203700	-0.36401100
C	-5.40959200	-4.18896600	0.85889100	C	-3.29815800	-3.01268300	-0.63946200
C	-5.83442100	-2.87483100	1.10815000	C	3.06987000	2.56345800	-1.72879200
C	-4.95783200	-1.80897400	1.00496700	C	4.09733700	3.45559700	-1.98404600
C	3.16099500	3.35207300	-0.45947100	C	4.74908400	4.13757900	-0.94555100
C	4.05158800	4.40923700	-0.56708900	C	4.33126900	3.89213000	0.37198000
C	5.38913100	4.19936100	-0.92435200	C	3.30675800	3.00457600	0.64743000
C	5.81396000	2.88522500	-1.17361100	C	1.24323000	1.30147700	2.07282200
C	4.93737100	1.81936800	-1.07042800	H	-1.23463000	-1.30958300	-2.06485400
O	-1.37454800	-1.18301100	0.17842600	H	-2.57242600	-2.05635800	-2.55365600
O	1.35408700	1.19340500	-0.24388700	H	-4.39269600	-3.63544900	3.02080200
H	3.70503200	-0.96284100	-1.06352800	H	-5.54399600	-4.84251700	1.16184000
H	1.28773200	-2.08485500	-0.58259000	H	-4.80999100	-4.41468600	-1.18746700
H	-3.72549300	0.97323500	0.99806700	H	-3.00009800	-2.84618400	-1.66855200
H	-1.30819300	2.09524900	0.51712800	H	2.58102700	2.04825300	-2.54568800
H	-2.15080900	-3.52167600	0.11673700	H	4.40129700	3.62734500	-3.01283300
H	-3.72027200	-5.40719900	0.30393400	H	5.55259600	4.83441200	-1.15386900
H	-6.10033500	-5.02016400	0.94116500	H	4.81859000	4.40657900	1.19543700
H	-6.86697400	-2.68604100	1.38690900	H	3.00869800	2.83807700	1.67652100
H	-5.31419300	-0.80431400	1.20352800	O	-0.96373300	-0.74960300	1.22371800
H	2.13034800	3.53207000	-0.18219800	O	0.97233300	0.74149600	-1.21575000
H	3.69981100	5.41759300	-0.36939500				
H	6.07987300	5.03055900	-1.00662600				
H	6.84651300	2.69643600	-1.45237000				
H	5.29373200	0.81470900	-1.26898900				
<i>Соединение 40c</i>				<i>Соединение 40d</i>			
C	-5.21763000	-1.36236800	0.11569500	C	0.77561200	1.15002500	-1.08465600
C	-6.33395700	-2.22206000	0.22418200	C	-0.02600500	0.07395300	-0.68886300
C	-7.60922700	-1.66491400	0.35125600	C	0.01323800	-0.06393700	0.69022100
C	-7.81225000	-0.28156000	0.37412500	C	1.29868200	1.64692100	0.16317600
C	-6.71249700	0.59987000	0.26726300	C	-1.31144900	-1.63690400	-0.16181700
C	-5.46149800	0.03850000	0.14254200	C	-0.78837800	-1.14000800	1.08601400
O	-4.28185500	0.72436500	0.02734200	C	-2.16181700	-2.70837900	-0.25662400
C	-3.25874400	-0.23407800	-0.07557200	C	-2.54207600	-3.35817000	0.95266600
C	-3.81642000	-1.51811300	-0.02297100	C	-2.05014200	-2.89798100	2.17841600
C	-1.95934900	0.24869300	-0.20301300	C	-1.18445200	-1.80775900	2.27921700
C	-1.40167300	1.53272700	-0.25561400	C	2.14905000	2.71839600	0.25798200
C	-0.00046200	1.37698200	-0.39428100	C	2.52930900	3.36818600	-0.95130700
C	0.24340500	-0.02388500	-0.42112700	C	2.03737600	2.90799700	-2.17705800
O	-0.93623800	-0.70975100	-0.30592800	C	1.17168500	1.81777500	-2.27785900
C	1.11586400	2.23667400	-0.50276800	H	-2.52527600	-3.04028600	-1.22206900
C	2.39113400	1.67952800	-0.62984200	H	-3.21278200	-4.20872100	0.91753900
C	2.59415700	0.29617400	-0.65271100	H	-2.35309000	-3.40841900	3.08878300
C	1.49440400	-0.58525600	-0.54584900	H	-0.81935800	-1.47352300	3.24272400
H	-6.20283100	-3.29870300	0.20906300	H	2.51250900	3.05030300	1.22342700
H	-8.46745500	-2.32541100	0.43467600	H	3.20001500	4.21873800	-0.91618100
H	-8.81434400	0.11986600	0.47391500	H	2.34032400	3.41843600	-3.08742400
H	-6.83992300	1.67597800	0.28200000	H	0.80659100	1.48354000	-3.24136500
H	-3.25342300	-2.43522400	-0.08044200	O	-0.84409400	-0.89326800	-1.24572400
H	-1.96466900	2.44983800	-0.19814300	O	0.83132700	0.90328400	1.24708200
H	0.98473900	3.31331800	-0.48764900				
H	3.24936300	2.34002600	-0.71326200				
H	3.59625200	-0.10525200	-0.75250100				
H	1.62183000	-1.66136400	-0.56058600				

