

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧЕРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ИМ. Н.С. ЕНИКОЛОПОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Дядищев Иван Васильевич

Синтез и свойства жидких люминесцентных сопряжённых олигомеров с
триалкилсилильными концевыми группами

1.4.7 – высокомолекулярные соединения; химические науки

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
д.х.н. Лупоносов Ю.Н.

Москва
2024 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	2
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ	3
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1 История жидких органических люминофоров	14
1.2 Принципы химического строения люминофоров, обуславливающие их жидкое агрегатное состояние	33
1.3 Способы управления функциональными свойствами жидких органических люминофоров	45
1.4 Области практического применения жидких органических люминофоров	56
ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ	73
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	75
2.1 Реагенты и растворители	75
2.2 Методики получения соединений	76
2.3 Методы исследования и физико-химического анализа	104
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	108
3.1 Синтез и исследование физико-химических свойств олигомеров на основе 2,2'-бифенил-4,4'-диилтиофена	108
3.2 Синтез и исследование физико-химических свойств олигофениленов с центральным бензотиадиазольным звеном и триалкилсилильными солубилизирующими группами	127
3.3 Синтез и исследование физико-химических свойств олигоарилсиланов с тригексилсилильными солубилизирующими группами	140
3.4 Синтез и исследование физико-химических свойств олиготиофенов с центральным бензотиадиазольным звеном и тригексилсилильными солубилизирующими группами	148
3.5 Синтез и исследование физико-химических свойств олигоариламинов с тригексилсилильными солубилизирующими группами	158
3.6 Сцинтилляционные свойства жидких люминесцентных олигомеров	165
ВЫВОДЫ	169
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	172

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ЖОЛ – жидкие органические люминофоры.

СГ – солюбилизирующая группа.

$T_{пл}$ – температура плавления.

η – вязкость.

ρ – плотность.

$T_{ст}$ – температура стеклования.

$\Phi_{фл}$ – квантовый выход люминесценции.

ОСИД – органический светоизлучающий диод.

УФ – ультрафиолетовый.

G' – модуль накопления.

G'' – модуль потерь.

БИК – ближний инфракрасный.

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия.

ЖК – жидкокристаллический.

ЯМР – ядерный магнитный резонанс.

ТРРТ – 2,2'-бифенил-4,4'-диилтиофен.

АОДМС – алкилолигодиметисилоксан.

ТРРТ-Hex – 2,2'-бифенил-4,4'-диилбис(5-гексилтиофен).

ТРРТ-Dodec – 2,2'-бифенил-4,4'-диилбис(5-додecilтиофен).

ТРРТ-BuOct – 2,2'-бифенил-4,4'-диилбис[5-(2-бутилоктил)тиофен].

ТРРТ-Si-Hex – [бифенил-4,4'-диилбис(тиен-5,2-диил)]бис(тригексилсилан).

ТРРТ-Si-MeHex – [бифенил-4,4'-диилбис(тиен-5,2-диил)]бис[трис(3,5,5-триметилгексил)силан].

ТРРТ-Si-BuOct – [бифенил-4,4'-диилбис(тиен-5,2-диил)]бис[трис(2-бутилоктил)силан].

ТГА – термогравиметрический анализ.

T_d – температура разложения, рассчитанная для 5%-ной потери массы.

ПОМ – поляризационная оптическая микроскопия.

E_a – энергия активации вязкого течения.

РВР-Н – 4,7-бис[4-(тригексилсилил)фенил]-2,1,3-бензотиадиазол.

РВР-МН – 4,7-бис{4-[трис(3,5,5-триметилгексил)силил]фенил}-2,1,3-бензотиадиазол.

РВР-ВО – 4,7-бис{4-[трис(2-бутилоктил)силил]фенил}-2,1,3-бензотиадиазол.

РРВРР-Н – 4,7-бис(4'-тригексилсилилбифенил-4-ил)-2,1,3-бензотиадиазол.

РРВРР-МН – 4,7-бис{4'-[трис(3,5,5-триметилгексил)силил]бифенил-4-ил}-2,1,3-бензотиадиазол.

РРВРР-ВО – 4,7-бис{4'-[трис(2-бутилоктил)силил]бифенил-4-ил}-2,1,3-бензотиадиазол.

РВР – 4,7-дифенил-2,1,3-бензотиадиазол.

РРВРР – 4,7-дибифенил-4-ил-2,1,3-бензотиадиазол.

РВР(2Т) – 4,7-бис[4-(метил{бис[5'-(тригексилсилил)-2,2'-битиен-5-ил]}силил)фенил]-2,1,3-бензотиадиазол.

РРВРР(2Т) – 4,7-бис[4'-(метил{бис[5'-(тригексил)-2,2'-битиен-5-ил]}силил)бифенил-4-ил]-2,1,3-бензотиадиазол.

ТВТ-Н – 4,7-бис[5-(тригексилсилил)-2-тиенил]-2,1,3-бензотиадиазол.

ТВФТ-Н – 5,6-дифтор-4,7-бис[5-(тригексилсилил)-2-тиенил]-2,1,3-бензотиадиазол.

ТТВТТ-Н – 4,7-бис[5'-(тригексилсилил)-2,2'-битиен-5-ил]-2,1,3-бензотиадиазол.

ТТВФТТ-Н – 5,6-дифтор-4,7-бис[5'-(тригексилсилил)-2,2'-битиен-5-ил]-2,1,3-бензотиадиазол.

РВР-DPA – {4-[7-(4-{бис[4-(тригексилсилил)фенил]амино}фенил)-2,1,3-бензотиадиазол-4-ил]фенил}бис[4-(тригексилсилил)фенил]амин.

РРВРР-DPA – {4'-[7-(4'-{бис[4-(тригексилсилил)фенил]амино}бифенил-4-ил)-2,1,3-бензотиадиазол-4-ил]бифенил-4-ил}бис[4-(тригексилсилил)фенил]амин.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. На текущий момент времени светоизлучающие функциональные материалы на основе органических π -сопряженных хромофоров становятся всё более востребованными в самых разных практических применениях. Технологичность их переработки, возможность совмещения с полимерными матрицами, большие значения молекулярных коэффициентов экстинкции, лёгкость и гибкость обеспечивают им преимущество перед их неорганическими аналогами. Развитие методов органической химии существенно разнообразило возможности химической функционализации π -сопряженных ароматических и гетероароматических звеньев, что, в свою очередь, позволяет проводить тонкую настройку оптоэлектронных и физико-химических свойств хромофоров в широком диапазоне и открывать новые области их применения. Из-за сильных π - π -взаимодействий между соседними π -сопряженными фрагментами органические хромофобы обычно имеют твердое агрегатное состояние с относительно высокими температурами стеклования и плавления. Способы изготовления функциональных покрытий из таких твердых хромофоров обычно включают использование растворных методов что, с одной стороны, снижает технологичность и экологичность, а, с другой стороны, повышает стоимость изготовления устройств на их основе. Кроме того, существуют и другие распространённые недостатки твердых π -сопряженных органических хромофоров такие как недостаточная фотоокислительная стабильность, а также низкая растворимость в органических растворителях, ведущая к плохим пленкообразующим свойствам и различного рода дефектам, ограниченной совместимости с полимерной матрицей и тушению люминесценции из-за сильной агрегации молекул.

Одним из путей решения таких проблем может стать разработка жидких органических люминофоров (ЖОЛ), которые представляют собой жёсткий сопряжённый люминесцентный фрагмент, окружённый объёмными гибкими

солюбилизирующими группами (СГ), препятствующими π - π взаимодействиям и возникновению агрегации сопряжённого фрагмента. ЖОЛ обладают массой преимуществ перед другими классами люминесцентных материалов. Благодаря объёмным СГ, ограничивающим контакт между ароматическими фрагментами соседних молекул, а также затрудняющим доступ молекул кислорода к таким фрагментам, подобные люминофоры могут обладать повышенной стабильностью. ЖОЛ могут самопроизвольно заполнять объём благодаря капиллярным силам, а их неограниченная деформируемость позволяет принимать абсолютно любые формы. Они могут быть использованы в качестве люминесцентной матрицы, что позволяет легко настраивать их оптические, фотофизические и другие свойства путем смешивания с подходящим функциональным допантом. К преимуществам ЖОЛ относят также изотропию оптоэлектронных свойств и высокую концентрацию люминофора в единице объёма, не достижимую для стандартных люминофоров путём приготовления их растворов. ЖОЛ активно исследуются в качестве люминесцентных красителей, функциональных слоев светоизлучающих и механоэлектрических устройств и т.д. При этом потенциал применения ЖОЛ в качестве жидких сцинтилляторов остаётся нереализованным, что даёт возможность в будущем расширить область применения таких соединений.

Степень разработанности темы исследования. Несмотря на массу преимуществ ЖОЛ, в этой относительно молодой области исследований имеются определённые недостатки и пробелы: библиотека ЖОЛ достаточно скудна, а взаимосвязь между структурой и их свойствами остается малоизученной. Кроме того, большинство описанных в литературе ЖОЛ обладают люминесценцией в, как правило, ультрафиолетовой или коротковолновой области видимого спектра, что ограничивает области их применения. Это связано с тем, что люминофоры с излучением в более длинноволновых спектральных диапазонах имеют большую молекулярную массу и более сложные и жёсткие сопряжённые фрагменты – перевод которых

в жидкое агрегатное состояние является нетривиальной задачей и возможен лишь с использованием новых эффективных СГ. Разработка сопряженных олигомеров, включающих в свою структуру не только относительно длинные сопряжённые фрагменты, но и выраженные электроноакцепторные и электронодонорные звенья, с новыми эффективными концевыми СГ может привести к достаточному подавлению межхромофорных π - π -взаимодействий и получению новых жидких люминесцентных материалов с излучением в длинноволновой области спектра. Варьирование числа и типа сопряжённых звеньев в строении олигомера позволит тонко настроить их спектральные характеристики, что откроет возможность получения ЖОЛ, обладающих люминесценцией в различных областях видимого спектра.

Цель данной диссертационной работы заключается в разработке новых жидких люминесцентных олигомеров, излучающих свет в различных областях видимого спектра, и в установлении взаимосвязей между их химической структурой и физико-химическими свойствами, а также исследовании их сцинтилляционных свойств. Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**.

Прежде всего необходимо найти или разработать наиболее эффективный тип СГ для получения жидких π -сопряженных люминесцентных олигомеров. Затем с использованием этого типа СГ должны быть синтезированы жидкие сопряжённые олигомеры, излучающие свет в самых различных областях видимого спектра. После доказательства чистоты и строения полученных олигомеров необходимо всесторонне изучить их термические, реологические и оптические свойства и выявить основные взаимосвязи между их структурой и свойствами. На основании результатов исследования выбрать наиболее перспективные соединения для испытания в качестве жидких сцинтилляторов.

Научная новизна полученных результатов. В ходе выполнения диссертационной работы были разработаны новые эффективные СГ на основе триаклилсиланов и схемы синтеза с использованием которых были получены

новые жидкие сопряжённые люминесцентные олигомеры (олиготиофенфенилены, олигофенилены и олиготиофены с центральным бензотиадиазольным звеном, разветвленные олигоарилсиланы и олигоариламины). Были установлены особенности влияния химической структуры полученных олигомеров (природы и длины π -сопряженного фрагмента и типа использованных концевых СГ) на комплекс их физико-химических свойств. Впервые было продемонстрировано успешное использование жидких люминофоров в качестве жидких сцинтилляторов.

Практическая значимость работы заключается в разработке молекулярного дизайна и эффективной схемы синтеза жидких люминесцентных сопряжённых олигомеров, а также в возможности применения выявленных знаний и закономерностей “структура–свойство” для настройки фазового поведения, реологических, оптических и фотофизических свойств люминесцентных сопряженных олигомеров путём изменения строения как центрального π -сопряженного олигомерного фрагмента, так и концевых СГ. В работе была продемонстрирована возможность использования разработанных жидких олигомеров в качестве жидких сместителей спектра (ЖОЛ с эффективным внутримолекулярным переносом энергии), а жидких люминофоров с высоким квантовым выходом люминесценции в качестве жидких сцинтилляторов с высокой эффективностью.

Методология и методы исследования. Методология работы заключалась в выявлении основных закономерностей между химической структурой и физико-химическими свойствами люминесцентных сопряжённых олигомеров. Для синтеза люминесцентных олигомеров использовались различные реакции металлоорганического синтеза (кросс-сочетания в условиях Сузуки, Стилле и Кумады, гидросилилирования) и реакции взаимодействия литий и магнийорганических производных с хлорсиланами, бороновыми эфирами и станноксанами. Строение и чистота промежуточных соединений и целевых продуктов подтверждались

комплексом современных физико-химических методов анализа: ЯМР-спектроскопии, гелепроникающей и тонкослойной хроматографии, масс-спектрометрии, элементного анализа.

Для исследования свойств новых люминесцентных олигомеров использован широкий спектр современных физико-химических методов: термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, поляризационная оптическая микроскопия, рентгеноструктурный анализ, ротационная вискозиметрия, абсорбционно-люминесцентная спектроскопия и циклическая вольтамперометрия.

Положения, выносимые на защиту:

1) Разработаны новые молекулярные структуры и схемы синтеза сопряжённых олигомеров с алкильными, триалкилсилильными и алкилолигодиметилсилоксановыми СГ, с использованием которых были получены серии ЖОЛ различного химического строения.

2) Увеличение длины и разветвлённости СГ приводит к снижению уровня межмолекулярных π - π -взаимодействий. Среди алкильных, аклилсилоксановых и триалкилсилановых СГ наиболее эффективное подавление агрегации молекул сопряжённых олигомеров демонстрируют триалкилсилильные группы, использование которых позволило получить новые ЖОЛ как простого линейного, так и более сложного разветвленного химического строения с излучением света в различных видимых спектральных диапазонах.

3) С увеличением длины сопряжённого фрагмента олигомера, повышается термическая и термоокислительная стабильность, вязкость, энергия активации вязкого течения и температура стеклования.

4) Высокая эффективность изоляции сопряженных фрагментов олигомерных молекул друг от друга в блоке СГ подтверждается тем фактом, что спектры поглощения и люминесценции полученных ЖОЛ в конденсированном состоянии близки по форме и положению максимумов к спектрам их разбавленных растворов.

5) Максимумы спектров поглощения и люминесценции олигомеров смещаются в длинноволновую область по мере увеличения числа сопряжённых звеньев, при замене фениленовых звеньев на тиюфеновые, а также при использовании в химической структуре олигомеров электронодонорных трифениламиновых или электроноакцепторных бензотиадиазольных фрагментов.

б) Продемонстрировано успешное использование жидких сопряженных олигомеров с высоким квантовым выходом люминесценции в качестве нового поколения жидких сцинтилляторов, при этом световыход таких устройств при облучении α -частицами до 1.7 раз выше, чем у лучших классических жидких сцинтилляторов.

Личный вклад соискателя. Автор диссертационной работы принимал непосредственное участие во всех ее этапах – от постановки задач, планирования и проведения экспериментов до анализа, обобщения и интерпретации полученных результатов. Автором лично проведена практически вся синтетическая часть работы, включая подготовку и очистку реагентов, промежуточных и конечных соединений, а также проведен сравнительный анализ по выявлению влияния химической структуры полученных олигомеров на их физико-химические свойства.

Апробация работы. Разработка методов синтеза и исследование свойств соединений, полученных в данной работе, являлись основой научно-исследовательских проектов, поддержанных Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (субсидия 23-075-67362-1-0409-000437), (госзадание FF5M-2021-0005), Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ_мол_вед_18-33-20224) и Российским научным фондом (19-73-30028-П)

Основные результаты диссертационной работы были представлены на 9 ведущих международных научных конференциях:

1. Дядищев, И.В. Синтез новых донорно-акцепторных люминесцентных олигофениленов и олиготиюфенов с триалкилсилильными концевыми

группами. / И.В. Дядищев, Н.А. Калиниченко, Д.О. Балакирев [и др.] // XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019», секция «Химия», Материалы XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных “Ломоносов-2019”, секция “Химия”. – М.: Издательство “Перо”, 2019. – 70 Мб. [Электронное издание] ISBN 978-5-9-00150-123-7. Москва, 8–12 апреля 2019 г. – С. 149.

2. Dyadishchev, I.V. Synthesis and properties of luminescent oligo(phenylene-thiophene)s with various types of solubilizing groups / I.V. Dyadishchev, D.O. Balakirev, S.A. Solodukhin [et al.] // 6th International Fall School on Organic Electronics – 2020 (IFSOE-2020), Book of abstracts: September 14–17, 2020, Moscow, Russia, P-10. – С. 50.

3. Дядищев, И.В. Синтез и свойства люминесцентных сопряженных олигомеров с различными типами солюбилизирующих групп / И.В. Дядищев, Д.О. Балакирев, А.Н. Солодухин [и др.] // XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых Ломоносов2020. Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020» [Электронный ресурс] / Отв.ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. – Электрон. текстовые дан. (1500 Мб.) – М.: МАКС Пресс, 2020. – Режим доступа: https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2020/index.htm, свободный – Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020». ISBN 978-5-317-06417-4.

4. Dyadishchev, I.V. Luminescent oligo(phenylene-thiophene)s with various types of solubilizing groups: synthesis and properties / I.V. Dyadishchev, D.O. Balakirev, S.A. Solodukhin [et al.] // 8th International Bakeev Conference "Macromolecular Nanoobjects and Polymer Nanocomposites", Book of abstracts: December 21–22, 2020, Moscow, Russia, P-17, – С. 51.

5. Dyadishchev, I.V. Synthesis and properties of novel liquid luminescent chromophores based on organic π -conjugated oligomers / I.V. Dyadishchev, D.O.

Balakirev, S.A. Solodukhin [et al.] // 7th International Fall School on Organic Electronics – 2021 (IFSOE-2021), Book of abstracts: September 13–16, 2021, Moscow, Russia, P-8, – С. 60.

6. Дядищев, И.В. В поисках эффективных солюбилизирующих групп для жидких и люминесцентных олиго(фенилен-тиофеновых) хромофоров / И.В. Дядищев // IV Международная научная конференция / VI всероссийский молодёжный форум Наука будущего – Наука молодых. Сборник тезисов докладов участников, 17-20 ноября 2021, Москва, Россия, – С. 142.

7. Dyadishchev, I.V. Synthesis and properties of liquid π -conjugated luminescent oligomers with terminal solubilizing groups / I.V. Dyadishchev, D.O. Balakirev, E.A. Svidchenko [et al.] // 8th International Fall School on Organic Electronics – 2022 (IFSOE-2022), Book of abstracts: November 7–11, 2022, Tarusa, Russia, O-5, – С. 24.

8. Дядищев, И.В. Синтез и свойства жидких люминесцентных сопряженных олигомеров разветвлённого строения / Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных ЛОМОНОСОВ – 2023, Секция «Химия», Сборник тезисов: 10–21 апреля 2023, Москва, Россия, П-2-34. – С. 134.

9. Dyadishchev, I.V. Synthesis and properties of liquid π -conjugated luminescent oligomers with trihexylsilyl terminal substituents / I.V. Dyadishchev, D.O. Balakirev, E.A. Svidchenko [et al.] // 9th International Fall School on Organic Electronics – 2023 (IFSOE-2023), Book of abstracts: November 7–11, 2022, Tarusa, Russia. – С. 50.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 5 статей в журналах из перечня ВАК, 4 из которых в журналах из первого квартеля:

1. **Dyadishchev, I.V.** Liquid benzothiadiazole-based organic luminophores emitting light from the blue to red spectral region: synthesis, properties, and application in liquid scintillators / **I.V. Dyadishchev**, D.O. Balakirev, N.K. Kalinichenko [et al.] // *Dyes and Pigments*. – 2024. – Т. 224. – С. 112003. **IF = 4.5**

2. Luponosov, Yu. N. In search of efficient solubilizing groups for liquid and luminescent oligo(phenylenethiophene) chromophores / Yu. N. Luponosov, D. O. Balakirev, **I. V. Dyadishchev** [et al.] // Journal of Materials Chemistry C. – 2020. – T. 8. – C. 17074–17082. **IF = 6.4**
3. Wan, J. High-performance ternary solar cells by introducing a medium bandgap acceptor with complementary absorption, reducing energy disorder and enhancing glass transition temperature / J. Wan, **I. Dyadishchev**, R. Sun [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. – 2022 – T. 10. – C. 17122. **IF = 11.9**
4. Papkovskaya, E. D. Improving the Efficiency of Organic Solar Cells via the Molecular Engineering of Simple Fused Non-Fullerene Acceptors / E. D. Papkovskaya, J. Wan, **I. V. Dyadishchev** [et al.] // Energies. – 2023 – T. 16. – C. 3443. **IF = 3.2**
5. **Dyadishchev, I. V.** NIR-absorbing donor–acceptor molecules based on fused thienopyrroloindole / **I. V. Dyadishchev**, A. V. Bakirov, S. M. Peregudova [et al.] // Mendeleev Communications. – 2023 – T. 33. – C. 393–396. **IF = 1.9**

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 История жидких органических люминофоров

Исследование жидких функциональных органических материалов можно проследить с 1948 года, когда сообщалось, что 2-*n*-децилнафталин плавится при 13 °С [1]. В последующие десятилетия неоднократно сообщалось о многочисленных жидкостях на основе алкилнафталина (Рисунок 1), с обширными исследованиями их синтеза [2–7], физических свойств [8–9], применения в смазочных материалах [10,11] и т.д. Однако большинство исследований не были опубликованы на английском языке и поэтому остались малоизвестными мировому научному сообществу. В 1960-х и 1970-х годах был успешно синтезирован ряд 4-алкил- и 4,4'-диалкилбифенилов с температурой плавления ($T_{пл}$) ниже комнатной температуры [12,13]. Позже было обнаружено резкое снижение $T_{пл}$ антрацена и *n*-терфенила при добавлении алкильных или винильных заместителей в 1980 г. [14], за которым последовало открытие жидких 9-алкилфлуоренов и 9,9-диалкилфлуоренов в 1989 г. [15]. С тех пор произошло довольно быстрое развитие флуореновых и карбазольных жидкостей, которые находили применение в качестве легирующих добавок к проводящим полимерам [16–21], растворителей фоторефрактивных красителей [22] и пластификаторов для фоторефрактивных полимеров [23]. Однако в большинстве вышеупомянутых публикаций основное внимание уделялось описанию синтетического подхода и базовым физическим характеристикам полученных жидкостей ($T_{пл}$, вязкости (η) и плотности (ρ)), в то время как выявлению взаимосвязей структура–свойства для полученных соединений уделялось мало внимания.

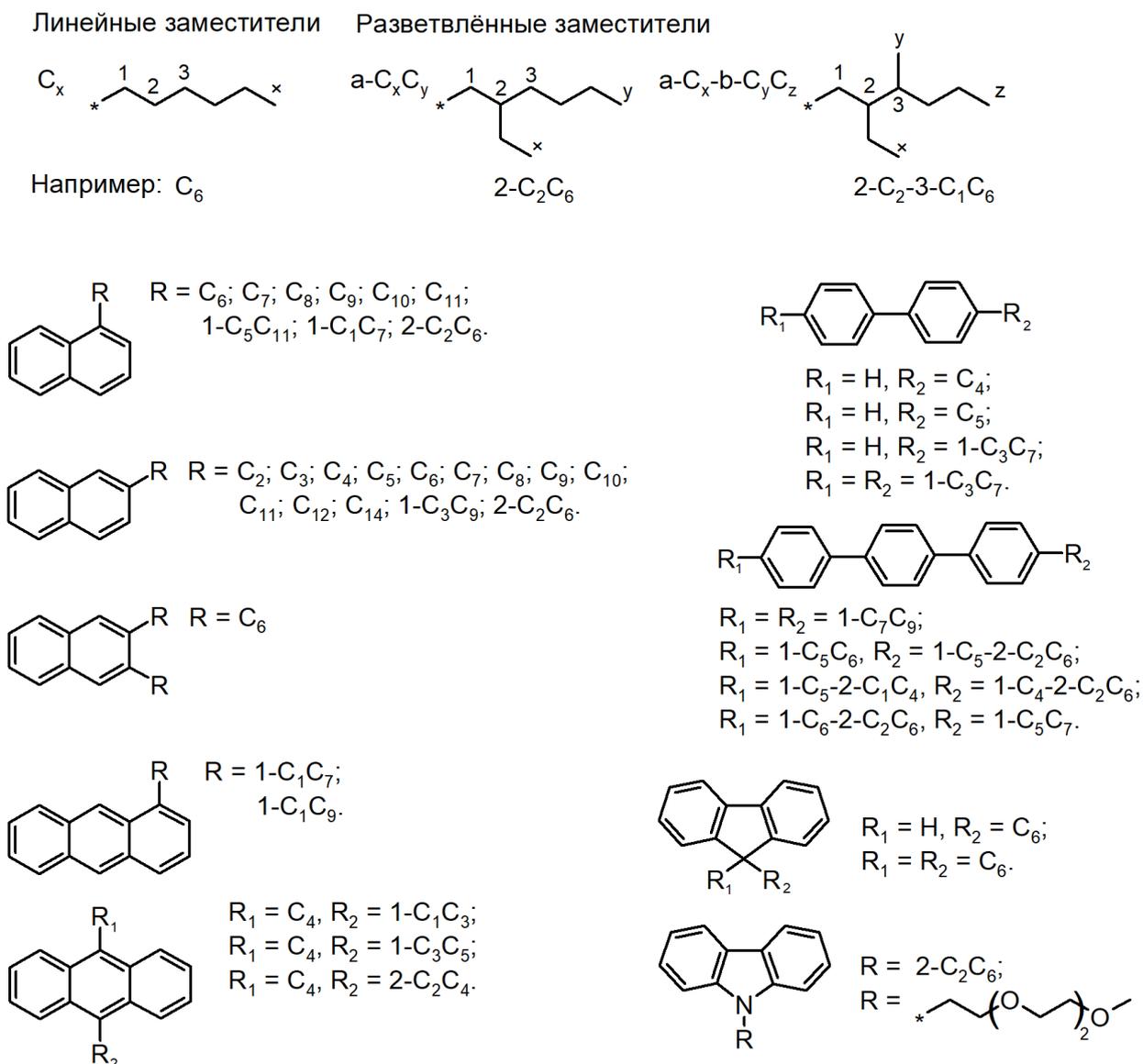


Рисунок 1 – Структурные формулы первых представителей ЖОЛ

Исторически первые упоминания о целенаправленном получении жидких хромофоров датируются 2001 годом, когда группой ученых под руководством Робертса были получены фталоцианиновые красители (Рисунок 2) с температурами стеклования ($T_{ст}$) порядка 15 °С [24]. При этом $T_{ст}$ существенно не отличались как для металлокомплекса, так и для не содержащего металл фталоцианина, что является следствием доминирующего влияния силоксановых цепей на $T_{ст}$. Авторами было показано, что использование олигодиметилсилоксанов в качестве СГ сочетает в себе желательные реологические свойства силиконовой жидкости с сохранением

оптических свойств, присущих фталоцианинам, при переходе к жидкому агрегатному состоянию.

