

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА»

На правах рукописи

ТОКАРЕВ СЕРГЕЙ ДМИТРИЕВИЧ

**СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И
ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОЦЕССЫ
ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗО[4,5-*F*][1,10]ФЕНАНТРОЛИНА И ИХ
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ**

02.00.03 – органическая химия
02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена на кафедре химии нефти и органического катализа Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научные руководители:

Федорова Ольга Анатольевна

доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией Фотоактивных супрамолекулярных систем ИНЭОС РАН

Федоров Юрий Викторович

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории Фотоактивных супрамолекулярных систем ИНЭОС РАН

Официальные оппоненты:

Баранин Сергей Викторович

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории карбоциклических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН.

Чернышев Анатолий Викторович

кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории фотохимии отдела строения и реакционной способности органических соединений Научно-исследовательского института физической и органической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Южный федеральный университет"

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН

Защита состоится «05» декабря 2019 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета Д 002.250.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, В-334, ул. Вавилова, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН.

Автореферат диссертации разослан « » _____ 2019.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 002.250.01

кандидат химических наук

Ольшевская В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В последние три десятилетия чрезвычайно актуальными являются исследования органических соединений в приложении к задачам электроники, оптики и сенсорного определения различных веществ. Традиционными активными компонентами для данных областей являются неорганические материалы. Устройства на их основе долговечны, отличаются быстродействием, однако имеют недостаточно хорошие механические свойства, высокую стоимость производства. На основе органических соединений возможно создание сверхтонких и сверхлегких устройств на гибких и прозрачных подложках, а развитие методологии лабораторного и промышленного органического синтеза приводит ко все большему разрыву в стоимости создания неорганических и органических материалов. Таким образом, к настоящему времени очевидны преимущества перехода от неорганических фото- и электроактивных материалов к органическим. Во многих упомянутых областях науки и техники применение неорганических компонент обусловлено в первую очередь меньшей эффективностью органических аналогов или низкой продолжительностью бесперебойной работы под нагрузкой. В данной ситуации усилия многих научных групп сконцентрированы на поиске перспективных структурных органических элементов и соединений и установлении зависимостей структура–желаемое свойство.

Среди большого разнообразия свойств органических веществ можно выделить несколько ключевых для задач электроники и оптики: подвижность электронов на уровне полупроводников, донорно-акцепторный характер структуры, интенсивное поглощение в видимой области, электрохимическая активность в доступной области потенциалов. Данные требования ограничивают круг перспективных соединений, лучшие результаты демонстрируют конденсированные гетероциклические соединения с большим количеством гетероатомов. Крупные π -сопряженные фрагменты обеспечивают возможность самопроизвольной межмолекулярной организации, а в сочетании с донорными и акцепторными заместителями и гетероатомами – высокую степень делокализации электронов и низкую энергию электронных переходов. Добавление к органическому компоненту катиона металла позволяет тонко настраивать свойства будущего материала.

Обозначенным требованиям удовлетворяют производные имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов. Структурные и синтетические особенности данного класса соединений делают его удобной платформой для получения веществ с необходимыми электрохимическими и оптическими свойствами, при этом, фрагмент 1,10-фенантролина способен прочно связывать катионы переходных и тяжелых металлов, что открывает широкие возможности настройки физико-химических свойств данного класса соединений. В связи с этим, представляется актуальной разработка новых производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов и их комплексов с металлами, синтез, изучение их физико-химических свойств и расширение знаний о зависимости «структура-свойство».

Цель работы. Целью данной работы является синтез производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина, содержащих арильные и гетарильные фрагменты, их комплексов с катионами различных по природе металлов, изучение оптических, электрохимических характеристик и фотоиндуцированных внутримолекулярных процессов, анализ возможности применения лигандов и их комплексов в качестве сенситизаторов проводимости органических и неорганических полупроводников.

Научная новизна. Получены неизвестные ранее нейтральные и заряженные производные имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина симметричного и несимметричного строения, Предложены условия синтеза и получен ряд тиофен-содержащих стироловых красителей донорно-акцепторного строения.

Получены комплексы производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов с катионами Fe^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} , определен их состав, проведена оценка их термодинамической устойчивости.

Впервые изучено самопроизвольное восстановление $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ в составе комплекса с производными имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина. Выявлены необходимые условия для протекания внутримолекулярного переноса электрона с донорной группы арильного фрагмента лиганда на центральный катион Cu(II) , сопровождающийся восстановлением $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$, получена система, стабилизирующая одновременно Cu(I) и Cu(II) .

Синтезированы тиофен-содержащие красители, в том числе и имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-содержащие, которые при добавлении в проводящий полимерный слой улучшают его электронную проводимость. Применение допированных тиофен-содержащими красителями композитов в качестве транспортного слоя в полимерных светодиодах улучшает их светоизлучающие характеристики.

Предложены комплексы производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина с Ru(II) , демонстрирующие фотоиндуцированный перенос электрона на полупроводниковую матрицу, что ведет к росту проводимости под действием видимого света. Показано, что такие гибридные материалы способны являться активными компонентами газовых сенсоров на газы окислители.

Практическая ценность. Показано, что введение полученных тиофен-содержащих красителей донорно-акцепторного строения в полимерный слой повышает его проводимость, а использование полученных композитов в качестве транспортного слоя полимерного светодиода улучшает характеристики светимости устройства.

Информация о структурных и электрохимических условиях протекания самопроизвольного восстановления $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ в составе комплексов с органическими лигандами представляет ценность с точки зрения модельных соединений, имитирующих биологические каталитические структуры и их окислительно-восстановительные свойства.

Полученные гибридные материалы на основе комплексов Ru(II) являются эффективными чувствительными элементами газовых сенсоров, работающих без термического нагрева при облучении видимым светом. Использование таких композитов снизит энергопотребление и габаритные размеры сенсорного устройства.

Личный вклад автора. Автор диссертации участвовал в анализе литературных данных, обсуждении задач, решаемых в диссертационной работе, подготовке и проведении экспериментов, разработке методик синтеза новых соединений, интерпретации полученных результатов и их обобщении, формулировке основных научных выводов, а также в написании научных публикаций и представлении докладов по теме диссертации на конференциях различного уровня.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 14-03-93105, 15-03-03045, 16-33-00785, 18-33-00715, РНФ № 17-73-30036.

Автор выражает особую благодарность к.х.н. Луковской Е.В., к.х.н. Бобылевой А.А., к.х.н. Сотниковой Ю.А., к.х.н. Шепелю Н.Э., к.х.н. Хорошутину А.В., д.х.н. Анисимову А.В., д-ру Г. Йонушаускасу и студентке Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова Яльцевой П.А. за участие в постановке экспериментов и обсуждении полученных результатов на разных этапах работы; д.х.н. Румянцевой М.Н., магистранту Факультета наук о материалах Насриддинову А.Ф. и д.х.н. Гаськову А.М. за получение гибридных материалов и проведение газового анализа; к.х.н. Лыпенко Д.А., д.х.н. Мальцеву Е.И. и д.ф.-м.н. Тамееву А.Р. за исследования проводимости.

Апробация работы. По материалам диссертации опубликовано 6 статей, 3 в журналах, рекомендованных ВАК, 3 в журнале РИНЦ. Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях: 14th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (ISMCS2019) (Лечче, Италия, 2019), 5th EuChemS Inorganic Chemistry Conference (EICC-5) (Москва, Россия, 2019); Открытый конкурс-конференция научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров ИНЭОС OPEN CUP (Москва, Россия, 2018); V Всероссийская конференция с международным участием по органической химии (Владикавказ, Россия, 2018), 1st Russian-Chinese Workshop on Organic and Supramolecular Chemistry (Казань, Россия, 2018), IV и V Международная конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Туапсе, Россия, 2015, 2017); I Международная школа-

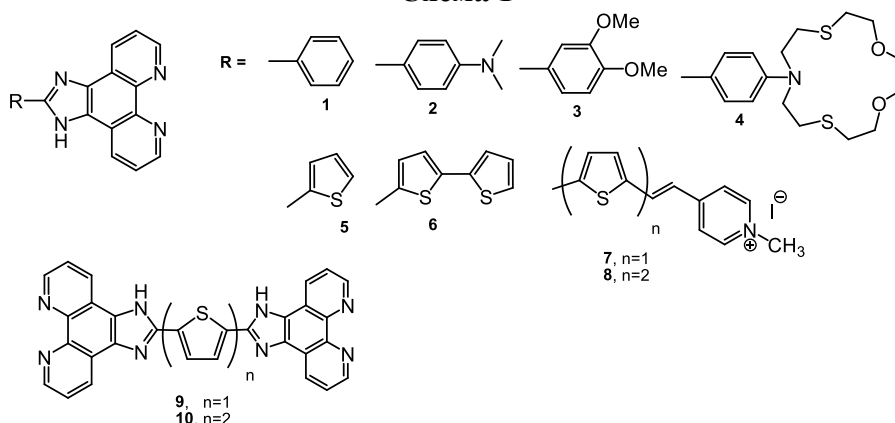
конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Биомедицина, материалы и технологии XXI века» (Казань, Россия, 2015), International Congress on Heterocyclic Chemistry «Kost-2015» (Москва, Россия, 2015); XI, XII, XIV Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, Россия, 2015, 2016, 2018).

Структура работы. Диссертационная работа общим объемом 207 страниц состоит из введения, обзора литературы, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов и приложения, содержит 52 схемы, 18 таблиц и 147 рисунков. Список литературы включает 254 наименования.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Объектами исследования в настоящей работе являлись 2-замещенные производные 1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов **1-10** (схема 1).

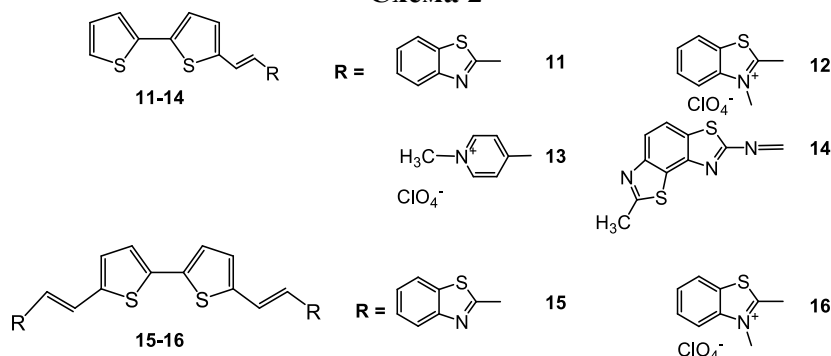
Схема 1



В представленной серии соединений **1-6** фрагмент имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина выступает акцептором, а заместители во 2-ом положении имидазольного кольца варьируются в соответствии с их донорной способностью. В соединении **4** введен дитиаазамакролиновый фрагмент, способный координировать катионы металлов дополнительно к фрагменту 1,10-фенантролина. В соединениях **7, 8** присутствует положительно заряженный фрагмент пиридиния, соединенный с имидазо[4,5-f][1,10]фенантролиновым остатком стирилмоно- или стирилдитиофеновым мостиком для более выраженного разделения зарядов и увеличения сопряжения. Соединения **9, 10** являются симметричными по структуре, что, как ожидается, улучшит их электрохимические свойства и упорядоченность в пленках и твердой фазе. В представленной работе соединения **1-10** изучены в 4 аспектах, причем серия **1-10** подобрана таким образом, чтобы для каждого типа исследований имелась возможность сравнивать ряд соединений для установления зависимости «структура-свойство».

1) Соединения **9** и **10** изучены в качестве модификаторов проводящей полимерной пленки и оптоэлектронных устройств. Одни из лучших результатов дырочной и электронной проводимости демонстрируют малые молекулы, сочетающие в своей структуре π -сопряженные донорный и акцепторный фрагмент (структура D-A и более сложные D-A-D, A-D-A и т.д.). Таким образом, производные **9** и **10** обладают перспективным для органической электроники строением, тиофеновые фрагменты выступают донорами электронов, а остатки имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов – акцепторами. Для того, чтобы иметь возможность анализировать корреляцию между структурой, фотофизическими, электрохимическими свойствами и способности к переносу зарядов, дополнительно была синтезирована серия моно- и бис(стирил)дитиофенов **11-16** (схема 2).