<u>Соединение 4Sa</u>				<u>Соединение 4Sb</u>			
C	2.52871300	1.05431500	-1.31914900	C	1.24530800	0.97486600	0.87611000
C	1.34013100	0.40065500	-0.98794500	C	0.19104000	0.08718700	0.67067000
C	0.32188800	1.25098500	-0.53117000	C	-0.18775000	-0.09173800	-0.67530000
C	2.51324000	2.43759300	-1.14409500	C	1.74240900	1.53476900	-0.31168600
C	-0.98476600	0.94021700	-0.11704100	C	-1.73912000	-1.53931800	0.30705700
C	-3.17611800	-0.24639100	0.49588400	C	-1.24201900	-0.97941500	-0.88074000
C	-3.19159000	1.13688800	0.67093900	C	-2.80134300	-2.47621900	0.48762400
C	-2.00300800	1.79054700	0.33973500	C	2.80463200	2.47166900	-0.49225300
C	-4.21398300	-1.20650900	0.73738700	C	-3.18716300	-2.95078600	1.77218600
C	3.55110400	3.39771200	-1.38559900	C	-4.22056300	-3.86061000	1.93191100
C	-4.02725500	-2.59355200	0.50423600	C	-4.93048500	-4.35227700	0.83032100
C	-5.03888500	-3.51328800	0.74158600	C	-4.56732900	-3.89813900	-0.44583100
C	-6.28622700	-3.10547000	1.22176400	C	-3.53736000	-2.98980800	-0.61860200
C	-6.49226100	-1.74016300	1.45891300	C	3.54064600	2.98526200	0.61397400
C	-5.48888900	-0.81432200	1.22513700	C	4.57061400	3.89359400	0.44120300
C	3.36437500	4.78475500	-1.15245100	C	4.93377400	4.34772800	-0.83495000
C	4.37600500	5.70449200	-1.38980100	C	4.22385500	3.85605800	-1.93654000
C	5.62334800	5.29667300	-1.86997700	C	3.19045500	2.94623400	-1.77681600
C	5.82938200	3.93136600	-2.10712300	H	1.65119400	1.21845200	1.84792600
C	4.82601200	3.00552500	-1.87334600	H	-1.64790500	-1.22300200	-1.85255500
S	-1.57855200	-0.73402100	-0.11689800	H	-2.65981500	-2.59200700	2.64891600
S	0.91567400	2.92522400	-0.53131400	H	-4.47913900	-4.19403300	2.93268900
H	3.40073900	0.52772700	-1.68576400	H	-5.73790300	-5.06363800	0.95946400
H	1.19937000	-0.66934300	-1.07064700	H	-5.10072400	-4.26250700	-1.31906600
H	-4.06361600	1.66347600	1.03755400	H	-3.28658600	-2.66287000	-1.62059900
H	-1.86224600	2.86054500	0.42243800	H	3.28986900	2.65832600	1.61597000
H	-3.07113400	-2.94292200	0.13181700	H	5.10400700	4.25796400	1.31443800
H	-4.85186400	-4.56537900	0.54911000	H	5.74119100	5.05909000	-0.96409200
H	-7.07431500	-3.82638300	1.40609800	H	4.48243300	4.18947800	-2.93731900
H	-7.45234100	-1.39635500	1.83205000	H	2.66311000	2.58745100	-2.65354600
H	-5.68338000	0.23353500	1.41952700	S	-0.82108100	-0.90158500	1.71412300
H	2.40825300	5.13412500	-0.78003400	S	0.82437000	0.89703600	-1.71875200
H	4.18898300	6.75658200	-1.19732800				
H	6.41143500	6.01758700	-2.05431300				
H	6.78946400	3.58755800	-2.48025800				
H	5.02050400	1.95766800	-2.06773400				
<u>Соединение 4Sc</u>				<u>Соединение 4Sd</u>			
C	-5.41330700	-1.15128200	0.13565100	C	0.87381900	1.25049100	-0.99896400
C	-6.43398300	-2.12994000	0.23435000	C	0.05257200	0.16032900	-0.68314900
C	-7.76294100	-1.74782500	0.36621500	C	-0.05259000	-0.16031900	0.68314900
C	-8.13367000	-0.39610000	0.40554600	C	1.45003300	1.82293200	0.18930000
C	-7.14455000	0.59623700	0.31003700	C	-1.45005000	-1.82292300	-0.18930000
C	-5.81917700	0.21963500	0.17853100	C	-0.87383700	-1.25048200	0.99896500
S	-4.42050800	1.29045000	0.04263600	C	-2.29779100	-2.90972500	-0.14599900
C	-3.29635300	-0.10457400	-0.07144400	C	-2.61784000	-3.48839600	1.10383600
C	-4.01653800	-1.30696600	-0.00265000	C	-2.06773100	-2.94671400	2.27406200
C	-1.92174000	0.11918700	-0.20713600	C	-1.21264500	-1.85244300	2.24441800
C	-1.20155400	1.32158000	-0.27593500	C	2.29777400	2.90973300	0.14599900
C	0.19521400	1.16589600	-0.41423500	C	2.61782400	3.48840400	-1.10383600
C	0.60108600	-0.20502100	-0.45711100	C	2.06771400	2.94672200	-2.27406200
S	-0.79758400	-1.27583700	-0.32121200	C	1.21262800	1.85245100	-2.24441800
C	1.21588900	2.14455400	-0.51294000	H	-2.71523600	-3.31701600	-1.06115800
C	2.54484700	1.76244000	-0.64480700	H	-3.28286100	-4.34285400	1.15176600
C	2.91557800	0.41071500	-0.68413300	H	-2.31629300	-3.39441500	3.23233500
C	1.92645900	-0.58162200	-0.58861900	H	-0.79921700	-1.45070500	3.16309000
H	-6.16773000	-3.18172200	0.20586800	H	2.71522000	3.31702400	1.06115800
H	-8.53044000	-2.51260900	0.44029600	H	3.28284500	4.34286100	-1.15176600
H	-9.17558600	-0.11518100	0.50888100	H	2.31627700	3.39442300	-3.23233600
H	-7.41702000	1.64617300	0.33905700	H	0.79920100	1.45071300	-3.16309000
H	-3.52714700	-2.27112600	-0.05300100	S	-0.92417200	-0.95182100	-1.65798600
H	-1.69094700	2.28573900	-0.22558800	S	0.92415400	0.95183000	1.65798600
H	0.94963500	3.19633600	-0.48446200				
H	3.31234500	2.52722500	-0.71889100				
H	3.95749300	0.12979700	-0.78746900				
H	2.19892900	-1.63155800	-0.61763600				

Соединение 50а

C	0.54746600	1.20680000	0.45483800
C	-0.73580500	1.18155300	-0.03813400
C	-1.33184400	-0.02718100	-0.49549000
C	-0.53634000	-1.20345300	-0.41727200
C	0.74693100	-1.17820500	0.07569900
C	1.34297000	0.03052900	0.53305500
C	-2.65762700	-0.06437700	-1.00706100
C	2.66875300	0.06772400	1.04462600
C	-3.46401800	-1.08293800	-1.50828700
C	-4.69749700	-0.50532100	-1.86763100
C	-4.62863800	0.84675900	-1.58354800
C	3.47514400	1.08628600	1.54585300
C	4.70862300	0.50866800	1.90519600
C	4.63976500	-0.84341100	1.62111300
C	-5.54526800	1.93689600	-1.72465200
C	5.55639400	-1.93354800	1.76221700
C	-5.19011700	3.25218200	-1.33936000
C	-6.08620500	4.30266400	-1.48036000
C	-7.36460800	4.09464900	-2.00616300
C	-7.72877500	2.79791000	-2.39128900
C	-6.84363300	1.74085400	-2.25568000
C	5.20124300	-3.24883400	1.37692500
C	6.09733100	-4.29931600	1.51792500
C	7.37573500	-4.09130100	2.04372800
C	7.73990100	-2.79456200	2.42885400
C	6.85475900	-1.73750600	2.29324500
O	-3.37672500	1.11482300	-1.05586700
O	3.38785200	-1.11147500	1.09343200
H	0.96221700	2.15048200	0.79265000
H	-1.31316700	2.09665400	-0.08317100
H	-0.95109100	-2.14713400	-0.75508500
H	1.32429300	-2.09330600	0.12073600
H	-3.18415600	-2.11994100	-1.59958900
H	-5.54886200	-1.01684900	-2.28927700
H	3.19528200	2.12328900	1.63715400
H	5.55998800	1.02019600	2.32684200
H	-4.20329800	3.42678600	-0.93087900
H	-5.78436100	5.29992900	-1.17586500
H	-8.06015200	4.91885400	-2.11394000
H	-8.71667700	2.61403600	-2.80195400
H	-7.14899500	0.74641300	-2.56085600
H	4.21442400	-3.42343800	0.96844400
H	5.79548800	-5.29658100	1.21343100
H	8.07127900	-4.91550600	2.15150500
H	8.72780300	-2.61068800	2.83952000
H	7.16012100	-0.74306500	2.59842200