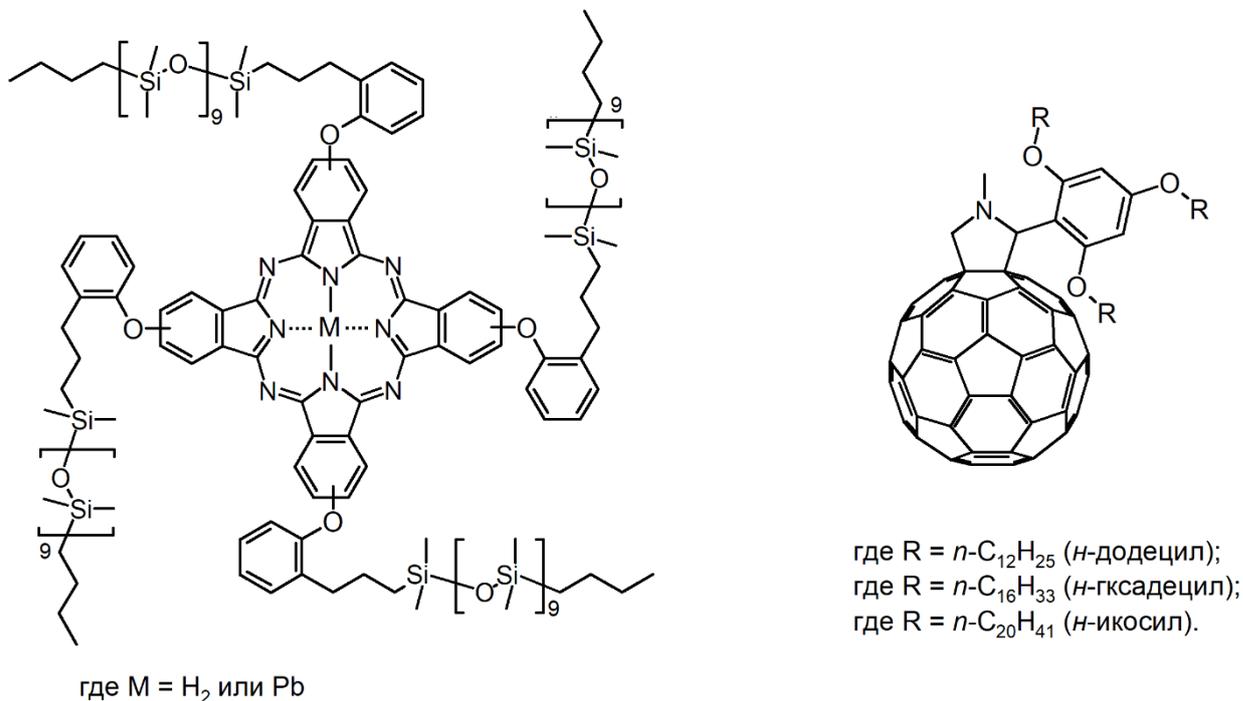


Рисунок 2 – Структурные формулы жидких производных фталоцианина (слева) и жидких производных фуллерена (справа)

Следующим этапом развития направления функционализации сопряженных систем СГ стали работы группы японских ученых под руководством Наканиши, которая занималась изучением жидких фуллереновых производных. Так, в их первой работе по этой тематике, опубликованной в 2006 г, описывается получение жидких 2,4,6-трис(алкокси)-фенилзамещенных производных С₆₀-фуллеропирролидинов (Рисунок 2) [25]. На примере этого ряда было показано, что эффективный подбор солубилизирующих алкоксильных фрагментов позволяет добиваться относительно низких значений вязкости даже для таких π-избыточных систем, как фуллерен. Так, в случае использования икосилокси фрагментов значения η составили 260 Па·с. Интересно отметить, что переход от твердого агрегатного состояния к жидкому не сильно сказывается на проводящих свойствах материала. Так, смесь С₆₀ и алкокси-производных С₆₀

демонстрировала относительно высокую фотопроводимость, сопоставимую с аналогичной для твердых производных C_{60} [26].

В 2008 г. Рибьер и его группа сообщили о получении и изучении свойств переноса заряда и флуоресценции жидкого 9-(2-этилгексил)карбазола [27]. Авторами было установлено, что дырочная подвижность жидкого 9-(2-этилгексил)карбазола оказалась на порядок выше, чем у поли(*N*-винилкарбазола) ($4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $6 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно), а свойства переноса заряда можно тонко регулировать путём легирования поли(*N*-винилкарбазола) жидким карбазолом. Полученные результаты оказались весьма интересными для применения в оптоэлектронных устройствах. Например, группа Адачи исследовала органические светоизлучающие диоды (ОСИД) с жидкой карбазольной матрицей [28,29]. Характеристики первых изготовленных устройств оказались весьма приемлемыми для прототипов своего времени. Данные работы показали потенциал применения жидких полупроводников в гибких устройствах. Кроме того, была отмечена возможность изготовления устройств на основе ЖОЛ в обычной атмосфере, в то время как устройства на основе твёрдых органических полупроводников изготавливаются, как правило, в инертной атмосфере.

Одной из первых групп целенаправленно и активно ставшей заниматься разработкой именно ЖОЛ была группа Наканиши. Так в работе [30] ими был разработан новый класс простых жидких линейных олиго(*n*-фениленвиниленовых) люминофоров с 2-октилдодецилоксильными и 7-метил-2-(3-метилгексил)децилоксильными группами в 3,5- и 2,4,6-положениях концевых фенильных фрагментов (Рисунок 3а). Использование подобных алифатических групп позволило получить жидкие люминофоры с вязкостью 0,6 Па·с и 35 Па·с в случае 2,4,6-трис[7-метил-2-(3-метилгексил)децилокси] и 3,5-бис[7-метил-2-(3-метилгексил)децилокси] производного соответственно. $T_{ст}$ этих соединений составила $-55 \text{ }^\circ\text{C}$ и $-44 \text{ }^\circ\text{C}$

соответственно. Почти идентичные спектры поглощения и люминесценции этих ЖОЛ как в конденсированном состоянии, так и в их разбавленных растворах, доказывают практически полное отсутствие агрегации. Квантовый выход люминесценции ($\Phi_{\text{фл}}$) ЖОЛ в конденсированном виде варьировался в пределах 45–48% с идентичным для всего ряда максимумом люминесценции в синем диапазоне спектра. Интересной особенностью этой работы является иллюстрация простой возможности настройки спектра люминесценции таких систем путем допирования исходной ЖОЛ матрицы. Так, исходная матрица испускала свет в синей части спектра, но при добавлении излучающего зеленый свет *трис*-(8-гидроксихинолин)алюминия и излучающего красный свет рубрена удалось добиться люминесценции практически по всему спектру видимого света для конечного композита, на основе которого авторами были получены жидкие люминесцентные чернила и сконструирован белый ОСИД.

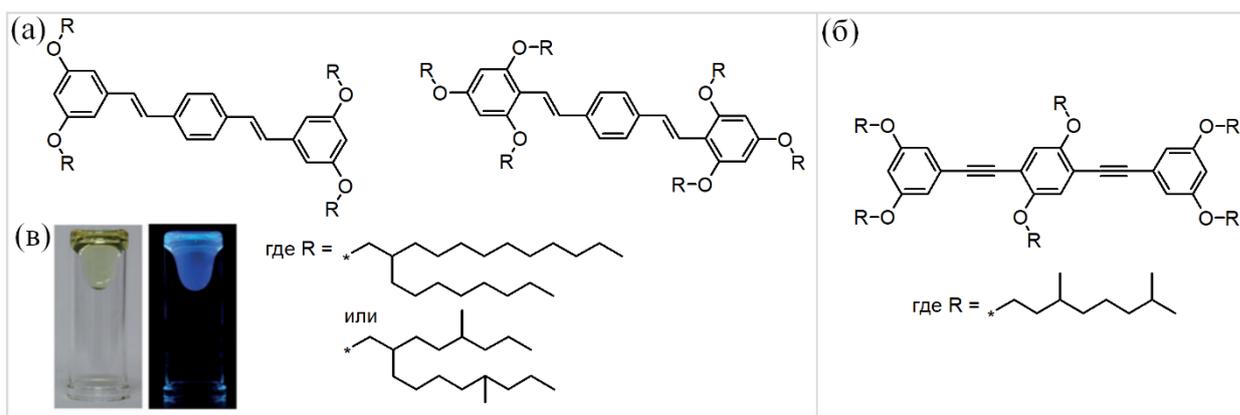


Рисунок 3 – Структурные формулы жидких производных олиго(*n*-фениленвиниленов) (а) и олиго(*n*-фениленэтинилена) (б), фотографии жидкого олиго(*n*-фениленвинилена) с четырьмя 2-октилдодецилокси СТ в дневном свете и при облучении УФ лампой (365 нм)

Развитие данного направления исследования было продолжено коллективом под руководством Нориока [31]. В 2014 году этой группой был синтезирован близкий аналог олиго(*n*-фениленвиниленового) люминофора, отличающийся кратностью связей между фенильными фрагментами и, как

следствие, более планарной структурой, – олиго(*n*-фениленэтинилен) с более короткими и менее разветвленными боковыми 3,7-диметилоктилоксильными СГ (Рисунок 3б). Значения $\Phi_{\text{фл}}$ и η полученного олигомера в работе представлены не были, а $T_{\text{ст}}$ составила 21 °С. Относительно высокая $T_{\text{ст}}$ по сравнению с олиго(*n*-фениленвиниленовыми) люминофорами и наличие батохромного сдвига спектра люминесценции со значительным уширением для чистого жидкого люминофора в сравнении с его разбавленным раствором свидетельствует об остаточной агрегации, выраженной преобладанием эксимер–подобных возбужденных структур с π – π -взаимодействиями между планарными единицами. Однако возможность варьирования остаточной степени агрегации в данном случае может стать интересным способом настройки оптических свойств ЖОЛ. Кроме того, полученный в работе жидкий олиго(*n*-фениленэтинилен) также может выступать в качестве матрицы для разных легирующих добавок. В частности, композит ЖОЛ–С₆₀ продемонстрировал высокую дырочную подвижность (до 0.03 см²·В⁻¹·с⁻¹), что открывает дополнительные возможности для будущих применений ЖОЛ в материаловедении.

Полициклические ароматические углеводороды, такие как антрацены, давно зарекомендовали себя как эффективные люминесцентные материалы ввиду высоких значений квантовых выходов [32], но, как правило, эти системы подвержены крайне высокой π – π -агрегации. Первые попытки получить ЖОЛ на основе антрацена также были описаны в работе группы Наканиши (Рисунок 4) [33]. Боковые разветвленные заместители, аналогичные использовавшимся в работах по синтезу олиго(*n*-фениленвиниленовых) жидких люминофоров, выполняли роль СГ и значительно снижали π – π -агрегацию дифенилантраценов. Авторам удалось добиться крайне низкой вязкости, которая составила 0.28 Па·с с $T_{\text{ст}}$ –60 °С для лучшего образца. Спектральными методами было установлено и доказано отсутствие агрегации в конденсированном состоянии с близкими к спектрам в растворе максимумами

люминесценции в синей диапозоне с $\Phi_{\text{фл}} = 55\%$. Стоит отметить, что фотостабильность жидких дифенилантраценов была в 10 раз выше по сравнению с их аналогами без алкильных групп.

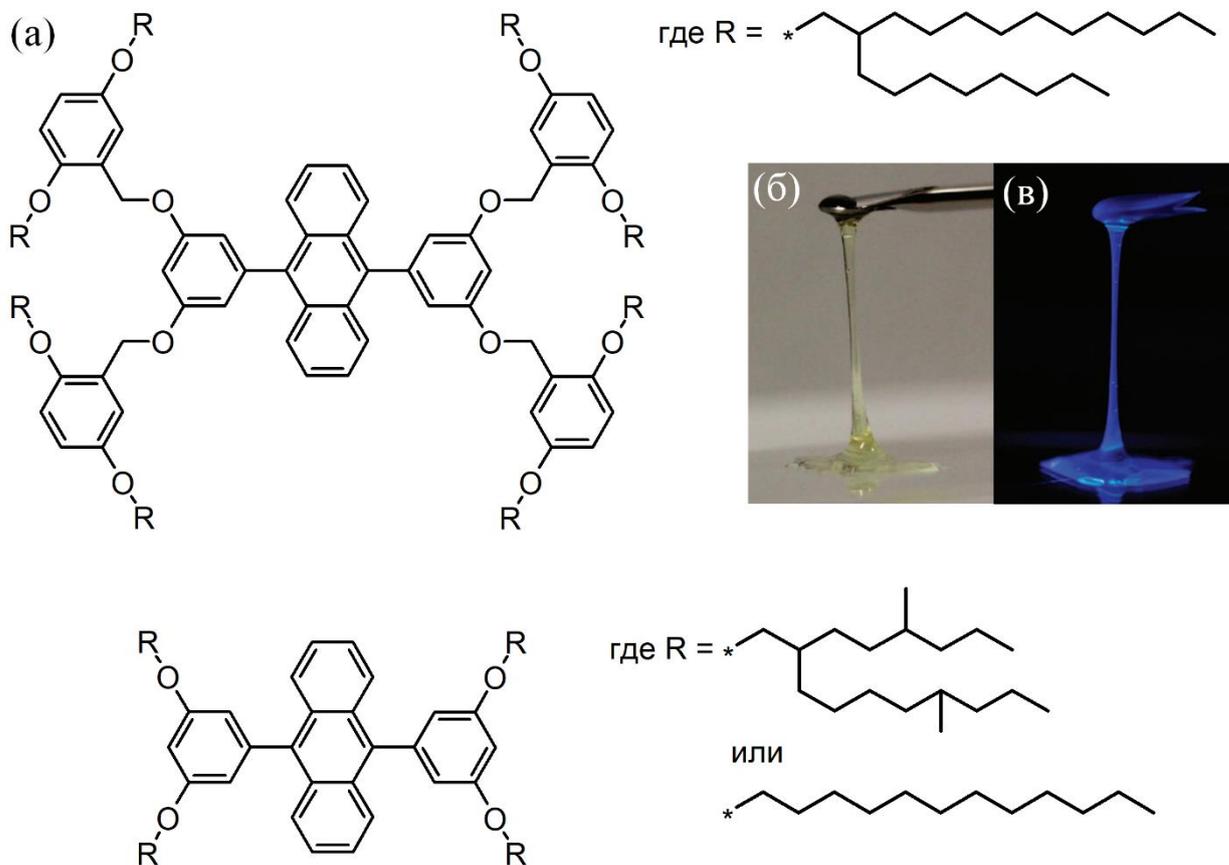


Рисунок 4 – структурные формулы жидких производных 9,10-дифенилантрацена (а) и фотографии жидкого антрацена с четырьмя разветвлёнными СГ при дневном свете (б) и в УФ свете (в)

В этой работе авторы также показали аналогичную олиго(*n*-фениленвиниленовым) ЖОЛ возможность настройки спектра люминесценции путем допирования исходной жидкой матрицы. Интересной особенностью таких композитных систем в данном случае оказалось сохранение своего жидкого состояния и обратимое смещение максимума спектра люминесценции получаемого композита в зависимости от температуры нагрева. Так, исходный композит, допированный комплексами европия и излучающий в красной области спектра при комнатной температуре, изменял

свой спектр люминесценции от желтого к зеленому с шагом нагрева в 50 °С. Такая терморективность обусловлена в первую очередь природой излучательного переноса энергии с матрицы на фенантролированные комплексы европия [34].

Дальнейшее расширение ряда ЖОЛ было представлено соединениями на основе пирена в 2016. Данные полициклические ароматические углеводороды оказались интересными с точки зрения их оптических свойств, поскольку они проявляют свою мономерную и эксимерную люминесценцию в зависимости от межмолекулярных пирен–пиреновых взаимодействий в возбужденном состоянии. В работе Холламби описывается получение 1-(2-децилтетрадецил)пирена, который проявляет эксимер-подобные свойства люминесценции в жидком состоянии со смещением максимума люминесценции от синей части спектра в разбавленном растворе к зеленому в безрастворном жидком состоянии, обусловленные остаточной агрегацией и недостаточной изоляцией молекул люминофора друг от друга (Рисунок 5) [35]. $\Phi_{\text{фл}}$ в этом случае составил 65%, однако проблемы фотостабильности и фотоиницируемой димеризации, присущие полициклическим ароматическим структурам, вносили вклад в низкую стабильность пиреновых ЖОЛ.

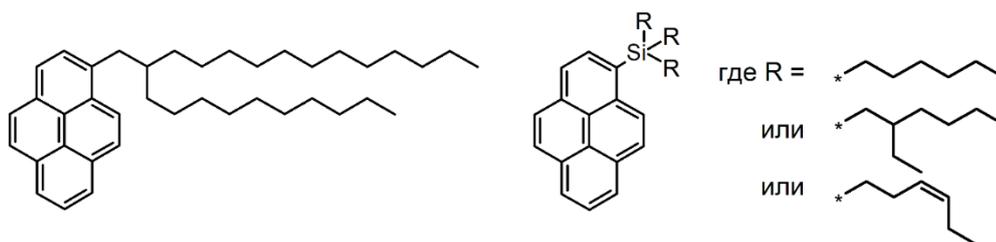


Рисунок 5 – Структурные формулы жидких производных пирена с разветвлёнными алкильной и триалкилсилильной СГ

В 2017 Таки и его коллеги представили серию жидких 1-(триалкилсилил)пиренов, которые применялись для формирования композитных люминесцентных наночастиц [36]. В данной работе было

показано, что стерически более объёмные заместители в триалкилсилильной группе существенно влияют как на физические, так и на флуоресцентные свойства люминофоров. В качестве алкильных заместителей при атоме кремния в данной работе использовались (*Z*)-3-гексен-1-ильные, гексильные, 2-этилгексильные и изопропильные (Рисунок 5). Так, по мере уменьшения разветвлённости и насыщенности заместителей, уменьшается вязкость жидкости, но в то же время, более разветвлённые группы эффективнее подавляют пирен–пиреновые межмолекулярные взаимодействия, о чём свидетельствовало полное тушение люминесценции эксимера и сильная люминесценция мономера в конденсированном состоянии.

Полученные знания о способах получения сопряжённых соединений в жидком агрегатном состоянии позволили в дальнейшем получать и вязкотекучие сопряжённые полимеры. Поскольку сопряженные полимеры имеют большую длину сопряжения чем их мономерные эквиваленты, они проявляют отличные и порой уникальные оптоэлектронные свойства [37,38]. При рассмотрении этого класса материалов в качестве жидкости не содержащей растворителей, ожидается, что он также будет обладать множеством функций, присущих сопряжённым полимерам. Вязкотекучие полимеры характеризуются деформируемостью, которая существенно отличается от динамики низкомолекулярных жидкостей, поскольку полимеры одновременно обладают текучестью и эластичностью, а именно вязкоупругостью [39]. Однако перевод в жидкое агрегатное состояние сопряжённых полимеров является более сложной задачей из-за усиленных сил межмолекулярного взаимодействия.

Подходы к созданию полимеров, способствующие повышению текучести сопряжённых полимеров, можно разделить на три типа в зависимости от их химической структуры (Рисунок 6): введение гибких спейсеров между сопряженными фрагментами в основную цепь (Тип I) [40,41], блочная [42–45] или привитая [46,47] сополимеризация с мягким

полимером (Тип II) и модификация сопряжённого полимера низкомолекулярными боковыми цепями (Тип III) [48].

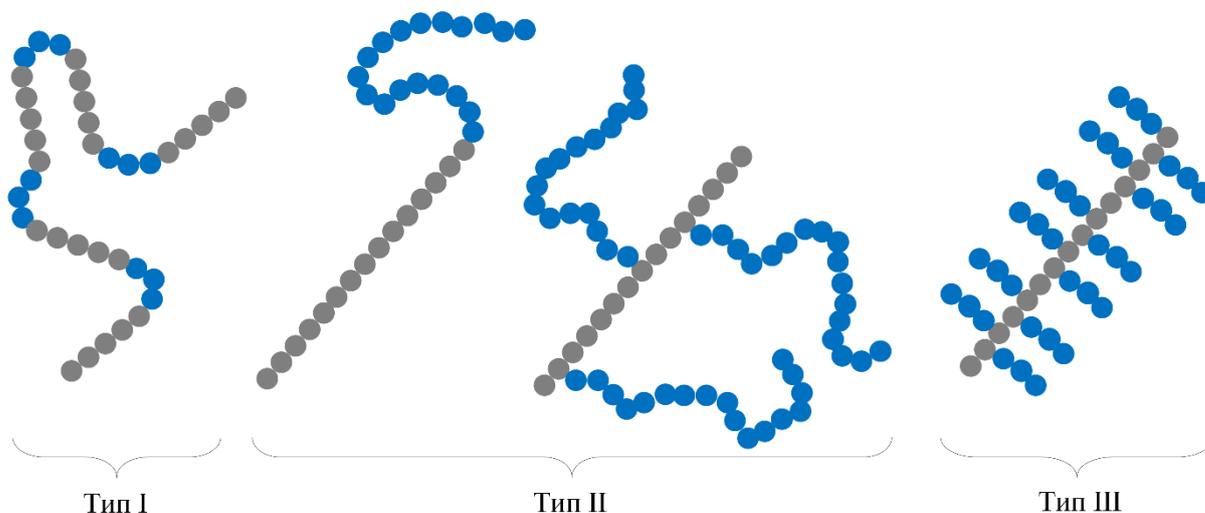


Рисунок 6 – Схематическое изображение подходов к созданию сопряженных полимеров, обладающих повышенной текучестью, где серыми сферами изображены жесткие сопряженные звенья полимера, а синими – гибкие несопряженные фрагменты полимера

Сопряженные полимеры типов I и II наиболее хорошо подходят для контроля степени кристалличности и настройки электрических свойств [49]. Подход типа I также широко используется для высококристаллических несопряженных полимеров, таких как полиимиды, известные как инженерные пластики. Однако в сопряженных полимерах важны не только механические, но и оптоэлектронные свойства, определяемые жесткой сопряженной цепью. Поэтому разрыв π -сопряжения гибкими несопряженными фрагментами может оказаться вредным для настройки оптоэлектронных свойств. Кроме того, нет никакой гарантии, что мягкость и желаемая длина сопряжения будут совместимы. Таким образом, тип II представляется единственным возможным подходом для достижения нужных оптоэлектронных свойств и в сочетании с деформируемостью. Философия молекулярного дизайна сопряженных полимеров типа III по своей сути такая же, как и у традиционных жидких кристаллов, где тщательно контролируются слабые межмолекулярные

взаимодействия. По сравнению с сопряжёнными полимерами типа I и II, особенность сопряжённых полимеров типа III заключается в том, что их мягкость зависит исключительно от низкомолекулярных боковых заместителей.

В отличие от большинства низкомолекулярных жидкостей, полимерные жидкости обладают сложной текучестью (вязкоупругостью), которая сильно зависит от скорости деформации. При постоянной температуре вязкоупругие материалы демонстрируют жидкостное поведение при медленной деформации, тогда как при быстрой деформации они демонстрируют более жесткое поведение (резиновое и стекловидное) [50].

Наиболее типичным примером полимера типа III с $T_{ст}$ ниже комнатной температуры является ряд поли(3-*n*-алкилтиофен)ов (Рисунок 7а) [51,52]. Поли(3-бутилтиофен) имеет $T_{ст}$ выше комнатной температуры, тогда как поли(3-*n*-алкилтиофен)ы с боковыми цепями длиннее гексильной имеют $T_{ст}$ ниже комнатной температуры. Примечательно, что региорегулярность практически не влияет на $T_{ст}$, но оказывает большое влияние на их механические свойства. Региорегулярные (относится к «полностью состоящим из повторяющихся звеньев от головы до хвоста») поли(3-*n*-алкилтиофен)ы демонстрируют термомеханические свойства псевдорезины из-за их высокой кристалличности, тогда как нерегулярные поли(3-*n*-алкилтиофен)ы ведут себя аналогично аморфным полимерам из-за их низкой кристалличности. Региорегулярный политиофен, с 2-этилгексильным заместителем в β -положении обладает $T_{ст}$ почти при комнатной температуре [53].

Гомес и соавторы обнаружили универсальное правило для $T_{ст}$ сопряжённых полимеров типа III, сосредоточив внимание на разнице во вращательных барьерах между пяти- и шестичленными кольцами в полимерах [54]. Они объяснили, что полимеры с высоким содержанием тиофена, которые обладают низкими вращательными барьерами, демонстрируют тенденцию

иметь более низкую $T_{ст}$ по сравнению с полимерами с большими вращательными барьерами. Однако полифлуорены (Рисунок 7б), которые классифицируются как полимеры с высокой $T_{ст}$, также могут иметь $T_{ст}$ ниже комнатной температуры за счет введения длинных боковых цепей.

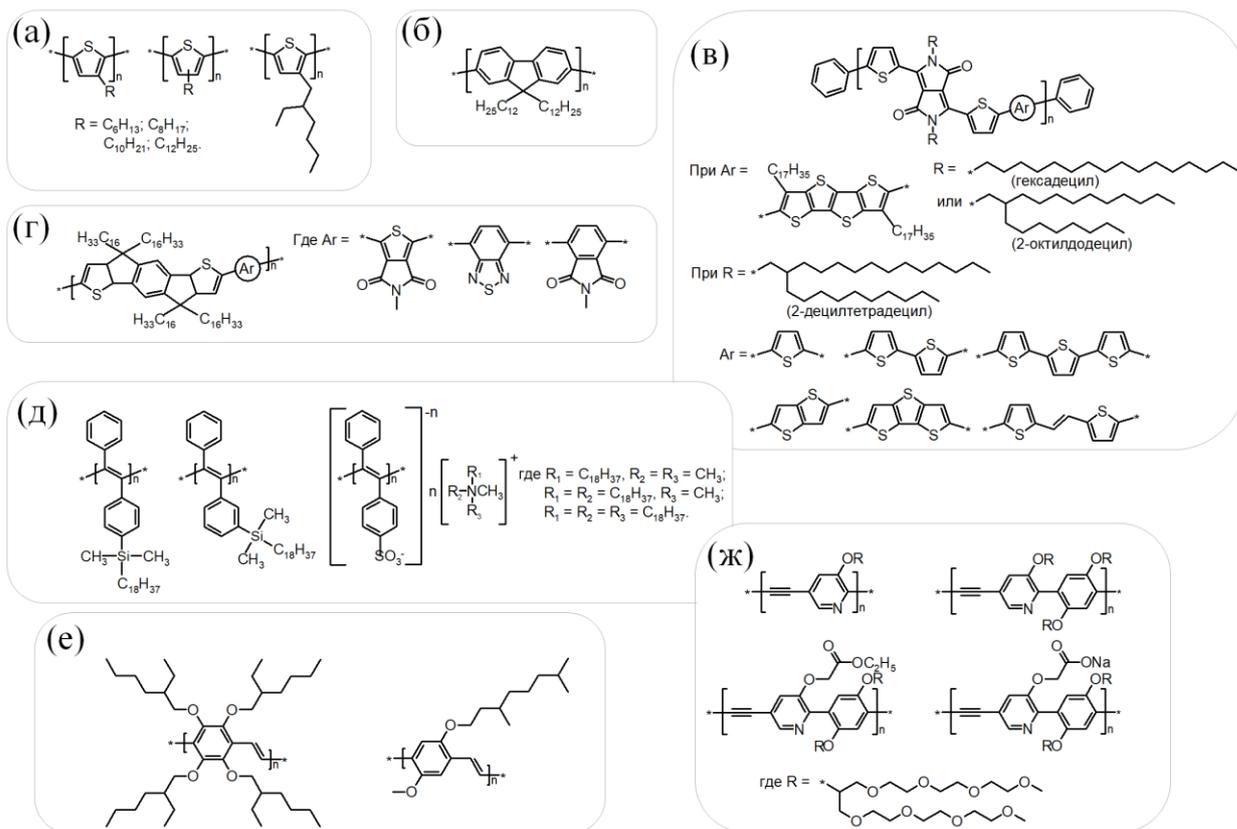


Рисунок 7 – Структурные формулы сопряжённых полимеров с $T_{ст}$ ниже комнатной температуры: поли(3-*n*-алкилтиофен)ы (а), полифлуорен (б), полимеры на основе дикетопирролопиррола (в), полимеры на основе индаценодитиофена (г), поли(дифенилацетилен)ы (д), поли(*n*-фениленвинилен)ы (е) и поли(*n*-ариленэтинилен)ы (ж)

Полимеры на основе дикетопирролопиррола (Рисунок 7в), хорошо известные как высокоэффективные органические полупроводники, могут быть легко модифицированы алкильными заместителями на атоме азота, что позволяет легко регулировать $T_{ст}$ в пределах от -54 до 24 °С [55–57]. Полимеры на основе индаценодитиофена, замещенные длинными алкильными заместителями (Рисунок 7г), также имеют низкую $T_{ст}$ [58,59]. Самыми

ранними исследованиями, направленными на повышение текучести, а не электрических свойств сопряжённых полимеров, могут быть исследования Квака и его группы [60–62]. Они сообщили о резиноподобных механических свойствах поли(дифенилацетилена) с двумя разными типами боковых заместителей: алкилсиланом и полиэлектролитной сульфоновой кислотой с противокатионами алкиламмония (Рисунок 7д). Подробных термомеханических характеристик не сообщалось, но такие полимеры имеют модуль накопления (G') около 10^5 – 10^6 Па, что соответствует эластичному состоянию.