Схема 2

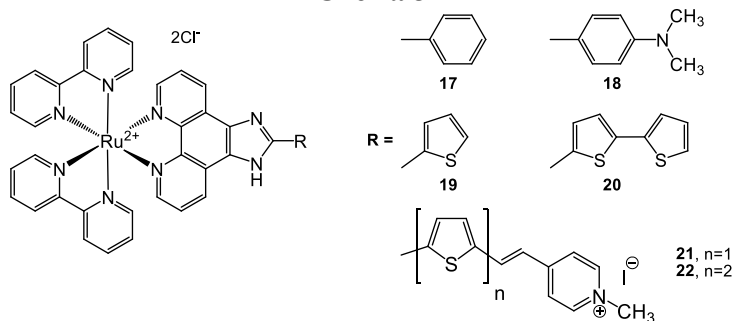


2) Исследовано комплексообразование серии производных **1-3, 5** с катионами Fe^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} . Данная часть работы посвящена изучению комплексообразования лигандов **1-3, 5** с серией металлов с целью анализа оптического отклика на связывание с катионом металла.

3) Изучено комплексообразование производных **1-4, 6** с катионом Cu (II). Медные (как Cu (I), так и Cu (II)) органические комплексы представляют собой важный класс соединений с точки зрения биохимии, катализа и магнитных свойств. Ранее в нашей лаборатории были обнаружены свидетельства возможного внутримолекулярного переноса электрона с лиганда **2** на катион металла, сопровождающегося восстановлением Cu (II) в Cu (I) в составе комплекса. В представленной работе явление автовосстановления в составе комплекса исследовано и доказано оптическим, электрохимическим, масс-спектрометрическим методами и квантово-химическими расчетами.

4) Получена серия полипиридиновых комплексов Ru (II) **17-22** на основе лигандов **1, 2, 5-8** (схема 3). Помимо стационарных и времяразрешенных оптических и электрохимических свойств в растворе изучено поведение комплексов в качестве фотосенсибилизаторов полупроводниковых оксидов SnO_2 и In_2O_3 , проанализировано их влияние на фотофизические характеристики и проводимость полупроводниковой матрицы.

Схема 3

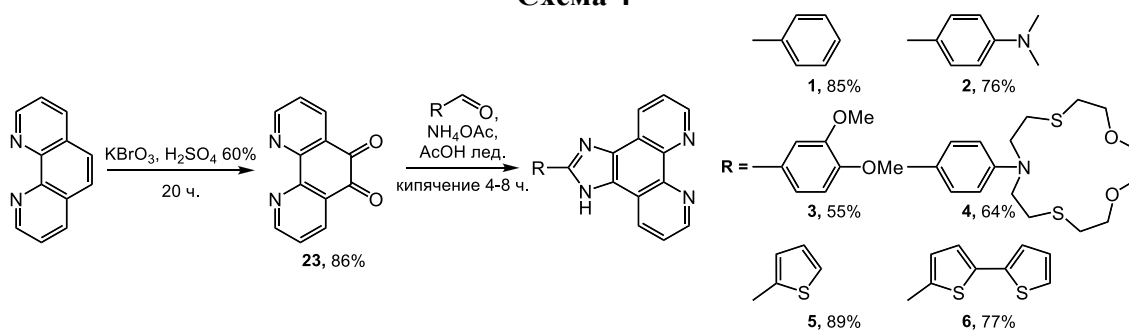


1. Синтез

1.1. Синтез производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина 1-10

Производные фенантролина **1-6** были получены по стандартной методике замыкания имидазольного цикла: соответствующие альдегиды вводили в реакцию конденсации с 1,10-фенантролин-5,6-дионом **23** в присутствии ацетата аммония. Реакцию вели в ледяной уксусной кислоте, при кипячении в течение 4-8 часов. Дикетон **23** был предварительно получен в результате реакции 1,10-фенантролина с броматом калия при комнатной температуре в растворе 60% серной кислоты при перемешивании в течение 20 часов (схема 4).

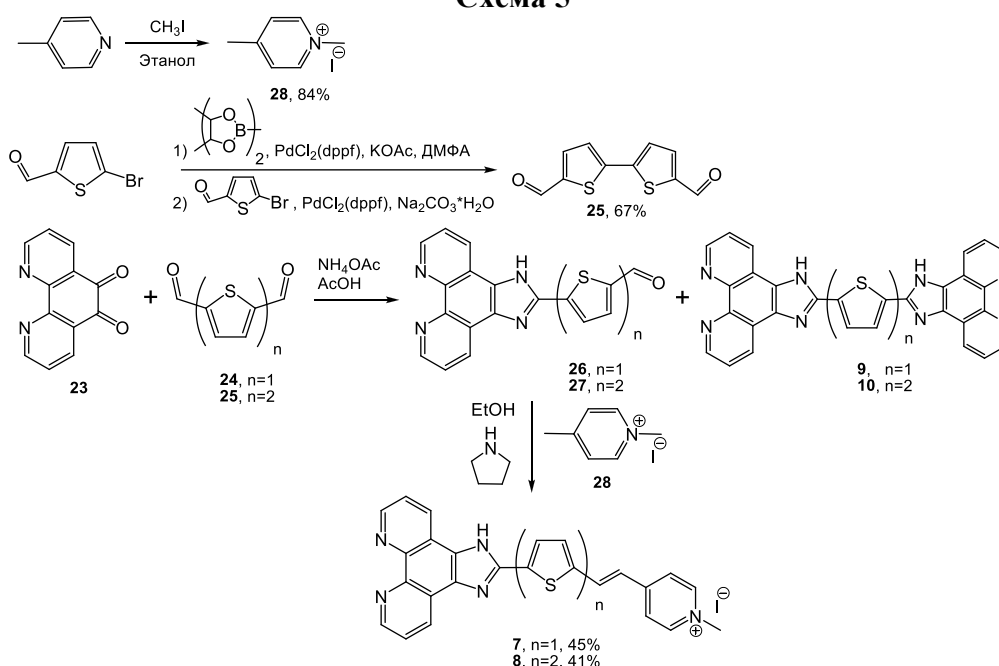
Схема 4



Замыкание имидазольного цикла приводит к слабому сильнополюному смещению сигналов протонов фрагмента фенантролина, также об успешном прохождении реакции судили по исчезновению в спектрах ЯМР ^1H сигнала протона альдегида в слабом поле, и по наличию в масс-спектрах MALDI-TOF MS пика, соответствующего молекулярному иону продукта.

Новые соединения **7**, **8** были получены с применением аналогичной реакции по схеме 5.

Схема 5



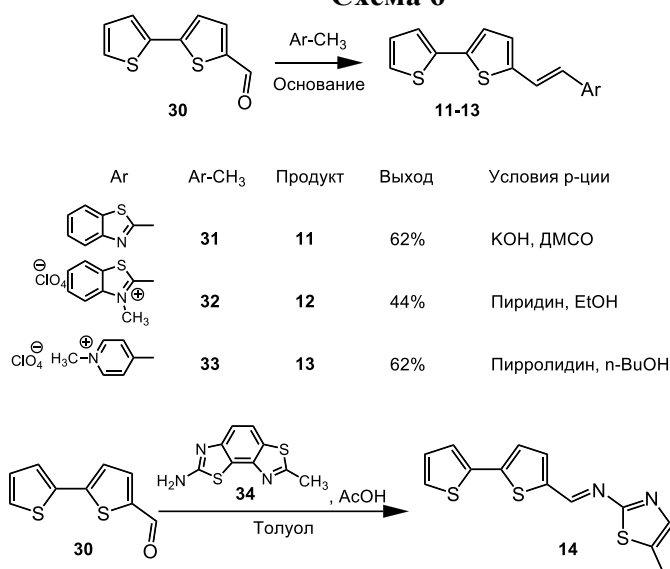
Тиофеновые дикарбальдегиды **24**, **25** в присутствии ацетата аммония растворяли в ледяной уксусной кислоте и маленькими порциями постепенно добавляли дион **23**. Затем альдегиды **26** и **27** в этаноле вводили в реакцию с йодидом 1,4-диметилпиридиния **28** в запаянной ампуле в инертной атмосфере при температуре 100°C . Согласно данным ЯМР спектроскопии, соединения **7** и **8** были получены в виде *E*-изомеров.

Производные **9** и **10** в достаточном количестве были получены в отдельной аналогичной реакции удвоенных количеств 1,10-фенантролин-5,6-диона **23** с дикарбальдегидами **24**, **25**.

1.2. Синтез тиофен-содержащих производных 11-16

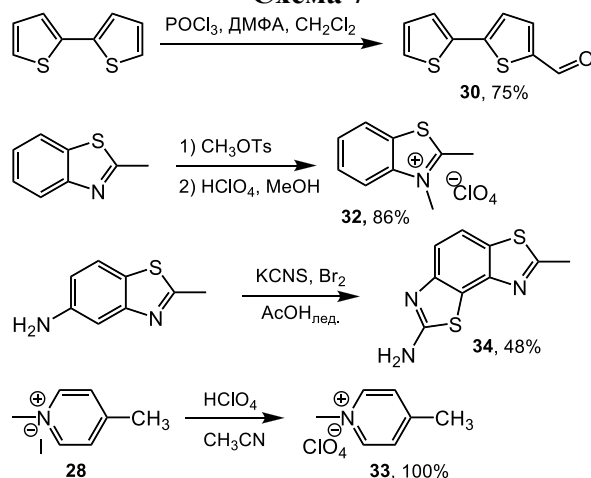
Моно(стирил)битиофены **11-13** были получены конденсацией 2,2'-битиофен-5-карбальдегида **30** с соответствующей метиленовой компонентой **31-33** (схема 6). Реакции проводились в условиях основного катализа в темноте, чтобы предотвратить образование *Z*-изомера. Согласно данным ЯМР спектроскопии, соединения **11-13** получены в виде *E*-изомеров. Получение тиофенового производного **14** потребовало кислотного катализа и кипячения в толуоле в течение 30 часов.

Схема 6



Метиленовые компоненты **32**, **33** и **34**, а также 2,2'-бителиофен-5-карбальдегид **30** были получены согласно схеме 7. Производное **30** получали по реакции Вильсмейера-Хаака. Для получения соли **32** 2-метилбензо[d]тиазол подвергали кватернизации метилтозилатом, затем высаживали из раствора в виде перхлората. Аналогичным образом был получен перхлорат 1,4-диметилпиридиния **33**. Для получения бензобистиазола **34** смешивали 5-амино-2-метилбензо[d]тиазол и KCNS в ледяной уксусной кислоте, замораживали и прикапывали раствор брома в уксусной кислоте, реакцию вели в течение 6 часов при комнатной температуре.

Схема 7

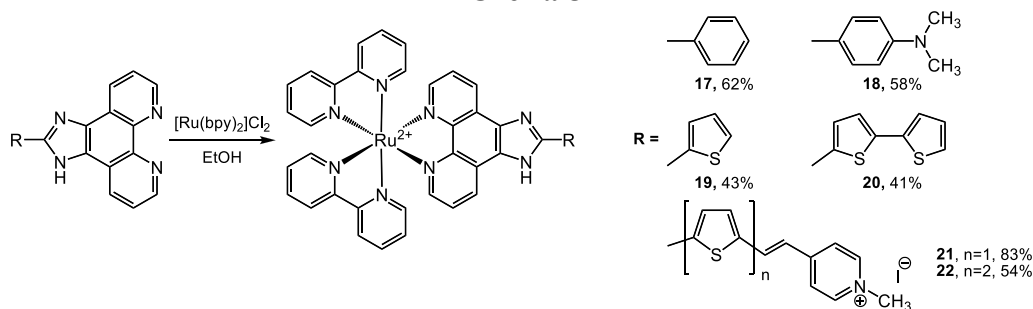


Бис(стирил)бителиофены **15**, **16** в виде E,E-изомеров были получены аналогично **11** и **12** соответственно по схеме 8, вместо 2,2'-бителиофен-5-карбальдегида **30** использовали полученный ранее 2,2'-бителиофен-5,5'-дикарбальдегид **25**.

1.3. Синтез рутениевых (II) комплексов производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина 17-22

Для синтеза серии рутениевых (II) комплексов **17-22** в реакцию вводили лиганды **1**, **2**, **5-8** и бис(2,2'-бипиридил)рутений (II) дихлорид в соотношении 1:1 в этаноле (схема 8). Рутениевые (II) комплексы производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов характеризуются высокими квантовыми выходами синглетного кислорода, поэтому синтез проводили в запаянной ампуле в темноте, в инертной атмосфере после тщательной дегазации. Реакцию вели при температуре 80°C в течение 8 ч.

Схема 8



2. Оптические свойства производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина 1-8.

Спектры поглощения лигандов **1-8** в концентрации $2 \cdot 10^{-5}$ М при комнатной температуре представлены на рисунке 1.