Соединение 50б

C	0.48227400	-1.29990200	0.18746700
C	-0.28321300	-0.13390400	-0.07100900
C	0.38404400	1.11654100	-0.22779500
C	1.74763700	1.30087000	-0.14848300
C	2.51312300	0.13487300	0.10999400
C	1.84586700	-1.11557300	0.26677900
C	3.89237200	-0.14501900	0.26882300
C	4.03280800	-1.50457800	0.50937300
O	2.76721600	-2.10085300	0.50745200
C	-1.66246100	0.14598800	-0.22983900
C	-1.80289700	1.50554600	-0.47038900
O	-0.53730500	2.10182200	-0.46846700
C	5.15583900	-2.34928800	0.74298300
C	-2.92592800	2.35025700	-0.70399800
C	5.00647700	-3.74364000	0.96665600
C	6.10882700	-4.55284200	1.19278000
C	7.40603500	-4.02391000	1.20839900
C	7.56872700	-2.64837600	0.98898800
C	6.47777400	-1.82724200	0.76178100
C	-2.77656600	3.74460800	-0.92767200
C	-3.87891600	4.55381000	-1.15379600
C	-5.17612400	4.02487800	-1.16941500
C	-5.33881700	2.64934400	-0.95000400
C	-4.24786300	1.82821000	-0.72279700
H	0.03026500	-2.27524800	0.31528000
H	2.19964500	2.27621600	-0.27629600
H	4.70294500	0.56495300	0.21491700
H	-2.47303400	-0.56398500	-0.17593300
H	4.01073300	-4.16771500	0.95783200
H	5.95889700	-5.61523900	1.36032000
H	8.26399500	-4.66199100	1.38579000
H	8.56469700	-2.21571700	0.99651000
H	6.63241100	-0.76735400	0.59512900
H	-1.78082300	4.16868400	-0.91884800
H	-3.72898700	5.61620800	-1.32133600
H	-6.03408400	4.66295900	-1.34680600
H	-6.33478600	2.21668500	-0.95752600
H	-4.40250000	0.76832200	-0.55614500

<u>Соединение 50с</u>			<u>Соединение 50d</u>				
C	-5.53349200	-1.65316100	1.38191500	C	0.76164200	1.32190300	0.31725000
C	-5.66876400	-0.24356800	1.34059300	C	1.62015200	0.19920300	0.11844900
C	-6.83469400	0.42580000	1.64909300	C	1.04837800	-1.07139300	-0.15966300
C	-7.94304600	-0.35398100	2.02443800	C	-0.29930900	-1.33366300	-0.25939600
C	-7.84424500	-1.74962600	2.07587600	C	-1.15781900	-0.21096300	-0.06059600
C	-6.65671200	-2.41198400	1.76048900	C	-0.58604400	1.05963300	0.21751600
C	-4.18998400	-1.92619100	0.99761900	C	-2.56895100	-0.01806600	-0.06988000
C	-3.56907200	-0.70832000	0.74231800	C	-2.78610700	1.35824900	0.20263800
O	-4.48909900	0.32773800	0.95625300	O	-1.58540200	2.01315000	0.37713000
C	-2.26247900	-0.34431400	0.33253200	C	3.03128400	0.00630600	0.12773400
C	-1.87767000	1.01503700	0.13991200	C	3.24844100	-1.37000900	-0.14478500
C	-0.60778700	1.35288400	-0.25711900	O	2.04773500	-2.02491000	-0.31927700
C	0.39240400	0.36344100	-0.49771000	C	-3.70147500	-0.83704500	-0.27547800
C	0.00759500	-0.99591100	-0.30509100	C	-4.97125500	-0.26088700	-0.20201300
C	-1.26228800	-1.33375800	0.09193900	C	-5.15001200	1.10057900	0.06881100
C	1.69899800	0.72744600	-0.90749400	C	-4.03058600	1.93943600	0.27802900
O	2.61902200	-0.30861200	-1.12143600	C	4.16380900	0.82528500	0.33333200
C	3.79868900	0.26269400	-1.50577200	C	5.43358900	0.24912700	0.25986700
C	3.66342000	1.67228800	-1.54708300	C	5.61234600	-1.11233900	-0.01095700
C	2.31991200	1.94531800	-1.16278700	C	4.49292000	-1.95119600	-0.22017500
C	4.96461800	-0.40667400	-1.81427500	H	1.13889400	2.31293800	0.53185400
C	6.07297100	0.37310600	-2.18961400	H	-0.67656100	-2.32469800	-0.47400000
C	5.97417400	1.76875300	-2.24104200	H	-3.58588600	-1.89417100	-0.48654800
C	4.78664200	2.43111100	-1.92565100	H	-5.84511400	-0.88615300	-0.35931000
H	-6.88598500	1.50699200	1.60175800	H	-6.14930700	1.51770900	0.11926700
H	-8.87913500	0.13170800	2.27513700	H	-4.13983300	2.99653000	0.48933900
H	-8.71338900	-2.33027200	2.36845400	H	4.04821900	1.88241100	0.54440100
H	-6.60114600	-3.49413900	1.80666500	H	6.30744800	0.87439300	0.41716400
H	-3.72288500	-2.89391700	0.91462800	H	6.61164000	-1.52946900	-0.06141400
H	-2.61120600	1.79267000	0.31343200	H	4.60216600	-3.00829000	-0.43148500
H	-0.35903700	2.40003700	-0.39123600				
H	0.74113100	-1.77354300	-0.47861200				
H	-1.51103800	-2.38091000	0.22605600				
H	1.85281600	2.91304500	-1.07978800				
H	5.01590600	-1.48786700	-1.76694800				
H	7.00905900	-0.11258200	-2.44031600				
H	6.84331900	2.34939800	-2.53361500				
H	4.73107800	3.51326600	-1.97182000				