Поли(*n*-фениленвинилен) с четырьмя 2-этилгексилокси СГ (Рисунок 7е) был независимо описан группами Суха и Вандерзанде [63,64]. В первом случае сообщалось, что полимер был получен в виде твёрдого волокнистого вещества, а во втором, – в виде жидкости. Такие полимеры синтезируются методом, при котором радикальная и анионная полимеризация конкурируют друг с другом, что приводит к бимодальному молекулярно-массовому распределению [65]. Проявление свойств жидкости полимера может быть обусловлено низкомолекулярными фракциями, что позволяет предположить, что высокомолекулярная фракция представляет собой твердые вещества. Подобные несоответствия обнаруживаются и в других поли(*n*-фениленвиниленах) [66,67]. Таким образом, при обсуждении текучих свойств сопряжённых полимеров необходима полная информация о молекулярной массе и ее распределении.

Помимо алкильных и ионных боковых цепей, существуют и альтернативные варианты СГ для снижения $T_{ст}$ сопряжённых полимеров. Сообщается, что поли(*n*-арилэтиленвинилены) с боковыми разветвленными олигоэтиленгликолевыми СГ (Рисунок 7ж) представляют собой жидкости при комнатной температуре [68]. Олиго(диметилсилоксаны) также известны как боковые цепи с низкой $T_{ст}$ [69,70], однако вязкотекучих сопряжённых полимеров с такими группами описано ещё не было.

В 2019 г. группа Наканиши систематически исследовала структурные требования для получения вязкотекучих поли(диалкилфлуоренов) (Рисунок 8) [71]. Было установлено, что цепи Гербе (β -алкилированный радикал с общей формулой $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})-\text{C}_{n+2}\text{H}_{2n+5}$) обладают гораздо более высокой способностью понижать температуру плавления или стеклования, чем соответствующие линейные алкилы, что подтверждалось и в других работах [72]. Предыдущие исследования, включая подробные термические характеристики коротких цепей Гербе, показали, что 2-этилгексильные группы малоэффективны для подавления π - π -агрегации полифлуорена [73]. Было обнаружено, что при использовании более длинной цепи Гербе, 2-гексилдециловой группы, полифлуорен оказался псевдожидким ($G'' > G'$) при комнатной температуре. G' , составляющий $2 \cdot 10^4$ Па, был значительно ниже, чем сообщалось ранее для любых сопряжённых полимеров типа III, и этот пример был первым хорошо охарактеризованным текучим сопряжённым полимером.

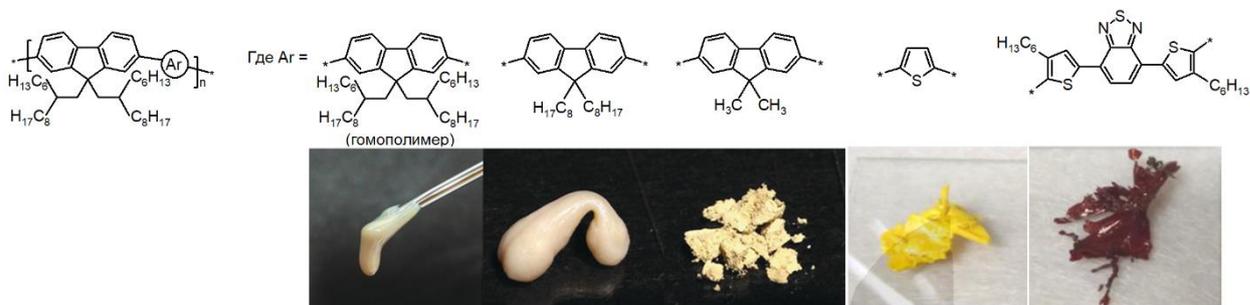


Рисунок 8 – Структурные формулы сопряжённых сополимеров с 9,9-бис(2-гексилдецил)флуореновым звеном и фотографии полимеров под соответствующими ими структурными формулами

Взаимосвязь между вязкоупругостью и структурой боковой цепи была исследована путем синтеза чередующихся сополимеров с различным количеством алкильных заместителей при сохранении 9,9-бис(2-гексилдецил)флуоренового фрагмента. При получении сополимера с 9,9-диоктилфлуореновыми звеньями полимер представлял собой

каучукоподобное вещество и имел почти одинаковые модули G' и G'' (10^6 Па) во всем диапазоне частот измерений. Такое поведение напоминает поведение так называемого критического геля [74], что указывает на конкуренцию свойств жидкости и твердого тела. Сополимер с 9,9-диметилфлуореновыми сопряжёнными звеньями был получен в виде твердого вещества. Введение различных π -сопряженных звеньев при сополимеризации позволило изменить оптические свойства, сохраняя при этом деформируемость полимера (Рисунок 8). Введение тиофена привело к уменьшению запрещенной зоны и образованию полимера, излучающего свет в зелёном спектральном диапазоне. Использование донорно-акцепторной структуры (в случае 4,7-бис(4-гексил-2-тиенил)-2,1,3-бензотиадиазола) привело к ещё большему уменьшению запрещенной зоны и получению полимера, излучающего свет в красном спектральном диапазоне.

Таким образом, вязкоупругость полимера, или динамика деформации, определяется молекулярно-массовыми характеристиками полимера, жесткостью цепей и коэффициентом трения между полимерными цепями. Эта сложность является причиной того, что предсказание вязкоупругости полимеров по-прежнему является сложной задачей [75]. Стоит отметить, что жидкие сопряжённые полимеры имеют короткую историю исследований и еще не полностью изучены. Прежде всего, мало что известно о влиянии молекулярной массы на механические свойства таких полимеров, чтобы лучше понять корреляцию структура–вязкоупругость. Кроме того, приоритет первых исследований был отдан размягчению сопряжённых полимеров, а не оптимизации их электрических свойств.

Последующие разработки в области ЖОЛ были направлены на получение жидких люминофоров, излучающих свет в ближнем инфракрасном (БИК) спектральном диапазоне. Поскольку большинство молекул с БИК-поглощением и люминесценцией имеют жесткую плоскую структуру из-за большого π -сопряжения [76,77], необходим тонкий контроль молекулярного

взаимодействия в жидком состоянии для достаточной изоляции большого π -звена во избежание самогашения люминесценции за счет образования агрегатов. По этим причинам разработка БИК-излучающего ЖОЛ является довольно сложной задачей. В 2017 и 2018 гг. сообщалось о получении жидких фталоцианинов, однако в процессе их изучения было обнаружено, что они формируют H-агрегаты, что нежелательно для люминесцентных свойств в БИК-диапазоне [78,79]. В 2020 году Кимура и соавторы нашли способ получения жидких фталоцианинов, не образующих агрегатов и обладающих излучением в БИК-диапазоне (Рисунок 9) [80]. Было определено, что существенную роль в настройке агрегационных свойств фталоцианина играет характер замещения разветвленных алкильных цепей. На Рисунке 9б показана предлагаемая схематическая иллюстрация взаимосвязи молекулярной структуры и свойств агрегации. Поскольку в случае 3,5-замещённых фенильных боковых групп имеется пространство над ядром фталоцианина, существует вероятность формирования H-агрегатов, что приводило к полному подавлению люминесценции. С другой стороны, ядро фталоцианина с 2-гексилдецильными СГ в положении 2,5 фенильных боковых групп было более эффективно изолировано. Конфигурации разветвленных алкильных цепей препятствуют расположению «лицом к лицу» ядер фталоцианина даже в конденсированном жидком состоянии. Следовательно, прямые π - π -взаимодействия подавляются путём полного изолирования разветвленными заместителями на поверхности фталоцианина, и люминесценция в БИК-диапазоне от жидкого образца благодаря этому сохраняется, хотя и возникало частичное тушение из-за небольшого стоксового сдвига.

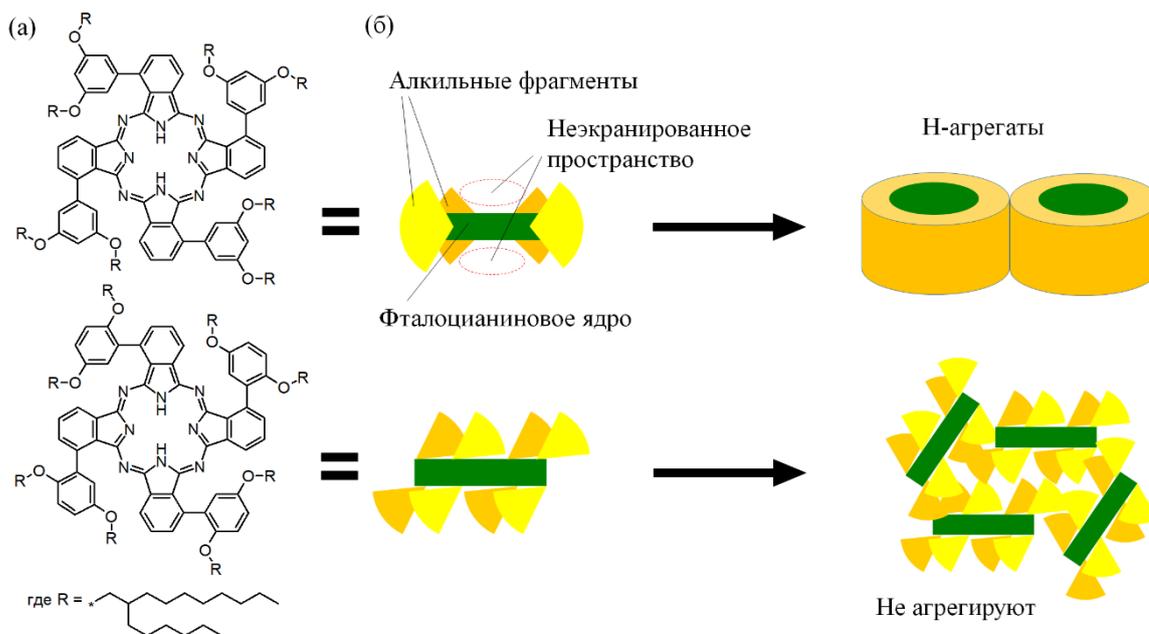


Рисунок 9 – Структурные формулы производных фталоцианинов (а) и схематическое представление взаимосвязи их молекулярной структуры и свойств агрегации (б)

Одним из последних достижений в области разработки ЖОЛ относится работа Цзяньхуа Су и соавторов, посвящённая получению жидких производных N,N' -дигидрофеназина [81]. Для подавления π - π -взаимодействий 9,14-дифенил-9,14-дигидробензо[a,c]феназина использовали сложноэфирные группы на основе гексановой, ундекановой, пальмитиновой и n -генойкозановой кислот (Рисунок 10а). Как показали результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), соединения, этерифицированные гексановой, ундекановой и пальмитиновой кислотами являются жидкостями. Однако при этерификации n -генойкозановой кислотой получается твёрдое соединение, имеющее резкий эндотермический пик в каждом цикле нагрева при температуре около 48 °С и экзотермический пик в процессе охлаждения при 39 °С. Такое фазовое поведение твёрдого соединения может быть обусловлено тем, что оно имеет самую длинную алкильную цепь и самую высокую молекулярную массу среди исследуемой серии, что приводит к сильным межмолекулярным взаимодействиям.

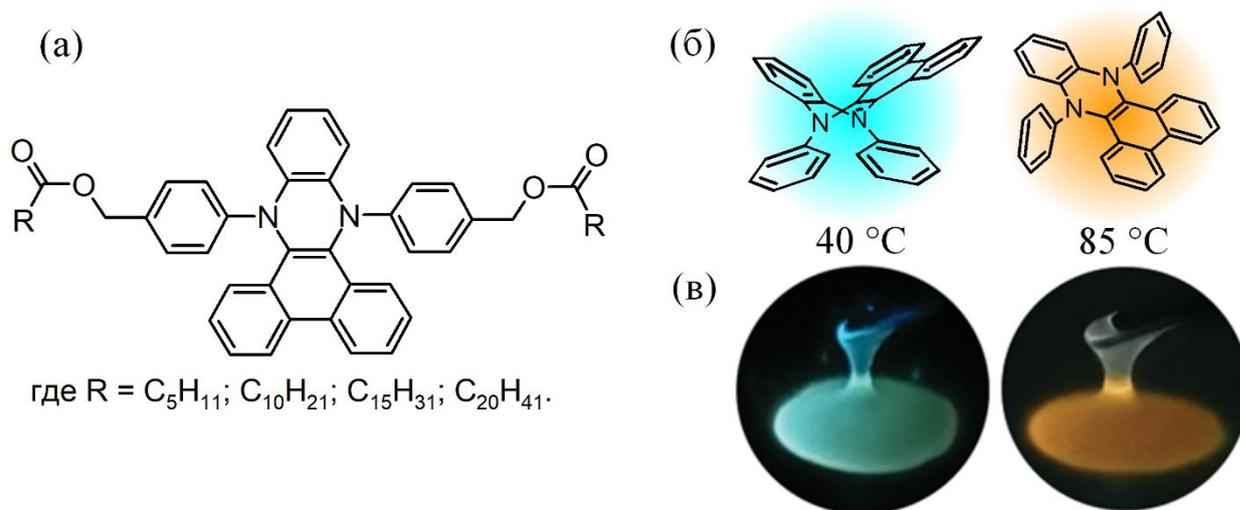


Рисунок 10 – Структурная формула жидких производных дигидрофеназина (а), схематическое изображение температурной зависимости структуры люминесцентного ядра жидких производных дигидрофеназина (б) и фотографии жидкого производного дигидрофеназина под УФ излучением и при различной температуре (в)

При исследовании фотофизических свойств данных соединений было обнаружено, что они характеризуются спектрами поглощения и люминесценции, аналогичными хромофору на основе незамещённого дигидрофеназина [82]. В конденсированном состоянии данные соединения демонстрировали температурную зависимость спектров люминесценции (Рисунок 10в). При температуре ниже 40 °C спектр люминесценции содержит одну полосу с максимумом при 475 нм. По мере повышения температуры до 85 °C интенсивность оранжево-красной полосы постепенно увеличивается с одновременным исчезновением синей полосы люминесценции. В данной работе также отмечалось, что по мере увеличения длины алкильного фрагмента молекул уменьшается вязкость жидких соединений, что позволяет прогнозировать свойства будущих ЖОЛ на основе дигидрофеназина.

Как можно заметить, на текущий момент ЖОЛ являются относительно новым и малоизученным классом люминесцентных материалов. Самые ранние работы, связанные с ЖОЛ, преимущественно сообщали о синтезе

новых для своего времени соединений и носили скорее справочный характер. В дальнейшем, когда начала осуществляться целенаправленная разработка ЖОЛ, вектор первых исследований был направлен на поиск оптимального химического строения люминофоров, приводящего к достаточному подавлению межхромофорных взаимодействий для получения жидкого вещества, что будет более детально раскрыто в разделе 1.2 диссертации. По мере расширения представления о способах регулирования межмолекулярных взаимодействий, сообщалось о получении ЖОЛ более сложного строения. Акцент последующих разработок в данной области был сосредоточен на расширении функциональных возможностей новых ЖОЛ с целью повышения потенциала их применения, чему посвящён Раздел 1.3 данной диссертации. Большинство последних работ в области ЖОЛ направлены на поиск их практического применения, о чём подробнее будет сообщено в Разделе 1.4 диссертации. Несмотря на многообразие представленных в литературе примеров ЖОЛ, номенклатура таких соединений остаётся относительно малой. Большинство представленных жидких люминофоров люминесцируют в коротковолновой области видимого спектра. Это обусловлено тем, что разработка ЖОЛ с люминесценцией в более длинноволновых спектральных диапазонах сопряжена с большими трудностями, вызванными необходимостью подавления межхромофорных взаимодействий более жёстких сопряжённых фрагментов. Более того, большинство ЖОЛ характеризуются низкими значениями $\Phi_{\text{фл}}$, поэтому разработка новых жидких люминофоров с улучшенными фотофизическими характеристиками всё ещё остаётся актуальной задачей.

1.2 Принципы химического строения люминофоров, обуславливающие их жидкое агрегатное состояние

Различные способы замещения боковыми СГ для ЖОЛ, содержащих один и тот же π -сопряженный люминофор, во многом определяют их некоторые физические свойства ($T_{пл}$, $T_{ст}$ и η). На сегодняшний день для получения ЖОЛ на основе сопряженных соединений путём ковалентного присоединения СГ к π -сопряженному каркасу используются различные фрагменты, такие как алкильные, просто- и сложноэфирные, олигоэтиленгликолевые, алкилсилановые и силоксановые. Однако не всегда удаётся подобрать подходящие СГ для достаточного подавления агрегации люминофоров. Для получения ЖОЛ необходимо тонко регулировать силы межмолекулярных взаимодействий путём подбора типа, размера и положения СГ в структуре соединения. Влияние структурных параметров на физические свойства ЖОЛ было систематично исследовано в серии работ [72,83–87], и основные закономерности будут описаны ниже.

Как правило, люминофоры небольших размеров обладают слабыми π - π -взаимодействиями и могут быть легко переведены в жидкое агрегатное состояние модификацией короткими боковыми заместителями. Кроме того, такие соединения часто обладают низкой η . Например, ЖОЛ на основе тетразинов и нафталинов с алифатическими СГ имеют η в диапазоне 30–60 мПа·с [88] и 40–70 мПа·с [89] соответственно, что намного ниже, чем η более сложных ЖОЛ с алкильными фрагментами, например, олиго(*n*-фениленвинилен)ов (0,6–34,6 Па·с) [30], 9,10-дифенилантраценов (0,3–84,0 Па·с) [33,90], пиренов (2,3–58,0 Па·с) [87] и бромнафталимидов (0,8 Па·с) [91]. Такие низковязкие ЖОЛ перспективны для разработки устройств с регенерируемым функциональным слоем в связи с возможностью «перезаправки» ЖОЛ.

Большинство описанных в литературе ЖОЛ были получены путем модификации сопряженных фрагментов алкильными заместителями. Сообщалось, что по сравнению с алкильными боковыми цепями этиленгликолевые СГ демонстрируют меньшую степень ван-дер-ваальсовых взаимодействий, а также большую энтропию и, следовательно, могут более эффективно снижать $T_{пл}$. Например, $T_{пл}$ производного тетрафенилэтилена, замещенного тетрадецильной (63 °С) СГ, была снижена до -60 °С простой заменой алкильных заместителей на метилтетраэтиленгликолевые [92]. Силоксановые цепи химически стабильны и эффективны для уменьшения межмолекулярных взаимодействий больших π -сопряженных систем благодаря их гибкости и сильному пластифицирующему эффекту [93,94]. Например, относительно большие π -сопряженные молекулы, такие как триариламины [95–101], фталоцианины [24,69], пирены [36], флуорены [70] и олигодифенилацетилены [60], могут быть получены в жидком виде даже при низком массовом содержании силоксановых СГ.

Было обнаружено, что алкильные заместители, содержащие сложноэфирные группы, менее эффективны в снижении $T_{пл}$, чем алкильные цепи, содержащие простой эфир, что, вероятно, связано с более сильными межмолекулярными взаимодействиями, которым способствует полярная карбонильная группа. Например, производное тетрафенилэтилена (Рисунок 11), замещенное сложноэфирными СГ с 2-гексилдецильными цепями, было получено в виде твердого вещества с $T_{пл} = 30$ °С, в то время как тетрафенилэтилен с четырьмя 2-гексилдецилоксильными СГ был получен в виде жидкости с температурой стеклования $T_{ст} = -54$ °С [102].

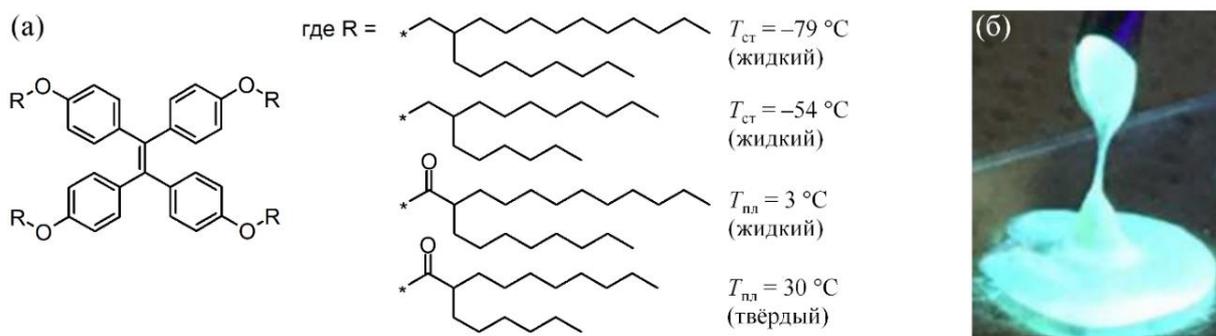


Рисунок 11 – Структурные формулы ЖОЛ на основе тетрафенилэтилена (а) и фотография жидкого тетрафенилэтилена с октилдодеканоатными СГ (б)

Кроме того, в ряде работ сообщается, что две разные боковые цепи приводят к более эффективному снижению $T_{пл}$, чем две одинаковые. Например, 9,10-дибутилантрацен представляет собой твердое вещество с высокой $T_{пл} = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$, тогда как его изомер 9-бутил-10-(1-метилпропил)антрацен представляет собой жидкость при комнатной температуре [14]. Влияние молекулярной симметрии на $T_{пл}$ может быть связано с нарушением периодичности структуры кристаллической упаковки.

Как правило, $T_{пл}$ уменьшается с увеличением длины цепи СГ потому что более длинные боковые цепи занимают больший объем и более эффективно подавляют межхромоморфные взаимодействия, чем более короткие [36,60,87]. Однако длину боковых цепей следует тщательно контролировать, поскольку жидкое агрегатное состояние в ЖОЛ достигается за счет тонкого баланса между π - π -взаимодействиями сопряженных фрагментов и ван-дер-ваальсовыми силами между СГ. Если заместители слишком короткие, то $T_{пл}$ не может быть эффективно уменьшена из-за недостаточно подавленных π - π -взаимодействий. Наоборот, когда алкильные СГ слишком длинные, возникает риск парафинизации вещества вследствие преобладающего влияния ван-дер-ваальсовых сил между заместителями [15,81,87].

Было обнаружено, что при одинаковой длине основной цепи ненасыщенные алкильные цепи приводят к более низкой вязкости по сравнению с насыщенными. Например, при сравнении двух ЖОЛ на основе пирена, с разными триалкилсилильными группами было выявлено, что соединение с тригексилсилильным заместителем имеет более высокую вязкость, по сравнению с аналогом с *трис*((*Z*)-3-гексен-1-ил)силильной СГ (Рисунок 5) [36].

Разветвленные СГ, такие как разветвленные алкильные цепи на основе спирта Гербе, более эффективны, чем линейные цепи, для получения ЖОЛ из-за их более высокой степени объемности и аморфности [30,33,102]. Однако сверхразветвленные заместители обычно характеризуются более сильными меж- и внутримолекулярными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, что может приводить к более высокой вязкости получаемых жидкостей [30].

Как правило, большее количество СГ сильнее снижает $T_{пл}$ из-за стерического эффекта и более эффективного подавления межмолекулярных взаимодействий [14,71].

Когда расположение СГ способствуют более эффективному экранированию сопряженного фрагмента, межхромоморные взаимодействия могут быть подавлены в значительно большей мере, что приводит к эффективному снижению $T_{пл}$. Вместе с этим, $T_{пл}$ снижается менее эффективно, когда все замещенные цепи простираются наружу от π -звена (Рисунок 9). Кроме того, вязкость получаемой жидкости в последнем случае обычно выше, чем в первом, из-за более сильного межмолекулярного цепного трения [30,87].

Относительно недавно Кушваха и соавторы продемонстрировали альтернативный способ получения ЖОЛ путем смешивания двух аналогичных легкоплавких ($T_{пл}$ выше комнатной температуры) люминофоров с короткими алкильными заместителями в эквимольном соотношении [103]. В качестве модельного люминофора был использован перилен ($T_{пл} = 278$ °С),

присоединение к которому коротких алкильных боковых СГ, таких как этильный и бутильный радикал (Рисунок 12а), позволило получить твёрдые вещества со значительно сниженной до $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{пл}}$ (Рисунок 12б), что явилось следствием нарушения кристаллической упаковки периленовых фрагментов. Интересно, что при эквимольном смешении двух различных алкилированных периленов получались жидкие материалы даже при комнатной температуре из-за высокой энтропии объединенных веществ, которая препятствовала кристаллизации до температуры эвтектики (Рисунок 12в). Утверждалось, что эта стратегия способна увеличить плотность хромофоров за счет использования коротких алкильных боковых цепей, объем которых был значительно уменьшен по сравнению с длинными объемными боковыми цепями, используемыми в обычных ЖОЛ.