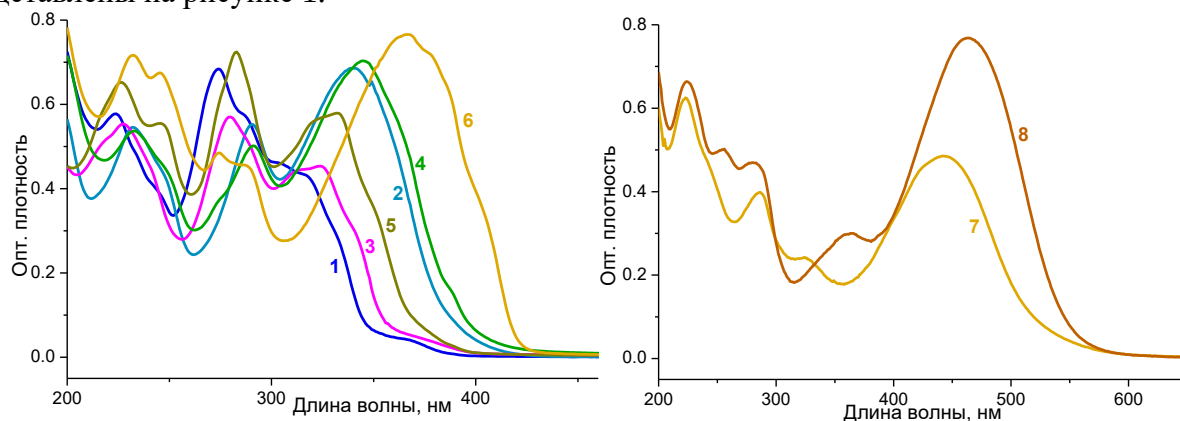


Рисунок 1. Спектры поглощения лигандов $C = 2 \cdot 10^{-5}$ М слева: лиганды **1-6** в ацетонитриле, справа: **7, 8** в метаноле

Спектроскопические данные представлены в таблице 1. Лиганды **1-6** демонстрируют несколько интенсивных полос поглощения с максимумами в ближней УФ-области. Положение длинноволновой полосы поглощения (ДПП) зависит от электронной природы заместителя в имидазольном кольце. Присутствие донорных диметокси- (**3**), и диалкиламино-групп (**2, 4**), замена фенильного ядра на тиюфеновое в **5**, добавление второго тиюфенового ядра в **6** сдвигает максимум ДПП в красную область спектра относительно **1**. ДПП лигандов **7** и **8** смещены относительно **1-6** в видимую область благодаря увеличению длины π -сопряженной системы, а также более выраженному донорно-акцепторному строению. Добавление второго тиюфенового ядра в **8** bathochromically смещает ДПП относительно **7**.

Таблица 1. Спектроскопические данные **1-6** в ацетонитриле и **7, 8** в метаноле, $C_{1-8} = 2 \cdot 10^{-5}$ М

Соединение	$\lambda_{\text{ДПП}}$, нм	$\lambda_{\text{флуо}}$, нм	Стоксов сдвиг, нм	$\Phi_{\text{флуо}}$, %
1	318	435	117	12.4
2	340	551	211	10.3
3	324	461	137	12.5
4	345	558	113	28.8
5	332	443	111	10.9
6	367	454	87	18.6
7	442	605	163	8.8
8	465	686	221	9.3

Лиганды **1-8** способны к фотолюминесценции, параметры испускания и другие оптические характеристики обобщены в табл. 1. Ряд лигандов демонстрирует высокие значения Стоксова сдвига (**3, 7** и особенно **2** и **8**). Добавление второго тиюфенового звена увеличивает квантовый выход **6** по сравнению с **5** практически в два раза, что является нетипичным поведением для тиюфен-содержащих производных, а введение двойной связи в **7** и **8** снижает значение параметра за счет нового пути релаксации возбужденного состояния – *E,Z*-фотоизомеризации.

3. Оптические, электрохимические и проводящие свойства производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина 9, 10 и битиофен-содержащей серии 11-16

3.1. Оптические и электрохимические свойства серии 9-16

Оптические характеристики соединений **9-16** приведены в таблице 2. Замена бензотиазольного кольца в **11** на бензобис(тиазол) в **14** с большей гетероциклической системой приводит к значительному батохромному сдвигу 33 нм, что связано с увеличением длины сопряженной π -системы. ДПП соединения **15**, имеющего два остатка винилбензотиазола, смещена в красную область на 65 нм по сравнению с **11**. Поглощение положительно заряженных красителей **12**, **13** и **16** батохромно смещено относительно нейтральных **11**, **15**. В случае производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина, сдвиг положения ДПП в красную область наблюдается при переходе от **9** к **10** по мере увеличения числа тиофеновых звеньев. Аналогичная тенденция наблюдается в спектрах испускания **9-16**, длина волны максимума люминесценции смещается в красную область для каждого добавленного тиофена, увеличения размера гетероциклического акцепторного фрагмента и замены нейтрального фрагмента на положительно заряженный.

Таблица 2. Оптические характеристики **9-16**, спектры записаны в ацетонитриле, (а) – быстрая обратная Z-E изомеризация, (б) – сложный процесс фотоизомеризации из-за присутствия двух двойных связей.

Соединение	$\lambda_{\text{ДПП}}$, нм	$\lambda_{\text{флуо}}$, нм	$\Phi_{\text{флуо}}$, %	$\Phi_{\text{E-Z}}/\Phi_{\text{Z-E}}$, %	T, пс
9	388	535	29,7	-	2100
10	400, 423	640	23,3	-	1260 (8.3%), 2700 (91.7%)
11	386	498	0,2	55/ 13	30
12	472	597	0,5	(а)	30
13	431	579	2,0	55/ 56	83 (69%), 163 (31%)
14	419	485	11.5	-	7 (88%), 770 (12%)
15	396	550	10,3	(б)	570
16	525	619	8,4	(а)	320

Окислительно-восстановительные свойства **9-16** исследованы с помощью циклической вольтамперометрии в MeCN или ДМФА. Полученные электрохимические данные и рассчитанные на их основе энергетические уровни ВЗМО и НСМО приведены в таблице 3. Ширина запрещенных зон **9-16** лежит в диапазоне от 1.39 эВ (**9**) до 2.98 эВ (**14**), что хорошо согласуется со значениями ВЗМО и НСМО, рассчитанными из оптических экспериментов.

Таблица 3. Электрохимические характеристики **9-16**. Электрохимические измерения **11-14**, **16** проводили в ацетонитриле, **9**, **10**, **15** – в ДМФА.

Соединение	$E_{1/2}$ (восст), В	$E_{1/2}$ (окисл), В	ВЗМО, эВ	НСМО, эВ
9	-0.88, -1.41	0.51, 1.09, 1.26	-5.24	-3.85
10	-1.12, -1.39	0.91, 1.17, 1.31	-5.64	-3.61
11	-1.50, -1.80	1.14, 1.49, 1.69	-5.87	-3,23
12	-0.58, -1.87	1.41, 1.79	-6.14	-4,15
13	-0.87, -1.53	1.37, 1.75	-6.10	-3,86
14	-1.10, -1.49	1.88	-6.61	-3,63
15	-1.30/-1.21, -1.50, -1.83	1.20, 1.41	-5.93	-3.43
16	-0.41/-0.35, -1.72	1.69, 1.77	-6.42	-4.32

3.2. Перенос заряда в полимерном слое, модифицированном 9-16

Процесс переноса заряда изучался для слоев PF-EP и его композитов с красителями **9-16**. PF-EP является широкозонным проводящим полимером с уровнями ВЗМО и НСМО -5.7 и -2.2 эВ соответственно. Подвижность носителей заряда в тонких пленках PF-EP и его композитов определяли методом MIS-CELIV (рис. 2). В таблице 4 приведены результаты измерения подвижности зарядов. Благодаря наличию как донорных, так и акцепторных групп в структурах соединений **9-16**, композиты на их основе способны как к электронной, так и

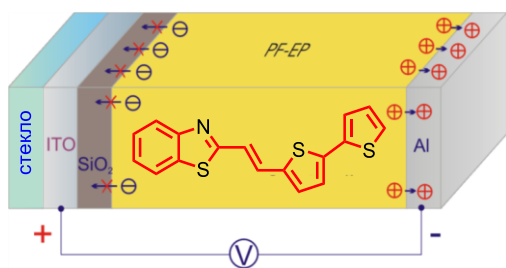


Рисунок 2. Схема устройства на примере красителя **11** для измерения проводимости методом MIS-CELIV.

электронов в композитах может быть связано со следующим. Уровни НСМО красителей **9-16** расположены по крайней мере на 1 эВ ниже, чем у PF-EP. За счет этого в широкой запрещенной зоне проводящего полимера появляются дополнительные энергетические уровни, что позволяет реализовать прыжковый механизм проводимости. Подвижности дырок в композитах оказались ниже, чем у чистого полимера. Уровень ВЗМО в PF-EP во всех случаях, кроме **9** и **10**, расположен примерно на 1 эВ выше, чем у красителей, что может привести к тому, что красители захватывают и удерживают дырки, перемещающиеся вдоль полимерной цепи.

Наилучшую электронную проводимость продемонстрировали композиты на основе красителей **11** и **14**. В случае дырочной проводимости наилучшее влияние оказал положительно заряженный стирилтиофен **12**. Вероятно, положительный заряд красителей **12**, **13**, **16** электростатически замедляет транспорт электронов в полимерном слое. Такой эффект сильных диполей известен для диэлектрических слоев. Значительное различие в подвижности заряда в присутствии **12** и **13** может быть объяснено различными акцепторными гетероциклическими фрагментами.

Таблица 4. Уровни энергии ВЗМО-НСМО (эВ) и подвижности носителей зарядов ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) в полимерных матрицах, допированных 5 масс. % красителей **9-16**

Материал	НСМО	Подвижность электронов	ВЗМО	Подвижность дырок
PF-EP	-2.2	$2.50 \cdot 10^{-5}$	-5.7	$1.94 \cdot 10^{-4}$
PF-EP+ 9	-3.85	$1.09 \cdot 10^{-4}$	-5.24	$3.28 \cdot 10^{-5}$
PF-EP+ 10	-3.61	$6.00 \cdot 10^{-5}$	-5.64	$1.30 \cdot 10^{-5}$
PF-EP+ 11	-3.23	$1.50 \cdot 10^{-4}$	-5.87	$3.27 \cdot 10^{-5}$
PF-EP+ 12	-4.15	$9.43 \cdot 10^{-5}$	-6.14	$1.42 \cdot 10^{-4}$
PF-EP+ 13	-3.86	$1.05 \cdot 10^{-5}$	-6.10	$6.45 \cdot 10^{-5}$
PF-EP+ 14	-3.63	$2.34 \cdot 10^{-4}$	-6.61	$7.15 \cdot 10^{-5}$
PF-EP+ 15	-3.43	-	-5.93	$9.50 \cdot 10^{-6}$
PF-EP+ 16	-4.32	-	-6.42	$4.30 \cdot 10^{-6}$

3.3. Улучшение характеристик светимости полимерных светодиодов, допированных тиофен-содержащими красителями.

Было изучено влияние гибридных слоев PF-EP-краситель на эксплуатационные характеристики полимер-содержащего эмиссионного устройства – полимерного светодиода (PLED). Была получена серия PLED, содержащая светоизлучающее производное полифлуорена **PF** и композиты PF-EP-краситель (5 масс. %) в качестве слоев, отвечающих за инжекцию и транспорт электронов. Устройства PLED были построены следующим образом: ITO / PEDOT-PSS (35 нм) / p-TPD (30 нм) / PVK (10 нм) / **PF** (60 нм) / PF-EP-краситель (20 нм) / LiF (1 нм) / Al (80 нм) и демонстрировали электролюминесценцию в широкой области видимого диапазона.

Проводящие полимерные слои PF-EP допировали моностирилтиофенами **11-13**. Композиты PF-EP с красителями **11**, **12** ранее продемонстрировали повышение подвижности электронов относительно немодифицированного полимера. Однако известны случаи, когда увеличение подвижности не приводит к повышению энергетической эффективности из-за усиления тушения экситонов на катоде. Поэтому в серию также был добавлен композит с красителем **13**, который не продемонстрировал улучшения подвижности электронов.

