

ARTICLE INFO

Keywords:

Electronic structure
Photoelectron spectroscopy
UPS
Density functional theory
Outer-valence Green's function
(OVGF) method

Аннотация

Nulla malesuada porttitor diam. Donec felis erat, congue non, volutpat at, tincidunt tristique, libero. Vivamus viverra fermentum felis. Donec nonummy pellentesque ante. Phasellus adipiscing semper elit. Proin fermentum massa ac quam. Sed diam turpis, molestie vitae, placerat a, molestie nec, leo. Maecenas lacinia. Nam ipsum ligula, eleifend consequat lorem. Sed lacinia nulla vitae enim. Pellentesque tincidunt purus vel magna. Integer non enim. Praesent euismod nunc eu purus. Donec bibendum quam in tellus. Nullam cursus pulvinar lectus. Donec et mi. Nam vulputate metus eu enim. Vestibulum pellentesque felis eu massa.

1. Introduction

β -Дикетоны, их тио- и имино-аналоги [1, 2, 3] используются как прекурсоры при синтезе хелатных комплексов р-, d- и f-элементов [4], которые обладают важными потребительскими свойствами и находят применение в качестве материалов для нужд фотоники [5, 6], сенсорики [7], лазерной техники, биомедицины [8, 9, 10, 11, 12, 13], полимерной инженерии [14] и солнечной энергетики [15].

Понимание взаимосвязей «строение-свойство» даёт возможность осуществлять направленный синтез материалов с заранее заданными физическими свойствами. Выявление корреляций между электронной структурой валентных уровней и физическими характеристиками материала, с использованием современных методов квантовохимического моделирования, позволяет улучшить понимание взаимосвязей «строение-свойство». Поэтому подбор оптимального метода расчёта электронной структуры β -дикетонов и их производных является актуальной задачей.

Наиболее популярным расчётым методом является метод теории функционала плотности (ТФП), однако, ввиду допущений лежащих в основе метода, интерпретация расчётных данных и сопоставление их с экспериментальными результатами бывает затруднено. Подбор оптимального функционала позволяет нивелировать недостатки расчётного метода и получить результаты сопоставимые с более точными, но и более ресурсозатратными методами, такими как метод функций Грина или связанных кластеров.

2. Experimental and theoretical methods

Фотоэлектронные спектры соединений II-IV [?] были сняты на приборе ЭС-3201, с монохроматическим источником излучения He(I) ($h\nu = 21.2$ eV),

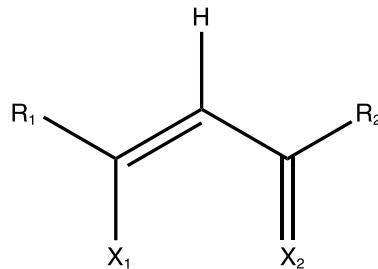


Рис. 1: Schematic representation of the studied complexes.

Compound	X ₁	X ₂	R ₁	R ₂
I	H	O	H	H
II	H	O	CH ₃	CH ₃
III	NH ₂	O	CH ₃	CH ₃
IV	NHCH ₃	O	CH ₃	CH ₃
V	SCH ₃	O	CH ₃	CH ₃
VI	SH	O	CH ₃	CH ₃
VII	OH	S	CH ₃	CH ₃
VIII	OH	O	CF ₃	CH ₃
IX	OH	O	CF ₃	CF ₃
X	OH	O	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅

Таблица 1: Исследованные соединения

разрешение прибора составляло 50 мэВ, температура 20-40 °C. Соединения V-VII сняты на спектрометре фирмы Perkin-Elmer PS-18, с монохроматическим источником излучения He(I), разрешение прибора составляло 25-35 meV. Соединения VIII-IX сняты на спектрометре фирмы Perkin-Elmer PS-15 с монохроматическим источником излучения He(I).

orcid(s):

Бенчмарк 19 функционалов осуществлялся в программном пакете GAMESS [16] с использованием Dunning-type Correlation Consistent basis set cc-pVTZ. Для каждого соединения выполнялась первичная пре-оптимизация геометрии в программном пакете Gaussian 16 [17] функционале B3LYP[] и базисном наборе def2svp[]. Затем выполнялась основная оптимизация геометрии в B3LYP/def2tzvpp[]. Расчёты методом функций Грина, а именно OVG[], P3[], P3+[] велись с использованием базисного набора cc-pvtz[].

Nulla malesuada porttitor diam. Donec felis erat, congue non, volutpat at, tincidunt tristique, libero. Vivamus viverra fermentum felis. Donec nonummy pellentesque ante. Phasellus adipiscing semper elit. Proin fermentum massa ac quam. Sed diam turpis, molestie vitae, placerat a, molestie nec, leo. Maecenas lacinia. Nam ipsum ligula, eleifend at, accumsan nec, suscipit a, ipsum. Morbi blandit ligula feugiat magna. Nunc eleifend consequat lorem. Sed lacinia nulla vitae enim. Pellentesque tincidunt purus vel magna. Integer non enim. Praesent euismod nunc eu purus. Donec bibendum quam in tellus. Nullam cursus pulvinar lectus. Donec et mi. Nam vulputate metus eu enim. Vestibulum pellentesque felis eu massa.