<u>Соединение 5Sa</u>				<u>Соединение 5Sb</u>			
C	0.80683200	1.40274700	-0.07292500	C	-1.00244900	0.15144000	-0.93689800
C	-0.43319700	1.43280500	-0.66771700	C	-1.33964700	-0.26790900	0.39234000
C	-1.02074100	0.27595900	-1.24870000	C	-0.28981700	-0.41576800	1.33603900
C	-0.24857900	-0.91515000	-1.17785900	C	1.00244300	-0.15144000	0.93687900
C	0.99144900	-0.94520800	-0.58306600	C	1.33964100	0.26790900	-0.39235900
C	1.57899300	0.21163700	-0.00208300	C	0.28981200	0.41576800	-1.33605800
C	-2.30849100	0.29640800	-1.86920500	C	3.50204200	0.24346500	0.57148600
C	2.86674300	0.19118900	0.61842200	C	2.72579800	0.47598800	-0.55682700
C	-3.01710700	-0.74260300	-2.47745300	C	-3.50204700	-0.24346800	-0.57150700
C	-4.26680300	-0.37062100	-2.99035200	C	-2.72580300	-0.47599000	0.55680800
C	-4.59721100	0.96674400	-2.81123400	C	4.92193500	0.36027800	0.73885000
C	3.57535900	1.23020000	1.22666900	C	-4.92194000	-0.36028400	-0.73887100
C	4.82505500	0.85821700	1.73956800	C	5.56318100	0.07920800	1.97308300
C	5.15546300	-0.47914700	1.56045100	C	6.93719300	0.19599300	2.12142000
C	-5.78788500	1.67436900	-3.21030400	C	7.74595800	0.59753700	1.05344000
C	6.34613600	-1.18677300	1.95952300	C	7.13316400	0.88015200	-0.17468700
C	-5.96706100	3.05220400	-2.94164500	C	5.76208700	0.76664900	-0.33304200
C	-7.11831900	3.72350200	-3.33099400	C	-5.56318600	-0.07920800	-1.97310300
C	-8.14405100	3.05748600	-4.00465000	C	-6.93719800	-0.19599600	-2.12144100
C	-7.98649200	1.69461400	-4.28002500	C	-7.74596300	-0.59754600	-1.05326600
C	-6.83997600	1.01753900	-3.89466900	C	-7.13316800	-0.88016700	0.17466200
C	6.52531100	-2.56460800	1.69086600	C	-5.76209200	-0.76666200	0.33301800
C	7.67656800	-3.23590600	2.08021600	H	-0.51203400	-0.73142100	2.34941200
C	8.70230100	-2.56989100	2.75387000	H	0.51202800	0.73142100	-2.34943100
C	8.54474300	-1.20701800	3.02924300	H	3.15370700	0.79476200	-1.49872900
C	7.39822900	-0.52994200	2.64388600	H	-3.15371300	-0.79476400	1.49870900
S	-3.27308800	1.77850900	-1.96167200	H	4.96520100	-0.23469200	2.82104000
S	3.83134000	-1.29091200	0.71089000	H	7.38597700	-0.02924400	3.08402600
H	1.20091200	2.31815400	0.35267000	H	8.81944100	0.68796600	1.17189800
H	-0.97674400	2.37120400	-0.69187900	H	7.73858400	1.19393900	-1.01971200
H	-0.64266000	-1.83055700	-1.60345300	H	5.32176100	0.99327800	-1.29634800
H	1.53499700	-1.88360700	-0.55890400	H	-4.96520700	0.23469700	-2.82105800
H	-2.62908000	-1.74979400	-2.54425900	H	-7.38598200	0.02924500	-3.08404600
H	-4.92514200	-1.07141600	-3.48766900	H	-8.81944600	-0.68797800	-1.17192100
H	3.18733200	2.23739100	1.29347500	H	-7.73858800	-1.19396000	1.01968600
H	5.48339400	1.55901200	2.23688600	H	-5.32176500	-0.99329600	1.29632300
H	-5.18829400	3.59619000	-2.41988400	S	2.45711800	-0.26666500	1.93089300
H	-7.21635200	4.78064600	-3.10556500	S	-2.45712300	0.26666400	-1.93091300
H	-9.04182100	3.58364500	-4.30760500				
H	-8.76997400	1.15500700	-4.80279800				
H	-6.74890300	-0.03721700	-4.12362500				
H	5.74654300	-3.10859500	1.16910600				
H	7.77460000	-4.29305100	1.85478900				
H	9.60007100	-3.09605000	3.05682600				
H	9.32822600	-0.66741100	3.55201500				
H	7.30715600	0.52481400	2.87283900				

<u>Соединение 5Sc</u>				<u>Соединение 5Sd</u>			
C	-5.69254800	-1.38192900	1.41402200	C	1.29497200	0.05167700	0.58777600
C	-6.08437900	-0.01259900	1.45119000	C	2.66715800	0.05208500	0.97042400
C	-7.36602100	0.37989400	1.80979500	C	3.55080900	-0.24769500	-0.10765100
C	-8.30677700	-0.59978600	2.14648700	C	1.09851400	-0.24848600	-0.79187400
C	-7.94553500	-1.95459200	2.11752000	C	-0.14288400	-0.30589900	-1.39013000
C	-6.66305300	-2.34891200	1.75880100	C	-1.29497200	-0.05167700	-0.58777500
C	-4.33920800	-1.55226500	1.02137500	C	-1.09851400	0.24848600	0.79187400
C	-3.65513500	-0.37195600	0.74944200	C	0.14288400	0.30589900	1.39013000
S	-4.74335300	1.03000000	0.99184400	C	3.24911300	0.30268800	2.23806200
C	-2.30483800	-0.17485900	0.33604500	C	4.62966300	0.25148800	2.39491400
C	-1.75263400	1.11622200	0.09746000	C	5.47620800	-0.04544000	1.31907900
C	-0.45005100	1.29425000	-0.30077700	C	4.92393200	-0.29847700	0.04902000
C	0.43476400	0.19398600	-0.50122000	C	-2.66715800	-0.05208500	-0.97042400
C	-0.11744000	-1.09709500	-0.26263500	C	-3.55080900	0.24769500	0.10765100
C	-1.42002300	-1.27512400	0.13560200	C	-3.24911300	-0.30268800	-2.23806200
C	1.78506100	0.39108200	-0.91461700	C	-4.62966300	-0.25148800	-2.39491400
S	2.87327800	-1.01087400	-1.15701900	C	-5.47620800	0.04544000	-1.31907900
C	4.21430500	0.03172500	-1.61636500	C	-4.92393200	0.29847700	-0.04902000
C	3.82247400	1.40105500	-1.57919700	H	-0.24885400	-0.53775900	-2.44307000
C	2.46913400	1.57139200	-1.18655000	H	0.24885400	0.53775900	2.44307000
C	5.49594700	-0.36076800	-1.97496900	H	2.61249900	0.53445900	3.08472700
C	6.43670400	0.61891200	-2.31166000	H	5.05998100	0.44597200	3.37277700
C	6.07546200	1.97371800	-2.28269200	H	6.55052900	-0.08116300	1.45926800
C	4.79298000	2.36803800	-1.92397300	H	5.56657100	-0.52976000	-0.79376200
H	-7.63518100	1.43044600	1.82898600	H	-2.61249900	-0.53445900	-3.08472700
H	-9.31217800	-0.30896900	2.42875300	H	-5.05998100	-0.44597200	-3.37277700
H	-8.68130700	-2.70806600	2.38010300	H	-6.55052900	0.08116300	-1.45926800
H	-6.39863600	-3.40117200	1.74114000	H	-5.56657100	0.52976000	0.79376200
H	-3.87359900	-2.52483700	0.93940300	S	2.65347500	-0.53174500	-1.61071900
H	-2.37804900	1.99242900	0.23353600	S	-2.65347500	0.53174500	1.61071900
H	-0.08931500	2.30273100	-0.46591500				
H	0.50797500	-1.97330300	-0.39871100				
H	-1.78075900	-2.28360500	0.30074000				
H	2.00352600	2.54396300	-1.10457700				
H	5.76510700	-1.41132000	-1.99416100				
H	7.44210500	0.32809500	-2.59392500				
H	6.81123400	2.72719200	-2.54527300				
H	4.52856400	3.42029800	-1.90631100				

Таблица П24. Атомные координаты (Å) оптимизированных молекулярных геометрий соединений, исследованных в Главе 5 (первое возбужденное синглетное состояние).