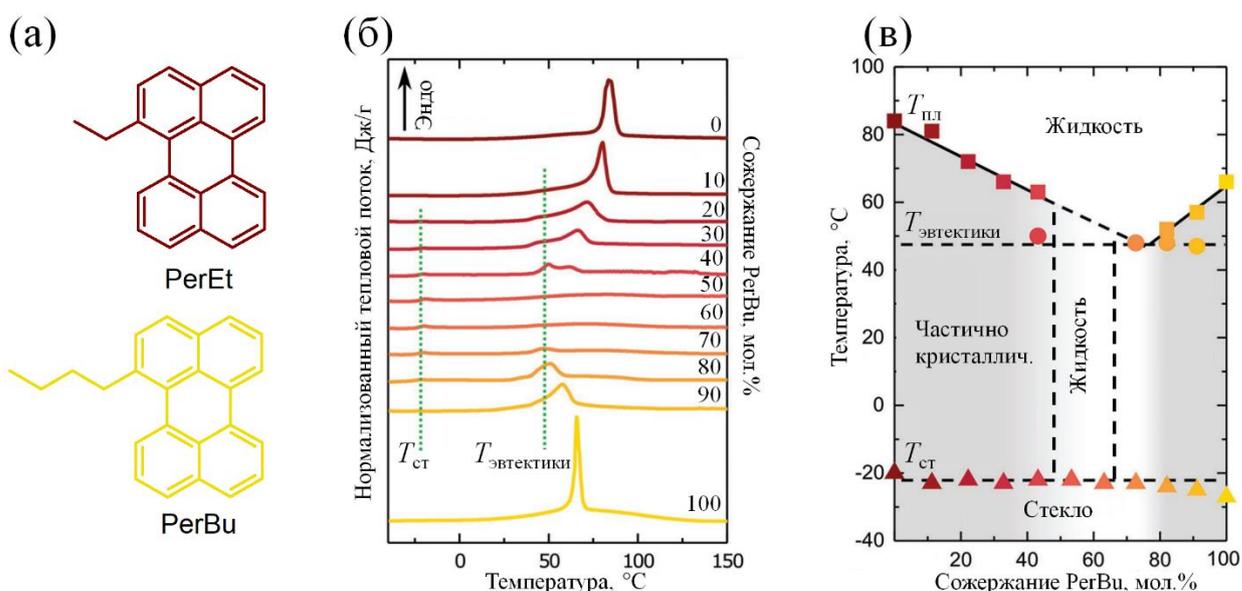


Рисунок 12 – Структурные формулы алкилпериленов с этильной (PerEt) и бутильной (PerBu) СГ с низкими температурами плавления (а), кривые ДСК указанных производных периленов в индивидуальном виде и их смесей с различным соотношением (б), а также фазовая диаграмма смеси производных периленов с этильным и бутильным заместителями (в)

Еще в 2016 году Рибьерр и соавторы продемонстрировали приготовление жидкой смеси путем смешивания двух производных флуорена,

замещенных силоксановыми заместителями: жидкого ($T_{ст} < -80$ °С) и парафинообразного ($T_{пл} = 60$ °С) в молярном соотношении 1:1 [70]. Смесь образовала стабильную жидкую фазу и показала $\Phi_{фл} = 28\%$. Кроме того, при высокой интенсивности накачки смесь продемонстрировала очень высокий порог усиленного спонтанного излучения ($150 \text{ мкДж} \cdot \text{см}^{-2}$), что указывает на огромный потенциал для применения такой жидкой композиции в органических лазерах.

Несмотря на комплексные стратегии молекулярного дизайна, направленные на эффективное подавление межмолекулярных взаимодействий хромофоров, некоторые ЖОЛ подвергаются затвердеванию со временем. Например, Керкхоф с соавторами приготовили жидкий 9,10-дифенилантрацен с алкильными СГ, который затвердел через три дня [104]. Такие метастабильные жидкости называются переохлажденными. Идентификация метастабильных фаз технически затруднена, поскольку процессы затвердевания могут идти от нескольких часов до нескольких месяцев. Современные методы определения принадлежности ЖОЛ к классу переохлаждённых жидкостей включает обширный комплекс исследований [105]. Так, для выявления склонности к кристаллизации, ЖОЛ отжигают длительное время при температуре ниже -20 °С, после чего анализируют материал методом ДСК при низкой скорости нагрева ($0,5 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$), что позволяет выявить процессы холодной кристаллизации переохлаждённой жидкости. Исследование температурной зависимости вязкости в широком интервале температур с большей выборкой позволяет выявить переохлаждённую жидкость по отклонению от аррениусовской зависимости (и в таком случае утверждается, что температурная зависимость вязкости соответствует энджеловской [106]). Кроме того, исследуется молекулярная подвижность ЖОЛ, для чего необходимо дополнительно измерить время вращательной корреляции (методом твердотельного ядерного магнитного резонанса (ЯМР)), молекулярный радиус (гель-проникающей хроматографией

(ГПХ)) и свободный объём жидкости (позитронный анализ поверхности и денситометрия). Такой подход к исследованию ЖОЛ требует использования большого объёма исследуемого вещества, длительного времени анализа и высокотехнологичного оборудования, что может существенно затормозить разработку новых жидких люминофоров.

Использование переохлажденных ЖОЛ может привести к уменьшению срока службы устройств на их основе, поскольку непредсказуемое и неконтролируемое затвердевание ведет к изменению их оптоэлектронных свойств. Чтобы решить эту проблему были установлены принципы проектирования кинетически стабильных ЖОЛ путём выявления корреляции между двумя параметрами молекулярной структуры (соотношением содержания боковой цепи и структурой π -сопряжённого скелета) и кинетической стабильностью соответствующих ЖОЛ с использованием 9,10-дифенилантрацена с алкильными СГ в качестве модельного ЖОЛ [90]. Ряд производных 9,10-дифенилантрацена с алкильными СГ был получен путем модификации алкильных боковых цепей на основе спирта Гербе в положениях 3,5 фенильных колец 9,10-дифенилантрацена (Рисунок 13а). Два соединения, присоединенные к 2-этилгексильной и 2-бутилоктильной цепям, были получены в виде твердых веществ, которые на кривых ДСК при скорости нагрева 10 °С/мин демонстрировали эндотермические пики плавления при 71 и 61 °С соответственно. Путем удлинения боковых цепей до 2-гексилдецила была получена прозрачная жидкость. Следовательно, увеличение длины боковых цепей эффективно снижает $T_{пл}$. Основываясь на рассчитанных значениях энтропии при соответствующих $T_{пл}$ двух твердых соединений, соединение с 2-бутилоктильными цепями показало большую неупорядоченность, чем соединение с 2-этилгексильными цепями. Следовательно, более длинные алкильные цепи должны быть более объемными и хаотичными, чтобы подавлять затвердевание получаемого материала.

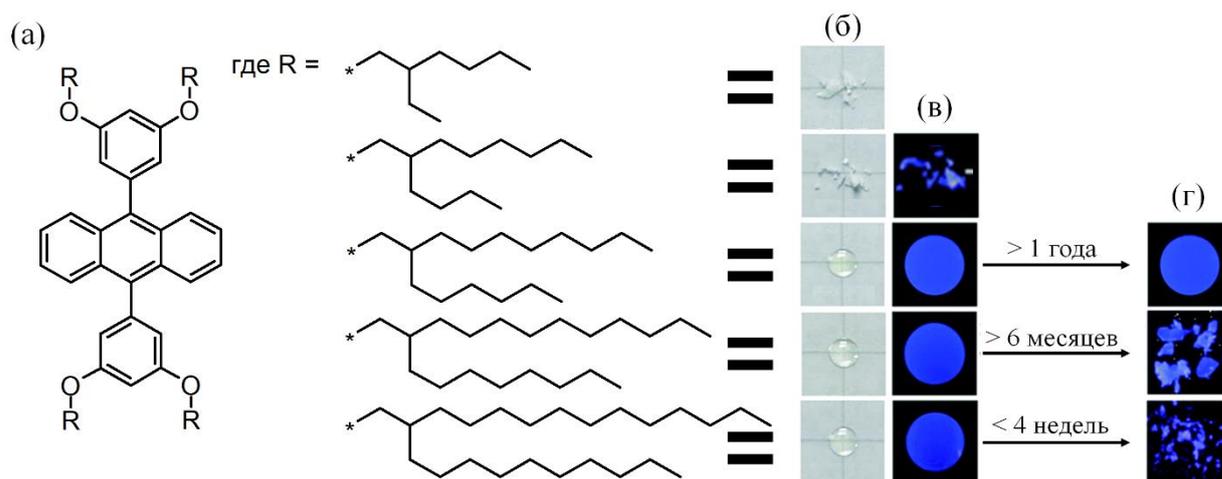


Рисунок 13 – Структурные формулы производных 9,10-дифенилантрацена с СГ различной длины в 3,5-положениях фенильных колец (а) и соответствующие этим формулам фотографии свежеполученных веществ при дневном освещении (б), при УФ облучении (в) и при УФ облучении спустя некоторое время после длительного хранения при комнатной температуре (г)

При дальнейшем удлинении заместителей до 2-октилдодецильных и 2-децилтетрадецильных были получены два других прозрачных ЖОЛ. Однако они затвердели после хранения в условиях окружающей среды в течение шести месяцев и четырех недель соответственно, в то время как соединение с 2-гексилдецильными цепями оставалось в жидкой фазе более года. Следовательно, склонность к кристаллизации возрастала с увеличением длины боковых цепей. Рентгеноструктурный анализ подтвердил незначительные межхромофорные π - π -взаимодействия в таких ЖОЛ, поскольку межхромофорные расстояния в них были намного больше, чем для активных π - π -взаимодействий. Таким образом, возрастающая тенденция к кристаллизации в данном случае объяснялась усилением ван-дер-ваальсовых взаимодействий между более длинными алкильными цепями. Кроме того, в более поздних работах сообщалось, что снижение кинетической стабильности ЖОЛ может быть ещё связано с большим числом элементов молекулярной

симметрии сопряжённого фрагмента и пониженной вязкостью жидкости, способствующей ускорению агрегации [107,108].

В конденсированном состоянии сильные межхромофорные взаимодействия всегда приводят к образованию агрегатов, обладающих фотофизическими свойствами, отличными от свойств мономерного соединения. Несмотря на то, что π - π -взаимодействия в ЖОЛ значительно снижены, они остаются в силе в некоторых молекулярных системах, что влияет на их фотофизические свойства. Например, излучающий в красном спектральном диапазоне жидкий олигофениленвинилен с центральным бензотиадиазольным звеном демонстрировал из-за тушения слабую люминесценцию в чистом конденсированном состоянии ($\Phi_{\text{фл}} = 12\%$) по сравнению с люминесценцией в разбавленном растворе ($\Phi_{\text{фл}} = 75\%$ в *n*-гексане) [109]. Жидкий олиго(*n*-фениленэтинилен), описанный Адачи, показал расширенный и смещенный на 90 нм в красную сторону спектр люминесценции по сравнению со спектром его разбавленного раствора [31]. В другом примере ЖОЛ, полученный путем эквимолярного смешивания двух различных периленов с алкильными СГ, из-за тенденции молекул к агрегации показал эксимерное излучение света со смещением в красную область более чем на 100 нм относительно люминесценции мономеров в разбавленном растворе [103]. Такие люминесцентные свойства ЖОЛ сильно затрудняют их применение. Следовательно, при получении жидких люминофоров идеальной стратегией молекулярного дизайна является полное подавление межхромофорных взаимодействий с долгосрочным сохранением фотофизических свойств хромофора в растворе.

В 2017 году группа под руководством Наканиши приблизилась к решению данной проблемы, воспользовавшись чувствительностью флуоресценции пирена к пирен-пиреновым взаимодействиям [87]. Была разработана серия пиреновых ЖОЛ с алкоксильными СГ (Рисунок 14а). В разбавленном растворе все ЖОЛ проявляют типичные черты мономерной

флуоресценции. В конденсированном состоянии производное пирена с двумя алкоксильными цепями, проявляло характерное эксимерное излучение с широкой, бесструктурной полосой флуоресценции со смещением в красную область на 90 нм по сравнению со спектром его раствора, что указывает на сильные пирен–пиреновые взаимодействия (Рисунок 14г). Пирен, содержащий восемь СГ в (3,5)-положениях фенильных колец, демонстрировал менее уширенную полосу флуоресценции с меньшим смещением в красную область от раствора к жидкости, что свидетельствует о частичном подавлении пирен–пиреновых взаимодействий. Пирен, замещенный восемью СГ в (2,5)-положениях фенильных колец, проявлял почти идентичные оптические свойства в разбавленном растворе и в конденсированном состоянии, что указывает на незначительные пирен–пиреновые взаимодействия. Следовательно, путем изменения количества СГ и положения их замещения флуоресценция ЖОЛ на основе пиренов может быть настроена (Рисунок 14в). Таким образом, исследование установило корреляцию между положением замещения СГ и межхромофорными π – π -взаимодействиями. В частности, асимметричная молекула ЖОЛ с боковыми цепями, замещенными на одном конце хромофора, испытывает более сильные π – π -взаимодействия. Симметричные молекулы ЖОЛ, в которых π -звенья окружены большим количеством цепей, испытывают более слабые π – π -взаимодействия. Если алкильные цепи примыкают к π -звену и могут полностью экранировать обе стороны сопряжённого фрагмента, то π – π -взаимодействия будут полностью предотвращены и фотофизические свойства молекул в разбавленном растворе могут быть точно перенесены и в объем жидкости не содержащей растворителя.

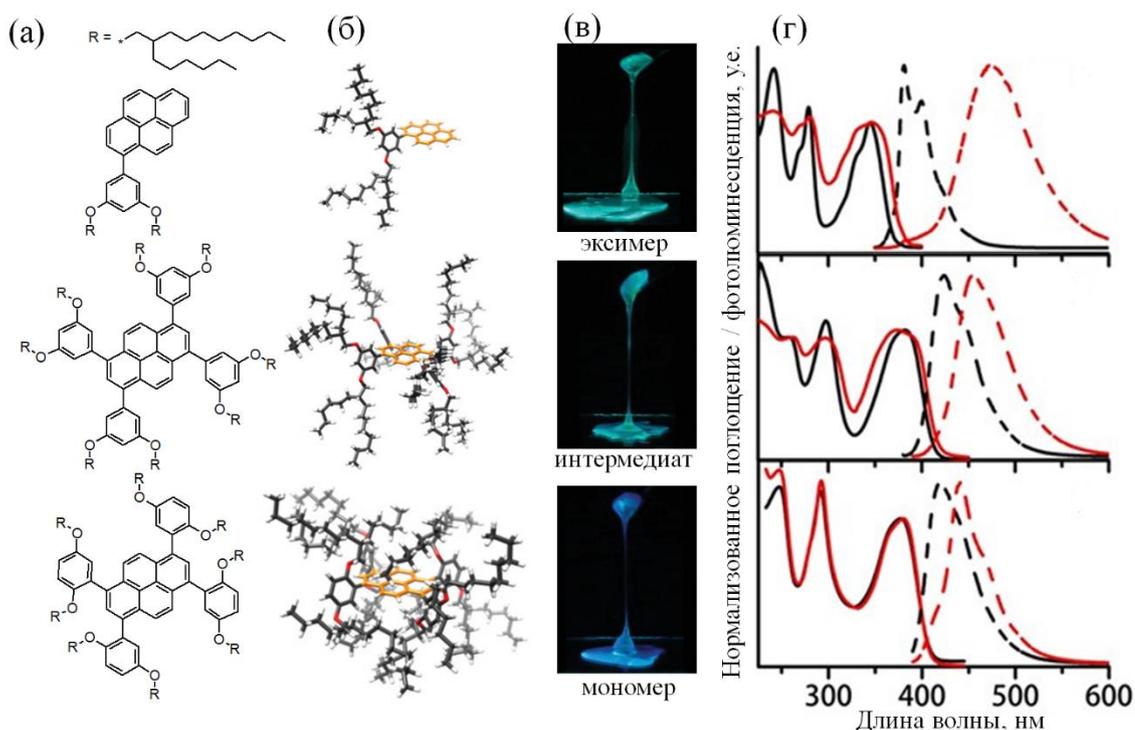


Рисунок 14 – Структурные формулы жидких производных фенилпиренов (а), соответствующие им трёхмерные модели структур, демонстрирующие степень экранирования пиренового ядра СГ (б), фотографии ЖОЛ, соответствующих указанной структуре, при облучении УФ светом (в), спектры поглощения (сплошная линия) и люминесценции (штриховая линия) соответствующих люминофоров в растворе (чёрным цветом) и тонком слое чистого вещества (красным цветом) (г)

Еще одним важным выводом этого исследования является неоднородная природа ЖОЛ, убедительно подтвержденная спектроскопией со сверхбыстрым временным разрешением. Известно, что молекулярные жидкости изотропны и имеют однородные свойства по всему объёму. Однако динамика возбужденного состояния подтвердила, что как эксимерное, так и промежуточное излучение пиренов были получены из локальных пирен-пиреновых ассоциаций. В отличие от активной вращательной и поступательной диффузии мономеров в разбавленном растворе, где допускаются столкновения между возбужденными мономерами и мономерами в основном состоянии с образованием эксимеров, вращательная

и поступательная диффузия молекул в ЖОЛ без растворителя пренебрежимо мала из-за высокой вязкости. Другими словами, в пирене сосуществуют многочисленные излучающие частицы с различными конформациями. В эксимерной форме пирена только молекулы, расположенные «лицом к лицу», позволяют испускать эксимерную люминесценцию. В связи с этими результатами, утверждение о том, что все жидкости изотропны, была опровергнута, поэтому исследователи отнесли эти вещества к новой мягкой материи, которая находится между высокоупорядоченной жидкокристаллической (ЖК) фазой и полностью неупорядоченной изотропной жидкостью.

Таким образом, можно заключить, что для получения люминофоров в жидком виде требуется тонкая регулировка как π - π -взаимодействий сопряжённого фрагмента, так и ван-дер-ваальсовых сил между СГ. Подавление межхромофорных взаимодействий может быть осуществлено путём полного экранирования сопряженного фрагмента заместителями, и степень этого подавления будет определяться положением, объёмом и подвижностью СГ в структуре олигомера. В то же время избыточная насыщенность структуры алкильными фрагментами может привести к парафинизации получаемого материала вследствие возрастания ван-дер-ваальсовых взаимодействий между СГ. Вопреки тому факту, что на текущий момент уже выявлено большинство закономерностей между структурными параметрами заместителей и физическими свойствами ЖОЛ, разработка эффективного и универсального подхода получения изотропных люминесцентных жидкостей остаётся актуальной задачей, поскольку растёт число ЖОЛ с различным в том числе более сложным химическим строением, которые получают с использованием разных подходов.

1.3 Способы управления функциональными свойствами жидких органических люминофоров

Не менее важной задачей, связанной с получением ЖОЛ, является сохранение фотофизических свойств сопряжённого фрагмента при переводе его из твёрдого агрегатного состояния в жидкое. Сохранение и настройка функциональности необходимы для удовлетворения требований, предъявляемых к ЖОЛ с целью последующего практического применения. После окружения подходящими заместителями различные люминесцентные красители можно сделать жидкими, при этом без существенных изменений сохраняются их спектральные и полупроводниковые свойства. В то же время, изменение структуры СГ позволяет тонко манипулировать силами межмолекулярных взаимодействий, настраивая тем самым η , $T_{ст}$, положение спектральных максимумов поглощения и люминесценции, $\Phi_{фл}$ и т.д. Кроме того, жидкое агрегатное состояние таких веществ расширяет потенциал их применения в качестве функционального материала в гибких и перезаправляемых оптоэлектронных устройствах. В данном разделе будут приведены основные способы регулирования свойств ЖОЛ, важных для практического применения в оптоэлектронике: оптических, фотофизических и полупроводниковых.

Как правило, спектральные характеристики ЖОЛ во многом определяются входящими в их структуру π -сопряжёнными фрагментами, поэтому для настройки спектров поглощения и люминесценции ЖОЛ необходимо прежде всего осуществлять подбор сопряжённого ядра, руководствуясь расчётными или экспериментальными данными по спектральным свойствам незамещённых соединений. На сегодняшний день уже описаны ЖОЛ, излучающие свет в различных областях видимого спектра (Рисунок 15). Флуоресценцией в фиолетовом диапазоне характеризуются жидкие производные нафталина [89,110] и терфенила [14]. Жидкие флуорены

[70], 9,10-дифенилантрацены [33,90,111], олигофениленвинилены [30], пирены [87] и азацены [112–114] излучают свет в синей области видимого спектра. ЖОЛ на основе фенилпиренов [35,36,87] и тетрафенилэтиленов [92,102] излучают сине-зеленым светом. Сообщалось также о жидких олигофениленэтиниленах, излучающих зеленый свет [31]. Люминесценцией в оранжевом диапазоне спектра характеризуются ЖОЛ на основе тетразина [88]. Жидкие люминофоры на основе сильного электроноакцепторного бензотиадиазольного блока [109], нафталиндиимида [115] и дикетопирролопиррола [116] излучают свет в красной области видимого спектра. Получены и жидкие фталоцианины, обладающие люминесценцией в БИК-диапазоне [80]. Однако большинство разработанных ЖОЛ характеризуются низким значением $\Phi_{\text{фл}}$, особенно в длинноволновой области спектра, что делает разработку новых ЖОЛ с повышенным $\Phi_{\text{фл}}$ актуальной задачей.

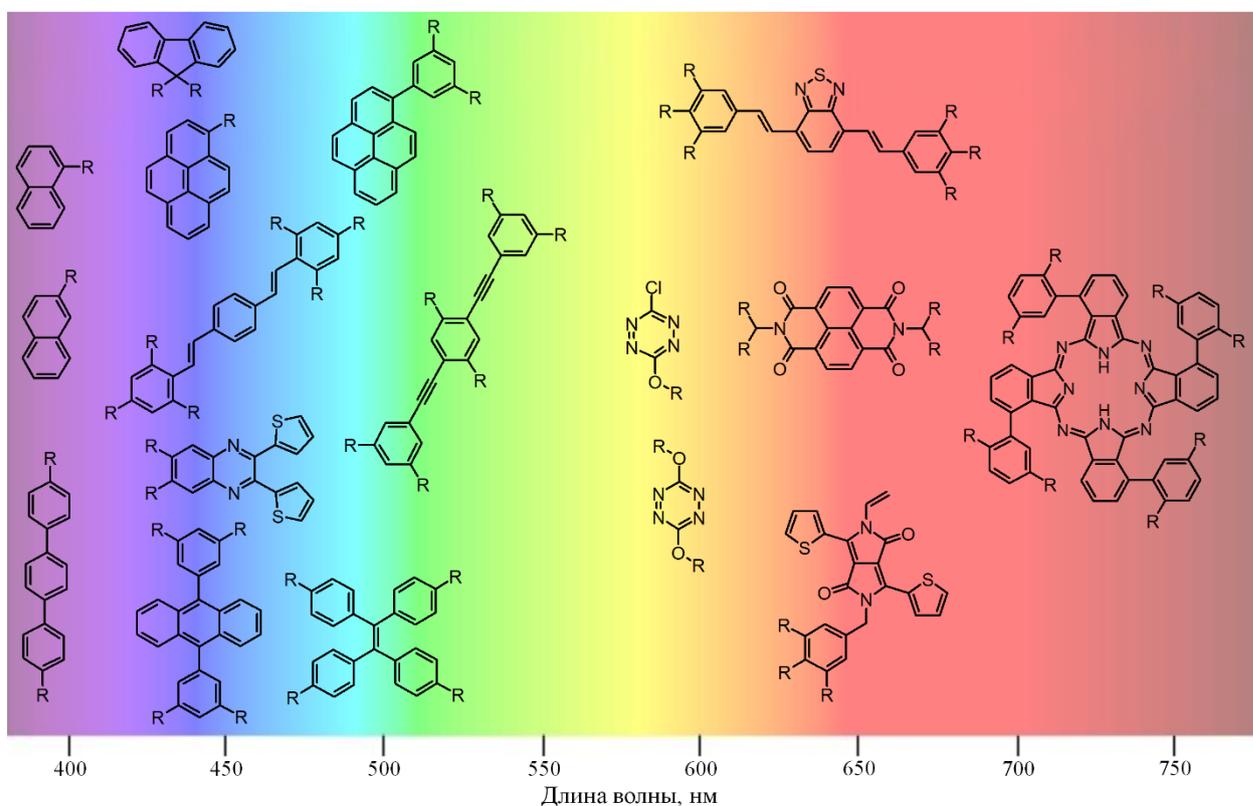


Рисунок 15 – Примеры ЖОЛ, излучающих свет в различных областях видимого спектра (для упрощения СГ обозначены как R)

Уникальное свойство агрегационной зависимости $\Phi_{\text{фл}}$ некоторых π -сопряжённых соединений может быть использовано для настройки эффективности люминесценции ЖОЛ. Например, тетрафенилэтилен, в отличие от большинства обычных люминесцентных органических красителей, характеризуется интенсивной люминесценцией в агрегированном или твердом состоянии и отсутствием или слабой люминесценцией в растворе [117,118]. Основной причиной данного явления считается ограничение молекулярного движения плотно упакованных ароматических колец [119,120]. Полученные в 2017 г. жидкости на основе тетрафенилэтилена проявляли высокий $\Phi_{\text{фл}}$ в конденсированном состоянии [102]. Более того, $\Phi_{\text{фл}}$ жидких производных тетрафенилэтилена оказался заметно выше их твёрдых аналогов, что было связано со снижением констант безызлучательных процессов за счёт лучшего подавления межмолекулярных взаимодействий. Использование в структуре ЖОЛ на основе тетрафенилэтилена сложноэфирных СГ, характеризующихся более сильными межмолекулярными взаимодействиями, также приводит к снижению $\Phi_{\text{фл}}$ по сравнению с аналогом с простоэфирными СГ (Рисунок 16). В то же время $\Phi_{\text{фл}}$ жидких производных тетрафенилэтилена снижался по мере уменьшения вязкости. Например, в более поздней работе Такеда и соавторы разработали жидкий тетрафенилэтилен путём модификации его тетраэтиленгликолевыми заместителями [92]. Благодаря высокой подвижности заместителей и аморфной природе сопряжённого звена удалось получить материал с низкой $T_{\text{ст}}$ ($-60\text{ }^{\circ}\text{C}$), однако из-за меньшей вязкости и, как следствие, большей молекулярной подвижности, такое соединение демонстрирует более низкий $\Phi_{\text{фл}}$ (16%).

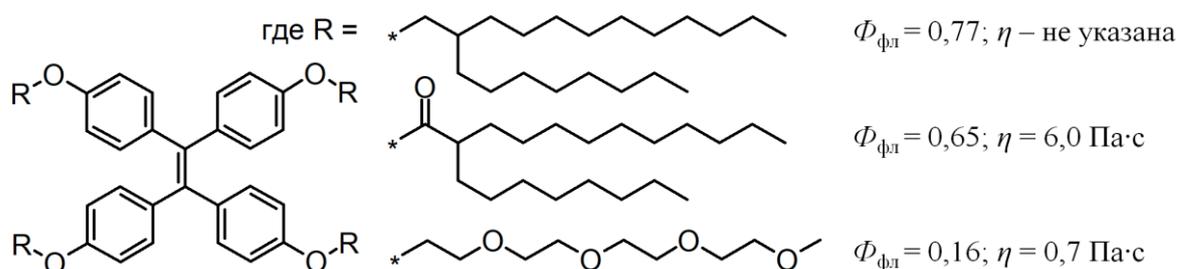


Рисунок 16 – Структурные формулы жидких производных тетрафенилэтилена с указанием значений $\Phi_{\text{фл}}$ и η в зависимости от СГ

Возможность манипуляции спектром флуоресценции посредством температурного изменения конформации производных дигидрофеназина (Рисунок 10б), чувствительных к различным внешним воздействиям [121,122] также были использованы для разработки новых светоизлучающих жидких материалов. Так в 2021 году в работе Цзяньхуа Су сообщалось о получении жидких производных 9,14-дифенил-9,14-дигидродибензо[*a,c*]феназина [81]. Эти нелетучие жидкие материалы характеризуются эффективной динамической многоцветной люминесценцией, чувствительной к температуре и η . Эти люминофоры преимущественно излучают свет в синем спектральном диапазоне при низкой температуре (например, 20 °С) с высокой η , и в оранжево-красном диапазоне при высокой температуре (85 °С) с низкой η .