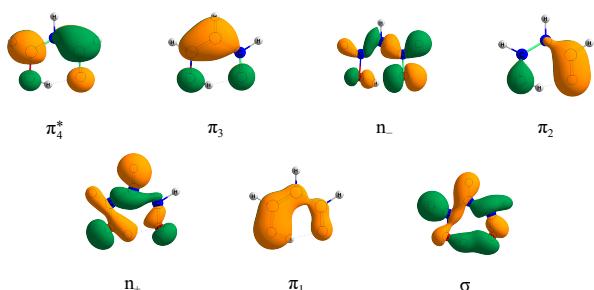


Рис. 2: Орбитали валентной области.

Sed commodo posuere pede. Mauris ut est. Ut quis purus. Sed ac odio. Sed vehicula hendrerit sem. Duis non odio. Morbi ut dui. Sed accumsan risus eget odio. In hac habitasse platea dictumst. Pellentesque non elit. Fusce sed justo eu urna porta tincidunt. Mauris felis odio, sollicitudin sed, volutpat a, ornare ac, erat. Morbi quis dolor. Donec pellentesque, erat ac sagittis semper, nunc dui lobortis purus, quis congue purus metus ultricies tellus. Proin et quam. Class aptent taciti sociosqu ad litora torquent per conubia nostra, per inceptos hymenaeos. Praesent sapien turpis, fermentum vel, eleifend faucibus, vehicula eu, lacus.

Pellentesque habitant morbi tristique senectus et netus et malesuada fames ac turpis egestas. Donec odio elit, dictum in, hendrerit sit amet, egestas sed, leo. Praesent feugiat sapien aliquet odio. Integer vitae justo. Aliquam vestibulum fringilla lorem. Sed neque lectus, consectetur at, consectetur sed, eleifend ac, lectus. Nulla facilisi. Pellentesque eget lectus. Proin eu

metus. Sed porttitor. In hac habitasse platea dictumst. Suspendisse eu lectus. Ut mi mi, lacinia sit amet, placerat et, mollis vitae, dui. Sed ante tellus, tristique ut, iaculis eu, malesuada ac, dui. Mauris nibh leo, facilisis non, adipiscing quis, ultrices a, dui.

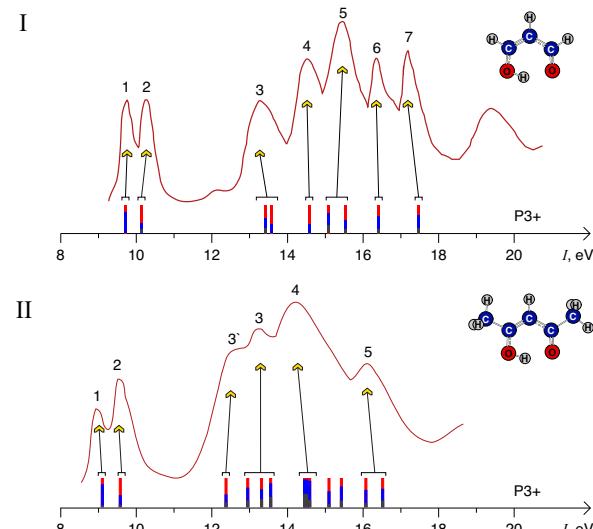


Рис. 3: Рисунок спектров номер один.

Morbi luctus, wisi viverra faucibus pretium, nibh est placerat odio, nec commodo wisi enim eget quam. Quisque libero justo, consectetur a, feugiat vitae, porttitor eu, libero. Suspendisse sed mauris vitae elit sollicitudin malesuada. Maecenas ultricies eros sit amet ante. Ut venenatis velit. Maecenas sed mi eget dui varius euismod. Phasellus aliquet volutpat odio. Vestibulum ante ipsum primis in faucibus orci luctus et ultrices posuere cubilia Curae; Pellentesque sit amet pede ac sem eleifend consectetur. Nullam elementum, urna vel imperdiet sodales, elit ipsum pharetra ligula, ac pretium ante justo a nulla. Curabitur tristique arcu eu metus. Vestibulum lectus. Proin mauris. Proin eu nunc eu urna hendrerit faucibus. Aliquam auctor, pede consequat laoreet varius, eros tellus scelerisque quam, pellentesque hendrerit ipsum dolor sed augue. Nulla nec lacus.

Suspendisse vitae elit. Aliquam arcu neque, ornare in, ullamcorper quis, commodo eu, libero. Fusce sagittis erat at erat tristique mollis. Maecenas sapien libero, molestie et, lobortis in, sodales eget, dui. Morbi ultrices rutrum lorem. Nam elementum ullamcorper leo. Morbi dui. Aliquam sagittis. Nunc placerat. Pellentesque tristique sodales est. Maecenas imperdiet lacinia velit. Cras non urna. Morbi eros pede, suscipit ac, varius vel, egestas non, eros. Praesent malesuada, diam id pretium elementum, eros sem dictum tortor, vel consectetur odio sem sed wisi.