<i>Соединение 40a</i>				<i>Соединение 40b</i>			
C	2.77569500	-0.46897100	-0.77944000	C	0.96791600	0.96063100	1.08741500
C	1.53381400	-1.05293100	-0.53320700	C	-0.00749100	0.05238300	0.69549300
C	0.66712200	-0.01062400	-0.20378600	C	0.01606500	-0.06046200	-0.68753100
C	2.63313500	0.90523400	-0.59480000	C	1.55890900	1.37085100	-0.12212700
C	-0.68775300	0.02108700	0.13761700	C	-1.55033000	-1.37893600	0.13009100
C	-2.65372000	-0.89478700	0.52881700	C	-0.95935700	-0.96869500	-1.07945400
C	-2.79628200	0.47941900	0.71344400	C	-2.60164500	-2.29007800	0.40773000
C	-1.55447600	1.06341000	0.46690700	C	2.61023700	2.85198100	-0.39976300
C	-3.55769700	-1.98907200	0.63568400	C	-3.02421300	-2.53853100	1.73845900
C	3.53720700	1.99947800	-0.70126900	C	-4.04901100	-3.42853600	1.99011400
C	-3.12898100	-3.31479200	0.38455500	C	-4.68724900	-4.09929900	0.94127300
C	-4.01739000	-4.36844800	0.49188000	C	-4.27957100	-3.86280500	-0.37560000
C	-5.34851500	-4.14558900	0.84852000	C	-3.25738600	-2.97714700	-0.64824500
C	-5.78360300	-2.83973300	1.09910800	C	3.03288800	2.53034400	-1.73048200
C	-4.90990500	-1.77658200	0.99646300	C	4.05771700	3.42031500	-1.98213200
C	3.10851700	3.32518200	-0.45000600	C	4.69587700	4.09116400	-0.93329800
C	3.99702800	4.37879500	-0.55689800	C	4.28810900	3.85476600	0.38356400
C	5.32824500	4.15590400	-0.91317500	C	3.26591000	2.96912200	0.65620600
C	5.76331400	2.85006200	-1.16386900	H	1.24236200	1.30084200	2.07212800
C	4.88949800	1.78696000	-1.06171800	H	-1.23381400	-1.30889300	-2.06416800
O	-1.35974500	-1.16824400	0.17626600	H	-2.53335400	-2.02168700	-2.55499800
O	1.33912600	1.17870200	-0.24238300	H	-4.36054700	-3.60752200	3.01439400
H	3.68603400	-0.97484500	-1.06122000	H	-5.49182100	-4.79727300	1.14702400
H	1.26485300	-2.09694900	-0.57935300	H	-4.77060900	-4.37995700	-1.19399700
H	-3.70656400	0.98527000	0.99545100	H	-2.95425200	-2.80594400	-1.67588200
H	-1.28552500	2.10743300	0.51300600	H	2.54207900	2.01344600	-2.54701800
H	-2.09666000	-3.49418400	0.10724800	H	4.36932300	3.59922500	-3.00640500
H	-3.67279000	-5.37908100	0.29599300	H	5.50046200	4.78912300	-1.13904600
H	-6.04015900	-4.97723100	0.93084300	H	4.77908900	4.37198100	1.20195700
H	-6.81698000	-2.65789800	1.37693500	H	2.96271400	2.79798700	1.68383500
H	-5.26364100	-0.77004900	1.19422200	O	-0.95716200	-0.74434900	1.21847700
H	2.07613000	3.50459600	-0.17296000	O	0.96575200	0.73625300	-1.21051300
H	3.65244500	5.38941600	-0.36092100				
H	6.01996800	4.98751300	-0.99516400				
H	6.79674800	2.66820800	-1.44146800				
H	5.24320400	0.78044400	-1.25962200				
<i>Соединение 40c</i>				<i>Соединение 40d</i>			
C	-5.19414200	-1.35755300	0.11334500	C	0.77349000	1.14756900	-1.08622300
C	-6.30907400	-2.22708700	0.22162700	C	-0.03173800	0.06821300	-0.70056000
C	-7.56494600	-1.66432700	0.34674600	C	0.01902400	-0.05823800	0.70191200
C	-7.75473200	-0.27090600	0.36834600	C	1.27922800	1.62324900	0.15511800
C	-6.67365400	0.61441700	0.26342600	C	-1.29195700	-1.61326100	-0.15376400
C	-5.42671600	0.04382000	0.13914900	C	-0.78623900	-1.13756600	1.08757900
O	-4.25416800	0.72329700	0.02478600	C	-2.14385000	-2.68375200	-0.26997500
C	-3.26443900	-0.22510000	-0.07481400	C	-2.51235400	-3.31863500	0.94060800
C	-3.80573200	-1.51673600	-0.20399100	C	-2.03365900	-2.87647400	2.17541200
C	-1.95360500	0.23971400	-0.20327700	C	-1.17139500	-1.79214700	2.28704200
C	-1.41232700	1.53135000	-0.25425600	C	2.13112400	2.69373700	0.27132900
C	-0.02394100	1.37216700	-0.39184000	C	2.49959300	3.32864700	-0.93925000
C	0.20863800	-0.02920600	-0.41758600	C	2.02084700	2.88652600	-2.17404900
O	-0.96388600	-0.70868300	-0.30298000	C	1.15857400	1.80220600	-2.28567900
C	1.09096400	2.24170100	-0.50039400	H	-2.50845900	-3.01743100	-1.23304300
C	2.34681900	1.67894200	-0.62568200	H	-3.18377100	-4.16963500	0.90263200
C	2.53661700	0.28552000	-0.64716100	H	-2.34662100	-3.39801500	3.07401000
C	1.45556400	-0.59980300	-0.54198200	H	-0.80211800	-1.45204300	3.24664000
H	-6.17436300	-3.30284900	0.20614100	H	2.49575400	3.02739900	1.23439400
H	-8.43296200	-2.31024900	0.43111900	H	3.17101700	4.17964200	-0.90127600
H	-8.75862100	0.12796000	0.46827100	H	2.33377100	3.40809800	-3.07264300
H	-6.80497000	1.68985200	0.27858700	H	0.78925500	1.46213500	-3.24527100
H	-3.23191800	-2.42903900	-0.08248300	O	-0.82112500	-0.86516100	-1.23751400
H	-1.98614300	2.44365300	-0.19578500	O	0.80840900	0.87513800	1.23886600
H	0.95624500	3.31746400	-0.48498500				
H	3.21481400	2.32486400	-0.71026800				
H	3.54049400	-0.11334600	-0.74720300				
H	1.58688800	-1.67523800	-0.55705600				