Кроме люминесцентных свойств не менее важным для практического применения является сохранение свойств переноса носителей заряда. Например, производные карбазола характеризуются хорошей дырочной подвижностью [123], поэтому получение жидких производных карбазола с дырочной проводимостью открывает возможность применения таких соединений в оптоэлектронных устройствах. В 2008 г. Рибьер и соавторы обнаружили, что добавление жидкого *N*-(2-этилгексил)карбазола (подвижность дырок = $4 \cdot 10^{-6}$ см²·В⁻¹·с⁻¹) к поли(*N*-винилкарбазолу) (подвижность дырок = $6 \cdot 10^{-7}$ см²·В⁻¹·с⁻¹) значительно улучшало дырочную подвижность (до $2 \cdot 10^{-6}$ см²·В⁻¹·с⁻¹) при содержании *N*-(2-этилгексил)карбазола около 50% [27]. Это улучшение было объяснено более быстрыми молекулярными движениями в жидком карбазоле с более низкой $T_{\text{ст}}$ чем в поли(*N*-винилкарбазоле).

Позднее Рибьер продемонстрировал первый пример амбиполярного транспорта на основе флуореновых ЖОЛ [70]. Жидкие производные флуорена

(моно-, ди- и трифлуорена с гептаметилпропилтрисилоксановыми СТ, Рисунок 17) демонстрировали в разбавленных растворах люминесценцию в ультрафиолетовом, синем и зелено-голубом спектральных диапазонах соответственно, что объяснялось увеличением длины π -сопряжения. В конденсированном состоянии спектры люминесценции всех трех ЖОЛ были немного сдвинуты в красную область по сравнению со спектрами в растворах. В отличие от жидкого *N*-(2-этилгексил)карбазола [27] эти жидкости показали улучшенные фотофизические свойства ($\Phi_{\text{фл}}$ от 55% до 85%) и подвижность носителей заряда (подвижность дырок до $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, подвижность электронов до $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), что делает их перспективными кандидатами для жидкостных полупроводниковых устройств.

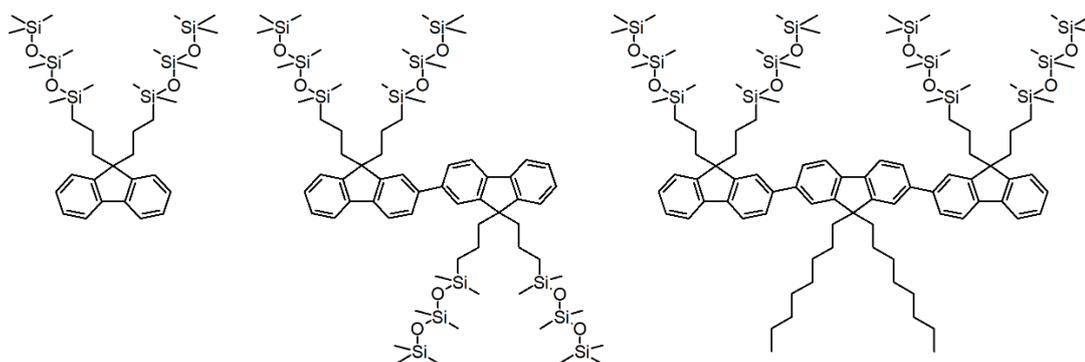


Рисунок 17 – Структурные формулы жидких производных флуорена

Не менее важной функцией ЖОЛ является возможность переносить энергию возбуждённого состояния, что открывает возможность использования ЖОЛ в качестве люминесцентной матрицы или растворителя для различных функциональных добавок. Смешивание ЖОЛ с небольшим количеством допанта позволяет тонко настраивать свойства получаемого материала без существенного влияния на его текучую природу. Такой универсальный и простой инструмент модификации свойств ЖОЛ привлек большое внимание исследователей и получил широкое применение. Например, ЖОЛ, излучающие белый или мультиспектральный свет, можно легко

приготовить путем добавления коммерчески доступных люминофоров к ЖОЛ, излучающим синий свет [30,33,102].

Следует отметить, что стратегии физического смешивания хоть и демонстрируют легкую настраиваемость цвета, однако со временем композиции могут страдать от фазовой сегрегации, поскольку обычно трудно равномерно диспергировать твердые компоненты допанта в матрице ЖОЛ. Кроме того, неравномерное смешивание ухудшает качество получаемого цвета с точки зрения однородности и воспроизводимости. В работе Фэнню Лу на примере смеси жидкого 9,10-*бис*{3,5-*бис*[(2-октилдодецил)окси]фенил}-2,6-дибромантрацена и твердого допанта 9,10-*бис*(фенилэтинил)антрацена (Рисунок 18а) было показано влияние соотношения компонентов на качество света, излучаемого смесью [124]. Поскольку спектр поглощения 9,10-*бис*(фенилэтинил)антрацена в разбавленном растворе хорошо перекрывается со спектром люминесценции жидкой матрицы на основе 9,10-дифенилантрацена, ожидалось возникновение эффективного резонансного переноса энергии Фёрстера [125]. В пределах низкой концентрации допанта (от 0,1 до 0,5 мол.%) наблюдалось гашение синего излучения матрицы и усиленное зеленое излучение добавки (Рисунок 18б). Однако при дальнейшем увеличении соотношения 9,10-*бис*(фенилэтинил)антрацена в смеси до 1,0 и 5,0 мол.% наблюдался обратный эффект. Дальнейшее изучение композитных смесей показало, что изменения спектров люминесценции связано с возникновением фазовой сегрегации из-за низкой растворимости допанта в матрице (Рисунок 18в).

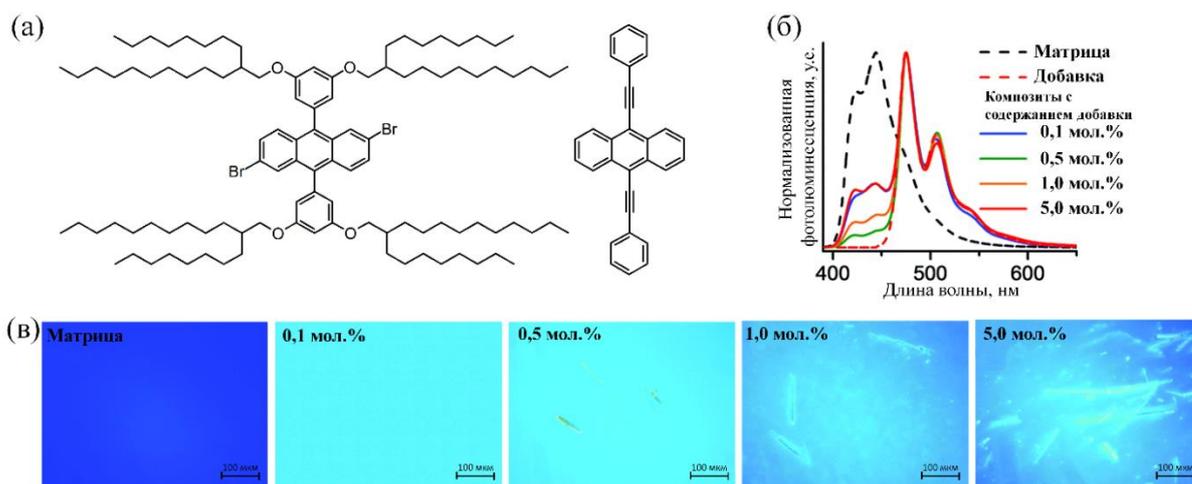


Рисунок 18 – Структурные формулы 9,10-бис{3,5-бис[(2-октилдодecil)окси]фенил}-2,6-дибромантрацена (жидкая матрица) и 9,10-бис(фенилэтинил)антрацена (допант) (а), спектры люминесценции матрицы, раствора допанта в дихлорметане и композиций с различным содержанием допанта в матрице (б), фотографии матрицы и композитов с различным содержанием допанта под УФ (365 нм) светом (в)

Помимо улучшения смешиваемости ЖОЛ с различными функциональными добавками существует альтернативный способ настройки функциональности ЖОЛ путём химической модификации π -сопряженного люминофора. Применимость данного подхода была продемонстрирована на примере химической модификации жидкого производного 2,6-дибром-9,10-дифенилантрацена для изменения спектра его люминесценции [124]. Как увеличение длины π -сопряжения за счет присоединения фенилэтинильных групп к антраценовому ядру, так и за счет введения электроноакцепторной цианогруппы в антраценовый фрагмент (Рисунок 19а), приводит к существенному батохромному сдвигу спектров флуоресценции и изменению цвета излучения с темно-синего на сине-зеленый (Рисунок 19б). Таким образом, химическая модификация π -сопряженного хромофора является эффективным инструментом для настройки цвета излучения ЖОЛ. При этом, чтобы таким способом получить ЖОЛ с разными спектрами флуоресценции,

от синего до красного, необходимо настроить ширину запрещенной зоны ЖОЛ путём введения в структуру хромофора сопряженных с ним электронодонорных или электроноакцепторных групп, как это уже было сделано на примере некоторых твердых хромофоров [126–128].

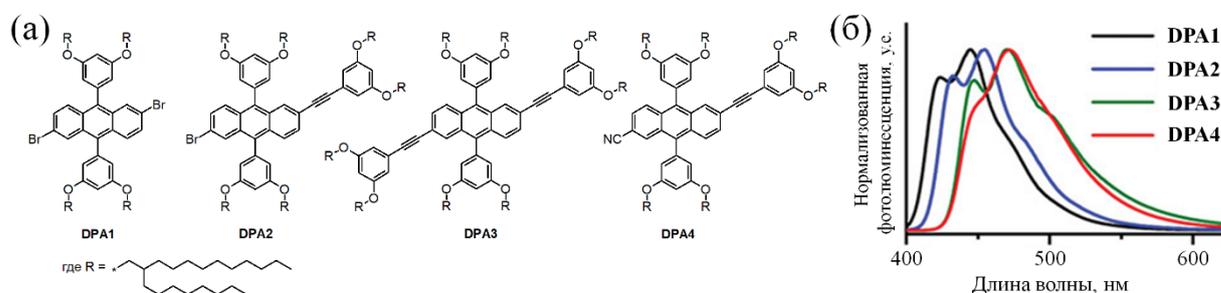


Рисунок 19 – Структурные формулы химически модифицированных жидких производных 9,10-дифенилантрацена (а) и спектры люминесценции данных соединений в конденсированном состоянии (б)

Стоит добавить, что химической модификацией могут быть подвергнуты не только сопряжённые фрагменты ЖОЛ, но и некоторые функциональные СГ. Например, некоторые сложные эфиры могут быть переэтерифицированы, что открывает возможность настройки η ЖОЛ на основе одного хромофора [129]. ЖОЛ с винильными заместителями могут быть функционализированы силоксановыми группами или вовсе полимеризованы с сохранением люминесцентных свойств сопряжённого фрагмента и пластифицирующего эффекта СГ [116].

Функциональность ЖОЛ также может быть настроена путём варьирования длины, разветвлённости и положения СГ в структуре хромофора. В идеальном случае модификация боковыми цепями не должна нарушать внутренние фотофизические свойства отдельного люминофора. Однако она сильно влияет на π - π -взаимодействия, которые в свою очередь оказывают влияние на характер люминесценции в конденсированном состоянии. Например, производные пирена (Рисунок 14), которые имеют разные положения замещения СГ, продемонстрировали разные

люминесцентные характеристики, поскольку (2,5)-замещённые СГ более эффективно защищали пиреновое ядро, чем (3,5)-замещённые СГ [87].

В другом исследовании, проведенном Аллаином и коллегами, были синтезированы две жидкости на основе тетразина: 3-хлор-6-[(2-этилгексил)окси]-1,2,4,5-тетразин и 3,6-бис[(2-этилгексил)окси]-1,2,4,5-тетразин (Рисунок 20) [88]. Оба соединения характеризуются схожими контурами спектров поглощения и люминесценции как в плёнках чистого вещества, так и в растворе. Однако соединение с одной СГ демонстрирует значительное тушение люминесценции при переходе от разбавленного раствора ($\Phi_{\text{фл}} = 33\%$) к тонкому слою чистого вещества ($\Phi_{\text{фл}} = 2\%$), тогда как производное тетразина с двумя 2-этилгексилосильными СГ характеризуется схожим $\Phi_{\text{фл}}$ (7%) как в растворе, так и в конденсированном состоянии. Возможная причина такого поведения кроется в более эффективном подавлении межхромофорных взаимодействий соединения с двумя СГ по сравнению с соединением с одной СГ.

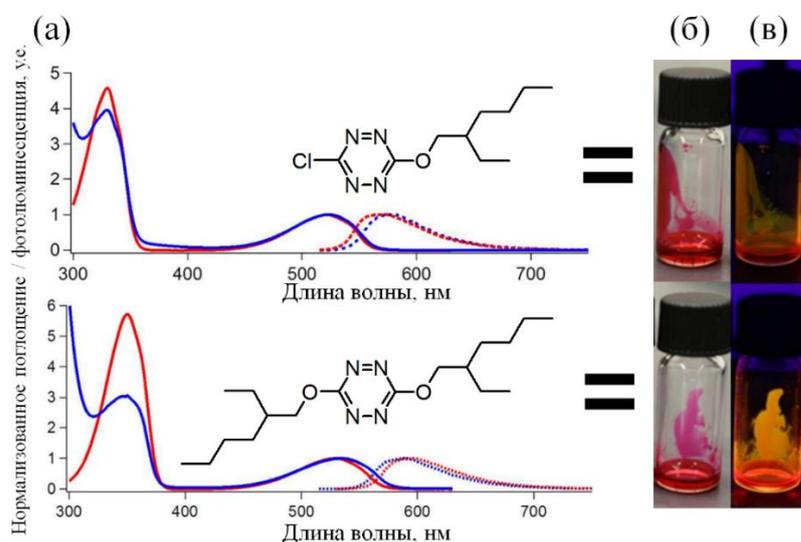


Рисунок 20 – Спектры поглощения (сплошная линия) и люминесценции (пунктирная линия) жидких производных тетразина в растворе (синяя линия) и тонком слое чистого вещества (красная линия) (а), фотографии соответствующих люминофоров в виалах при дневном свете (б) и при облучении УФ светом (в)

Позже группой исследователей под руководством Наканиши была предпринята попытка изучить влияние позиции замещения СГ на оптические свойства жидких региоизомерных нафталинов (Рисунок 21) [89] с разветвленными алкильными цепями на основе спирта Гербе различной длины, присоединёнными к α - или β - положению нафталина. Была выдвинута гипотеза о том, что изменение схемы замещения СГ будет способствовать изменению как структуры спектров поглощения и флуоресценции, так и степени межхромофорных взаимодействий.

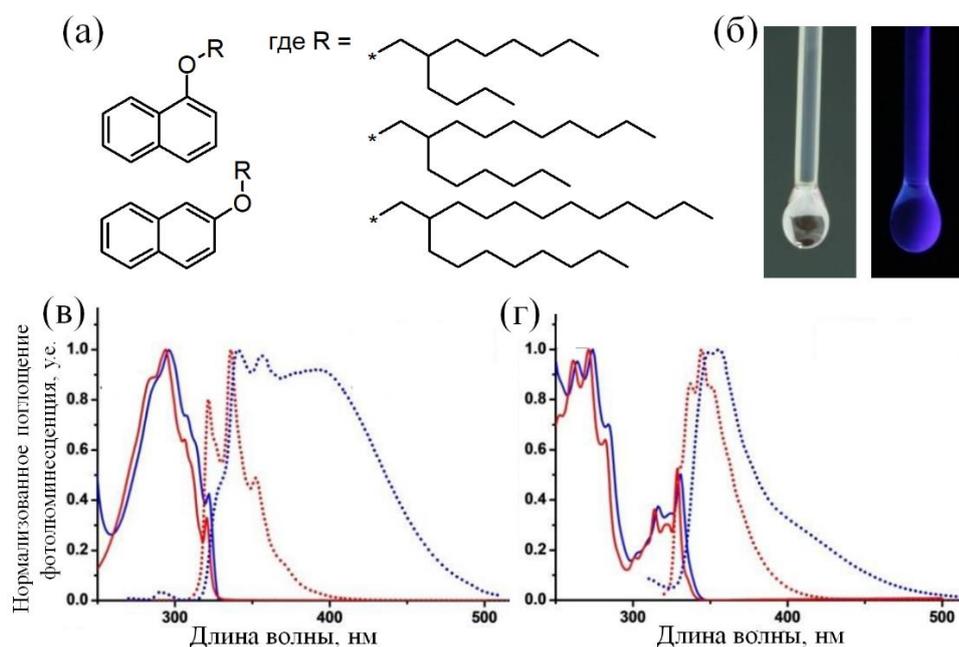


Рисунок 21 – Структурные формулы жидких региоизомерных алкилоксинафталинов (а), фотографии 1-(2-бутилоктил)оксинафталина при дневном освещении и под облучением УФ светом 254 нм (б), спектры поглощения (сплошная линия) и люминесценции (пунктирная линия) 1-(2-бутилоктил)оксинафталина (в) и 2-(2-бутилоктил)оксинафталина (г) в растворе *n*-гексана (красная линия) и в тонком слое (синяя линия)

Как в разбавленном растворе, так и в тонком слое чистого вещества, региоизомеры 2-алкилоксинафталина характеризуются более вибронными спектрами поглощения по сравнению с бесструктурными полосами поглощения растворов региоизомеров 1-алкилоксинафталина, что указывает

на различные электронные структуры. При этом спектры люминесценции разбавленных растворов всех производных нафталина имеют мономерные спектральные характеристики, в то время, когда люминесцентные спектры жидкостей в тонком слое имели черты мономерно-эксимерной смеси (Рисунок 21в,г). Более того, вклад эксимерподобного излучения в 1-алкилоксирегиоизомерах значительно больше, чем в соответствующих им 2-алкилоксирегиоизомерах. Это различие было объяснено более сильными π - π -взаимодействиями в региоизомерах 1-алкилоксинафталина в возбужденном состоянии, которые усиливались за счет более плотной упаковки с большим перекрытием нафталиновых звеньев лицом к лицу. При этом с увеличением длины заместителя было обнаружено возрастание интенсивности мономерной люминесценции в конденсированном состоянии. Следовательно, как положение, так и длина СГ могут влиять на оптические свойства в зависимости от степени подавления межхроморофных взаимодействий.

Таким образом, можно подытожить, что несмотря на то, что оптические свойства ЖОЛ хоть во многом определяются строением входящего в его состав сопряжённого фрагмента, они также могут зависеть и от природы и строения составляющих его СГ. При этом большинство уникальных свойств (например, люминесценция, термохромизм, перенос носителей заряда и т.д.) твёрдых хромофоров сохраняется при переводе его в жидкое агрегатное состояние. Вместе с этим, получаемый ЖОЛ обогащается дополнительными уникальными свойствами, присущими жидким материалами, что значительно расширяет потенциал применения таких веществ благодаря их неограниченной деформируемости, возможности принимать абсолютно любые формы и самопроизвольно заполнять любое пространство под действием капиллярных сил. Благодаря хорошей смешиваемости с твёрдыми люминофорами, ЖОЛ могут быть использованы и в качестве жидкой матрицы, люминесцентные свойства которой можно тонко настраивать путём введения различных функциональных допантов.

1.4 Области практического применения жидких органических люминофоров

Как было показано выше, ЖОЛ обладают высоким потенциалом практического применения благодаря их уникальным свойствам, поэтому в дополнение к обширным исследованиям фундаментальных свойств ЖОЛ, в литературе сообщалось о широком их исследовании в качестве активного материала в органических лазерах, ОСИД, люминесцентных чернилах, сенсорах кислотности и температуры и т.д. В этом разделе будут рассмотрены некоторые примеры таких исследований.

В 2013 году группа Рибьера сообщила об изготовлении жидкостного органического лазера путем добавления лазерных красителей, излучающих зелёный и красный свет кумарина 153 (C153) и [2-[2-[4-(диметиламино)фенил]этинил]-6-метил-4*H*-пиран-4-илиден]пропандинитрила (DPCN) соответственно, в жидкую матрицу на основе *N*-(2-этилгексил)карбазола, излучающего свет в синей области спектра (Рисунок 22а) [130]. Спектральные перекрытия способствовали эффективному переносу по Фёрстеру от ЖОЛ–матрицы к C153 и от C153 к DPCN. При высоких плотностях возбуждения растворов C153 (3,5 мас.%) и раствора C153 и DPCN (3,1 и 1,9 мас.%) в ЖОЛ, находящихся в микрорезонаторных лазерных устройствах типа Фабри-Перо (Рисунок 22в), наблюдались пики усиленного спонтанного излучения при 522 и 625 нм соответственно (Рисунок 22г,д). Вместе с этим, из-за недостаточно эффективного переноса энергии от ЖОЛ к DPCN, интенсивный пик суперлюминесценции раствора DPCN в жидком карбазоле не наблюдался даже при плотности возбуждения $3 \text{ мДж} \cdot \text{см}^{-2}$.

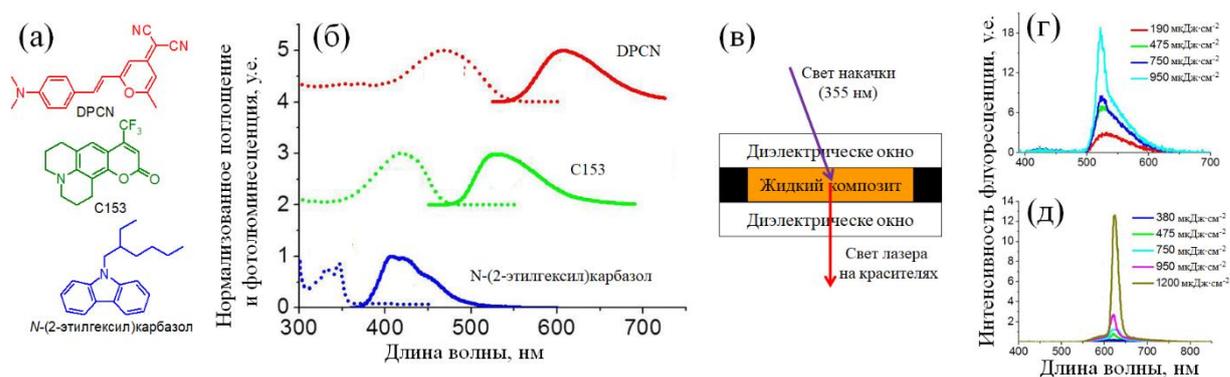


Рисунок 22 – Структурные формулы соединений, использованных при изготовлении жидкостного лазера на красителях (а), соответствующие им спектры поглощения (пунктирная линия) и люминесценции (сплошная линия) (б), схема устройства ячейки лазера на красителях по типу Фабри-Перо (в), спектры люминесценции зелёного (г) и красного (д) лазера при различной плотности накачки

Позже, заменив лазерный краситель красного излучения DPCN на 4-(дицианометилен)-2-метил-6-юлолидил-9-енил-4*H*-пиран и используя гепта(9,9дигексилфлуорен) в качестве лазерного красителя синего излучения, генерация стала более эффективной. Настройка длины волны, охватывающая весь видимый спектр, также была достигнута за счет каскадного переноса энергии от жидкого *N*-(2-этилгексил)карбазола к допантам [131]. В работе было показано, что генерационные свойства красного жидкостного лазера можно настроить путем механического изгиба, когда в качестве подложки и покрытия устройства используется полиэтилентерефталат. Было обнаружено, что пик излучения (при 623 нм) испытывает незначительное батохромное смещение (до 625 нм), а затем разделяется на два пика (при 611 и 627 нм) по мере уменьшения радиуса изгиба, что показывает большой потенциал для разработки гибких лазеров на основе ЖОЛ.

В 2016 году та же группа продемонстрировала первые монолитные органические лазеры на жидкой основе, использующие жидкие

олигофлуореновые красители в качестве допантов (Рисунок 17) к жидкой карбазольной матрице [70]. При больших интенсивностях накачки жидкости демонстрировали явное сужение спектра. Было обнаружено, что порог суперлюминесценции при использовании дифлуоренового ЖОЛ сопоставим с порогом чистой пленки твердого гептафлуорена ($1,4 \text{ мкДж} \cdot \text{см}^{-2}$) [132], а в случае жидкого трифлуорена более чем на порядок превосходит его ($22 \text{ мкДж} \cdot \text{см}^{-2}$). Кроме того, фотостабильность лазеров на основе жидких флуоренов была выше чем у лазеров как на основе жидкого *N*-(2-этилгексил)карбазола (до 32 минут), так и стандартных лазерных красителей.

С 2009 года Сюй и Адачи продемонстрировали прототип ОСИД на основе ЖОЛ (Рисунок 23а). В своей первой попытке они изготовили устройство путём помещения излучающего слоя, состоящего из *N*-(2-этилгексил)карбазола в качестве полупроводниковой жидкой матрицы и рубрена в качестве излучающего допанта (Рисунок 23д), между двумя стеклянными подложками, покрытыми электродами из оксида титана-индия (ИТО), на которые были нанесены поли(3,4-этилендиокситиофен) полистиролсульфонат (PEDOT:PSS) и карбонат цезия в качестве дырочно- и электронинжектирующих слоёв соответственно [28]. При приложении напряжения в спектре электролюминесценции присутствовала только одна полоса, характерная для рубрена. Следовательно, жидкий карбазол осуществлял функцию носителя заряда (преимущественно дырок), а рубрен в свою очередь действовал как центр прямого формирования экситона и участвовал в процессе электролюминесценции. Наивысшая квантовая эффективность электролюминесценции при этом составила 0,03% при плотности тока $0,26 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$.