Sed feugiat. Cum sociis natoque penatibus et magnis dis parturient montes, nascetur ridiculus mus. Ut pellentesque augue sed urna. Vestibulum diam eros, fringilla et, consectetur eu, nonummy id, sapien.

Nullam at lectus. In sagittis ultrices mauris. Curabitur malesuada erat sit amet massa. Fusce blandit. Aliquam erat volutpat. Aliquam euismod. Aenean vel lectus. Nunc imperdieret justo nec dolor.

Etiam euismod. Fusce facilisis lacinia dui. Suspendisse potenti. In mi erat, cursus id, nonummy sed, ullamcorper eget, sapien. Praesent pretium, magna in eleifend egestas, pede pede pretium lorem, quis consectetur tortor sapien facilisis magna. Mauris quis magna varius nulla scelerisque imperdieret. Aliquam non quam. Aliquam porttitor quam a lacus. Praesent vel arcu ut tortor cursus volutpat. In vitae pede quis diam bibendum placerat. Fusce elementum convallis neque. Sed dolor orci, scelerisque ac, dapibus nec, ultricies ut, mi. Duis nec dui quis leo sagittis commodo.

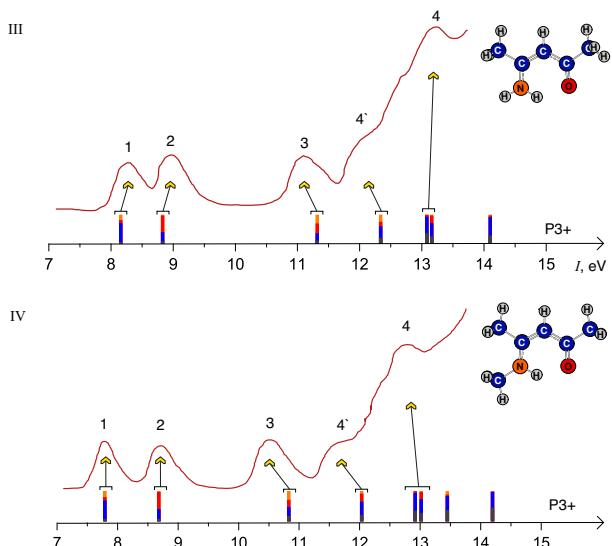


Рис. 4: Рисунок спектров номер два.

Suspendisse vitae elit. Aliquam arcu neque, ornare in, ullamcorper quis, commodo eu, libero. Fusce sagittis erat at erat tristique mollis. Maecenas sapien libero, molestie et, lobortis in, sodales eget, dui. Morbi ultrices rutrum lorem. Nam elementum ullamcorper leo. Morbi dui. Aliquam sagittis. Nunc placerat. Pellentesque tristique sodales est. Maecenas imperdieret lacinia velit. Cras non urna. Morbi eros pede, suscipit ac, varius vel, egestas non, eros. Praesent malesuada, diam id pretium elementum, eros sem dictum tortor, vel consectetur odio sem sed wisi.

Sed feugiat. Cum sociis natoque penatibus et magnis dis parturient montes, nascetur ridiculus mus. Ut pellentesque augue sed urna. Vestibulum diam eros, fringilla et, consectetur eu, nonummy id, sapien. Nullam at lectus. In sagittis ultrices mauris. Curabitur malesuada erat sit amet massa. Fusce blandit. Aliquam erat volutpat. Aliquam euismod. Aenean vel lectus. Nunc imperdieret justo nec dolor.

Etiam euismod. Fusce facilisis lacinia dui. Suspendisse potenti. In mi erat, cursus id, nonummy sed, ullamcorper eget, sapien. Praesent pretium, magna