<u>Соединение 4Sa</u>				<u>Соединение 4Sb</u>			
C	2.50701200	1.02256300	-1.31608300	C	1.23247600	0.96080900	0.89018700
C	1.32443100	0.37585200	-0.98814100	C	0.18321300	0.07887000	0.67758800
C	0.32049000	1.24784000	-0.53567900	C	-0.18015500	-0.08315200	-0.68218300
C	2.47181900	2.41003100	-1.13411100	C	1.71530500	1.51114400	-0.30809700
C	-0.98632000	0.94441800	-0.12101500	C	-1.71219000	-1.51549300	0.30349400
C	-3.13558500	-0.21850800	0.48333900	C	-1.22939700	-0.96511600	-0.89478600
C	-3.17129700	1.16913700	0.66385300	C	-2.77388000	-2.45185300	0.48075500
C	-1.98987100	1.81626100	0.33258500	C	2.77708900	2.44739500	-0.48537200
C	-4.17099600	-1.18012500	0.72578800	C	-3.14482600	-2.91546000	1.76895800
C	3.50826100	3.37128000	-1.37359700	C	-4.17421400	-3.82218500	1.92969300
C	-3.96747500	-2.55964600	0.49127800	C	-4.87553800	-4.30467300	0.82305300
C	-4.97242200	-3.47947600	0.72814100	C	-4.52591100	-3.86053400	-0.45553800
C	-6.21464600	-3.06449700	1.20581800	C	-3.49971100	-2.95487800	-0.63108500
C	-6.43548900	-1.70642600	1.44370800	C	3.50305600	2.95026800	0.62644900
C	-5.43836500	-0.77933700	1.21038600	C	4.52937500	3.85578500	0.45088400
C	3.30711500	4.74996900	-1.13223900	C	4.87901900	4.29990100	-0.82771100
C	4.31295300	5.66947800	-1.36654500	C	4.17758900	3.81753300	-1.93433600
C	5.55379200	5.25497700	-1.84822100	C	3.14805800	2.91097300	-1.77357900
C	5.77230300	3.89772400	-2.09283000	H	1.64358500	1.20757900	1.85900000
C	4.77421600	2.97097900	-1.86227500	H	-1.64049600	-1.21189800	-1.86359900
S	-1.56879800	-0.70857100	-0.11964400	H	-2.61311800	-2.55366100	2.64407800
S	0.90386400	2.90051300	-0.53450500	H	-4.43724700	-4.16021600	2.92696300
H	3.38381900	0.50395100	-1.68104300	H	-5.68334500	-5.01678500	0.95375800
H	1.17235800	-0.69405500	-1.06654300	H	-5.06523400	-4.22986300	-1.32211000
H	-4.04741000	1.68749500	1.03083400	H	-3.24828900	-2.62634500	-1.63335300
H	-1.83819600	2.88630700	0.40985800	H	3.25166300	2.62170400	1.62871500
H	-3.00766200	-2.90573300	0.11941300	H	5.06880200	4.22499600	1.31744100
H	-4.78820400	-4.53229400	0.53927500	H	5.68693200	5.01189000	-0.95843200
H	-7.00108900	-3.78841300	1.39072200	H	4.44063500	4.15554500	-2.93160800
H	-7.39870800	-1.37163400	1.81553400	H	2.61626000	2.54927500	-2.64868600
H	-5.63540700	0.26929200	1.40287200	S	-0.81898800	-0.90091100	1.70597400
H	2.34859400	5.09560700	-0.75664500	S	0.82210000	0.89656600	-1.71057700
H	4.13058600	6.72164800	-1.17234500				
H	6.34095500	5.97863500	-2.03105900				
H	6.73435700	3.56333600	-2.46802300				
H	4.96920500	1.92306900	-2.06067300				
<u>Соединение 4Sc</u>				<u>Соединение 4Sd</u>			
C	-5.38201300	-1.15065500	0.13491700	C	0.87606500	1.25548900	-1.01470100
C	-6.40076700	-2.13217900	0.23872000	C	0.04754500	0.15473900	-0.68946100
C	-7.70157700	-1.74339100	0.36840300	C	-0.04755100	-0.15473900	0.68945900
C	-8.05406200	-0.38264900	0.40129700	C	1.43974600	1.81319800	0.16455400
C	-7.08462000	0.60731900	0.30256200	C	-1.43975500	-1.81319600	-0.16455500
C	-5.76819200	0.22718000	0.17121900	C	-0.87607500	-1.25548600	1.01470000
S	-4.39066000	1.28747000	0.03119300	C	-2.28793700	-2.89659100	-0.15002600
C	-3.29858200	-0.09542100	-0.07610000	C	-2.60667600	-3.47399300	1.10284900
C	-4.00048300	-1.31363600	-0.00415800	C	-2.06803700	-2.94635000	2.26844800
C	-1.92142900	0.10990900	-0.21193200	C	-1.20748600	-1.84677500	2.25093800
C	-1.22000800	1.32816500	-0.28804500	C	2.28792500	2.89659600	0.15002600
C	0.16245000	1.16530800	-0.41861600	C	2.60665400	3.47400700	-1.10284800
C	0.54987000	-0.21265600	-0.44657600	C	2.06801200	2.94636500	-2.26844700
S	-0.82806300	-1.27283500	-0.30719900	C	1.20747100	1.84678300	-2.25093900
C	1.18156900	2.14728400	-0.52145100	H	-2.70239900	-3.29983600	-1.06710300
C	2.48500400	1.75831400	-0.64361000	H	-3.27221100	-4.32815000	1.14405100
C	2.83856400	0.39712600	-0.66927100	H	-2.32036200	-3.39826900	3.22242500
C	1.86848900	-0.59318100	-0.57016200	H	-0.79911500	-1.45222800	3.17489000
H	-6.13499800	-3.18366300	0.21417100	H	2.70238500	3.29984100	1.06710300
H	-8.48062700	-2.49390900	0.44782700	H	3.27217900	4.32817000	-1.14404900
H	-9.09604500	-0.10022700	0.50490600	H	2.32033000	3.39829000	-3.22242300
H	-7.36164900	1.65549800	0.32839900	H	0.79909800	1.45223700	-3.17489100
H	-3.50087500	-2.27393100	-0.05630900	S	-0.90347300	-0.93203200	-1.61073200
H	-1.72098500	2.28837200	-0.24881200	S	0.90346700	0.93203200	1.61073000
H	0.91497000	3.19872700	-0.50173100				
H	3.26414200	2.50892800	-0.72226400				
H	3.88112400	0.11472600	-0.76753700				
H	2.14615300	-1.64139200	-0.59003900				

Соединение 50а

C	0.54401900	1.21289200	0.45410900
C	-0.73412400	1.18590700	-0.03743800
C	-1.31684800	-0.02833300	-0.49018100
C	-0.53292300	-1.20959700	-0.41653000
C	0.74521800	-1.18261200	0.07502700
C	1.32794200	0.03162900	0.52776700
C	-2.63756800	-0.06456400	-0.99976900
C	2.64865800	0.06787100	1.03736500
C	-3.43871400	-1.09057700	-1.50017500
C	-4.66029100	-0.51636100	-1.85569700
C	-4.57693900	0.83849700	-1.56570000
C	3.44978300	1.09389500	1.53778500
C	4.67136300	0.51969600	1.89332100
C	4.58802900	-0.83516400	1.60333300
C	-5.49261900	1.92588500	-1.70695200
C	5.50374000	-1.92253200	1.74455300
C	-5.13115500	3.23446400	-1.32037100
C	-6.02658100	4.27994500	-1.46178200
C	-7.29891600	4.06018000	-1.98745300
C	-7.66785700	2.76924300	-2.37353200
C	-6.78393900	1.71658300	-2.23779400
C	5.14233500	-3.23109900	1.35787800
C	6.03780200	-4.27655200	1.49922700
C	7.31012300	-4.05677000	2.02492600
C	7.67900400	-2.76584600	2.41110200
C	6.79504300	-1.71321400	2.27543000
O	-3.34436900	1.10408100	-1.04604300
O	3.35547000	-1.10076600	1.08365900
H	0.96261700	2.15475700	0.79251300
H	-1.31643600	2.09847400	-0.08549800
H	-0.95151700	-2.15145900	-0.75494500
H	1.32753800	-2.09517600	0.12306600
H	-3.15673400	-2.12831000	-1.59068100
H	-5.51551100	-1.02167500	-2.27754600
H	3.16779000	2.13162500	1.62828100
H	5.52657600	1.02502400	2.31516800
H	-4.14346900	3.41162600	-0.91105400
H	-5.73181000	5.27991200	-1.15928600
H	-7.99668200	4.88364100	-2.09597600
H	-8.65630000	2.58847500	-2.78376400
H	-7.08639400	0.72014900	-2.54239000
H	4.15466200	-3.40827400	0.94853500
H	5.74307900	-5.27651000	1.19665400
H	8.00792400	-4.88020800	2.13339600
H	8.66743300	-2.58506500	2.82136300
H	7.09745300	-0.71678700	2.58009600