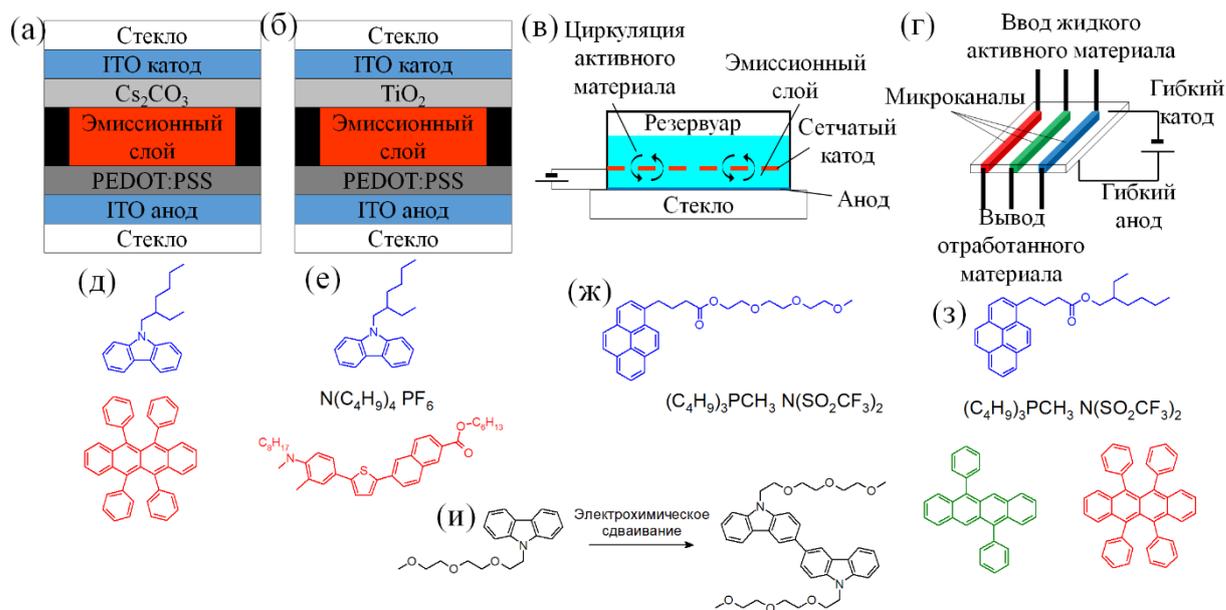


Рисунок 23 – Архитектуры прототипов жидкостных ОСИД (а, б), схемы конструкций резервуарного (в) и микроканального (г) ОСИД, структурные формулы компонентов эмиссионного слоя под схемами соответствующих устройств (д, е, ж, з), пример электрохимической реакции сдвигания жидкого карбазола (и)

Чтобы улучшить характеристики устройства, они внесли улучшения в два аспекта архитектуры устройства, а именно добавили небольшое количество электролита (тетрабутиламмоний гексафторфосфат) в жидкий излучающий слой, состоящий из *N*-(2-этилгексил)карбазола в качестве матрицы и 6-{5-[3-метил-4-(метилоксиламино)фенил]тиофен-2-ил}нафталин-2-гексилкарбоксилата в качестве допанта (Рисунок 23е) и использовали новый интерфейсный слой в виде диоксида титана (TiO₂) (Рисунок 23б) [29]. Систематическое исследование данной архитектуры устройства показало, что напряжение включения значительно снижается, поскольку анионы и катионы электролита могут свободно перемещаться к аноду и катоду в жидкой среде, что приводит к образованию электрических дипольных слоев на границе раздела обоих электродов. Такие слои могут эффективно ускорять инжекцию носителей и, следовательно, снижать

напряжение включения. С другой стороны, более высокая эффективность электролюминесценции была достигнута из-за слоя TiO_2 , обеспечивающего более эффективную блокировку дырок. Такой подход широко использовался в последующих ОСИД на основе ЖОЛ.

Однако, несмотря на эффективное снижение напряжения включения, введение электролита в ЖОЛ-матрицу приводило к уменьшению срока службы устройства. Поэтому с целью уменьшения барьера для инжекции носителей были разработаны и исследованы ОСИД на основе альтернативных ЖОЛ без легирования электролитом. Группа Адачи использовала жидкий карбазол с диэтиленгликолевой СГ (Рисунок 23и) в качестве матрицы ОСИД, который продемонстрировал пониженное напряжение включения по сравнению со своим аналогом (*N*-(2-этилгексил)карбазолом) [133]. Это связано с тем, что неподеленная пара электронов на атомах кислорода в этиленгликолевой цепи создает большой дипольный момент [134], который управляет ориентацией жидкого карбазола на границе между электродами и излучающим слоем. В результате на поверхности электродов образовались двойные электрические слои, что привело к улучшенной инжекции носителей.

Чтобы еще больше увеличить срок службы устройства, был изготовлен жидкостный ОСИД, в полной мере использующий преимущества капиллярных сил ЖОЛ для самопроизвольного заполнения объема устройства. Хорошо известно, что яркость ОСИД уменьшается со временем при постоянном токе в результате деградации излучающего материала. В 2012 году вариант решения этой проблемы был искусно предложен группой Адачи за счет реализации ОСИД с сетчатой структурой и резервуаром для жидкости (Рисунок 23в) [135]. Весь жидкий излучающий материал на основе триэтиленгликолевого эфира 4-(пирен-1-ил)масляной кислоты, с электролитом (трибутилметилфосфоний *бис*(трифторметансульфонил)имид) (Рисунок 23ж)) хранился в резервуаре и мог проникать через отверстия в сетке в зазор между катодом и анодом за счет капиллярных сил. Как только

излучающий слой обрабатывался, зазор между электродами заполнялся свежими ЖОЛ, и эффективность излучения быстро восстанавливалась. Примечательно, что время, необходимое для дозаправки, зависит от вязкости и скорости разложения активного материала.

Однако стабильность большинства первых жидких ОСИД была невысокой. Чтобы выяснить причину деградации материала, группа Адачи сравнила состав излучающего слоя устройства на основе жидкого карбазола с олигоэтиленгликолевой СГ до и после его включения [136]. Анализ спектров ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C позволил сделать вывод, что в активном слое происходит димеризация молекул карбазола (Рисунок 23и), которая во многом ответственна за деградацию устройства. Интересно, что, когда в качестве жидкой матрицы излучающего слоя использовали димер карбазола, полученное устройство демонстрировало более медленную деградацию и более длительный срок службы по сравнению с устройством, использующим мономерную жидкость [137]. Это связано с тем, что димер характеризуется большей электрохимической стабильностью, чем мономер. Следовательно, долгий срок службы устройства может быть обеспечен за счет правильного выбора электрохимически стабильной исходной жидкости.

В 2012 году Касахара и др. предложили альтернативный метод разработки ОСИД с увеличенным сроком службы, который успешно изготовил первый прототип микрожидкостного ОСИД с несколькими микроканалами, зажатыми между двумя электродами (Рисунок 23г) [138]. Свежую жидкость можно было вводить в микроканалы из входных патрубков с помощью шприцевых насосов, тогда как использованные жидкости можно было собирать из выходных патрубков. Повышение производительности устройства обеспечивается непрерывным введением жидкого активного материала до его полного исчерпания.

Два года спустя та же группа разработала гибкий микрожидкостный ОСИД большой площади, использовав в качестве подложки для устройства

полиэтилентерефталат, покрытый ИТО. Путем введения жидкости 2-этилгексилового эфира 4-(пирен-1-ил)масляной кислоты, с добавкой электролита (0,25 мас.%, трибутилметилфосфоний бис(трифторметансульфонил)имида), в гибкие микроканалы был получен гибкий ОСИД. Благодаря деформируемости жидкости растрескивание и отслаивание излучающего слоя с поверхностей гибких электродов не происходило даже в согнутом и искривленном состояниях. Полученное устройство успешно работало как в плоском, так и в изогнутом виде с радиусом кривизны 3 см. При этом плотность тока в искривленном состоянии оказалась несколько выше, что может быть связано с уменьшением зазора между электродами за счет изгиба микроканала. Данное исследование продемонстрировало высокий потенциал применения ЖОЛ в производстве гибких ОСИД-дисплеев.

В 2015 году Касахарой была реализована идея разработки мультихромного жидкостного ОСИД путём введения жидкостей с различными диапазонами излучения света в разные микроканалы (Рисунок 23г). В качестве активного жидкого слоя использовали 2-этилгексиловый эфир 4-(пирен-1-ил)масляной кислоты, допированный эмиттерами с зеленой (5,11-дифенилтетрацен) и красной (рубрен) электролюминесценцией (Рисунок 23з) [139]. Полученный микрожидкостный ОСИД демонстрировал мультихромную электролюминесцентную. Кроме того, за счет замены стеклянной подложки на гибкий полиэтилентерефталат были разработаны мультихромные микроканальные ленты ОСИД, демонстрирующие электролюминесценцию как в прямом, так и в изогнутом виде. Эти гибкие ленты ОСИД являются потенциальными кандидатами для будущих лёгких и носимых светоизлучающих устройств. Справедливости ради, стоит отметить, что электролюминесцентные характеристики ОСИД на основе ЖОЛ с точки зрения внешней квантовой эффективности, яркости и стабильности пока остаются ниже, чем у их твердотельных тонкопленочных аналогов.

Не менее очевидно применение ЖОЛ в качестве собственно люминесцентных материалов. Материалы, излучающие белый свет, широко исследовались благодаря их широкому применению в осветительных устройствах, средствах отображения и датчиках. В 2012 г. группа Наканиши смешала излучающие синий свет жидкие олигофениленвинилены (Рисунок 3а) с излучающим зеленый свет *трис*(8-гидроксихинолинато)алюминием и излучающим красный свет рубреном [30]. Одновременное излучение синего, зеленого и красного цветов привело к спектру, охватывающему 400–700 нм, и, таким образом, к получению жидкого композита, излучающего белый свет, который можно было нанести на подложку большой площади с помощью кисти. Следует отметить, что излучение света может быть настроено от холодного до тёплого белого света при незначительном изменении соотношения смешиваемых компонентов. Такие композиты, например, при заправке стержней шариковой ручки работают как чернила, которыми можно писать на различных подложках, включая бумагу и твердые поверхности, а надпись при этом проявлялась только при УФ облучении. Кроме того, нанесение смеси жидкого олигофениленвинилена, *трис*(8-гидроксихинолинато)алюминия и рубрена (1,0:1,65:0,23 мол.%) на УФ-светодиод позволяет получать яркий светодиод белого света.

Позже аналогичный по функционалу жидкий композит, излучающий белый свет, был продемонстрирован Макида с использованием в качестве матрицы жидких тетрафенилэтиленов (Рисунок 11) и испускающего красный свет 9-(диэтиламино)-5*H*-бензо[а]феноксазин-5-она (Нильский красный) в качестве легирующей добавки [102]. Совсем недавно было предложено использовать ЖОЛ на основе *N,N'*-дигидрофеназина (Рисунок 10) в качестве в качестве флуоресцентных красителей для многоцветной печати [81]. Такие ЖОЛ показали большие перспективы в области хранения данных и современного шифрования информации. Кроме того, благодаря уникальному

свойству люминесценции, зависящей от температуры, такие красители могут применяться с целью защиты окрашенных изделий от подделок.

Системы преобразования света с повышением частоты обладают огромным потенциалом для разработки устройств преобразования солнечной энергии благодаря их способности преобразовывать низкоэнергетический свет в высокоэнергетический выходной сигнал люминесценции [140,141]. Однако практическое применение таких систем с триплет-триплетной аннигиляцией было сильно ограничено необходимостью строгой деаэрации, поскольку молекулы кислорода тушат триплетные возбужденные состояния. В 2013 году Дуан и соавторы сообщили о первой системе аннигиляции триплет-триплет с преобразованием лазерного излучения 532 нм в люминесценцию с максимумом в 433 нм на основе ЖОЛ, которая может хорошо работать в обычной атмосфере [111]. Система включает производное порфирина Pt(II) и жидкие производные 9,10-дифенилантрацена (Рисунок 4). Благодаря оболочке, создаваемой объемными алифатическими цепями, сопряженные фрагменты таких хромофоров хорошо защищены от доступа молекул кислорода к ним. Кроме того, жидкая природа композита обеспечивает эффективную диффузию и столкновение триплетных экситонов (триплет-триплетная аннигиляция) даже в отсутствие растворителя. В результате система продемонстрировала высокое значение $\Phi_{\text{фл}} = 28\%$, в условиях аэрации и отсутствия растворителя.

Люминесцентные органические наночастицы, которые обладают более высокой биосовместимостью, чем их неорганические аналоги, привлекают все большее внимание для биовизуализации клеток и тканей, а также тераностики. Однако органические красители в люминесцентных наночастицах с высокой концентрацией часто страдают от сильного тушения из-за образования безызлучательных агрегатов или эксимерных комплексов в возбужденном состоянии [142,143]. Кроме того, цветовая настройка органических наночастиц для многоцветного изображения обычно требует многостадийного

синтеза отдельных хромофоров. В 2017 году Таки сообщил о ярко излучающих органических наночастицах на основе ЖОЛ, спектральный диапазон излучения света которых можно плавно регулировать. Наночастицы получали путем инкапсулирования пиреновых жидкостей (Рисунок 5 справа) в смеси фосфолипидов (1,2-дистеароил-*sn*-глицеро-3-фосфохолина и холестерина) в воде [36]. За счет гидрофобных взаимодействий сформированные наночастицы с лёгкостью поглощали дополнительно введённые органические люминесцентные красители (в частности 10-(1,3-бензотиазол-2-ил)-1,1,7,7-тетраметил-2,3,6,7-тетрагидро-1*H*,5*H*,11*H*-пирано[2,3-*f*]пиридо [3,2,1-*ij*]хинолин-11-он, излучающий свет в зелёном спектральном диапазоне), что приводило к изменению цвета излучения с синего на более длинноволновый путём переноса энергии от жидкого пирена на краситель по механизму Фёрстера. Данное исследование продемонстрировало простой способ настройки спектра излучения органических наночастиц для биологических применений.

Однако стоит отметить, что процесс формирования наночастиц на основе ЖОЛ в воде может оказаться неудачным из-за повышенной гидрофобности данных соединений. Как показывают некоторые исследования, наночастицы на основе ЖОЛ без поверхностноактивных веществ являются нестабильными и быстро формируют крупные капли [92]. Поэтому для получения наночастиц на основе ЖОЛ без стабилизаторов требуется найти тонкий баланс между гидрофильностью и гидрофобностью люминофора, чтобы получаемые наночастицы не коллапсировали в воде и были вместе с этим биосовместимыми для биологических применений.

Поскольку в процессе изготовления детектирующих устройств на основе твёрдых материалов часто происходит образование дефектов, что приводит к существенному снижению эффективности и долговременности работы устройства, использование жидких изотропных материалов может послужить перспективным решением данной проблемы. В 2017 году Исода и

Позже та же группа синтезировала другую флуоресцентную жидкость – 2-тиен-2-ил-6,7-бис[(3,7,11-триметилдодецил)окси]хиноксалин (Рисунок 24б) – и сравнила ее способность распознавать кислоты со способностью его дитиофен-содержащего аналога [113]. Удаление одного тиофенового кольца из структуры вызвало значительные изменения в поведении реакции на кислоту. Поскольку стерические затруднения двух тиофеновых колец препятствуют взаимодействиям атомов азота с кислотами, соединение с одним тиофеновым фрагментом имеет свободный атом азота, который может реагировать на протоны более чувствительно. В результате даже кислоты с разными значениями pK_a можно было распознать по изменениям цвета люминесценции (Рисунок 24д). Следовательно, способность распознавания кислот была настроена путём простого изменения химического окружения атомов азота.

На этом исследования Изоды и его коллег в данном направлении не остановились, и в следующем году они сообщили о получении 2,3-ди-2-фуранил-6,7-бис[(3,7,11-триметилдодецил)окси]хиноксалина, где заменили два тиофеновых кольца двумя фурановыми (Рисунок 24в) [114]. Это небольшое структурное различие значительно изменило электронные свойства и чувствительность к кислотам. Кислотные протоны легко взаимодействуют с одним из атомов азота, поскольку стерический эффект фуранового фрагмента и межатомные взаимодействия $N \cdots O$ в данном соединении менее выражены, что является существенным фактором, влияющим на хорошую способность распознавания кислот.

Из-за чувствительности люминесцентных свойств комплексов европия к температуре композиты на основе жидких дифенилантраценов (Рисунок 4а) с добавками 9,10-бис(фенилэтинил)антрацена (Рисунок 18а справа) и *трис*(1,3-дифенил-1,3-пропандионат)(1,10-фенантролин) европия (III) проявляют термореактивное поведение [33]. Путем смешивания 0,5 мол.% 9,10-бис(фенилэтинил)антрацена и 5,0 мол.% комплекса европия в жидком

дифенилантрацене был получен люминесцентный композит, излучающий красное свет при 20 °С. При повышенных температурах цвет люминесценции менялся с красного на желтый (при 50 °С), а затем на зеленый (при 100 °С). При охлаждении красный цвет восстанавливается. Таким образом, такой жидкий люминесцентный композит можно использовать в качестве термометра, используя цвет его излучения в качестве индикатора температуры.

Чувствительность к температуре проявляют и жидкие производные тетрафенилэтилена (Рисунок 16). В исследовании жидкого тетрафенилэтилена с тетраэтиленгликолевыми СГ группа Такеды наблюдала гипсохромный спектральный сдвиг флуоресценции при охлаждении данного типа ЖОЛ ниже комнатной температуры и снижение интенсивности флуоресценции при нагревании его выше комнатной температуры (Рисунок 25а) [92]. Этому температурному отклику способствует различная степень подвижности жидкости в чистом состоянии, что нехарактерно для твердых производных тетрафенилэтилена из-за его ограниченной молекулярной подвижности. При комнатной температуре относительно свободное вращение фенильных колец позволяет увеличить эффективную длину π -сопряжения. При охлаждении ограниченная подвижность уменьшала эффективную длину π -сопряжения, поэтому спектр флуоресценции смещался в более коротковолновую область. Кроме того, нагрев жидкого тетрафенилэтилена выше комнатной температуры приводил к большей подвижности молекул вследствие уменьшения η и активировал безызлучательные процессы, что приводило к постепенному ослаблению люминесценции при нагревании и полному её тушению при температуре 150 °С. Примечательно, что спектроскопические изменения полностью обратимы при циклическом изменении температуры. Следовательно, эти явления позволяют определять изменения температуры по спектральному сдвигу ниже комнатной температуры и по интенсивности излучения выше комнатной температуры.

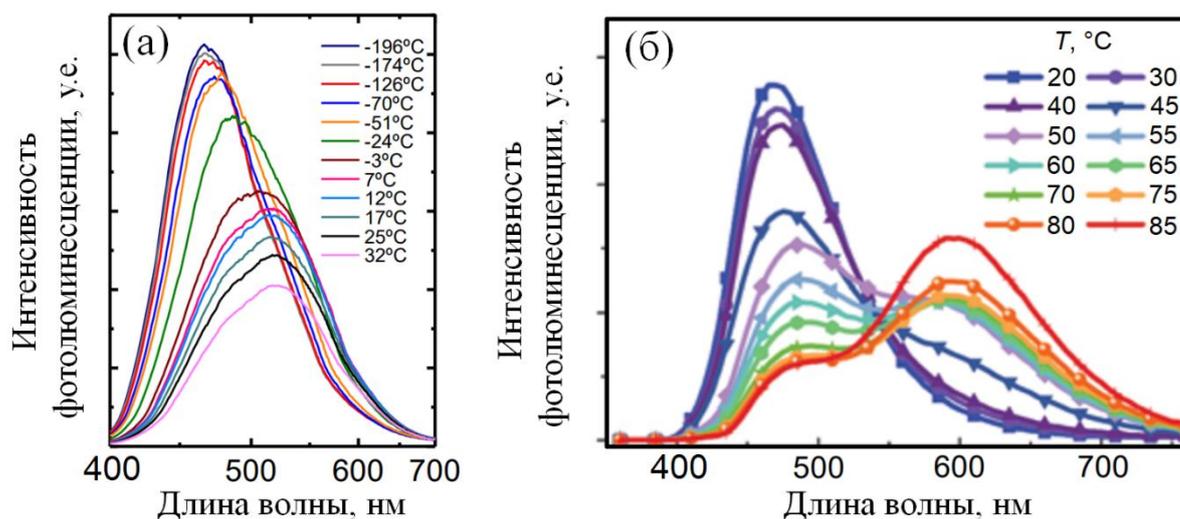


Рисунок 25 – Спектры люминесценции жидких тетрафенилэтилена (а) и 9,14-дифенил-9,14-дигидробензо[*a,c*]феназина (б) в зависимости от температуры

ЖОЛ на основе 9,14-дифенил-9,14-дигидродибензо[*a,c*]феназина (Рисунок 10) демонстрировали эффективное динамическое излучение света в различных спектральных диапазонах, чувствительное к температуре и η [81]. Поскольку η таких люминофоров уменьшалась по мере увеличения доли СГ, внутримолекулярные движения и поведение флуоресценции тесно коррелировали с длиной алкильной цепи. Эти люминофоры преимущественно излучают в синем спектральном диапазоне при низкой температуре (например, 20 °С) с высокой η и оранжево-красном при высокой температуре (85 °С) с низкой η , демонстрируя постепенную мультихромную флуоресцентную реакцию на изменение температуры (Рисунок 25б). Из-за самой низкой η люминофор с самой длинной алкильной цепью демонстрирует наиболее значительную способность определять температуру.

Одной из последних работ, направленных на поиск практического применения ЖОЛ, является разработка механоэлектрических устройств на основе жидких электретов. Электрет представляет собой изолирующий диэлектрический материал, который обладает квазипостоянным зарядом или дипольным моментом в объеме и сотнями потенциальных напряжений на его

поверхности, что можно использовать для обеспечения самоподдерживающегося напряжения смещения для электростатических генераторов энергии [144]. В 2019 году группа Наканиши предложила использовать экранированные объёмными СГ жидкие заряженные порфирины (Рисунок 9а) в качестве жидкостного электрета [145]. Экранирование π -сопряжённого ядра гидрофобными и изолирующими алкильными заместителями позволило этим жидким порфиринам накапливать электрические заряды, что было невозможно с неэкранированным твердым аналогом, который быстро разряжается. После накопления заряда было изготовлено электретное устройство сэндвич-типа, в котором расстояние между электродами поддерживалось на уровне 0,5 мм с использованием полиимидной прокладки. При приложении механического напряжения к верхнему электроду устройства возник импульс напряжения около $-0,1$ В. Было обнаружено, что даже после семидневного хранения устройства в условиях окружающей среды механоэлектрический эффект оставался активным, что указывает на возможность сохранения стабильного электретного состояния в течение длительного времени. Стабильность этого жидко-электретного устройства была дополнительно изучена путем измерения среднего выходного напряжения как функции времени в условиях окружающей среды. Давление оказывалось путем свободного падения металлического блока массой 10 г с высоты 10 см над поверхностью устройства. Быстрый спад напряжения наблюдался в течение первых 12 часов, а затем среднее выходное напряжение стабилизировалось. Позже данное направление развивалось в сторону использования сопряжённых вязкотекучих полимеров для создания механоэлектрических генераторов [146]. Благодаря текучей природе таких полимеров удалось создать мягкое, гибкое и растяжимое до 300 % устройство. Благодаря повышенной гибкости устройства, повысилась его чувствительность, позволяющая не только улавливать акустические колебания, но и определять положения их источника.

Несмотря на относительно немногочисленные варианты областей использования ЖОЛ для практического использования, описанные способы применения ЖОЛ показывают наличие колоссального потенциала для дальнейшего развития и расширения направлений использования таких материалов. ЖОЛ обладают множеством уникальных свойств, позволяющих повысить технологичность производства устройств на их основе. Эффективное экранирование сопряжённого фрагмента объёмными СГ от кислорода даёт возможность изготавливать устройства в воздушной среде. Благодаря капиллярным силам ЖОЛ могут легко самопроизвольно заполнять любые объёмы, что позволяет применять их в качестве активного слоя в устройствах сложной архитектуры. Неограниченная деформируемость ЖОЛ позволяет применять их в гибких устройствах с повышенной устойчивостью к механическим воздействиям без существенного изменения их характеристик. Кроме того, свойства ЖОЛ могут быть легко изменены путём введения различных функциональных добавок, что дополнительно может расширить потенциал их применения. Одним из ключевых преимуществ ЖОЛ является высокая концентрация люминофора в единице объёма, не достижимая путём приготовления насыщенных растворов из твёрдых люминофоров.

Одним из наиболее перспективных направлений, в котором могут быть реализованы преимущества ЖОЛ перед другими классами люминесцирующих веществ, может оказаться использование их в качестве жидких сцинтилляторов. Органические жидкие сцинтилляторы на протяжении многих десятилетий были ключевым материалом для детектирования заряженных частиц благодаря их высокой чистоте, однородности и возможности заполнения любого подходящего пространства и объёма [147]. Большинство жидких сцинтилляторов представляют собой раствор сместителя (люминофора) в активаторе (растворителе) [148,149]. Задача активатора — поглотить энергию измеряемого излучения и эффективно передать ее люминофору. Назначение люминофора — излучать свет, который может распространяться с минимальными потерями через

сцинтиллятор и соответствовать спектральному отклику фотоэлектронного умножителя (ФЭУ).

Однако большинство используемых органических люминофоров для сцинтилляторов обладают низкой растворимостью, из-за чего возникает необходимость использования жидких сцинтилляторов большого объёма для повышения спектрального отклика. Кроме того, в качестве растворителя зачастую применяются ароматические растворители, такие как ксилолы и алкилбензолы, которые являются легковоспламеняющимися жидкостями и могут представлять опасность на всех этапах изготовления и эксплуатации сцинтилляционного детектора [150]. Использование ЖОЛ позволяет не только уменьшить необходимый объём растворителя (благодаря неограниченной смешиваемости), но и использовать однокомпонентный жидкий сцинтиллятор на его основе, который сам будет выполнять одновременно и функцию растворителя с высоким значением температуры воспламенения, и функцию люминофора, а благодаря возможности настройки спектров флуоресценции, ЖОЛ можно будет легко адаптировать для используемого ФЭУ. Использование ЖОЛ в сочетании с современными компактными и эффективными ФЭУ открывает возможность разработки портативных приборов для высокоэффективного детектирования ионизирующего излучения.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Таким образом, детальный анализ литературы позволил выявить ряд нерешенных на момент постановки данной работы научных проблем в области разработки новых ЖОЛ:

1) Несмотря на то, что описаны разные типы СГ и исследован подбор оптимального их расположения в структуре хромофора, сравнительный анализ их эффективности и влияния на комплекс физико-химических свойств ЖОЛ проведен не был. Имеющиеся исследования описывают, как правило, влияние лишь какого-то одного параметра СГ (длины, или степени разветвленности, положения) на свойства получаемого материала и на примере какого-то одного типа сопряженного фрагмента;

2) Расширение многообразия ЖОЛ отчасти тормозит отсутствие универсального типа СГ, который бы совмещал в себе доступность и способность эффективно переводить в жидкое агрегатное состояние люминофоры на основе сопряженных молекул самого разного типа и строения;

3) Остается малоизученным влияние природы, длины сопряжения, молекулярной геометрии π -сопряженного остова ЖОЛ на их свойства, особенно термические и реологические. Такие систематические исследования на большой выборке ЖОЛ олигомерного строения с одинаковым типом СГ позволят найти верхние пределы регулирования для подавления межмолекулярных взаимодействий, получить новые знания и выявить основные закономерности структура–свойства для подобных классов соединений;

4) Большинство представленных в литературе ЖОЛ характеризуются поглощением света и флуоресценцией в коротковолновом диапазоне спектра, а немногочисленные примеры ЖОЛ с излучением в длинноволновой области видимого спектра обладают низким значением квантового выхода люминесценции. Разработка ЖОЛ, эффективно излучающих в различных

областях видимого спектра, может существенно расширить области применения таких соединений;

5) Области применения ЖОЛ находятся в стадии активного поиска и исследования. Например, не раскрыт потенциал применения ЖОЛ в качестве жидких сцинтилляторов.