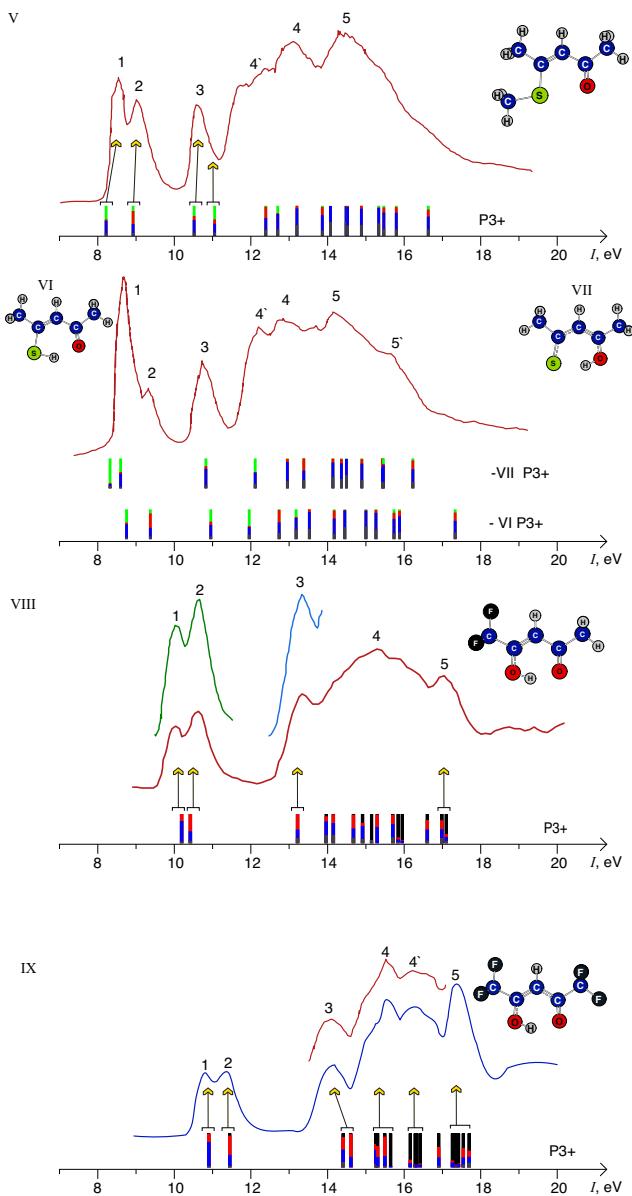


Рис. 5: Рисунок спектров номер три.

in eleifend egestas, pede pede pretium lorem, quis consectetur tortor sapien facilisis magna. Mauris quis magna varius nulla scelerisque imperdieret. Aliquam non quam. Aliquam porttitor quam a lacus. Praesent vel arcu ut tortor cursus volutpat. In vitae pede quis diam bibendum placerat. Fusce elementum convallis neque. Sed dolor orci, scelerisque ac, dapibus nec, ultricies ut, mi. Duis nec dui quis leo sagittis commodo.

Aliquam lectus. Vivamus leo. Quisque ornare tellus ullamcorper nulla. Mauris porttitor pharetra tortor. Sed fringilla justo sed mauris. Mauris tellus. Sed non leo. Nullam elementum, magna in cursus sodales, augue est scelerisque sapien, venenatis congue nulla arcu et pede. Ut suscipit enim vel sapien. Donec congue. Maecenas urna mi, suscipit in, placerat ut, vestibulum ut, massa. Fusce ultrices nulla et nisl.

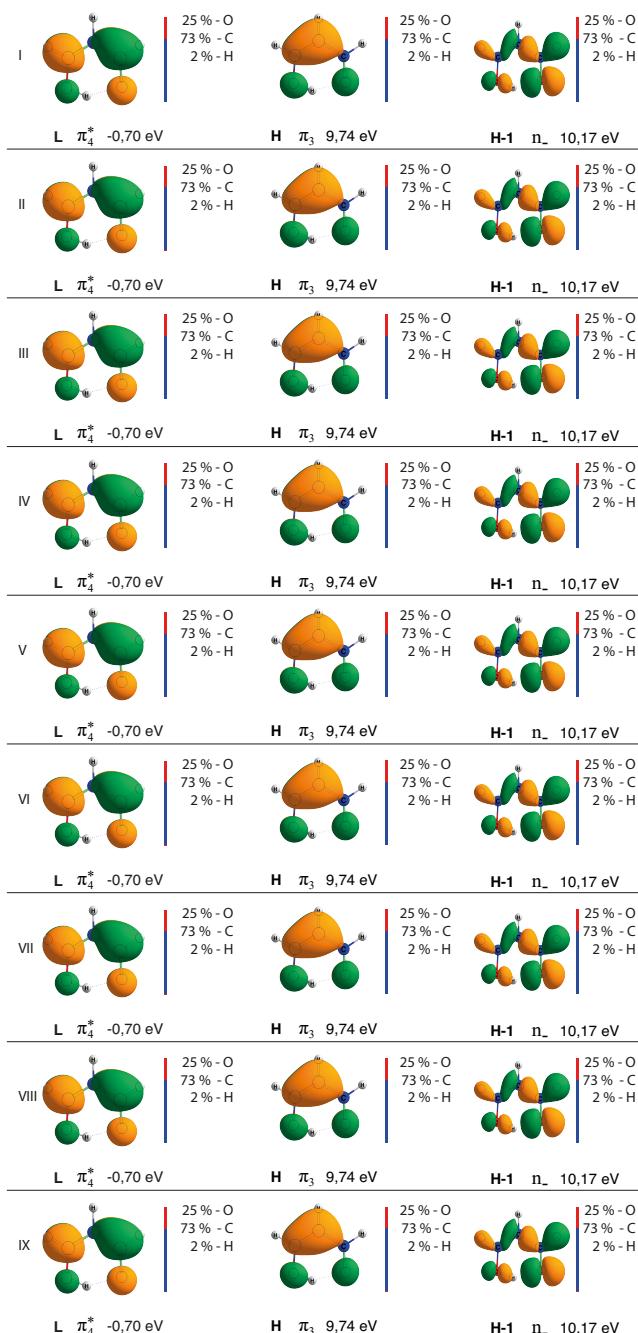


Рис. 6: Три верхних орбитали.