Полученные результаты приведены в таблице 5. Спектры электролюминесценции полученных PLED немного различаются (рисунок 3). Устройства, содержащие стирилтиофены **12** и **13**, продемонстрировали меньшие значения напряжения начала люминесценции (9 и 8.5 В соответственно), чем аналог с немодифицированным PF-EP (10 В) и композит, содержащий **11** (13 В). Также стоит отметить, что при напряжении 15 В яркость PLED, содержащих **12** и **13**, практически в два раза выше относительно чистого PF-EP. Уровни ВЗМО-НСМО большинства полифлуоренов (в том числе используемого в данном случае светоизлучающего **PF**) лежат в области -5.5 – -5.7 эВ и -2.5 – -3 эВ соответственно. В таком случае из-за меньшей, но все же близкой энергии НСМО красителя **11** (-3.23 эВ), по отношению к НСМО PF-EP и **PF**, данный стирилтиофен может выступать ловушкой для электронов, переходящих из композитного слоя в светоизлучающий. Это ведет к снижению плотности тока и яркости PLED, содержащего **11**. Красители же **12** и **13** обладают более глубокими уровнями НСМО (-4.15 и -3.86 эВ соответственно), которые не участвуют в трансфере электронов между слоями.

Таблица 5. Электролюминесцентные характеристики PLED с различным составом инжектирующего и транспортного слоя.

Образец	$U_{\text{старт}}$ лом., В	Яркость, кд/м ² $U=15$ В	Макс. эффективность		$\lambda_{\text{макс}}$ электролюм., нм
			ток кд/А	светимость лм/Вт	
PF-EP	10	1080	1.01	0.26	435, 465, 494, 556, 598
PF-EP+ 11	13	970	0.17	0.03	435, 465, 494, 556, 598
PF-EP+ 12	9	1770	0.64	0.17	435, 465, 494, 556, 598
PF-EP+ 13	8.5	1910	0.54	0.17	435, 465, 494, 556, 598

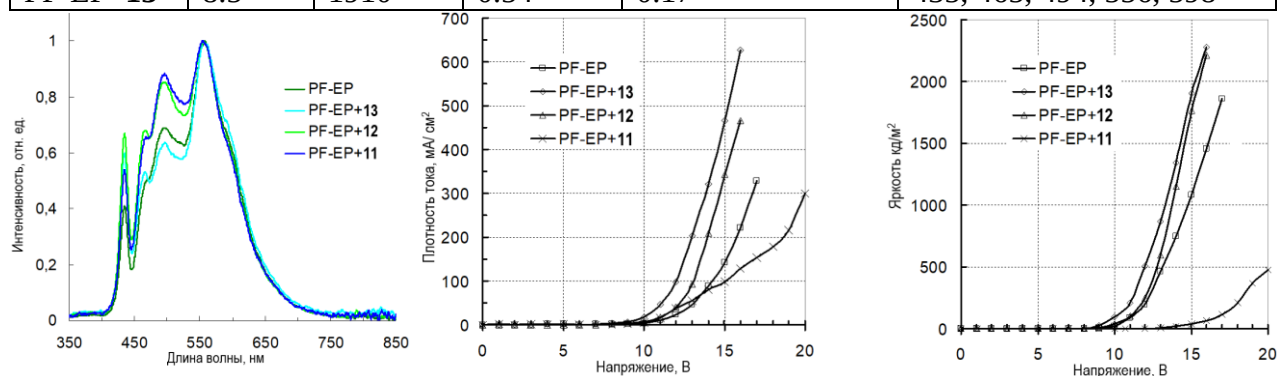


Рисунок 3. Слева: спектры электролюминесценции полученных PLED. В центре: вольт-амперная характеристика образцов PLED с различными транспортными слоями. Справа: вольт-яркостная характеристика образцов PLED с различными транспортными слоями.

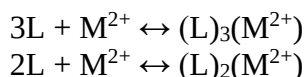
Данный цикл исследований показал, что комбинация тиофеновых ядер с различными винил-содержащими гетероциклическими фрагментами или остатком имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина позволяет получить соединения, значительно влияющие на проводимость полимерного слоя. Использование полученных композитных транспортных слоев в составе оптоэлектронных устройств способно как значительно улучшить (в случае **12** и **13**), так и ухудшить (**11**) их характеристики.

4. Изучение комплексообразования лигандов 1-3, 5 с катионами Fe^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2}

Для установления схемы комплексообразования лигандов **1-3, 5** с катионами Fe^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} были получены ESI-MS масс-спектры и проведен элементный анализ смесей лиганд-металл в соотношении 1:1. Во всех случаях была обнаружена смесь комплексов металл:лиганд 1:2 и 1:3 с преобладанием последнего типа. Согласно литературным данным, фрагмент 1,10-фенантролина является предпочтительным местом связывания для указанных катионов.

Добавление солей металлов Fe^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} к растворам лигандов **1-3, 5** приводит к изменениям спектров поглощения и флуоресценции в результате комплексообразования (рис. 4). Для определения констант устойчивости полученных комплексов применялся метод

спектрофотометрического титрования. На основе данных масс-спектрометрии и элементного анализа для всех исследованных металлов предполагалась следующая схема комплексообразования:



где L – лиганды 1-3, 5, M^{2+} – катионы металлов Fe^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} .

В случае титрования лигандов 1-3, 5 с катионами Cd^{2+} , Zn^{2+} удалось рассчитать константы устойчивости образующихся комплексов, результаты приведены в табл. 6.

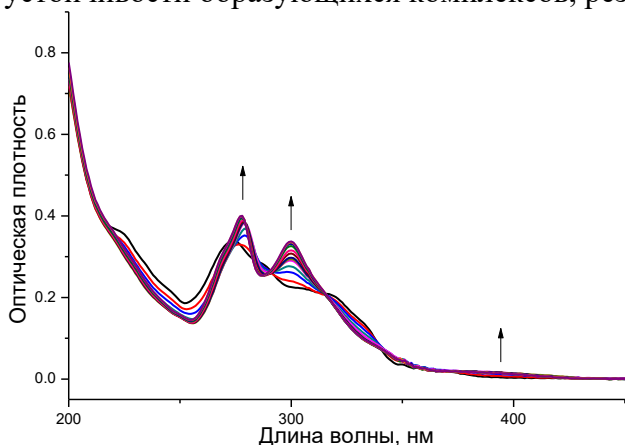


Рисунок 4. Электронные спектры поглощения раствора лиганда 1 при различной концентрации перхлората цинка (II). Исходная концентрация красителя $C_1 = 10^{-5}$ М, концентрация перхлората цинка изменяется в интервале $0-3.5 \cdot 10^{-5}$ М. Растворитель – ацетонитрил.

Низкая точность определения констант обусловлена высокими значениями констант, сложной структурой спектров поглощения и малыми изменениями в результате комплексообразования.

На рисунке 5 представлена упрощенная модель электронной структуры октаэдрических комплексов переходных металлов на примере d^6 -металлов.

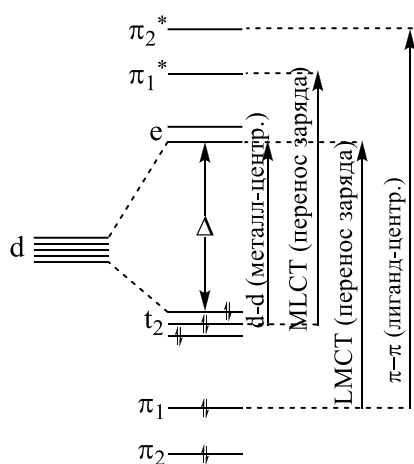


Рисунок 5. Модель электронной структуры октаэдрических комплексов d^6 -металлов MX_6 , стрелками показаны электронные переходы.

Таблица 6. Логарифмы констант устойчивости при разных соотношениях лиганд:металл в комплексе.

Лиганд, металл	Логарифм константы устойчивости комплекса (соотношение лиганд:металл в комплексе)	
	3:1	2:1
1, Zn^{2+}	18.0 ± 0.4	11.6 ± 0.2
1, Cd^{2+}	18.8 ± 0.6	12.1 ± 0.5
2, Zn^{2+}	20.0 ± 0.5	13.2 ± 0.5
2, Cd^{2+}	18.5 ± 0.7	12.8 ± 0.7
3, Zn^{2+}	16.0 ± 0.7	10.5 ± 0.8
3, Cd^{2+}	16.9 ± 0.3	10.5 ± 0.7
5, Zn^{2+}	16.9 ± 0.4	11.8 ± 0.2
5, Cd^{2+}	18.9 ± 0.5	12.6 ± 0.3

Величина энергии расщепления Δ является важным параметром для понимания поведения комплексов d -металлов, она зависит от свойств как лигандов, так и катиона металла. В таких системах возможны три типа электронных переходов: внутри- и межлигандные $\pi-\pi^*$ переходы; $d-d$ металл-центрированные переходы с t_2 на e уровни и переходы с переносом заряда. Металл-центрированные $d-d$ переходы формально запрещены, поэтому такие возбужденные состояния характеризуются длительными излучательными временами жизни и высокой подверженностью воздействию окружающей среды. Это приводит к очень низким или нулевым квантовым выходам испускания с таких состояний даже в замороженных матрицах. Важно отметить, что испускание в комплексах переходных металлов всегда происходит с низшего возбужденного состояния, поэтому система, показанная на рис. 5 не будет обладать люминесценцией. α -Дииминовые лиганды легко восстанавливаемы, поэтому обычно наблюдаются только MLCT-переходы.

$Zn(II)$ и $Cd(II)$ обладают устойчивой полностью заполненной d -оболочкой, поэтому $d-d$ переходы в их

соединениях невозможны, роль этих катионов в комплексе заключается в основном в стабилизации молекулы лиганда. Основной механизм возбуждения комплексов $Zn(II)$ и $Cd(II)$ это внутрилигандные переходы ($\pi-\pi^*$ переходы). Как следствие, испускание осуществляется с возбужденного состояния LC или LLCT природы.

Комплексы лигандов **1-3, 5** с катионами Cd^{2+} , Zn^{2+} флуоресцируют, их спектр испускания смещен относительно лигандов в красную область (рис. 6).

Взаимодействие лигандов **1-3, 5** с катионами Co^{2+} и Fe^{2+} отличается от рассмотренного случая Cd^{2+} и Zn^{2+} . Так, при добавлении перхлората железа к раствору лиганда **1** в ацетонитриле вплоть до 0.33 эквивалентов, наблюдается смещение полос поглощения в ближней УФ области, увеличение их интенсивности, одновременно с появлением широкого максимума при 530 нм, наличие которого придает раствору розово-фиолетовую окраску (рис. 7). Данную полосу следует отнести к MLCT-переходу с заполненной d-орбитали катиона металла на разрыхляющую π -орбиталь лиганда. Дальнейшее увеличение концентрации катиона металла не приводит к значительным изменениям в спектрах.

Данные титрования свидетельствуют о координации катиона железа (II) с лигандом с преимущественным образованием очень устойчивого комплекса состава 3:1 лиганд-металл. Положение и интенсивность полосы MLCT-перехода не зависит от выбора лиганда. На основании полученных данных не удалось рассчитать константы устойчивости образующихся комплексов.

В спектрах флуоресценции комплексообразование с катионом железа (II) приводит к полному тушению флуоресценции при добавлении 0.33 эквивалентов металла (рис. 8). Аналогичная ситуация характерна для лигандов **2, 3, 5**.

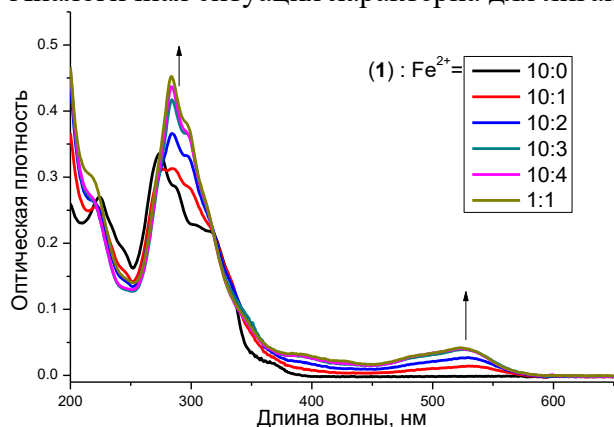


Рисунок 7. Электронные спектры поглощения раствора лиганда **1** при различной концентрации перхлората железа (II). Исходная концентрация красителя $C_1 = 10^{-5}$ М, растворитель – ацетонитрил.

В случае титрования лигандов **1-3, 5** с катионом Co^{2+} наблюдалась аналогичная ситуация, что и с катионом Fe^{2+} : преимущественное образование комплекса 3:1 лиганд:металл с константой устойчивости, превышающей расчетные возможности метода (более 7 единиц логарифма константы устойчивости на один эквивалент металла в комплексе, то есть $\lg(k((L)_3Co^{2+})) \geq 21$, где L – лиганды **1-3, 5**), а также полное тушение люминесценции.