Учитывая вышесказанное, основной целью данной работы являлась разработка новых жидких люминесцентных олигомеров, излучающих свет в различных областях видимого спектра и в установлении взаимосвязей между их химической структурой и физико-химическими свойствами, а также в исследовании их сцинтилляционных свойств.

Для достижения поставленной цели необходимо решить ряд следующих задач, а именно:

1) Прежде всего необходимо определить наиболее эффективную СГ для подавления π - π -агрегации сопряженных люминесцентных олигомеров;

2) Затем должны быть синтезированы жидкие сопряжённые люминесцентные олигомеры с использованием найденной универсальной и эффективной СГ, излучающие свет в различных областях видимого спектра, от синего до красного;

3) После доказательства чистоты и строения полученных олигомеров необходимо всесторонне изучить их термические, реологические и оптические свойства и установить взаимосвязи между их структурой и свойствами;

4) На основании результатов исследования выбрать перспективные олигомеры для испытания в качестве жидких сцинтилляторов.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Реагенты и растворители

Тиофен; 1-бромгексан; 1-бромдодекан; 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан; 4,4'-дибромбифенил; 1,6 М раствор *n*-бутиллития в гексане (*n*-BuLi); 2,5 М раствор *n*-бутиллития в гексане (*n*-BuLi); *тетракис*(трифенилфосфин) палладий (0) (Pd(PPh₃)₄); карбонат натрия (Na₂CO₃); магний (0) (Mg); хлорид палладия (II) (PdCl₂); 1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксан; катализатор Карстеда (Pt-cat); *n*-дибромбензол; 2-бромтиофен; 1,2-дибромэтан; гексабутилдиоксан (O(SnBu₃)₂); 1,2-дидодэтан; 4-броманилин; гидроксид калия (KOH); йодид меди (I) (CuI) и фенантролин (Sigma-Aldrich, США) были использованы без дополнительной очистки. Трихлорсилан (SiHCl₃) (Sigma-Aldrich, США) был перегнан в инертной атмосфере перед использованием. 1-бром-3,5,5-триметилгексан, 1-бром-2-бутилоктан [151]; 4-бром-1-бутен [152]; 1,1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-тридекаметилгексасилоксан [153]; 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазол, 4,7-*бис*(4-бромфенил)-2,1,3-бензотиадиазол [154], 4,7-*бис*(5-бром-2-тиенил)-2,1,3-бензотиадиазол [155], 4,7-дибром-5,6-дифтор-2,1,3-бензотиадиазол и 4,7-*бис*(5-бром-2-тиенил)-5,6-дифтор-2,1,3-бензотиадиазол [156], (4-бромфенил)(дихлор)метилсилан [157] были получены по описанным в литературе методикам с сопоставимыми выходами. Тетрагидрофуран (ТГФ); диэтиловый эфир; толуол; этанол; четырёххлористый углерод и другие растворители очищали и осушали согласно известным методикам [158].

Для проведения тонкослойной хроматографии использовали тонкослойные пластинки “Sorbfil” (Россия). Для проведения препаративной колоночной хроматографии использовали силикагель 60 (диаметр 40–60 мкм, Merck, Германия).

Все реакции проводили в инертной атмосфере аргона и с использованием осушенных растворителей, если не сказано обратное.

Контроль прохождения реакций осуществляли комбинацией методов тонкослойной хроматографии (ТСХ), гель-проникающей хроматографии (ГПХ) и ^1H ЯМР спектроскопии.

2.2 Методики получения соединений

2-Гексилтиофен (2a) был получен по методике, адаптированной из литературных данных [159]. К раствору тиофена (5,00 г, 60,0 ммоль) в 150 мл безводного ТГФ по каплям добавили 1,6 М раствор *n*-бутиллития (40,60 мл, 65,0 ммоль) в гексане при 0 °С. Реакционная смесь перемешивалась в течение 1 часа при комнатной температуре. Затем реакционную смесь охладили до –78 °С и по каплям добавили 1-бромгексан (10,70 г, 65,0 ммоль). После полного добавления бромгексана реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры и перемешивали в течение 12 часов. Затем к реакционной смеси добавили 65 мл 1 М раствора соляной кислоты. Продукт экстрагировали диэтиловым эфиром. Органическую фазу сушили над сульфатом натрия и отгоняли на ротационном испарителе. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием петролейного эфира в качестве элюента. Соединение **2a** (8,30 г, выход 82%) было получено в виде бесцветной жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,87 (т, 3H, $J = 6,4$ Гц); 1,25–1,35 (перекрывающиеся пики, 6H); 1,64 (м, 2H, $M = 5$, $J = 7,6$ Гц); 2,81 (т, 2H, $J = 7,6$ Гц); 6,69 (д, 1H, $J = 3,4$ Гц); 6,88 (дд, 1H, $J_1 = 3,4$ Hz, $J_2 = 5,2$ Гц); 7,08 (д, 1H, $J = 4,8$ Гц).

2-Додецилтиофен (2b) синтезировали по аналогии с соединением **2a**, используя 16,00 г (190,2 ммоль) тиофена, 400 мл безводного ТГФ, 76,1 мл (190,2 ммоль) 2,5 М раствора *n*-бутиллития в гексане и 47,41 г (190,2 ммоль) 1-бромдодекана. Продукт (59,31 г, выход 59%) был получен после очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: петролейный эфир) в виде бесцветной маслянистой жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,86 (т, 3H, $J = 6,4$ Гц); 1,22–1,35 (перекрывающиеся пики, 18H); 1,66 (м,

2H, M = 5, J = 7,6 Гц); 2,81 (т, 2H, J = 7,5 Гц); 6,77 (д, 1H, J = 3,5 Гц); 6,90 (дд, 1H, J₁ = 3,4 Гц, J₂ = 5,2 Гц); 7,09 (дд, 1H, J₁ = 1,1 Гц, J₂ = 5,1 Гц).

2-(2-Бутилоктил)тиофен (2с) был синтезирован аналогично соединению 2а, используя 1,50 г (17,8 ммоль) тиофена, 7,1 мл (17,8 ммоль) 2,5 М раствора *n*-бутиллития в гексане, 4,68 г (17,8 ммоль) 1-бром-2-бутилоктана и 38 мл безводного ТГФ. Продукт (1,53 г, выход 34%) был получен после очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: петролейный эфир) в виде бесцветной маслянистой жидкости. ¹H ЯМР (250 МГц, CDCl₃, м.д.): 0,87 (т, 6H, J = 6,4 Гц); 1,19–1,37 (перекрывающиеся пики, 16H); 1,56–1,66 (уширенный сигнал, 1H); 2,75 (д, 2H, J = 6,8 Гц); 6,74 (дд, 1H, J₁ = 1,1 Гц, J₂ = 3,5 Гц); 6,90 (дд, 1H, J₁ = 3,5 Гц, J₂ = 5,1 Гц); 7,10 (дд, 1H, J₁ = 1,10 Гц, J₂ = 5,1 Гц). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃, м.д.): 14,10; 14,11; 22,67; 23,00; 26,56; 28,82; 29,64; 31,88; 32,85; 33,18; 34,22; 39,99; 122,88; 124,94; 126,50; 144,31.

2-(5-гексил-2-тиенил)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан (3а) был получен по методике, адаптированной из литературных данных [160]. 2,5 М раствор *n*-бутиллития (19,1 мл, 47,6 ммоль) в гексане по каплям добавляли к раствору 2а (8,0 г, 47,6 ммоль) в 200 мл безводного ТГФ при –78 °С и перемешивали реакционную смесь в течение часа, поддерживая –78 °С. Затем одной порцией добавили 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан (8,85 г, 47,6 ммоль) и нагрели реакционную смесь до комнатной температуры в течение 30 минут. После этого реакционную смесь перелили в делительную воронку, содержащую 100 мл воды и 48 мл 1 М раствора соляной кислоты, и экстрагировали диэтиловым эфиром. Органическая фаза была высушена над сульфатом натрия и упарена на ротационном испарителе. После высушивания при пониженном давлении продукт (11,05 г, выход 89%) был получен в виде желтоватой маслянистой жидкости. ¹H ЯМР (250 МГц, CDCl₃, м.д.): 0,88 (т, 3H, J = 7,0 Гц), 1,25–1,35 (перекрывающиеся пики с максимумом при 1,33 м.д., 18H), 1,68 (м, 2H, M = 5,

$J = 7,6$ Гц), 2.85 (т, 2Н, $J = 7,6$ Гц), 6.86 (д, 1Н, $J = 3,4$ Гц), 7.47 (д, 1Н, $J = 3,4$ Гц).

2-(5-додецил-2-тиенил)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан

(3b) получали аналогично соединению 3a, используя 14,5 мл (36,2 ммоль) 2,5 М раствор *n*-бутиллития в гексане, 9,10 г (36,2 ммоль) соединения 2b, 230 мл безводного ТГФ и 6,70 г (36,2 ммоль) 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан. Продукт (11,70 г, выход 86%) получен в виде желтоватой маслянистой жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,87 (т, 3Н, $J = 7,0$ Гц); 1,21–1,35 (перекрывающиеся пики с максимумом при 1,33 м.д., 30Н); 1,65 (кв, 2Н, $J = 7,6$ Нз); 2,82 (м, $M = 5$, 2Н, $J = 7,6$ Гц); 6,85 (д, 1Н, $J = 3,7$ Гц); 7,46 (д, 1Н, $J = 3,4$ Гц).

2-[5-(2-бутилоктил)-2-тиенил]-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-

диоксаборолан (3c) был получен аналогично соединению 3a, используя 1,41 г (5,5 ммоль) соединения 2c, 2,2 мл (5,5 ммоль) 2,5 М раствор *n*-бутиллития в гексане, 1,09 г (5,5 ммоль) 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолана и 35 мл безводного ТГФ. Продукт (14,37 г, выход 86%) получен в виде желтоватой маслянистой жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,87 (т, 6Н, $J = 7,0$ Гц); 1,21–1,29 (перекрывающиеся пики, 16Н); 1,33 (с, 12Н); 1,56–1,69 (уширенный сигнал, 1Н); 2,78 (д, 2Н, $J = 6,6$ Гц); 6,82 (д, 1Н, $J = 3,5$ Гц); 7,46 (д, 1Н, $J = 3,3$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.): 14,09; 14,12; 22,66; 22,96; 24,74; 26,56; 28,83; 29,58; 31,87; 32,84; 33,15; 34,42; 39,99; 83,82; 126,82; 137,22; 152,29.

2,2'-Бифенил-4,4'-диилбис(5-гексилтиофен) (TRPT-Hex) был

получен в ходе реакции кросс-сочетания в условиях Сузуки по отработанной в нашей лаборатории методике [161]. К деаэрированному раствору 3a (2,70 г, 9,2 ммоль) и 4,4'-дибромбифенила (1,10 г, 3,5 ммоль) в смеси толуола (35 мл), этанола (8 мл) и 2 М водный раствор Na_2CO_3 (9 мл) был добавлен $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,265 г, 0,2 ммоль). Реакционная смесь перемешивалась при кипячении на протяжении 12 часов. Затем после охлаждения к реакционной смеси добавили 50 мл толуола и 100 мл дистиллированной воды. Органическая фаза

отделялась и промывалась несколько раз водой, после чего сушилась над сульфатом натрия. После удаления растворителя при пониженном давлении, продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: толуол) с последующей перекристаллизацией в толуоле. **TRPT-Hex** (1,26 г, выход 73%) получен в виде белого кристаллического порошка. $T_{пл} = 260\text{ }^{\circ}\text{C}$. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,89 (т, 6H, $J = 6,7$ Гц); 1,26–1,46 (перекрывающиеся пики, 12H); 1,71 (м, $M = 5$, 4H, $J = 7,6$ Гц); 2,82 (т, 4H, $J = 7,6$ Гц); 6,75 (д, 2H, $J = 3,7$ Гц); 7,16 (д, 2H, $J = 3,7$ Гц); 7,61 (дд, 8H, $J_1 = 8,85$ Гц, $J_2 = 10,38$ Гц). Рассчитано (%) для $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{S}_2$: С, 79,14%; Н, 8,05%; S, 12,80%. Найдено: С, 79,29%; Н, 8,15%; S, 12,61%. MALDI-MS: найдено m/z 486,1; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 486,2.

2,2'-Бифенил-4,4'-диилбис(5-додецилтиофен) (**TRPT-Dodec**) был получен аналогично **TRPT-Hex**, используя **3b** (5,00 г, 13,2 ммоль), 4,4'-дибромбифенил (1,65 г, 5,3 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,229 г, 0,2 ммоль), толуол (125 мл), этанол (19 мл) и 2 М водный раствор Na_2CO_3 (13 мл). Продукт очищался методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: толуол) с последующей перекристаллизацией в толуоле. **TRPT-Dodec** (2,80 г, выход 81%) получен в виде белого кристаллического порошка. $T_{пл} = 228\text{ }^{\circ}\text{C}$. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,87 (т, 6H, $J = 7,0$ Гц); 1,18–1,43 (перекрывающиеся пики, 36H); 1,70 (м, $M = 5$, 4H, $J = 7,4$ Гц); 2,82 (т, 4H, $J = 7,0$ Гц); 6,75 (д, 2H, $J = 3,4$ Гц); 7,15 (д, 2H, $J = 3,7$ Гц); 7,56–7,65 (перекрывающиеся пики, 8H). Рассчитано (%) для $\text{C}_{44}\text{H}_{62}\text{S}_2$: С, 80,67%; Н, 9,54%; S, 9,79%. Найдено: С, 80,71%; Н, 9,38%; S, 9,65%. MALDI-MS: найдено m/z 654,4; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 654,4.

2,2'-Бифенил-4,4'-диилбис[5-(2-бутилоктил)тиофен] (**TRPT-BuOct**) был получен аналогично **TRPT-Hex**, используя **3c** (1,90 г, 5,0 ммоль), 4,4'-дибромбифенил (0,63 г, 2,0 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,087 г, 0,1 ммоль), толуол (48 мл), этанол (7 мл) и 2 М водный раствор Na_2CO_3 (13 мл). Продукт очищался методом колоночной хроматографии (элюент: гексан). **TRPT-BuOct** (0,36 г, выход 31%), получен в виде белого мягкого материала порошка. $T_{пл} = 41\text{ }^{\circ}\text{C}$. ^1H

ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,86–0,98 (перекрывающиеся пики, 12H); 1,24–1,42 (перекрывающиеся пики, 32H); 1,62–1,75 (уширенный сигнал, 2H); 2,79 (д, 4H, $J = 6,6$ Гц); 6,75 (д, 2H, $J = 3,5$ Гц); 7,18 (д, 2H, $J = 3,5$ Гц); 7,63 (дд, 8H, $J_1 = 8,8$ Гц, $J_2 = 12,7$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.): 14,12; 14,15; 22,69; 23,02; 26,60; 28,86; 29,65; 31,90; 32,89; 33,21; 34,65; 39,95; 122,63; 125,75; 126,17; 127,07; 133,80; 138,92; 141,37; 144,40. Рассчитано (%) для $\text{C}_{44}\text{H}_{62}\text{S}_2$: С, 80,67%; Н, 9,54%; S, 9,79%. Найдено: С, 80,73%; Н, 9,42%; S, 9,68%. MALDI-MS: найдено m/z 654,5; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 654,4.

Тригексилсилан (6a). Раствор 1-бромгексана (40,00 г, 242,3 ммоль) в 400 мл безводного ТГФ был по каплям добавлен к магниевой пудре (5,95 г, 244,9 ммоль). Полученный реактив Гриньяра кипятили в течение часа и затем охладили до 0 °С. Затем трихлорсилан (7,29 г, 53,8 ммоль) по каплям добавляли в реакционную смесь, поддерживая температуру около 0 °С. После полного добавления трихлорсилана реакционную смесь кипятили ещё 2 часа. Затем из реакционной смеси отогнали 200 мл (половину) ТГФ, добавили в неё 200 мл петролейного эфира и отфильтрована на стеклянном фильтре. Затем растворители из фильтрата отогнали при пониженном давлении. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: петролейный эфир). **6a** (14,95 г, выход 97 %), получен в виде бесцветной маслянистой жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,46–0,69 (перекрывающиеся пики, 6H); 0,87 (т, 9H, $J = 6,7$ Гц); 1,22–1,35 (перекрывающиеся пики, 24H); 3,65 (м, $M = 7$, 1H, $J = 3,4$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.): 11,35; 14,12; 22,61; 24,67; 31,60; 33,07. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , м.д.): –6,45.

Трис(3,5,5-триметилгексил)силан (6b) был получен аналогично соединению **6a**, используя 27,94 г (134,9 ммоль) 1-бром-3,5,5-триметилгексан, 170 мл безводного ТГФ, 3,31 г (136,2 ммоль) магния и 4,06 г (30,0 ммоль) трихлорсилана. После очистки продукт **6b** (12,20 г, выход 99%), получен в виде бесцветной маслянистой жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,48–0,62 (перекрывающиеся пики, 6H); 0,80–1,41 (перекрывающиеся пики, 51H);

3,63 (м, М = 7, 1Н, $J = 3,4$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.): 8,31; 22,15; 30,10; 31,05; 32,11; 34,13; 50,83. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , м.д.): -4,69.

Трис(2-бутилоктил)силан (6с) был получен аналогично **6а**, используя 20,08 г (80,6 ммоль) 1-бром-2-бутилоктан, 120 мл безводного ТГФ, 1,97 г (81,4 ммоль) магния и 1,82 г (17,9 ммоль) трихлорсилана. После очистки продукт **6с** (8,74 г, выход 91%) был получен в виде бесцветной маслянистой жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,56 (дд, 6Н, $J_1 = 6,7$ Гц, $J_2 = 3,4$ Гц); 0,84–0,91 (перекрывающиеся пики, 18Н); 1,19–1,31 (перекрывающиеся пики, 48Н); 1,38–1,48 (уширенный сигнал, 3Н); 3,85 (м, М = 5, 1Н, $J = 3,4$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.): 14,11; 14,18; 18,05; 22,72; 23,09; 26,63; 28,93; 29,74; 31,99; 34,52; 36,16; 36,45. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , м.д.): -12,94.

Хлор(тригексил)силан (7а). **6а** (14,55 г, 51,1 ммоль) по каплям добавили к суспензии PdCl_2 (0,64 г, 3,6 ммоль) в 190 мл безводного четырёххлористого углерода. Смесь кипятилась в течение 2 часов, после чего была отфильтрована через стеклянный фильтр в токе аргона. Затем растворитель был отогнан, а продукт высушен с помощью масляного вакуумного насоса. Полученный продукт **7а** (16,23 г, выход 99%) представляет собой коричневую маслянистую жидкость, которая в последующей стадии использовалась без дополнительной очистки. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,73–0,83 (перекрывающиеся пики, 6Н); 0,87 (т, 9Н, $J = 6,7$ Гц); 1,23–1,41 (перекрывающиеся пики, 24Н). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.): 14,09; 16,19; 22,54; 22,93; 31,43; 32,84. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , м.д.): 32,97.

Хлор[трис(3,5,5-триметилгексил)]силан (7б) был получен аналогично соединению **7а**, используя 12,00 г (29,2 ммоль) **6б**, 150 мл безводного четырёххлористого углерода и 0,36 г (2,0 ммоль) PdCl_2 . Продукт **7б** (12,82 г, выход 98%) получен в виде коричневой маслянистой жидкости и использовался в следующей стадии без дополнительной очистки. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,60–1,07 (перекрывающиеся пики, 45Н); 1,11–1,44 (перекрывающиеся пики, 12Н). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.): 13,18; 22,05; 30,04; 31,03; 31,84; 32,21; 50,63. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , м.д.): 34,31.

Хлор[трис(2-бутилоктил)силан (7с)] был получен аналогично соединению **7а**, используя 7,00 г (13,0 ммоль) **6с**, 91 мл безводного тетрахлорметана и 0,16 г (0,9 ммоль) PdCl₂. Полученный продукт **7с** (7,11 г, выход 95%) получен в виде коричневой маслянистой жидкости и использовался в следующей стадии без дополнительной очистки. ¹H ЯМР (250 МГц, CDCl₃, м.д.): 0,78–0,93 (перекрывающиеся пики, 24H); 1,15–1,33 (перекрывающиеся пики, 48H); 1,60 (уширенный сигнал, 3H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃, м.д.): 14,11; 14,18; 22,70; 23,04; 23,18; 26,42; 28,70; 29,69; 31,96; 36,01; 36,31; 37,72. ²⁹Si ЯМР (60 МГц, CDCl₃, м.д.): 32,79.

Тригексил(2-тиенил)силан (8а). 2,5 М раствор *n*-бутиллития (9,8 мл, 24,6 ммоль) в гексане по каплям добавляли в раствор тиофена (2,00 г, 24,6 ммоль) в 42 мл безводного ТГФ при 0 °С. Затем реакционная смесь перемешивалась в течение часа при комнатной температуре. Далее **7а** (7,85 г, 24,6 ммоль) был добавлен одной порцией к охлажденной до –78°С реакционной смеси. Смесь перемешивалась 30 минут при –60 °С, затем охлаждающую баню убрали и продолжали перемешивание еще 30 минут с повышением температуры до комнатной. Затем реакционную смесь перелили в делительную воронку с 150 мл дистиллированной водой, нейтрализовали 25 мл 1 М раствора соляной кислоты и дважды экстрагировали 200 мл диэтилового эфира. Объединённые органические фракции были высушены над сульфатом натрия. После выпаривания растворителя продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент: петролейный эфир) с получением чистого продукта **8а** (6,99 г, выход 77%) в виде бесцветной маслянистой жидкости. ¹H ЯМР (250 МГц, CDCl₃, м.д.): 0,71–0,92 (перекрывающиеся пики, 15H); 1,17–1,40 (перекрывающиеся пики, 24H); 7,16–7,24 (перекрывающиеся пики, 2H); 7,58 (дд, 1H, $J_1 = 0,9$ Гц, $J_2 = 4,6$ Гц). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃, м.д.): 13,54; 14,11; 22,61; 23,72; 31,48; 33,37; 127,90; 130,23; 134,45; 137,39. ²⁹Si ЯМР (60 МГц, CDCl₃, м.д.): –3,90.

2-тиенил[трис(3,5,5-триметилгексил)силан (8b)] был получен аналогично соединению **8а**, используя 0,9 г (10,7 ммоль) тиофена, 4,3 мл (10,7

ммоль) 2,5 М раствора *n*-бутиллития в гексане, 5,01 г (10,7 ммоль) соединения **7b** и 23 мл безводного ТГФ. Продукт **8b** (4,53 г, выход 86%) был получен в виде бесцветной маслянистой жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,66–1,47 (перекрывающиеся пики, 57H); 7,17–7,25 (перекрывающиеся пики, 2H); 7,58 (дд, 1H, $J_1 = 0,9$ Гц, $J_2 = 4,6$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.): 10,44; 10,46; 22,11; 30,06; 31,03; 32,24; 33,07; 50,72; 127,88; 130,27; 134,47; 137,21. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , м.д.): –2,60.

Трис(2-бутилоктил)(2-тиенил)силан (8c) был получен аналогично соединению **8a**, используя 2,28 г (27,1 ммоль) тиофена, 10,8 мл (27,1 ммоль) 2,5 М раствора *n*-бутиллития в гексане, 15,50 г (27,1 ммоль) соединения **7c** и 68 мл безводного ТГФ. Продукт **8c** (14,37 г, выход 86%) получен в виде бесцветной маслянистой жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,79–0,92 (перекрывающиеся пики, 24H); 1,11–1,33 (перекрывающиеся пики, 48H); 1,47–1,56 (уширенный сигнал, 3H); 7,14 (дд, 1H, $J_1 = 3,1$ Гц, $J_2 = 4,6$ Гц); 7,23 (дд, 1H, $J_1 = 0,9$ Гц, $J_2 = 3,4$ Гц); 7,55 (дд, 1H, $J_1 = 0,9$ Гц, $J_2 = 4,6$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.): 14,12; 14,16; 20,55; 22,72; 23,09; 26,47; 28,77; 29,73; 31,97; 33,89; 36,23; 36,50; 127,73; 130,11; 134,48; 139,15. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , м.д.): –5,16.

Тригексил[5-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-2-тиенил]силан (9a) был получен аналогично соединению **3a**, используя 2,46 г (6,7 ммоль) соединения **8a**, 2,7 мл (6,7 ммоль) 2,5 М раствора *n*-бутиллития в гексане, 1,5 г (6,7 ммоль) 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолана и 62 мл безводного ТГФ. Продукт **9a** (2,87 г, выход 87%) получен в виде желтоватой маслянистой жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,72–0,90 (перекрывающиеся пики, 15H); 1,19–1,32 (перекрывающиеся пики, 24H); 1,34 (с, 12H); 7,29 (д, 1H, $J = 3,4$ Гц); 7,69 (д, 1H, $J = 3,4$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.): 13,47; 14,10; 22,60; 23,66; 24,76; 31,44; 33,37; 83,98; 135,54; 137,77; 145,99. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , м.д.): –3,75.

Трис(3,5,5-триметилгексил)[5-(4,4,5,5-Тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-2-тиенил]силан (9b) был получен аналогично

соединению **9a**, используя 3,74 г (7,6 ммоль) соединения **8b**, 3,0 мл (7,6 ммоль) 2,5 М раствора *n*-бутиллития в гексане, 1,41 г (7,6 ммоль) 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолана и 94 мл безводного ТГФ. Продукт **9b** (4,37 г, выход 93%) получен в виде желтоватой маслянистой жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,64–0,91 (перекрывающиеся пики, 42H); 0,93–1,43 (перекрывающиеся пики, 15H); 1,34 (с, 12H); 7,29 (д, 1H, $J = 3,3$ Гц); 7,69 (д, 1H, $J = 3,3$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.): 10,30; 10,35; 10,40; 22,08; 24,77; 30,05; 31,00; 32,23; 32,98; 50,64; 83,99; 135,53; 137,76; 145,83. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , м.д.): –2,43.

Трис(2-бутиолктил)[5-(4,4,5,5-Тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-2-тиенил]силан (9c) был получен аналогично соединению **9a**, используя 7,25 г (11,7 ммоль) соединения **8c**, 4,7 мл (11,7 ммоль) 2,5 М раствора *n*-бутиллития в гексане, 2,18 г (11,7 ммоль) 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолана и 217 мл безводного ТГФ. Продукт **9c** (8,47 г, выход 97%) получен в виде желтоватой маслянистой жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,78–0,94 (перекрывающиеся пики, 24H); 1,10–1,32 (перекрывающиеся пики, 48H); 1,34 (с, 12H); 1,46–1,55 (уширенный сигнал, 3H); 7,29 (д, 1H, $J = 3,5$ Гц); 7,65 (д, 1H, $J = 3,3$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.): 14,12; 14,16; 20,51; 22,71; 23,08; 24,74; 26,42; 28,73; 29,71; 31,96; 33,86; 36,22; 36,46; 83,90; 135,52; 137,68; 148,00. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , м.д.): –4,98.