Etiam ac leo a risus tristique nonummy. Donec dignissim tincidunt nulla. Vestibulum rhoncus molestie odio. Sed lobortis, justo et pretium lobortis, mauris turpis condimentum augue, nec ultricies nibh arcu pretium enim. Nunc purus neque, placerat id, imperdiet sed, pellentesque nec, nisl. Vestibulum imperdiet neque non sem accumsan laoreet. In hac habitasse platea dictumst. Etiam condimentum facilisis libero. Suspendisse in elit quis nisl aliquam dapibus. Pellentesque auctor sapien. Sed egestas sapien nec lectus. Pellentesque vel dui vel neque bibendum viverra. Aliquam porttitor nisl nec pede. Proin mattis libero vel turpis. Donec

rutrum mauris et libero. Proin euismod porta felis. Nam lobortis, metus quis elementum commodo, nunc lectus elementum mauris, eget vulputate ligula tellus eu neque. Vivamus eu dolor.

Nulla in ipsum. Praesent eros nulla, congue vitae, euismod ut, commodo a, wisi. Pellentesque habitant morbi tristique senectus et netus et malesuada fames ac turpis egestas. Aenean nonummy magna non leo. Sed felis erat, ullamcorper in, dictum non, ultricies ut, lectus. Proin vel arcu a odio lobortis euismod. Vestibulum ante ipsum primis in faucibus orci luctus et ultrices posuere cubilia Curae; Proin ut est. Aliquam odio. Pellentesque massa turpis, cursus eu, euismod nec, tempor congue, nulla. Duis viverra gravida mauris. Cras tincidunt. Curabitur eros ligula, varius ut, pulvinar in, cursus faucibus, augue.

Nulla in ipsum. Praesent eros nulla, congue vitae, euismod ut, commodo a, wisi. Pellentesque habitant morbi tristique senectus et netus et malesuada fames ac turpis egestas. Aenean nonummy magna non leo. Sed felis erat, ullamcorper in, dictum non, ultricies ut, lectus. Proin vel arcu a odio lobortis euismod. Vestibulum ante ipsum primis in faucibus orci luctus et ultrices posuere cubilia Curae; Proin ut est. Aliquam odio. Pellentesque massa turpis, cursus eu, euismod nec, tempor congue, nulla. Duis viverra gravida mauris. Cras tincidunt. Curabitur eros ligula, varius ut, pulvinar in, cursus faucibus, augue.

Nulla mattis luctus nulla. Duis commodo velit at leo. Aliquam vulputate magna et leo. Nam vestibulum ullamcorper leo. Vestibulum condimentum rutrum mauris. Donec id mauris. Morbi molestie justo et pede. Vivamus eget turpis sed nisl cursus tempor. Curabitur mollis sapien condimentum nunc. In wisi nisl, malesuada at, dignissim sit amet, lobortis in, odio. Aenean consequat arcu a ante. Pellentesque porta elit sit amet orci. Etiam at turpis nec elit ultricies imperdiet. Nulla facilisi. In hac habitasse platea dictumst. Suspendisse viverra aliquam risus. Nullam pede justo, molestie nonummy, scelerisque eu, facilisis vel, arcu.

3. Summary

Credit authorship contribution statement

Declaration of competing interests

Acknowledgements

Appendix A. Supplementary data

Список литературы

- [1] E. McAllduff, D. Bunbury, Photoelectron spectra of some aromatic mono-and di-ketones, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 17 (1979) 81–89.
- [2] S. Evans, A. Hamnett, A. Orchard, D. Lloyd, Study of the metal-oxygen bond in simple tris-chelate complexes by (i) photoelectron spectroscopy, Faraday Discussions of the Chemical Society 54 (1972) 227–250.