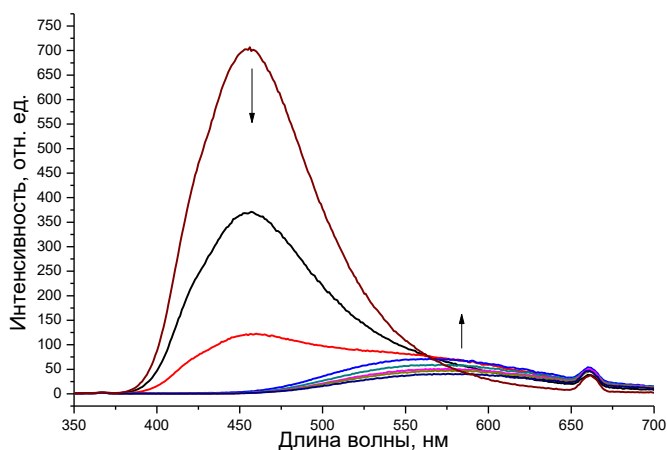


Рисунок 6. Спектры испускания раствора лиганда **3** ($C_3 = 10^{-5}$ М) при различной концентрации перхлората кадмия (II). Растворитель – ацетонитрил.

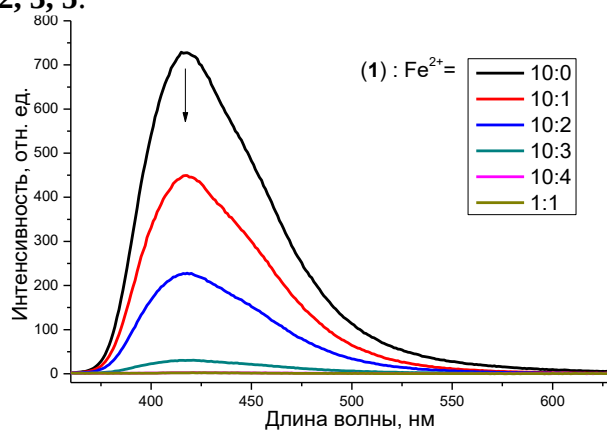


Рисунок 8. Спектры испускания раствора лиганда **1** при различной концентрации перхлората железа (II). Исходная концентрация красителя $C_1 = 10^{-5}$ М, растворитель – ацетонитрил.

Полученные результаты позволяют утверждать, что во всех случаях при комплексообразовании лигандов **1-3, 5** с катионами Fe^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} образуются прочные смешанные комплексы составов 3:1 и 2:1 лиганд:металл, которые могут быть выделены только в смеси. Среди комплексов Cd(II) и Zn(II) самые прочные образованы наиболее донорным лигандом **2**.

5. Изучение внутримолекулярного переноса электрона в комплексах лигандов **1-4, 6** с катионом меди (II)

5.1. Изучение комплексообразования

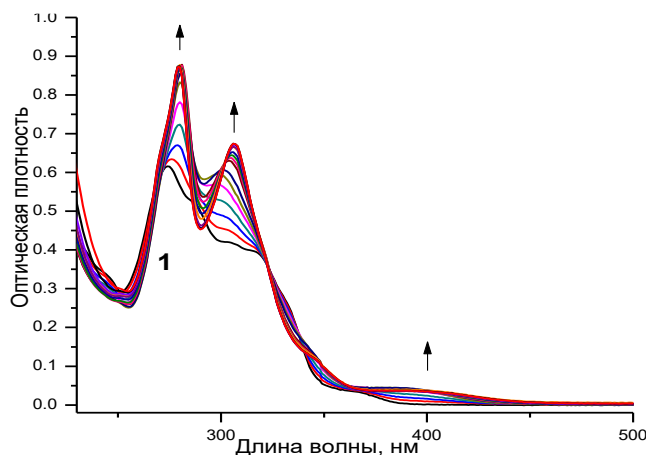


Рисунок 9. Электронные спектры поглощения раствора **1** в ацетонитриле при различной концентрации $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$. Исходная концентрация красителя $C_1 = 1.8 \cdot 10^{-5}$ М, концентрация перхлората меди (II) изменяется в интервале $0\text{--}2.3 \cdot 10^{-4}$ М.

ESI-MS последовательное образование $\text{L}_3 \cdot \text{Cu}^{2+}$, а затем $\text{L}_2 \cdot \text{Cu}^{2+}$ при увеличении концентрации меди (II) характерно для всех лигандов **1-4**. Необходимо отметить, что в случае лигандов **1** и **3** комплексы содержат только ионы Cu^{2+} , в то время как в ESI-MS спектрах комплексов лигандов **2** и **4** в значительном количестве присутствуют комплексы с Cu^+ , особенно при 3-х кратном избытке соли. Данный факт является одним из подтверждений явления автовосстановления Cu(II)-Cu(I) в комплексах лигандов **2** и **4**. Масс-спектрометрический анализ лиганда **6** и его медных (II) комплексов не удалось осуществить в силу интенсивной полимеризации тиюфенового фрагмента в ходе ионизации.

Расчет методом функционала плотности показал, что фрагмент 1,10-фенантролина является предпочтительным местом связывания катиона Cu^{2+} с производными имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов, что согласуется с литературными данными. В силу сложности системы не удалось рассчитать константы устойчивости образующихся комплексов прямым спектрофотометрическим титрованием.

5.2. Автовосстановление Cu(II)-Cu(I) в составе комплекса.

Необходимо отметить, что растворы медных комплексов **1** были стабильны при любом избытке катиона металла, не было отмечено никаких изменений в спектрах поглощения в течение нескольких дней. Для лигандов **2** и **4** наблюдалось другое поведение. Добавление перхлората Cu(II) к раствору **2** в ацетонитриле в молярном соотношении 1:3 приводило к небольшому красному сдвигу ДПП вследствие образования комплекса. Однако при добавлении 10-кратного избытка катиона металла немедленно появляется интенсивная полоса поглощения с максимумом 766 нм (рисунок 10). Более того, спектр значительно изменяется во времени: интенсивность полосы 766 нм падает, при этом появляется новая полоса при 463 нм.

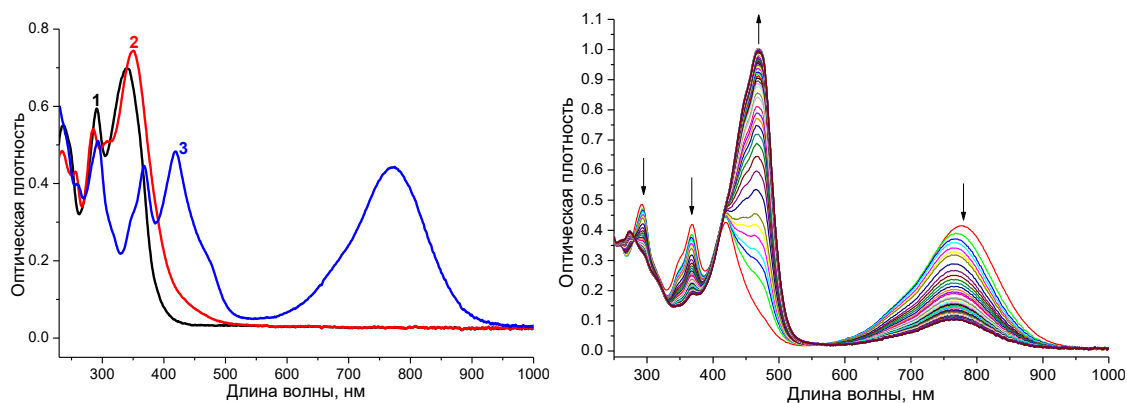


Рисунок 10. Слева: электронные спектры поглощения $2 \cdot 10^{-5}$ М лиганда **2** в ацетонитриле в отсутствие $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ (1), в присутствии $6.67 \cdot 10^{-6}$ М $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ (2), в присутствии 10^{-4} М $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ (3). Спектры (2) и (3) записаны через 10 сек. после добавления соли. Справа: изменения электронных спектров поглощения $2 \cdot 10^{-5}$ М лиганда **2** в ацетонитриле в присутствии $2 \cdot 10^{-4}$ М $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ во времени. Спектры были записаны за 80 минут с интервалами 10-60 сек.

Полосу при 766 нм следует отнести к внутримолекулярному переносу заряда с лиганда на металл (LMCT). LMCT переход в данном случае возникает в результате переноса электрона с локализованных на лиганде заполненных орбиталей на не полностью занятую 3d-орбиталь катиона меди. Таким образом, перенос электрона лиганд **2** – $\text{Cu}(\text{II})$ приводит к восстановлению $\text{Cu}(\text{II})$ до $\text{Cu}(\text{I})$. В нашем случае восстановление $\text{Cu}(\text{II})$ в $\text{Cu}(\text{I})$ в комплексе происходит самопроизвольно в темноте без дополнительных восстановителей в течение около 80 минут. За это время интенсивность полосы 766 нм падает более чем в 4 раза, а полоса 463 нм достигает максимальной интенсивности. Данную полосу при 463 нм следует отнести к переходу металл-лиганд (MLCT) в комплексе $\text{Cu}(\text{I})$. Также во времени изменяется интенсивность и положение полос при 292 и 366 нм, которые следует отнести к внутримолекулярным $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам.

Обнаруженное автовосстановление $\text{Cu}(\text{II})$ в $\text{Cu}(\text{I})$ можно объяснить тремя причинами: наличие донорного заместителя в структуре лиганда, подходящая геометрия комплекса и влияние растворителя. В составе лиганда **2** присутствует сильнодонорный остаток N,N-диалкиланилина, способный отдавать электрон и приводить к возникновению LMCT-состояния, в то время как в лиганде **1** отсутствуют донорные группы и в его комплексах не наблюдается перенос электрона. При большом избытке лиганда **2** образуется комплекс $2_3 \cdot \text{Cu}^{2+}$ со структурой искаженного октаэдра, добавление катиона меди (II) в раствор должно приводить к образованию комплекса $2_2 \cdot \text{Cu}^{2+}$ аналогично лиганду **1**, что подтверждается данными ESI-MS. Образование $2_2 \cdot \text{Cu}^{2+}$ вызывает переход к тетраэдрической конфигурации и провоцирует положительный сдвиг потенциала восстановления, обеспечивая самовосстановление $\text{Cu}(\text{II})$. Стабилизация катиона меди (I) в ацетонитриле описана в ряде работ.

Лиганд **4** содержит макроциклический фрагмент азадитиакраун-эфира, с которым, помимо гетероциклического фенантролинового остатка, может связываться Cu^{2+} . Образование комплекса $4_3 \cdot \text{Cu}^{2+}$ вызывает изменения в спектрах поглощения, а добавка избытка Cu^{2+} приводит к появлению интенсивной полосы при 836 нм, которую следует отнести к LMCT-переходу. Аналогично случаю с лигандом **2**, комплексообразование с **4** вызывает восстановление $\text{Cu}(\text{II})$ с сопутствующим окислением лигандов за десятки минут.

Согласно данным ESI-MS, образуются комплексы смешанной валентности $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{II})$. На основе ESI-MS спектров, полученных через 48 ч после смешения перхлората $\text{Cu}(\text{II})$ и лигандов

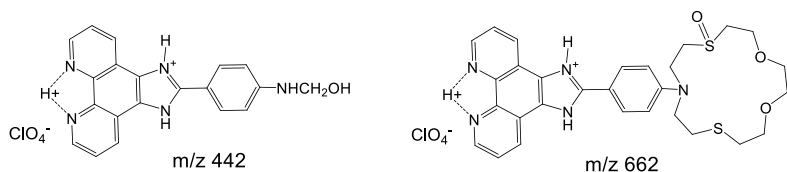


Рисунок 11. Структуры окисленных лигандов **2** и **4**.

2 и **4**, были предложены структуры окисленных лигандов (рисунок 11). Пик с m/z 442 соответствует аналогу лиганда **2** с гидроксиметиламиновой группой, что указывает на участие NMe_2 группы в процессе окисления. В

лиганде **4** окисление происходит с участием атома серы азадитиакраун-эфирного фрагмента молекулы.

В случае лигандов **3** и **6** добавление $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ даже в большом избытке отражается в гораздо более слабых изменениях в спектрах поглощения по сравнению с **2** и **4**: в области 650-950 нм не наблюдается появление интенсивной полосы поглощения.