Соединение 50б

C	0.48247700	-1.30584400	0.18887500
C	-0.27095400	-0.13185900	-0.07027100
C	0.39392600	1.11865400	-0.22745800
C	1.74741200	1.30686800	-0.14958300
C	2.50084200	0.13288500	0.10956700
C	1.83596200	-1.11762900	0.26675100
C	3.86853700	-0.14416500	0.26708800
C	3.98763300	-1.51404700	0.50789200
O	2.75267900	-2.09682600	0.50623800
C	-1.63864300	0.14517800	-0.22785800
C	-1.75773700	1.51505500	-0.46869200
O	-0.52278800	2.09784300	-0.46698600
C	5.11632000	-2.34931100	0.74017900
C	-2.88641400	2.35029100	-0.70113100
C	4.98640800	-3.73875300	0.46273100
C	6.07279100	-4.53408600	1.18640300
C	7.35787900	-3.98246600	1.19705000
C	7.51889500	-2.61173500	0.97863000
C	6.42347800	-1.80207200	0.75340900
C	-2.73649700	3.73971500	-0.92379100
C	-3.84286300	4.53500400	-1.14770600
C	-5.12794000	3.98336000	-1.15847300
C	-5.28896600	2.61265800	-0.93988200
C	-4.19356600	1.80303900	-0.71442000
H	0.02294200	-2.27790700	0.31569400
H	2.20695000	2.27892500	-0.27644600
H	4.68726800	0.55663700	0.21515600
H	-2.45736900	-0.55563400	-0.17598100
H	3.97249700	-4.17107000	0.95547400
H	5.94036400	-5.59807500	1.35537600
H	8.22269000	-4.61307700	1.37337600
H	8.51316400	-2.17628500	0.98541600
H	6.56619300	-0.73979300	0.58552600
H	-1.74259300	4.17204600	-0.91646300
H	-3.71042900	5.59897300	-1.31680400
H	-5.99273500	4.61393300	-1.33501500
H	-6.28322700	2.17719200	-0.94674900
H	-4.33628700	0.74077800	-0.54642600

<u>Соединение 50с</u>			<u>Соединение 50d</u>				
C	-5.49275700	-1.63847900	1.36915600	C	0.77190100	1.33101800	0.31960600
C	-5.62654200	-0.23133700	1.32741900	C	1.62079700	0.23573900	0.12600800
C	-6.79055700	0.43724500	1.63513900	C	1.05280300	-1.05403900	-0.15589700
C	-7.88222300	-0.35195700	2.00583600	C	-0.30957500	-1.34282300	-0.26152600
C	-7.78705400	-1.75202600	2.05869600	C	-1.15847000	-0.24753600	-0.06797000
C	-6.61105000	-2.40995600	1.74677500	C	-0.59047700	1.04223500	0.21397200
C	-4.16174500	-1.90653200	0.98848300	C	-2.56996500	-0.04436600	-0.07527500
C	-3.55686200	-0.67509400	0.73709500	C	-2.76916600	1.32119400	0.19568600
O	-4.45630400	0.34148300	0.94590600	O	-1.55436300	1.96141500	0.36778400
C	-2.24797900	-0.32428800	0.32734300	C	3.03229600	0.03259500	0.13318200
C	-1.86859300	1.02983200	0.13643800	C	3.23149500	-1.33297700	-0.13772300
C	-0.59920100	1.35606700	-0.25990000	O	2.01668800	-1.97321900	-0.30971000
C	0.37799200	0.34343100	-0.49222700	C	-3.70008400	-0.85133400	-0.27844000
C	-0.00139000	-1.01068700	-0.30130600	C	-4.96171300	-0.25669500	-0.20092000
C	-1.27077300	-1.33692100	0.09506200	C	-5.11783900	1.09903400	0.06955200
C	1.68685800	0.69423400	-0.90203600	C	-3.99404600	1.92794100	0.27692200
O	2.58617700	-0.32236700	-1.11125900	C	4.16242300	0.83960200	0.33615400
C	3.75639500	0.25044900	-1.49283700	C	5.42405400	0.24497800	0.25856200
C	3.62273200	1.65761500	-1.53416800	C	5.58017700	-1.11076400	-0.01184900
C	2.29181300	1.92568600	-1.15318200	C	4.45637900	-1.93970200	-0.21906500
C	4.92029000	-0.41815600	-1.80096000	H	1.12289700	2.33164900	0.53522800
C	6.01196100	0.37104600	-2.17164000	H	-0.66057100	-2.34345100	-0.47716300
C	5.91691800	1.77114000	-2.22407800	H	-3.60026400	-1.91007500	-0.49042700
C	4.74103400	2.42909300	-1.91175600	H	-5.84348200	-0.86976500	-0.35604900
H	-6.85093400	1.51834600	1.59044700	H	-6.11139800	1.52909700	0.12282200
H	-8.82197800	0.12781000	2.25775400	H	-4.09003500	2.98597100	0.48887800
H	-8.65961000	-2.32663900	2.35175400	H	4.06260600	1.89835600	0.54808100
H	-6.54774300	-3.49183000	1.79066900	H	6.30582700	0.85807200	0.41356200
H	-3.68460100	-2.87075200	0.90241100	H	6.57373900	-1.54081200	-0.06519900
H	-2.60137700	1.80930400	0.30951200	H	4.55236600	-2.99774000	-0.43098600
H	-0.33479300	2.39853200	-0.39862200				
H	0.73139300	-1.79016000	-0.47438600				
H	-1.53518400	-2.37938600	0.23377400				
H	1.81478200	2.88992700	-1.06673300				
H	4.98057600	-1.49927600	-1.75657500				
H	6.95162200	-0.10873900	-2.42387300				
H	6.78947800	2.34575400	-2.51712200				
H	4.67782900	3.51098700	-1.95530900				

Соединение 5Sa

C	0.79926200	1.41239100	-0.07683300
C	-0.43466300	1.43495500	-0.67181400
C	-1.00512500	0.26924600	-1.24926300
C	-0.23704000	-0.92269000	-1.18210800
C	0.99684000	-0.94527900	-0.58703300
C	1.56718000	0.22036500	-0.00933500
C	-2.28692300	0.28658000	-1.86793700
C	2.84838700	0.20271700	0.61055200
C	-2.98474800	-0.76332200	-2.47817800
C	-4.22470100	-0.39339900	-2.98434400
C	-4.54312900	0.95121500	-2.79118200
C	3.54700300	1.25303300	1.21917300
C	4.78548800	0.88233200	1.72835600
C	5.10192900	-0.46333000	1.53927200
C	-5.73121300	1.66026100	-3.18450200
C	6.28810900	-1.17338300	1.93650500
C	-5.89659400	3.03434200	-2.90807800
C	-7.04335600	3.70722100	-3.29069000
C	-8.06575400	3.03891800	-3.96107000
C	-7.92077300	1.68029700	-4.24334400
C	-6.77831400	1.00044000	-3.86467200
C	6.45035000	-2.54912000	1.66653100
C	7.59528400	-3.22296500	2.05290100
C	8.61890000	-2.55402200	2.72077700
C	8.47701100	-1.19377000	2.99669900
C	7.33640200	-0.51293500	2.61422600
S	-3.24097000	1.75176900	-1.95228400
S	3.79987600	-1.26382400	0.70015200
H	1.19172600	2.32827100	0.35000200
H	-0.98703600	2.36918400	-0.70045200
H	-0.62957200	-1.83860700	-1.60880100
H	1.54924800	-1.87948900	-0.55847000
H	-2.59116800	-1.76917900	-2.54725100
H	-4.88816300	-1.08642000	-3.48548000
H	3.15508400	2.25976600	1.28483700
H	5.44924100	1.57550400	2.22889700
H	-5.11301900	3.57564200	-2.38660500
H	-7.14290800	4.76409200	-3.06463700
H	-8.96395900	3.56852300	-4.26008300
H	-8.70991300	1.14813300	-4.76504200
H	-6.69053300	-0.05509700	-4.09617200
H	5.66567900	-3.09099600	1.14731100
H	7.69241200	-4.28111400	1.83182500
H	9.51566700	-3.08438700	3.02274700
H	9.26715900	-0.66107600	3.51632400
H	7.25112100	0.54392000	2.84058900