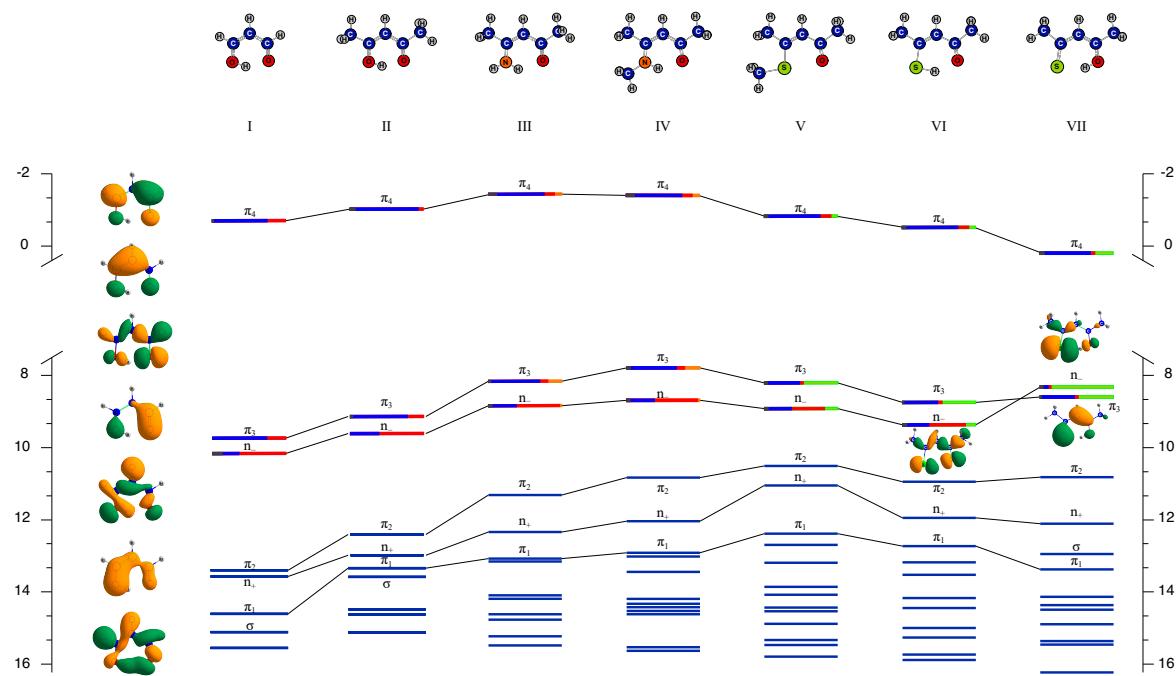


Рис. 7: Корреляционная диаграмма.

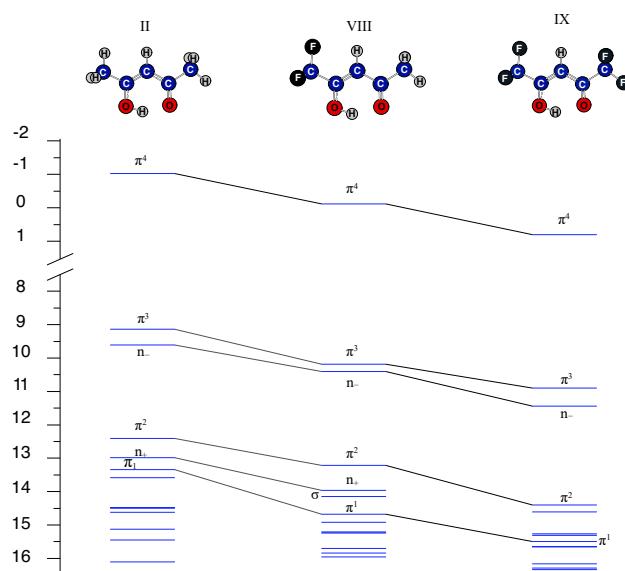


Рис. 8: Малая диаграмма.

- [3] F. S. Joergensen, L. Carlsen, F. Duus, The electronic structure of β -thioxoketones. a photoelectroscopic study of the enol-enethiol tautomerism of thioacetylacetone and related compounds, Journal of the American Chemical Society 103 (1981) 1350–1353.
- [4] M. A. Lutoshkin, A. I. Petrov, Y. N. Malyar, A. S. Kazachenko, Interaction of rare-earth metals and some perfluorinated β -diketones, Inorganic Chemistry (2021).
- [5] N. Zolotareva, V. V. Semenov, β -diketones and their derivatives in sol–gel processes, Russian Chemical Reviews 82 (2013) 964.

	MO	type	P3+	Exp.	O	C	H
Enol	L	π_4	-0,699		25	73	2
	H	π_3	9,74	9,79	34	65	1
	H-1	n_-	10,17	10,24	68	19	13
	H-2	π_2	13,41	13,23	55	29	16
I	L	-	-1,02		24	57	19
	H	-	10,25		58	29	13
	H-1	-	10,99		59	23	18
	H-2	-	13,73		56	33	11
Enol	L	π_4	-1,03		22	71	7
	H	π_3	9,13	9,08	30	67	3
	H-1	n_-	9,61	9,69	67	29	4
	H-2	π_2	12,40	12,50	57	29	14
II	L	-	-1,246		21	42	37
	H	-	9,711	9,60	54	42	4
	H-1	-	10,157	10,16	59	35	7
	H-2	-	12,889		51	32	17
Keto	H	-	-				
	H-1	-	-				
	H-2	-	-				
	L	-	-				

- [6] H. Sasabe, K. Sasaki, M. Mamiya, Y. Suwa, T. Watanabe, N. Onuma, K. Nakao, M. Yamaji, J. Kido, Unique solid-state emission behavior of aromatic difluoroboronated β -diketones as an emitter in organic light-emitting devices, Chemistry—An Asian Journal 12 (2017) 2299–2303.
- [7] L. D. Lavis, R. T. Raines, Bright building blocks for chemical biology, ACS chemical biology 9 (2014) 855–866.
- [8] F. Wang, D. Song, D. A. Dickie, C. L. Fraser, Multi-stimuli responsive luminescent β -diketones and difluoroboron complexes with heterocyclic substituents, Journal of Fluorescence 31 (2021) 39–49.
- [9] L. D. Lavis, R. T. Raines, Bright ideas for chemical biology, ACS chemical biology 3 (2008) 142–155.
- [10] A. S. Klymchenko, Solvatochromic and fluorogenic dyes as environment-sensitive probes: design and biological applications, Accounts of chemical research 50 (2017) 366–375.