Рассчитанный с помощью метода нестационарной теории функционала плотности (TD-DFT) с использованием обменно-корреляционного функционала B3LYP спектр поглощения лиганда **2** (рисунок 12) хорошо согласуется с экспериментальными данными. Так, интенсивное поглощение около 350 нм появляется в результате двух отдельных процессов возбуждения при 369 нм ($f=0.359$) и 331 нм ($f=0.915$). Рассчитанное значение поглощения при 404 нм относится к возбуждению с переносом заряда от диметиламиновой к фенантролиновой части лиганда.

Расчеты TD-DFT с использованием функционала B3LYP были выполнены для наиболее устойчивых в ацетонитриле комплексов $(2)_2 \cdot \text{Cu}^{2+}$, $(2)_2 \cdot \text{Cu}^+$. Для комплекса $(2)_2 \cdot \text{Cu}^{2+}$ расчёты предсказывают интенсивный разрешенный переход при 751 нм. Данный переход осуществляется с π орбитали Н-8(β), делокализованной на лиганде **2**, на π^* орбиталь L(β), локализованную на фенантролиновом фрагменте того же лиганда. Поэтому переход можно охарактеризовать как перенос заряда внутри лиганда (LCT – ligand charge transfer). Анализ электронной заселенности в комплексе показывает значительную передачу заряда от лиганда к меди в основном состоянии комплекса. Действительно, рассчитанный заряд по Малликену на меди составляет +0,28. Следовательно, оставшийся заряд (+1,72) комплекса распределен на лигандах, что позволяет предположить, что их оптические свойства отличаются от незаряженного состояния. Были рассчитаны оптические свойства положительно заряженного состояния лиганда **2**. Результаты расчета показывают значительный батохромный сдвиг ДПП при окислении лиганда. Таким образом, поглощение при 751 нм в комплексе $(2)_2 \cdot \text{Cu}^{2+}$ является результатом переноса заряда на лиганде в составе комплекса. Данное поглощение тесно связано с природой лиганда **2**. Рассчитанный спектр поглощения комплекса $(1)_2 \cdot \text{Cu}^{2+}$ не показал значительного поглощения в красной видимой и инфракрасной области, что согласуется с экспериментом.

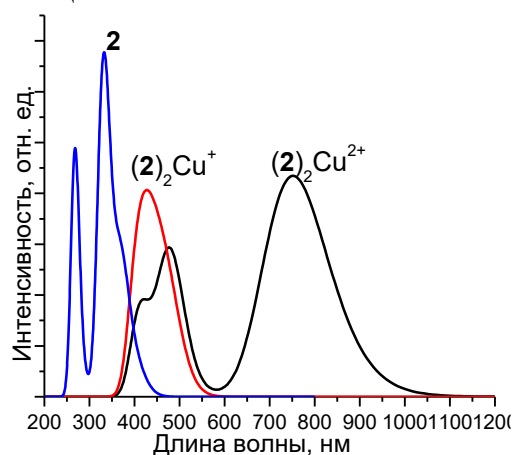


Рисунок 12. Рассчитанные методом TD-DFT с функционалом B3LYP спектры поглощения лиганда **2** (синий), комплекса $(2)_2\text{Cu}^{2+}$ (черный) и комплекса $(2)_2\text{Cu}^+$

5.3. Электрохимические исследования

Для определения окислительно-восстановительных потенциалов комплексов были зарегистрированы циклические вольтамперограммы всех лигандов и их комплексов с Cu (II) в ацетонитриле с использованием перхлората тетрабутиламмония (ТВАР) в качестве вспомогательного электролита. Полученные значения потенциалов окисления и восстановления приведены в таблице 7.

Таблица 7. Электрохимические данные, полученные в ацетонитриле с 0.1 М ТВАР в качестве вспомогательного электролита. Потенциалы измерены относительно $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{вод. нас.})}$ электрода сравнения. После косой черты представлены потенциалы пиков при обратном сканировании.

Соединение	$E^{\text{восст}}, \text{В}$	$E^{\text{окисл}}, \text{В} (\Delta E^{\text{окисл}}, \text{мВ})$
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$	1.04/1.13; -0.67/-0.44; -0.19	—
1	—	1.13; 1.45; 1.65
1 : Cu^{2+} (1:3)	0.47; 0.20; -0.61	1.55 (420); 1.69
2	—	0.75; 1.01; 1.62; 1.81
2 : Cu^{2+} (1:3)	0.83/1.00; 0.47; 0.20; -0.69	1.31 (560); 1.56; 1.75
3	—	1.08; 1.42; 1.66
3 : Cu^{2+} (1:3)	0.54; 0.22; -0.64	1.43 (350)
4	—	0.97; 1.36; 1.52
4 : Cu^{2+} (1:1)	0.51; 0.30; -0.78	1.32; 1.55
4 : Cu^{2+} (1:3)	0.42; 0.20; -0.76	1.28 (310); 1.60
6	—	1.42
6 : Cu^{2+} (1:3)	0.64; -0.39	1.66 (240)

На кривой $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ присутствуют две обратимые волны при потенциалах 1.04/1.13 и -0.67/-0.44. Первая соответствует восстановлению $\text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{Cu}(\text{I})$, а вторая $\text{Cu}(\text{I}) \rightarrow \text{Cu}(0)$, также после второго этапа восстановления наблюдается десорбция металлической меди на электроде. В присутствии Cu^{2+} первые пики окисления лигандов **1-4, 6** сдвигаются в анодную область на $\Delta E^{\text{окисл}} = 240\text{-}560$ мВ в результате комплексообразования. Кроме того, в комплексах потенциалы восстановлений $\text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{Cu}(\text{I})$ и $\text{Cu}(\text{I}) \rightarrow \text{Cu}(0)$ отличаются от свободного перхлората меди (II), что также подтверждает комплексообразование. Тенденция изменения потенциалов окисления и восстановления при комплексообразовании с $\text{Cu}(\text{II})$ схожа для всех изученных лигандов, что можно объяснить образованием комплексов одного типа, когда катион меди координируется с фенантролиновой частью каждого лиганда. Все же электрохимическое поведение каждого лиганда в присутствии катионов меди (II) имеет некоторые особенности.

Так, окисление лиганда **2** происходит в несколько одноэлектронных стадий, первые два этапа предположительно с участием аминогруппы. Добавление 3-кратного избытка перхлората меди (II) вызывает изменение цвета раствора, который становится фиолетовым, а затем бесцветным. Для этого случая были зарегистрированы кривые циклической

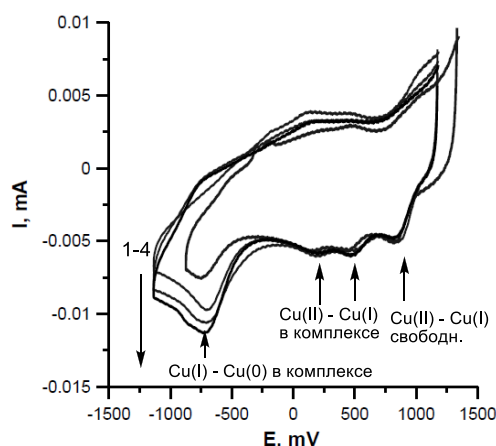


Рисунок 13. Изменения циклических вольтамперограмм $1.67 \cdot 10^{-4}$ М раствора лиганда **2** в присутствии 3-кратного избытка перхлората меди (II) (**1-4**), записанные в течение 4 часов с интервалом 1 ч в 0.1 М ТВАР в ацетонитриле при 200 мВ с^{-1}

вольтамперометрии комплексов в течение 4 часов с интервалом в один час, до тех пор, пока циклические вольтамперограммы переставали изменяться (рис. 13). Полученные циклические вольтамперограммы продемонстрировали серию пиков $E^{\text{восст}}$, относящихся к восстановлению меди (II). Пик восстановления $\text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{Cu}(\text{I})$ перхлората меди(II), взятого в избытке, вместе с двумя пиками восстановления $\text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{Cu}(\text{I})$ при 0.47 В и 0.20 В, соответствующие меди(II) в составе комплексов, присутствуют при положительных потенциалах. Также наблюдалось заметное увеличение интенсивности пика восстановления $\text{Cu}(\text{I}) \rightarrow \text{Cu}(0)$ при $E = -0.69$ В. Это явление может быть связано с процессом самопроизвольного восстановления $\text{Cu}(\text{II})$, приводящим к увеличению количества $\text{Cu}(\text{I})$.

Из полученных данных можно предположить, что восстановление Cu (II) в комплексе с **2** происходит за счет переноса электрона с диметиламино-группы лиганда. Действительно, в циклической вольтамперограмме комплекса отсутствуют пики окисления, связанные с диметиламино-группой (рис. 14). Этот факт согласуется с данными ESI-MS, указывающими на протекание окисления группы NMe₂ после выдерживания комплексов Cu²⁺ в течение нескольких часов. Важным условием успешного процесса переноса электронов между лигандом и медью (II) является перекрывание потенциала окисления лиганда **2** (E_{1/2} 0.75 В) с потенциалом восстановления Cu²⁺/Cu⁺ (E_{1/2} 1.085 В).

Электрохимическое поведение лиганда **4** зависит от количества меди (II), добавленной в раствор. Как и в случае с лигандом **2**, потенциал окисления лиганда **4** (0.97 В) перекрывается с потенциалом восстановления Cu (II). При соотношении **4**:Cu²⁺ 1:1, наблюдается значительное увеличение пика восстановления Cu(I)→Cu(0) при E = -0.75 В, аналогичное наблюдаемому для лиганда **2**. Это явление объясняется тем, что происходит процесс самовосстановления, приводящий к накоплению Cu(I). Фенантролиновый фрагмент является предпочтительным сайтом связывания меди(II), все катионы связаны только с этой частью лиганда. Таким образом, незанятый металлом краун-эфирный фрагмент действует как донорная группа в процессе восстановления Cu(II). В присутствии 3-кратного или большего избытка меди(II) восстановление Cu(I)→Cu(0) в комплексе с **4** не наблюдается. Это связано с тем, что медь(II) в этом состоянии координируется как с фенантролиновой, так и с азадитиакраун-эфирной частью, тем самым донорный макроцикл выключается из сопряжения с хромофорной частью молекулы. Анализ ESI-MS подтверждает образование комплексов через макроцикл при избытке меди (II).

Данное исследование прояснило необходимые условия для протекания самопроизвольного восстановления Cu(II)→Cu(I) в составе комплекса с органическими лигандами. Была получена система, стабилизирующая как Cu(I), так и Cu(II), что представляет интерес с точки зрения модельных соединений, имитирующих биологические структуры и окислительно-восстановительные свойства.

6. Исследование рутениевых (II) комплексов 17-22

6.1. Оптические и фотофизические свойства Ru(II) комплексов 17-22

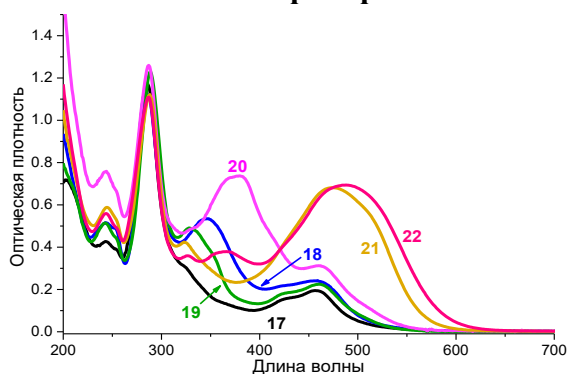


Рисунок 15. Электронные спектры поглощения комплексов **17-22** в метаноле, C₁₇₋₂₂=1.5·10⁻⁵ М.