Соединение 5Sb

C	-5.64942400	-1.37058300	1.39951500
C	-6.03378700	-0.00060600	1.43797300
C	-7.31321100	0.39104600	1.79843500
C	-8.23964000	-0.59417800	2.13016900
C	-7.88573800	-1.95316500	2.10011700
C	-6.61441200	-2.34720700	1.74222300
C	-4.30941000	-1.53880800	1.00849300
C	-3.64052800	-0.34072200	0.74194200
S	-4.70890900	1.03751000	0.98420700
C	-2.29149400	-0.15826800	0.32930700
C	-1.74285300	1.12947900	0.09222500
C	-0.44288600	1.29605400	-0.30431700
C	0.42061700	0.17722400	-0.49718700
C	-0.12806600	-1.11053200	-0.26024700
C	-1.42807100	-1.27711400	0.13617000
C	1.76991200	0.35973400	-0.90894300
S	2.83979300	-1.01820500	-1.14619700
C	4.16457200	0.01990000	-1.60027900
C	3.77900200	1.38964500	-0.56584900
C	2.43818100	1.55770700	-1.17753200
C	5.44493900	-0.37156500	-1.95758200
C	6.37111200	0.61361600	-2.29015800
C	6.01599300	1.97236900	-2.26417000
C	4.74372200	2.36622400	-1.90944100
H	-7.59011900	1.43961900	1.82270800
H	-9.24611400	-0.30634100	2.41486600
H	-8.62679300	-2.70081000	2.36318800
H	-6.34531600	-3.39844100	1.72038500
H	-3.83567000	-2.50814500	0.92069000
H	-2.36696800	2.00767100	0.22774900
H	-0.06891700	2.29904800	-0.47290300
H	0.49605200	-1.98872200	-0.39576300
H	-1.80195300	-2.28009100	0.30505000
H	1.96334000	2.52683200	-1.09340900
H	5.72276400	-1.41996200	-1.97879500
H	7.37832400	0.32592500	-2.57238500
H	6.75686200	2.71998300	-2.52785200
H	4.47369500	3.41727900	-1.89070900

<u>Соединение 5Sc</u>			<u>Соединение 5Sd</u>				
C	-5.69254800	-1.38192900	1.41402200	C	1.28670800	0.05783400	0.61239500
C	-6.08437900	-0.01259900	1.45119000	C	2.66331000	0.05868100	0.99815000
C	-7.36602100	0.37989400	1.80979500	C	3.53091000	-0.24057000	-0.08206900
C	-8.30677700	-0.59978600	2.14648700	C	1.10139400	-0.24275100	-0.76600100
C	-7.94553500	-1.95459200	2.11752000	C	-0.14111200	-0.30685600	-1.39380500
C	-6.66305300	-2.34891200	1.75880100	C	-1.28670800	-0.05783400	-0.61239500
C	-4.33920800	-1.55226500	1.02137500	C	-1.10139400	0.24275100	0.76600100
C	-3.65513500	-0.37195600	0.74944200	C	0.14111200	0.30685600	1.39380500
S	-4.74335300	1.03000000	0.99184400	C	3.24787000	0.30576200	2.25109400
C	-2.30483800	-0.17485900	0.33604500	C	4.63308100	0.24921000	2.38585900
C	-1.75263400	1.11622200	0.09746000	C	5.46317500	-0.04751700	1.30645300
C	-0.45005100	1.29425000	-0.30077700	C	4.90598300	-0.29832000	0.04467800
C	0.43476400	0.19398600	-0.50122000	C	-2.66331000	-0.05868100	-0.99815000
C	-0.11744000	-1.09709500	-0.26263500	C	-3.53091000	0.24057000	0.08206900
C	-1.42002300	-1.27512400	0.13560200	C	-3.24787000	-0.30576200	-2.25109400
C	1.78506100	0.39108200	-0.91461700	C	-4.63308100	-0.24921000	-2.38585900
S	2.87327800	-1.01087400	-1.15701900	C	-5.46317500	0.04751700	-1.30645300
C	4.21430500	0.03172500	-1.61636500	C	-4.90598300	0.29832000	-0.04467900
C	3.82247400	1.40105500	-1.57919700	H	-0.22355700	-0.54066200	-2.44886900
C	2.46913400	1.57139200	-1.18655000	H	0.22355700	0.54066200	2.44886900
C	5.49594700	-0.36076800	-1.97496900	H	2.62620000	0.53912500	3.10872800
C	6.43670400	0.61891200	-2.31166000	H	5.07655900	0.44149700	3.35778000
C	6.07546200	1.97371800	-2.28269200	H	6.53819400	-0.08519000	1.43854200
C	4.79298000	2.36803800	-1.92397300	H	5.53711900	-0.53073100	-0.80610700
H	-7.63518100	1.43044600	1.82898600	H	-2.62620000	-0.53912500	-3.10872800
H	-9.31217800	-0.30896900	2.42875300	H	-5.07655900	-0.44149700	-3.35778000
H	-8.68130700	-2.70806600	2.38010300	H	-6.53819400	0.08519000	-1.43854200
H	-6.39863600	-3.40117200	1.74114000	H	-5.53711900	0.53073100	0.80610700
H	-3.87359900	-2.52483700	0.93940300	S	2.61865200	-0.51607400	-1.55157200
H	-2.37804900	1.99242900	0.23353600	S	-2.61865200	0.51607400	1.55157200
H	-0.08931500	2.30273100	-0.46591500				
H	0.50797500	-1.97330300	-0.39871100				
H	-1.78075900	-2.28360500	0.30074000				
H	2.00352600	2.54396300	-1.10457700				
H	5.76510700	-1.41132000	-1.99416100				
H	7.44210500	0.32809500	-2.59392500				
H	6.81123400	2.72719200	-2.54527300				
H	4.52856400	3.42029800	-1.90631100				

Таблица П25. Энергии поглощения и излучения (эВ) для исследованных аннелированных производных фуран- и тиофен-фениленовых со-олигомеров.

	Фураны (X=O)		Тиофены (X=S)	
	Поглощение	Излучение	Поглощение	Излучение
4Xa	3.399	3.136	3.355	2.902
4Xb	3.584	3.363	3.720	3.254
4Xc	4.022	3.748	3.754	3.528
4Xd	4.369	4.067	4.383	3.758
5Xa	3.169	2.903	3.290	2.771
5Xb	3.549	3.271	3.533	3.147
5Xc	3.527	3.240	3.645	3.180
5Xd	4.134	3.818	4.143	3.430