III						
P3+	Exp.	O	C	H	N	
-1,438		14	65	11	10	
8,16	8,24	13	60	3	24	
8,83	8,98	65	28	5	2	
11,32	11,21	31	30	10	29	
IV						
P3+	Exp.	O	C	H	N	
-1,403		14	65	11	10	
7,79	7,81	13	57	6	24	
8,68	8,74	65	28	5	2	
10,83	10,59	26	34	14	26	

Таблица 2: Таблица I-IV

V – CH3Sacac						
P3+	Exp.	O	C	H	S	
-0,83		15	71	5	9	
8,21	8,54	6	40	4	50	
8,91	9,03	61	28	3	8	
10,51	10,57	17	45	9	29	
VI – HS_Hac						
P3+	Exp.	O	C	H	S	
-0,516		15	71	5	9	
	8,55					
8,75	8,73	7	42	2	49	
9,37	9,29	59	26	5	10	
10,95	10,77	13	43	8	36	
VII – S_OHac						
P3+	Exp.	O	C	H	S	
0,19		6	63	6	25	
8,32	8,55	6	8	4	82	
8,59	8,73	8	45	3	44	
	9,29					
10,82	10,77	13	52	9	26	
VIII – Htfac						
P3+	Exp.	O	C	H	F	
-0,122		23	73	2	2	
10,18	10,01	33	65	1	1	
10,41	10,60	66	29	4	1	
13,22	13,31	52	31	16	1	
IX – Hhfac						
P3+	Exp.	O	C	H	F	
0,81		26	71	0	3	
10,90	10,85	34	64	1	1	
11,44	11,41	61	29	2	8	
14,61	14,20	32	34	8	26	

Таблица 3: Таблица V-IX

- [11] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rettig, Structural changes accompanying intramolecular electron transfer: focus on twisted intramolecular charge-transfer states and structures, *Chemical reviews* 103 (2003) 3899–4032.
- [12] O. A. Kucherak, S. Oncul, Z. Darwich, D. A. Yushchenko, Y. Arntz, P. Didier, Y. Mély, A. S. Klymchenko, Switchable nile red-based probe for cholesterol and lipid order at the outer leaflet of biomembranes, *Journal of the American Chemical Society* 132 (2010) 4907–4916.
- [13] A. S. Klymchenko, R. Kreder, Fluorescent probes for lipid rafts: from model membranes to living cells, *Chemistry & biology* 21 (2014) 97–113.
- [14] P. Chen, J. Shi, Y. Zhang, K. Wang, J. Nie, Eva film doped with β -diketones macromolecular lanthanide complexes: preparation, characterization and application, *European polymer journal* 58 (2014) 191–200.
- [15] G. F. de Sá, S. Alves Jr, B. J. da Silva, E. F. da Silva Jr, A novel fluorinated eu (iii) β -diketone complex as thin film for optical device applications, *Optical Materials* 11 (1998) 23–28.
- [16] G. M. J. Barca, C. Bertoni, L. Carrington, D. Datta, N. De Silva, J. E. Deustua, D. G. Fedorov, J. R. Gour, A. O. Gunina, E. Guidez, T. Harville, S. Irle, J. Ivanic, K. Kowalski, S. S. Leang, H. Li, W. Li, J. J. Lutz, I. Magoulas, J. Mato, V. Mironov, H. Nakata, B. Q. Pham, P. Piecuch, D. Poole, S. R. Pruitt, A. P. Rendell, L. B. Roskop, K. Ruedenberg, T. Sattasathuchana, M. W. Schmidt, J. Shen, L. Slipchenko, M. Sosonkina, V. Sundriyal, A. Tiwari, J. L. Galvez Vallejo, B. Westheimer, M. Wloch, P. Xu, F. Zahariev, M. S. Gordon, Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system, *The Journal of Chemical Physics* 152 (2020) 154102.
- [17] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A.

Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian~16 Revision C.01, 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT.