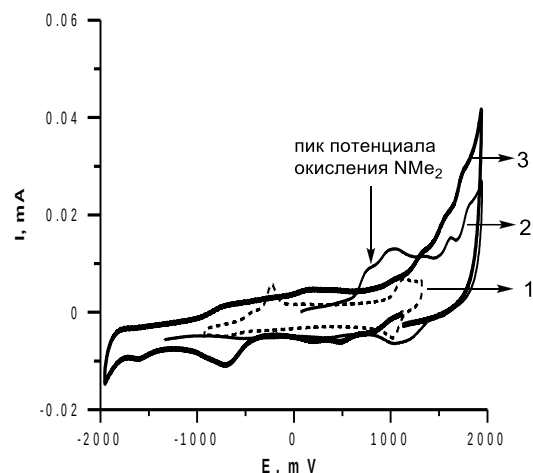


Рисунок 14. Циклические вольтамперограммы 1.67·10⁻⁴ М раствора Cu(ClO₄)₂ (1), лиганда **2** (2) и комплекса **2**, полученного в присутствии 3-кратного избытка меди (II) (3), записанные после выдержки в течение 4 часов в 0.1 М ТВАР в ацетонитриле при 100 мВ/с

Спектры поглощения полученных комплексов **17-22** представлены на рисунке 15, в таблице 8 представлены спектроскопические данные. Полосы в УФ области относятся к π-π* переходам в лигандах. В области 285 нм перекрываются полосы переходов фрагментов 1,10-фенантролина и пиридина из разных лигандов. В области 320-380 нм проявляются π-π* переходы 2-замещенных 1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролиновых лигандов, о чем можно судить, сравнивая спектры поглощения комплексов и соответствующих лигандов. Увеличение донорной способности заместителя во 2-м положении имидазольного кольца приводит к батохромному

сдвигу полосы соответствующего $\pi-\pi^*$ перехода как в лиганде, так и в комплексах **17-20**. В видимой области комплексы **17-20** демонстрируют набор из двух полос MLCT-природы. В случае комплексов **21, 22** в видимой области накладываются MLCT- и $\pi-\pi^*$ переходы, что отражается в широких максимумах при 475 и 488 нм соответственно.

Таблица 8. Спектроскопические данные для комплексов **17-22** в метаноле.

Комплекс	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\lambda_{\text{флуо}}$, нм	Φ , % (Φ , дегаз. р-р., %)	τ , нс (доля, %), насыщенный воздухом р-р.	τ , нс (доля, %), дегазированный р-р.
17	285, 322, 425, 457	608	1.36 (5.82)	201 (100)	939 (100)
18	286, 346, 425, 459	606	0.16 (0.43)	162 (100)	520 (35); 880 (65)
19	289, 327, 425, 460	605	0.64 (1.88)	120 (81); 231 (19)	462 (90); 1157 (10)
20	287, 380, 425, 462	614	0.02 (0.12)	198 (100)	957 (97); 15400 (3)
21	287, 327, 475	626, 667	0.95	0.4 (87); 2 (13)	-
22	287, 327, 366, 488	685	0.19	0.2 (52); 1.2 (48)	-

Комплексы **17-22** слабо люминесцируют при комнатной температуре. Спектры испускания **17-20** содержат широкую полосу с максимумом 605-614 нм, комплекс **21** демонстрирует еще более широкую эмиссию с двумя максимумами при 626 и 667 нм, люминесценция **22** малоинтенсивна и максимально смещена в красную область. При комнатной температуре интенсивность испускания рутениевых комплексов значительно снижена, однако квантовый выход возрастает в дегазированном метаноле. Комплексы **17-20** демонстрируют времена жизни люминесценции в насыщенных воздухом растворах более 100 нс, которые увеличиваются до 460-1160 нс после дегазации, что подтверждает триплетную природу испускающего возбужденного MLCT-состояния. Комплекс **20** дополнительно обладает замедленной фосфоресценцией ($\tau=15.4$ мкс), которая вероятно связана с наличием $^3(\pi-\pi^*)$ состояния.

Комплексы **21** и **22** в насыщенном воздухом растворе демонстрируют значительно более короткие времена жизни возбужденных состояний, их испускания нельзя с полной уверенностью отнести к фосфоресценции с $^3\text{MLCT}$ уровня. Изучение стационарных и времяз разрешенных спектров испускания при -196°C показало, что в результате перекрывания $\pi-\pi^*$ внутрилигандных и $d(\text{Ru})-\pi^*$ MLCT переходов (причем, внутрилигандные переходы характеризуются более высокими значениями коэффициента экстинкции), преимущественно образуются $^1(\pi-\pi^*)$ возбужденные состояния, локализованные на имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-содержащих лигандах, которые релаксируют в основное состояние путем быстрой флуоресценции.

6.2. Электрохимические свойства и перенос электрона на полупроводниковую матрицу Ru(II) комплексов 17-20

Для исследований процесса фотосенсибилизации полупроводниковых оксидных матриц были выбраны комплексы **17-20**. Комплексы **21** и **22** были отброшены, поскольку при возбуждении некоторая часть молекул этих комплексов переходит в короткоживущие синглетные состояния. Потенциалы окисления и восстановления и энергии ВЗМО-НСМО комплексов **17-20** приведены в таблице 9.

Таблица 9. Электрохимические данные и рассчитанные значения ВЗМО-НСМО комплексов **17-20** с 0.1 М ТВАР в качестве вспомогательного электролита в ацетонитриле. Потенциалы измерены относительно $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{вод. нас.}}$ электрода сравнения.

Комплекс	$E_{1/2}(\text{восст.})$, В	$E_{1/2}(\text{окисл.})$, В	$E_{\text{ВЗМО}}$, эВ	$E_{\text{НСМО}}$, эВ
17	-1.26/-1.20, -1.48/-1.40, -1.72, -1.96	1.13, 1.37, 1.48	-3.47	-6.10
18	-1.18/-1.12, -1.35/-1.30, -1.61, -1.94	1.01, 1.34, 1.47	-3.55	-6.07
19	-1.30/-1.24, -1.51/-1.45, -1.97/-1.87	1.10, 1.37	-3.43	-6.10
20	-1.27/-1.21, -1.48/-1.41, -1.96/-1.84	1.23, 1.42, 1.52	-3.46	-6.15

Для переноса электрона с возбужденного органического красителя в зону проводимости необходимо, чтобы НСМО красителя лежала выше по энергии зоны проводимости полупроводника, а ВЗМО находилась между зонами валентности и проводимости. Согласно литературным данным, зоны валентности SnO_2 и In_2O_3 характеризуются энергиями -8.6 эВ и -7.1 эВ соответственно, а зоны проводимости -4.9 эВ и -4.2 эВ соответственно. Таким образом, требование о взаимном расположении уровней выполняется.

Комплексы **17-20** были нанесены на наночастицы полупроводниковых оксидов SnO_2 и In_2O_3 . Для исследования процесса переноса электрона изучали разрешенную во времени люминесценцию толстых пленок полученных гибридных материалов на просвет на различных временных шкалах. На рис. 16 представлен процесс затухания люминесценции гибридного материала **19**· SnO_2 во времени на шкале 5 мкс. В излучении видны две составляющие: быстро затухающая коротковолновая компонента в области 560-620 нм и долгоживущая с максимумом около 670 нм, что соответствует фотону с энергией 1.85 эВ.

«Синяя» компонента для комплексов **17-20** регистрируется во временном масштабе 50 нс, ее спектр для композита **19**· SnO_2 приведен на рисунке 17. Форма и положение пика полностью совпадают со спектром люминесценции комплекса **19** в растворе, поэтому «синяя» компонента испускания была отнесена к фосфоресценции с $^3\text{MLCT}$ возбужденного состояния комплекса. Аналогичная картина испускания наблюдается для всех гибридных материалов.

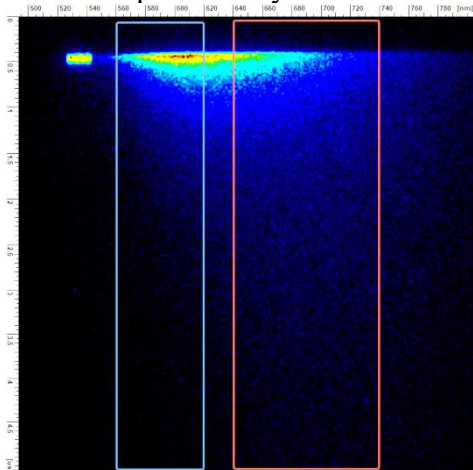


Рисунок 16. Карта интенсивности люминесценции во времени по длинам волн гибридного материала **19**· SnO_2 на стекле на шкале 5 мкс, $\lambda_{\text{возб}} = 460$ нм. Прямоугольниками обозначены компоненты с разным временем затухания.

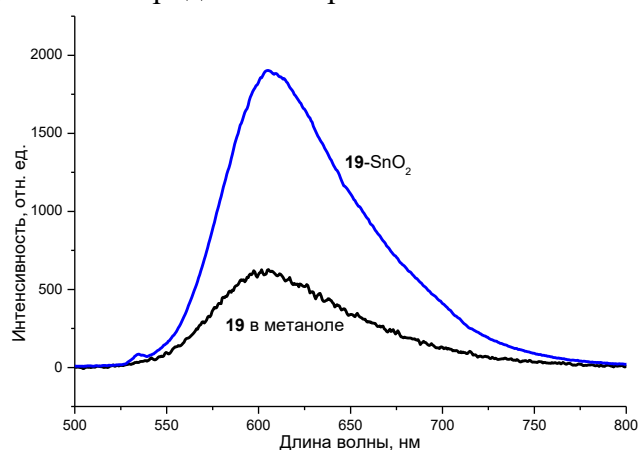


Рисунок 17. Спектр испускания комплекса **19** в растворе метанола (черный) и спектр «синей» компоненты испускания гибридного материала **19**· SnO_2 , полученный интегрированием карты интенсивностей по длинам волн на шкале 50 нс (синий)

В оксидах олова и индия между зонами валентности и проводимости находится множество поверхностных и внутренних дефектов как донорной, так и акцепторной природы. Поверхностные дефекты вызваны наличием кислородных вакансий, образующихся в ходе отжига образцов наночастиц. Во многих теоретических работах подчеркивается наличие как донорных, так и акцепторных дефектов вблизи нижнего края полосы проводимости In_2O_3 , причем различные авторы сообщают о различных положениях этих дефектов. В случае SnO_2 , сообщается о наборе донорных уровней, лежащих на 0.15-0.3 эВ ниже минимума полосы проводимости, а также о двух поверхностных акцепторных уровнях на 2.2 и 2.7 эВ ниже минимума полосы проводимости. Таким образом для SnO_2 разница между донорными и акцепторными дефектами составляет 2.05-1.90 и 2.55-2.40 эВ для двух разных акцепторных поверхностных состояний.

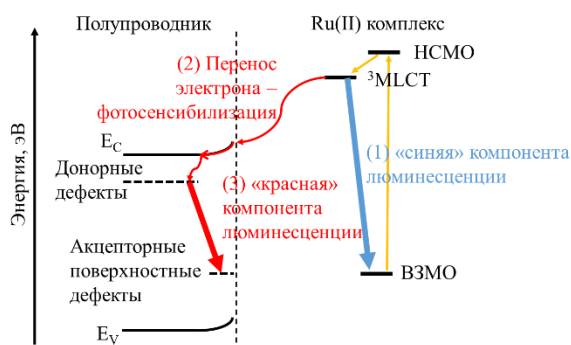


Рисунок 18. Схематическое изображение процессов, происходящих на поверхности гибридных материалов после возбуждения в полосу поглощения

оптическими методами, однако об его эффективности можно судить по скорости затухания «синей» компоненты люминесценции. Для оценки эффективности фотосенсибилизации мы определяли наименьшее время жизни испускающего возбужденного состояния гибридных материалов на шкале 50 нс, на которой разрешается быстрозатухающая коротковолновая компонента излучения. Чем меньше значение данного времени жизни, тем эффективнее перенос электрона в зону проводимости полупроводникового оксида. Полученные данные представлены в таблице 10.

Лучшую фотосенсибилизирующую способность демонстрирует комплекс **20**. Важно отметить, что в серии **17→19→18→20** увеличивается донорная способность имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-содержащего лиганда и в той же последовательности увеличивается эффективность переноса электрона. Для всех органических красителей перенос электрона на In_2O_3 затруднен по сравнению с SnO_2 , вероятно по причине большей электронной плотности около зоны проводимости оксида индия. Уровень Ферми In_2O_3 расположен на 0.02 эВ выше нижнего края полосы проводимости, это свидетельствует о большом количестве донорных уровней вблизи полосы проводимости, что отражается в затруднении переноса электрона с фотосенсибилизатора в полосу проводимости.

После переноса на поверхность полупроводника электрон последовательно релаксирует на донорные дефектные уровни, откуда затем захватывается поверхностными акцепторными дефектами с испусканием фотона. Это излучение мы отнесли к «красной» люминесценции (3 на рис. 18), поскольку, как было сказано ранее, в SnO_2 разница между донорными и акцепторными дефектами составляет около 2.05-1.90 эВ, что хорошо согласуется с зафиксированной длиной волны испускания 660-680 нм. Эффективность фотосенсибилизации SnO_2 подтверждается исследованиями проводимости гибридных материалов и не модифицированных образцов полупроводниковых оксидов. Значения сопротивления образцов при облучении синим светодиодом с длиной волны 470 нм представлены в таблице 11. Модификация поверхности оксида олова комплексами **17-20** привела к снижению сопротивления и росту проводимости образцов при облучении синим светом. Однако в случае оксида индия все органические красители вызвали рост сопротивления по сравнению с не модифицированным образцом.

Таблица 11. Значения электрических сопротивлений полупроводниковых матриц и гибридных материалов при облучении синим светодиодом с длиной волны 470 нм.

Образец	In_2O_3	$\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \mathbf{17}$	$\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \mathbf{18}$	$\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \mathbf{19}$	$\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \mathbf{20}$
Сопротивление при комн. темп., МОм	0.013	3.7	2.1	2.3	0.36
Образец	SnO_2	$\text{SnO}_2 \cdot \mathbf{17}$	$\text{SnO}_2 \cdot \mathbf{18}$	$\text{SnO}_2 \cdot \mathbf{19}$	$\text{SnO}_2 \cdot \mathbf{20}$
Сопротивление при комн. темп., МОм	26.2	14.7	2.5	6.5	0.8

Конкурентным процессом для испускания с $^3\text{MLCT}$ -состояния комплекса в гибридных материалах является перенос электрона в зону проводимости полупроводниковых оксидов. На рисунке 18 представлена предложенная схема процесса, происходящего в гибридных материалах при возбуждении в полосу поглощения красителя.

После фотовозбуждения комплекс Ru(II) переходит на $^3\text{MLCT}$ -уровень, откуда начинаются два конкурирующих процесса: (1) фосфоресценция и релаксация в основное состояние и (2) перенос электрона в зону проводимости полупроводника. Процесс переноса не является излучательным, поэтому его невозможно прямо зафиксировать

Таблица 10. Времена жизни короткоживущих «синих» компонент испускания гибридных материалов в нс, $\lambda_{\text{возб.}} = 460$ нм.

	17	18	19	20
SnO_2	3.1	1.3	1.8	0.7
In_2O_3	3.9	2.0	2.3	0.9

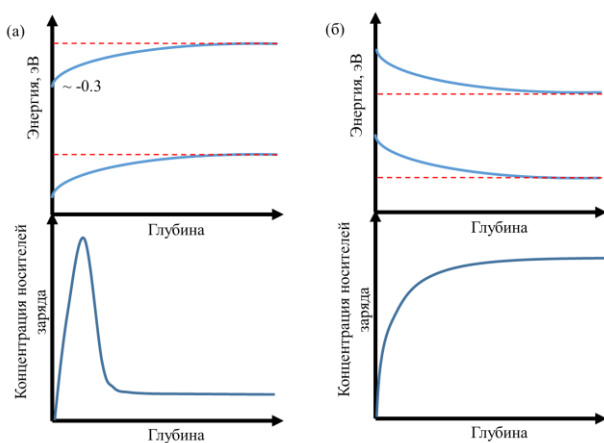


Рисунок 19. Схематическое изображение изгиба зон и распределения носителей зарядов в зависимости от глубины материала (а) In_2O_3 , (б) SnO_2 .

на поверхности кислорода, и он не участвует в увеличении проводимости. При этом большое количество донорных дефектов, расположенных близко к поверхности с энергией немного ниже полосы проводимости, легко отдают электроны молекулам органического красителя, восстанавливая его заряд. Эти дефекты перестают участвовать в проводимости и сопротивление гибридного образца растет по сравнению с не модифицированным оксидом индия.

Красную долгоживущую компоненту испускания гибридов на основе In_2O_3 , как и для SnO_2 , мы относим к переносам электрона между дефектами различной природы внутри запрещенной зоны, однако из-за расхождения между данными различных авторов, не можем соотнести с каким-либо конкретным переходом.

Композиты на основе комплексов **18-20** были использованы в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров на диоксид азота. При взаимодействии NO_2 с поверхностью оксида олова или индия повышается электрическое сопротивление полупроводникового материала, поскольку акцепторные молекулы газа принимают на себя электроны, снижая проводимость. Повышение сопротивления является сенсорным сигналом. При комнатной температуре адсорбция NO_2 на поверхности оксидов олова и индия необратима, для воспроизводимой работы сенсор необходимо подогревать до $200-400^\circ$. Гибридные материалы на основе комплексов **18-20** оказывались способны к обратимой адсорбции NO_2 при облучении светом видимого диапазона при комнатной температуре.

Для оксида индия наблюдается нехарактерный для полупроводников n-типа изгиб зон проводимости и валентности в сторону меньших энергий у поверхности и рост числа носителей заряда в приповерхностном слое (рис. 19 (а)). Оксид олова же демонстрирует типичную для полупроводников n-типа модель приповерхностного изгиба зон с ростом числа носителей при движении от поверхности в объем (рис. 19 (б)).

Инжекция дополнительных электронов в поверхностный слой In_2O_3 с фотосенсибилизатора затруднена, но, когда она все же происходит, из-за изгиба полос в приповерхностном слое не происходит перенос носителя заряда в объем. Электрон остается на поверхности, его захватывает сорбированный

ВЫВОДЫ

1. В работе синтезирована серия нейтральных и положительно заряженных гетероароматических производных, сочетающая в своем составе фрагменты тиофенов, 1*H*-имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина, замещенного бензола, бензотиазола и пиридина.

2. Изучено комплексообразование производных 1*H*-имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина с катионами Fe⁺², Cd⁺², Co⁺², Zn⁺², Cu⁺² и Ru⁺². Определены устойчивость, состав образующихся комплексов, изучены их оптические и электрохимические свойства.

3. Выявлены необходимые условия для протекания внутримолекулярного переноса электрона с донорной группы органического лиганда на центральный катион Cu(II), сопровождающийся восстановлением Cu(II)→Cu(I) в составе металлокомплекса с производными 1*H*-имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина. Определена система, стабилизирующая одновременно Cu(I) и Cu(II).

4. Предложены новые тиофен-содержащие красители, в том числе имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролин-содержащие, которые при добавке в проводящий полимерный слой улучшают его электронную проводимость. Применение допированных тиофен-содержащими красителями композитов в качестве транспортного слоя в полимерных светодиодах повышает вдвое интенсивность свечения при 15V.

5. Показано, что комплексы производных имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов с Ru(II) демонстрируют фотоиндуцированный перенос электрона на полупроводниковую оксидную матрицу, что ведет к росту проводимости под действием видимого света. Продemonстрировано, что такие гибридные материалы способны эффективно выступать активными компонентами газовых сенсоров на газы окислители.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи:

1. Tokarev S. D., Sotnikova Yu. A., Anisimov A. V., Fedorov Yu. V., Jonusauskas G., Lypenko D.A., Malov V. V., Tameev A. R., Maltsev E. I., Fedorova O. A. Donor–acceptor (E)-2-(2-(2,2'-bithiophen-5-yl)vinyl)benzo[d]thiazole: synthesis, optical, electrochemical studies and charge transport characteristics //Mend. Comm. – 2019. – Vol. 29. – №. 5. – P. 567-569.
2. Fedorova O. A., Shepel N. E., Tokarev S. D., Lukovskaya E. V., Sotnikova Y. A., Moiseeva A. A., Fedorov Y. V. Intramolecular electron transfer in Cu (II) complexes with aryl-imidazo-1,10-phenanthroline derivatives: experimental and quantum chemical calculation studies //New Journal of Chemistry. – 2019. – Vol. 43. – №. 6. – P. 2817-2827.
3. Rumyantseva M., Nasriddinov A., Vladimirova S., Tokarev S., Fedorova O., Krylov I., Gaskov A. Photosensitive Organic-Inorganic Hybrid Materials for Room Temperature Gas Sensor Applications //Nanomaterials. – 2018. – Vol. 8. – №. 9. – P. 671.
4. Сотникова Ю. А., Луковская Е. В., Бобылева А. А., Токарев С. Д., Федоров Ю. В., Долганов А. В., Анисимов А. В. Комплексообразование производных имидазофенантролина с перхлоратом меди (II) // Усп. хим. и хим. техн. – 2016. – Т. 30. – С. 8-10.
5. Токарев С. Д., Сотникова Ю. А., Луковская Е. В., Бобылева А. А., Федорова О. А. Разработка подходов к синтезу краунсодержащих полигетероциклических мультипараметрических сенсоров на катионы тяжелых и переходных металлов. // Усп. хим. и хим. техн. – 2015. – Т. 29. – С. 102-105.
6. Токарев С. Д., Сотникова Ю. А., Дьяченко Н. В., Федорова О. А. Комплексы Ru (II) с производными 1*H*-имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина: синтез и физико-химические свойства // Усп. хим. и хим. техн. – 2018. – Т. 32. – С. 117-119.

Тезисы конференций:

1. Tokarev S., Fedorova O., Fedorov Y., Jonusauskas G., Rumyantseva M. Complexes of 2-substituted Imidazo-1,10-phenanthrolines with Ruthenium (II) Cation: Physicochemical and Gas Sensory Properties // 14th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, Lecce, Italy, 2019, P477.

2. Tokarev S., Fedorova O., Fedorov Y., Jonusauskas G., Rumyantseva M. Ruthenium (II) Complexes of 2-substituted Imidazo-1,10-phenanthrolines: Physicochemical and Gas Sensory Properties // 5th EuChemS Inorganic Chemistry Conference, Moscow, Russia, 2019, P. 164.
3. Токарев С.Д., Федорова О.А., Федоров Ю.В., Сотникова Ю.А., Румянцева М.Н., Насриддинов А.Ф., Jonusauskas G. Комплексы 2-замещенных имидазо-1,10-фенантролинов с катионами рутения (II): физико-химические и газовые сенсорные свойства. // Открытый конкурс-конференция научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров ИНЭОС OPEN CUP, Москва, Россия, 2018, С. 176-177.
4. Токарев С.Д., Федорова О.А., Дьяченко Н.Д., Сотникова Ю.А. Комплексы Ru(II) с производными 1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина: синтез и физико-химические свойства. // XIV Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2018», Москва, Россия, 2018, С. 47.
5. Токарев С.Д., Сотникова Ю.Д., Дьяченко Н.Д., Луковская Е.В., Федорова О.А., Федоров Ю.В. Внутримолекулярный процесс электрона в комплексах меди (II) с арил-имидазо-1,10-фенантролинами. // V Всероссийская конференция с международным участием по органической химии, Владикавказ, Россия, 2018, С. 224.
6. Tokarev S.D., Sotnikova Y.A., Dyachenko N.V., Fedorova O.A., Fedorov Yu V. Intermolecular electron transfer in cooper (II) complexes with aryl-imidazo-1,10-phenantroline derivatives // 1st Russian-Chinese Workshop on Organic and Supramolecular Chemistry, Kazan, Russia, 2018, P. 127.
7. Пахова Е.В., Токарев С.Д., Луковская Е.В., Румянцева М.Н., Насриддинов А.Ф., Jonusauskas G. Физико-химические и сенсорные свойства комплексов производных 1H-имидазо[4,5-F][1,10]фенантролина с катионом Ru (II) // V Международная конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела», Туапсе, Россия, 2017, С. 37.
8. Сотникова Ю. А., Луковская Е. В., Бобылева А. А., Токарев С. Д., Федоров Ю. В., Долганов А. В., Анисимов А. В. Комплексообразование производных имидазофенантролина с перхлоратом меди (II) // XII Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2016», Москва, Россия, 2016, С. 8-10.
9. Сотникова Ю.А., Токарев С.Д., Луковская Е.В. Разработка подходов к синтезу новых донорно-акцепторных тиофенсодержащих производных // I Международная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Биомедицина, материалы и технологии XXI века», Казань, Россия, 2015, С. 84.
10. Сотникова Ю.А., Пахова Е.В., Токарев С.Д., Луковская Е.В., Бобылева А.А., Федорова О.А. Синтез и свойства тиофенсодержащих производных имидазо[4,5-f][1,10]-фенантролина // International Congress on Heterocyclic Chemistry “Kost-2015”, Москва, Россия, 2015, С. 512.
11. Сотникова Ю.А., Токарев С.Д., Луковская Е.В., Пахова Е.В., Бобылева А.А., Федорова О.А., Анисимов А.В. Новые тиофенсодержащие производные имидазофенантролина – синтез и комплексообразование // IV Международная конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела», Туапсе, Россия, 2015, С. 50.
12. Токарев С. Д., Сотникова Ю. А., Луковская Е. В., Бобылева А. А., Федорова О. А. Разработка подходов к синтезу краунсодержащих полигетероциклических мультипараметрических сенсоров на катионы тяжелых и переходных металлов. // XI Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2015», Москва, Россия, 2015, С. 102-105.