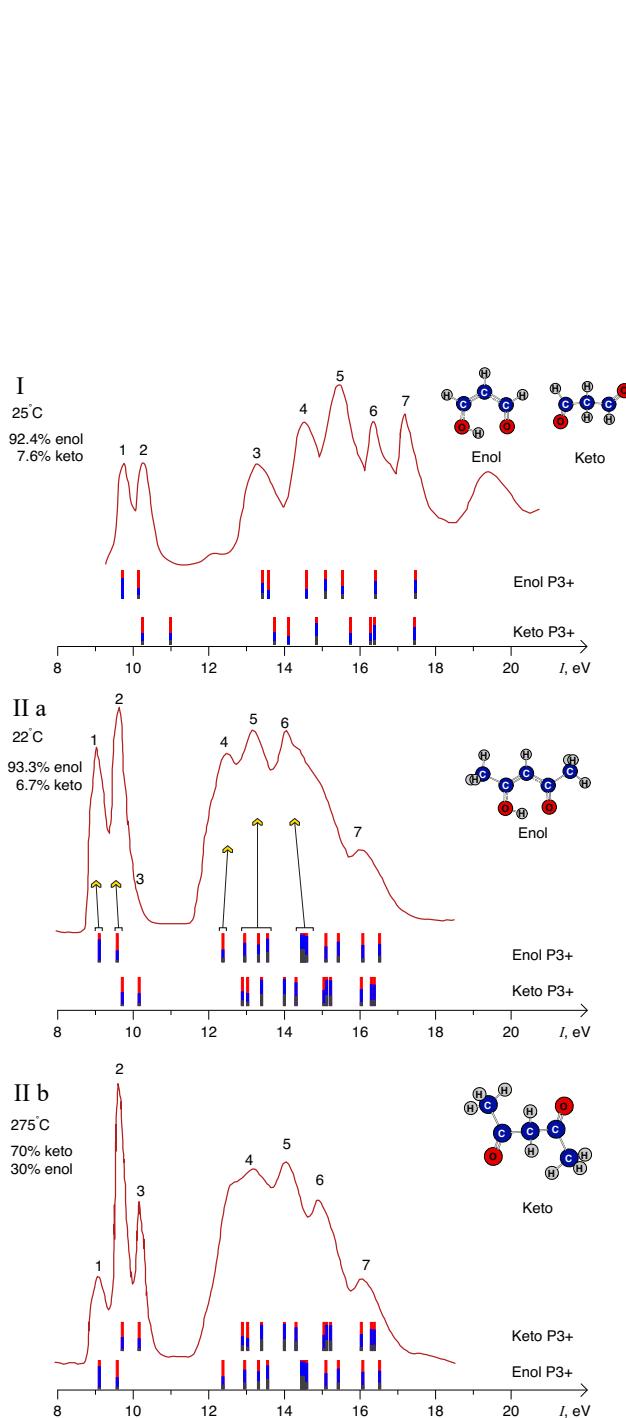


Рис. 9: Сравнение методов 1.

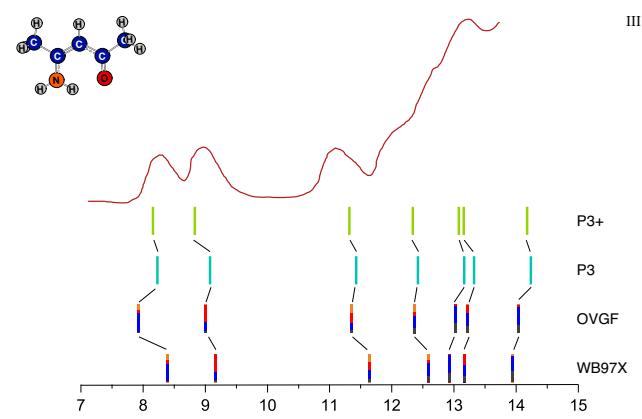


Рис. 10: Сравнение методов 2.

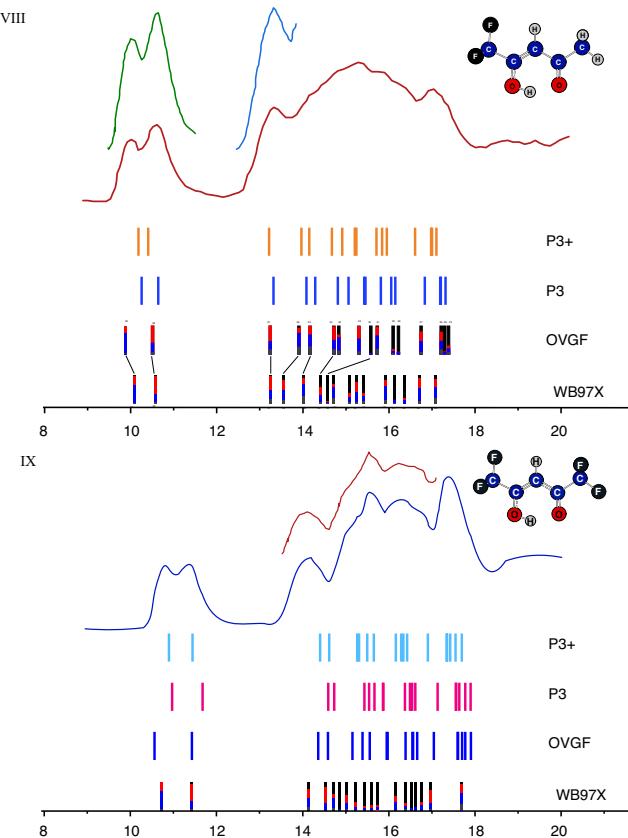


Рис. 11: Сравнение методов 3.