[Бифенил-4,4'-диилбис(тиен-5,2-диил)]бис(тригексилсилан) (TRPT-Si-Hex) был получен аналогично **TRPT-Hex**, используя **9a** (3,59 г, 7,3 ммоль), 4,4'-дибромбифенил (0,91 г, 2,9 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,126 г, 0,1 ммоль), толуол (89 мл), этанол (13 мл) и 2М водный раствор Na_2CO_3 (7 мл). Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: гексан). **TRPT-Si-Hex** (2,27 г, выход 88%) получен в виде бесцветной маслянистой жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,77–0,98 (перекрывающиеся пики, 30H); 1,24–1,48 (перекрывающиеся пики, 48H); 7,20 (д, 2H, $J = 3,4$ Гц); 7,41 (д, 2H, $J = 3,4$ Гц); 7,66 (дд, 8H, $J_1 = 8,5$ Гц, $J_2 = 20,4$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 ,

м.д.): 13,47; 14,13; 22,63; 23,75; 31,49; 33,40; 124,30; 126,34; 127,16; 133,57; 135,62; 137,72; 139,32; 149,03. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , м.д.): $-3,86$. Рассчитано (%) для $\text{C}_{56}\text{H}_{90}\text{S}_2\text{Si}_2$: С, 76,12%; Н, 10,27%; S, 7,26%; Si, 6,36%. Найдено: С, 76,25%; Н, 10,31%; S, 7,18%; Si, 6,32%. MALDI-MS: найдено m/z 882,6; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 882,6.

[Бифенил-4,4'-диилбис(тиен-5,2-диил)]бис[трис(3,5,5-триметилгексил)силан] (**TPPT-Si-MeHex**) был получен аналогично **TPPT-Hex**, используя **9b** (2,00 г, 3,2 ммоль), 4,4'-дибромбифенил (0,40 г, 1,3 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,056 г, 0,1 ммоль), толуол (50 мл), этанол (7 мл) и 2М водный раствор Na_2CO_3 (3 мл). Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: гексан). **TPPT-Si-MeHex** (1,28 г, выход 87%) получен в виде белого порошка. $T_{\text{пл}} = 53$ °С. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,72–1,06 (перекрывающиеся пики, 88H); 1,10–1,48 (перекрывающиеся пики, 26H); 7,19 (д, 2H, $J = 3,7$ Гц); 7,41 (д, 2H, $J = 3,4$ Гц); 7,66 (дд, 8H, $J_1 = 8,5$ Гц, $J_2 = 19,5$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.): 10,40; 22,13; 30,08; 31,05; 32,27; 33,09; 50,74; 124,31; 126,36; 127,18; 133,60; 135,65; 137,56; 139,35; 149,05. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , м.д.): $-2,55$. Рассчитано (%) для $\text{C}_{74}\text{H}_{126}\text{S}_2\text{Si}_6$: С, 78,23%; Н, 11,18%; S, 5,64%; Si, 4,94%. Найдено: С, 78,39%; Н, 11,06%; S, 5,58%; Si, 4,91%. MALDI-MS: найдено m/z 1135,0; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 1134,9.

[Бифенил-4,4'-диилбис(тиен-5,2-диил)]бис[трис(2-бутилоктил)силан] (**TPPT-Si-BuOct**) был получен аналогично **TPPT-Hex**, используя **9c** (3,00 г, 4,0 ммоль), 4,4'-дибромбифенил (0,50 г, 1,6 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,14 г, 0,1 ммоль), толуол (75 мл), этанол (11 мл) и 2М водный раствор Na_2CO_3 (4 мл). Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: гексан). **TPPT-Si-BuOct** (1,81 г, выход 81%) получен в виде бесцветной маслянистой жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,80–0,94 (перекрывающиеся пики, 48H); 1,14–1,33 (перекрывающиеся пики, 96H); 1,53–1,67 (уширенный сигнал, 6H); 7,22 (д, 2H, $J = 3,5$ Гц); 7,40 (д, 2H, $J = 3,5$ Гц); 7,67 (дд, 8H, $J_1 = 8,4$ Гц, $J_2 = 23,8$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.): 14,12; 14,19; 20,46; 22,73; 23,10; 26,50; 28,80; 29,76; 32,00; 33,93; 36,28; 36,53;

124,16; 126,28; 127,14; 133,72; 135,65; 139,31; 139,62; 148,90. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , м.д.): $-5,13$. Рассчитано (%) для $\text{C}_{92}\text{H}_{162}\text{S}_2\text{Si}_2$: С, 79,58%; Н, 11,76%; S, 4,62%; Si, 4,05%. Найдено: С, 79,69%; Н, 11,63%; S, 4,51%; Si, 3,94%. MALDI-MS: найдено m/z 1387,2; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 1387,2.

2-Бут-3-ен-1-илтиофен (10) был получен аналогично соединению **2a**, используя 9,50 г (112,9 ммоль) тиофена, 300 мл безводного ТГФ, 45,2 мл (112,9 ммоль) 2,5 М раствора *n*-бутиллития в гексане и 15,24 г (112,9 ммоль) 4-бромбут-1-ена. Продукт **10** (9,81 г, выход 63%) был получен после очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: петролейный эфир) в виде бесцветной маслянистой жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 2,38–2,46 (перекрывающиеся пики, 2H); 2,90–2,98 (перекрывающиеся пики, 2H); 4,96–5,08 (перекрывающиеся пики, 2H); 5,78–5,94 (перекрывающиеся пики, 1H); 6,77 (д, 1H, $J = 3,5$ Гц); 6,90 (дд, 1H, $J_1 = 3,4$ Гц, $J_2 = 5,2$ Гц); 7,09 (дд, 1H, $J_1 = 1,1$ Гц, $J_2 = 5,1$ Гц).

2-(5-бут-3-ен-1-ил-2-тиенил)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан (11) был получен аналогично соединению **9a**, используя 8,00 г (58,0 ммоль) соединения **10**, 23,2 мл (58, ммоль) 2,5 М раствора *n*-бутиллития в гексане, 10,79 г (58 ммоль) 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолана и 120 мл безводного ТГФ. Продукт **11** (13,90 г, выход 91%) получен в виде желтоватой жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 1,32 (с, 12H); 2,39–2,48 (перекрывающиеся пики, 2H); 2,92–3,00 (перекрывающиеся пики, 2H); 4,97–5,10 (перекрывающиеся пики, 2H); 5,77–5,93 (перекрывающиеся пики, 1H); 6,87 (д, 1H, $J = 3,4$ Гц); 7,46 (д, 1H, $J = 3,4$ Гц).

2,2'-Бифенил-4,4'-диилбис(5-бут-3-ен-1-илтиофен) (12) был получен аналогично **ТРРТ-Нех**, используя **11** (8,45 г, 31,9 ммоль), 4,4'-дибромбифенил (3,99 г, 12,8 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,56 г, 0,1 ммоль), толуол (425 мл), этанол (63 мл) и 2М водный раствор Na_2CO_3 (64 мл). Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: толуол) с последующей перекристаллизацией в толуоле. Продукт **12** (3,92 г, выход 72%) получен в виде светло-жёлтого порошка. $T_{\text{пл}} = 265$ °С. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.):

2,47 (дд, 4Н, $J_1 = 7,3$ Гц, $J_2 = 14,3$ Гц); 2,94 (т, 4Н, $J = 7,0$ Гц); 4,98–5,17 (перекрывающиеся пики, 4Н); 5,89 (ддт, 2Н, $J_1 = 6,4$ Гц, $J_2 = 10,1$ Гц, $J_3 = 16,5$ Гц); 6,78 (д, 2Н, $J = 3,7$ Гц); 7,16 (д, 2Н, $J = 3,7$ Гц); 7,61 (с, 8Н). Рассчитано (%) для $C_{28}H_{26}S_2$: С, 78,83%; Н, 6,14%; S, 15,03%. Найдено: С, 78,94%; Н, 6,01%; S, 15,06%. MALDI-MS: найдено m/z 426,2; рассчитано для $[M]^+$ 426,1.

3,3'-[бифенил-4,4'-диилбис(тиен-5,2-диилбутан-4,1-диил)]бис(1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксан) (TPPT-Bu-3SiO).

Катализатор Карстеда (27 мкл) был добавлен к раствору 1,1,1,3,5,5,5-гептаметилсилоксана (2,23 г, 10,0 ммоль) и соединения **12** (1,05 г, 2,5 ммоль) в сухом толуоле (27 мл) при комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивали в течение ночи при комнатной температуре. Растворитель выпаривали в вакууме и продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, используя циклогексан в качестве элюента. **TPPT-Bu-3SiO** (0,69 г, выход 32%) получен в виде светло-жёлтого твёрдого вещества. $T_{пл} = 95^\circ\text{C}$. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,03 (с, 6Н); 0,11 (с, 36Н); 0,48–0,59 (перекрывающиеся пики, 4Н); 1,39–1,51 (перекрывающиеся пики, 4Н); 1,69–1,80 (перекрывающиеся пики, 4Н); 2,84 (т, 4Н, $J = 7,5$ Гц); 6,76 (д, 2Н, $J = 3,1$ Гц); 7,14 (д, 2Н, $J = 3,3$ Гц); 7,57–7,67 (перекрывающиеся пики, 8Н). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.): –0,23; 1,87; 17,33; 22,63; 29,99; 35,04; 122,73; 125,10; 125,81; 127,09; 133,82; 138,93; 141,18; 145,77. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , м.д.): –4,98; 7,11. Рассчитано (%) для $C_{42}H_{70}O_4S_2Si_6$: С, 57,87%; Н, 8,09%; О, 7,34%; S, 7,36%; Si, 19,33%. Найдено: С, 57,99%; Н, 7,99%; S, 7,25%; Si, 19,21%. MALDI-MS: найдено m/z 870,3; рассчитано для $[M]^+$ 870,4.

1,1'-[бифенил-4,4'-диилбис(тиен-5,2-диилбутан-4,1-диил)]бис(1,1,3,3,5,5,7,9,9,11,11,11-додекаметилгексасилоксан) (TPPT-Bu-6SiO) был получен аналогично **TPPT-Bu-3SiO**, используя 0,55 г (1,3 ммоль) соединения **12**, 1,56 г (3,0 ммоль) 1,1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-тридекаметилгексасилоксана, 14 мл сухого толуола и 14 мкл катализатора Карстеда. Реакционная смесь перемешивалась в течение 90 минут при 80°C . Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, используя

циклогексан в качестве элюента. **TPPT-Bu-6SiO** (0,94 г, выход 45%) получен в виде светло-жёлтого твёрдого вещества. $T_{\text{пл}} = 85^{\circ}\text{C}$. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,07 (с, 24H); 0,10 (с, 24H); 0,10 (с, 12H); 0,11 (с, 18H); 0,58–0,66 (перекрывающиеся пики, 4H); 1,41–1,52 (перекрывающиеся пики, 4H); 1,70–1,81 (перекрывающиеся пики, 4H); 2,84 (т, 4H, $J = 7,5$ Гц); 6,76 (д, 2H, $J = 3,5$ Гц); 7,17 (д, 2H, $J = 3,5$ Гц); 7,58–7,66 (перекрывающиеся пики, 8H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,22; 1,09; 1,17; 1,80; 17,96; 22,80; 29,99; 35,29; 122,73; 125,07; 125,80; 127,09; 133,80; 138,95; 141,18; 145,78. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , м.д.): $-22,00$; $-21,97$; $-21,40$; $-21,27$; 7,35; 7,48. Рассчитано (%) для $\text{C}_{54}\text{H}_{106}\text{O}_{10}\text{S}_2\text{Si}_{12}$: С, 49,26%; Н, 8,12%; О, 12,15%; S, 4,87%; Si, 25,60%. Найдено: С, 49,38%; Н, 8,22%; S, 4,79%; Si, 25,49%. MALDI-MS: найдено m/z 1314,4; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 1314,5.

(4-Бромфенил)(тригексил)силан (14a). 1,4-дибромбензол (12,00 г, 50,9 ммоль) был растворён в сухом ТГФ (240 мл) и смесь охладил до -78°C . Затем 2,5 М раствора *n*-бутиллития в гексане (20,35 мл, 50,9 ммоль) был по каплям добавлен к реакционной смеси и перемешивание продолжалось в течение 1,5 часов при температуре, поддерживаемой около -78°C . Затем соединение **7a** (16,22 г, 50,9 ммоль) добавили одной порцией к реакционной смеси. Раствор нагрели до комнатной температуры и перемешивали ещё 1 час. Затем смесь перелили в делительную воронку с дистиллированной водой (150 мл), диэтиловым эфиром (400 мл) и 1М водным раствором соляной кислоты (50,9 мл, 50,9 ммоль). Органическую фазу промывали водой до нейтральной среды, после чего сушили над сульфатом натрия. После удаления растворителя продукт очищали методом колоночной хроматографии (элюент: петролейный эфир) с последующей вакуумной дистилляцией ($T_{\text{кип}} 170 - 175^{\circ}\text{C}$, 0,47 мБар). Продукт **14a** (14,5 г, выход 97 %) получен в виде бесцветной маслянистой жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,67–0,79 (перекрывающиеся пики, 6H), 0,86 (т, 9H, $J = 6,6$ Гц), 1,20–1,31 (перекрывающиеся пики, 24H), 7,32 (д, 2H, $J = 8,2$ Гц), 7,46 (д, 2H, $J = 8,2$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.): 12,31, 14,10, 22,59, 23,67, 31,46, 33,42, 123,38,

130,76, 135,68, 137,06. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , м.д.): $-1,47$. Рассчитано для $\text{C}_{24}\text{H}_{43}\text{BrSi}$ (%): С, 65,57; Н, 9,86; Br, 18,18; Si, 6,39. Найдено: С, 65,55; Н, 9,85; Br, 18,20; Si, 6,40 MALDI-MS: найдено m/z 438,2; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 438,2.

(4-Бромфенил)[трис(3,5,5-триметилгексил)]силан (14b) получен аналогично соединению **14a**, используя 1,26 г (5,3 ммоль) 1,4-дибромбензола, 25 мл безводного ТГФ, 3,34 мл (5,3 ммоль) 1,6 М раствора *n*-бутиллития в гексане и 2,54 г (5,7 ммоль) соединения **7b**. Для экстракции использовали 100 мл дистиллированной воды, 100 мл диэтилового эфира и 5,7 мл (5,7 ммоль) 1М водного раствора соляной кислоты. Продукт очищали методом колоночной хроматографии (элюент: петролейный эфир). Продукт **14b** (2,69 г, выход 89%) получен в виде бесцветной маслянистой жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,65–0,80 (перекрывающиеся пики, 6H); 0,83–0,90 (перекрывающиеся пики с основным пиком при 0,85 м.д., 36H); 0,95–1,25 (перекрывающиеся пики, 12H); 1,36 (уширенный сигнал, 3H); 7,31 (д, 2H, $J = 8,2$ Гц); 7,46 (д, 2H, $J = 8,2$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.): 9,20; 22,07; 30,05; 31,01; 32,29; 33,05; 50,75; 123,43; 130,79; 135,70; 136,90. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , м.д.): $-0,18$. Рассчитано для $\text{C}_{33}\text{H}_{61}\text{BrSi}$ (%): С, 70,05; Н, 10,87; Br, 14,12; Si, 4,96. Найдено: С, 70,07; Н, 10,88; Br, 14,10; Si, 4,95. MALDI-MS: найдено m/z 564,3; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 564,4.

(4-Бромфенил)[трис(2-бутилоктил)]силан (14c) получен аналогично соединению **14a**, используя 2,61 г (11,1 ммоль) 1,4-дибромбензола, 52 мл безводного ТГФ, 4,43 мл (11,1 ммоль) 2,5 М раствора *n*-бутиллития в гексане, 7,59 г (13,3 ммоль) соединения **7c**, 100 мл дистиллированной воды, 150 мл диэтилового эфира и 11,1 мл (11,1 ммоль) 1М водного раствора соляной кислоты. Продукт очищали методом колоночной хроматографии (элюент: петролейный эфир). Продукт **14c** (3,48 г, выход 45%) получен в виде бесцветной маслянистой жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,79–0,89 (перекрывающиеся пики, 24H); 1,13–1,25 (перекрывающиеся пики, 48H); 1,46 (уширенный сигнал, 3H); 7,35 (д, 2H, $J = 8,2$ Гц); 7,42 (д, 2H, $J = 8,2$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.): 14,11; 14,13; 19,20; 22,70; 23,04; 26,41; 28,72; 29,68;

31,95; 33,81; 36,21; 36,44; 123,07; 130,50; 135,72; 138,87. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , м.д.): $-3,24$. Рассчитано для $\text{C}_{42}\text{H}_{79}\text{BrSi}$ (%): С, 72,89; Н, 11,51; Br, 11,55; Si, 4,06. Найдено: С, 72,91; Н, 11,52; Br, 11,50; Si, 4,07. MALDI-MS: найдено m/z 690,5; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 690,5.

Тригексил[4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)фенил]силан (15a). 3,20 г (7,3 ммоль) **14a** был растворён в безводном ТГФ (100 мл) и раствор охлаждали до $-85\text{ }^\circ\text{C}$. 2,91 мл (7,3 ммоль) 2,5 М раствора *n*-бутиллития в гексане по каплям добавили к смеси и перемешивали в течение 2 часов, поддерживая температуру в диапазоне от $-90\text{ }^\circ\text{C}$ до $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Затем 1,36 г (7,3 ммоль) 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолана добавили одной порцией. Реакционную смесь нагрели до комнатной температуры и перемешивали ещё 30 минут. Затем смесь перелили в делительную воронку с дистиллированной водой (50 мл), диэтиловым эфиром (150 мл) и 1М водным раствором соляной кислоты (7,3 мл, 7,3 ммоль). Органическая фаза промывалась дистиллированной водой до нейтральной среды и сушилась над сульфатом натрия. После удаления растворителя при пониженном давлении продукт **15a** (3,52 г, выход 99%) в виде бесцветной жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,76 (т, 6H, $J = 7,9$ Гц), 0,85 (т, 9H, $J = 6,7$ Гц), 1,22–1,30 (перекрывающиеся пики, 24H), 1,33 (с, 12H) 7,49 (д, 2H, $J = 7,9$ Гц), 7,74 (д, 2H, $J = 7,9$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.): 12,32, 14,11, 22,59, 23,71, 24,85, 31,46, 33,46, 83,69, 133,43, 133,66, 142,10. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , м.д.): $-1,84$. MALDI-MS: найдено m/z 486,4; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 486,4.

Трис(3,5,5-триметилгексил)[4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)фенил]силан (15b) получен аналогично соединению **15a**, используя 2,53 г (4,5 ммоль) **14b**, 76 мл безводного ТГФ, 2,8 мл (4,5 ммоль) of 1,6 М раствора *n*-бутиллития в гексане, 0,832 г (4,5 ммоль) 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолана, 100 мл дистиллированной воды, 150 мл диэтилового эфира и 4,5 мл (4,5 ммоль) 1М водного раствора соляной кислоты. Продукт **15b** (2,56 г, выход 93%) получен

в виде белого порошка. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,65–0,80 (перекрывающиеся пики, 6H); 0,83–0,90 (перекрывающиеся пики с основным пиком при 0,85 м.д., 36H); 0,95–1,25 (перекрывающиеся пики, 12H); 1,33 (с, 15H); 7,47 (д, 2H, $J = 8,2$ Гц); 7,75 (д, 2H, $J = 7,9$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.): 9,23; 22,09; 24,86; 30,05; 31,01; 32,30; 33,11; 50,74; 83,70; 133,45; 133,68; 141,91. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , м.д.): –0,65. MALDI-MS: найдено m/z 612,5; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 612,5.

Трис(2-бутилоктил)[4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)фенил]силан (15с) получен аналогично соединению **15а**, используя 3,46 г (5,0 ммоль) соединения **14с**, 100 мл безводного ТГФ, 2,0 мл (5,0 ммоль) 2,5 М раствора *n*-бутиллития в гексане, 0,93 г (5,0 ммоль) 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксборолана, 100 мл дистиллированной воды, 150 мл диэтилового эфира и 5,0 мл (5,0 ммоль) 1М водного раствора соляной кислоты. Продукт **15с** (3,59 г, выход 97%) получен в виде бесцветной маслянистой жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,78–0,91 (перекрывающиеся пики, 24H); 1,09–1,27 (перекрывающиеся пики, 48H); 1,33 (с, 12H); 1,47 (уширенный сигнал, 3H); 7,49 (д, 2H, $J = 7,9$ Гц); 7,70 (д, 2H, $J = 7,9$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.): 14,12; 14,16; 19,25; 22,70; 23,05; 24,84; 26,41; 28,75; 29,68; 31,95; 33,82; 36,25; 36,43; 83,61; 133,44; 133,48; 143,80. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , м.д.): –3,60. MALDI-MS: найдено m/z 738,6; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 738,7.

4,7-Бис[4-(тригексилсилил)фенил]-2,1,3-бензотиадиазол (РВР-Н) был получен аналогично **ТРРТ-Нех**, используя 0,882 г (3,0 ммоль) 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазола, 3,30 г (7,20 ммоль) соединения **15а**, 0,125 г (0,1 ммоль) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 82 мл толуола, 10,8 мл 2 М водного раствора Na_2CO_3 и 12,4 мл этанола. Реакция шла в течение 12 часов. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: петролейный эфир). **РВР-Н** (2,23 г, выход 87%) получен в виде зелёной маслянистой жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,77–0,93 (перекрывающиеся пики, 30H); 1,22–1,40 (перекрывающиеся пики, 48H); 7,66 (д, 4H, $J = 8,2$ Гц); 7,80 (с, 2H); 7,94 (д, 4H, $J = 8,2$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.): 12,55; 14,12; 22,64; 23,81; 31,51;

33,53; 128,16; 128,31; 133,36; 134,43; 137,53; 138,75; 154,14. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , м.д.): $-1,92$. Рассчитано для $\text{C}_{54}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{SSi}_2$ (%): С, 75,99; Н, 10,39; N, 3,28; S, 3,76; Si, 6,58. Найдено: С, 76,05; Н, 10,43; N, 3,25; S, 3,75; Si, 6,53. MALDI-MS: Найдено m/z 852,6; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 852,6.

4,7-Бис{4-[трис(3,5,5-триметилгексил)силил]фенил}-2,1,3-бензотиадиазол (РВР-МН) был получен аналогично **ТРРТ-Нех**, используя 0,267 г (0,9 ммоль) 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазола, 1,315 г (2,1 ммоль) соединения **15b**, 0,075 г (0,1 ммоль) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 33 мл толуола, 3,2 мл 2 М водного раствора Na_2CO_3 и 4,9 мл этанола. Реакция шла в течение 40 часов. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: петролейный эфир). **РВР-МН** (0,702 г, выход 70%) получен в виде светло-зелёного порошка. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,74–0,84 (перекрывающиеся пики, 12H); 0,85–0,95 (перекрывающиеся пики с основным пиком при 0,88 м.д., 72H); 0,95–1,30 (перекрывающиеся пики, 24H); 1,39 (уширенный сигнал, 6H); 7,66 (д, 4H, $J = 8,2$ Гц); 7,81 (с, 2H); 7,94 (д, 4H, $J = 8,2$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.): 9,44; 22,15; 30,08; 31,04; 32,37; 33,16; 50,74; 128,31; 128,31; 133,35; 134,44; 137,54; 138,58; 154,12. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , м.д.): $-0,68$. Рассчитано для $\text{C}_{72}\text{H}_{124}\text{N}_2\text{SSi}_2$ (%): С, 78,19; Н, 11,30; N, 2,53; S, 2,90; Si, 5,08. Найдено: С, 78,24; Н, 11,30; N, 2,54; S, 2,85; Si, 5,06. MALDI-MS: найдено m/z 1104,9; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 1104,9.

4,7-Бис{4-[трис(2-бутилоктил)силил]фенил}-2,1,3-бензотиадиазол (РВР-ВО) был получен аналогично **ТРРТ-Нех**, используя 0,414 г (1,4 ммоль) 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазола, 2,50 г (3,4 ммоль) соединения **15c**, 62 мл толуола, 5,1 мл 2 М водного раствора Na_2CO_3 , 9,4 мл этанола и 0,120 г (0,1 ммоль) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Реакция шла в течение 10 часов. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: петролейный эфир). **РВР-ВО** (0,973 г, выход 51%) получен в виде зелёной маслянистой жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,80–0,92 (перекрывающиеся пики, 48H); 1,14–1,29 (перекрывающиеся пики, 96H); 1,56 (уширенный сигнал, 6H); 7,68 (д, 4H, $J = 8,2$ Гц); 7,78 (с, 2H); 7,93 (д, 4H, $J = 7,9$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.):

14,10; 14,19; 19,35; 22,71; 23,08; 26,47; 28,75; 29,74; 31,98; 33,87; 36,27; 36,55; 127,93; 128,07; 133,32; 134,42; 137,25; 140,37; 154,16. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , м.д.): $-3,65$. Рассчитано для $\text{C}_{90}\text{H}_{160}\text{N}_2\text{SSi}_2$ (%): С, 79,57; Н, 11,87; N, 2,06; S, 2,36; Si, 4,13. Найдено: С, 79,57; Н, 11,87; N, 2,09; S, 2,33; Si, 4,17. MALDI-MS: найдено m/z 1357,1; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 1357,2.

4,7-Бис(4'-тригексилсилилбифенил-4-ил)-2,1,3-бензотиадиазол

(**PPBP-N**) был получен аналогично **TPPT-Nex**, используя 1,22 г (2,70 ммоль) 4,7-бис(4-бромфенил)-2,1,3-бензотиадиазола, 3,00 г (6,50 ммоль) соединения **15a**, 75 мл толуола, 9,8 мл 2 М водного раствора Na_2CO_3 , 11,3 мл этанола и 0,115 г (0,1 ммоль) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Реакция шла в течение 10 часов. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: петролейный эфир – толуол 10:1). **PPBP-N** (1,41 г, выход 52%) получен в виде жёлтого твёрдого вещества. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,73–0,95 (перекрывающиеся пики, 30H); 1,19–1,40 (перекрывающиеся пики, 48H); 7,59 (д, 4H, $J = 8,2$ Гц); 7,66 (д, 4H, $J = 7,9$ Гц); 7,80 (д, 4H, $J = 8,2$ Гц); 7,87 (с, 2H); 8,07 (д, 4H, $J = 8,6$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.): 12,53; 14,13; 22,64; 23,80; 31,51; 33,52; 126,30; 127,35; 128,01; 129,60; 132,91; 134,69; 136,31; 137,50; 140,68; 141,22; 154,17. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , м.д.): $-2,00$. Рассчитано для $\text{C}_{66}\text{H}_{96}\text{N}_2\text{SSi}_2$ (%): С, 78,82; Н, 9,62; N, 2,79; S, 3,19; Si, 5,59. Найдено: С, 78,79; Н, 9,65; N, 2,77; S, 3,16; Si, 5,61 MALDI-MS: найдено m/z 1004,6; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 1004,7.

4,7-Бис{4'-[трис(3,5,5-триметилгексил)силил]бифенил-4-ил}-2,1,3-

бензотиадиазол (PPBP-MH) был получен аналогично **TPPT-Nex**, используя 0,431 г (1,0 ммоль) 4,7-бис(4-бромфенил)-2,1,3-бензотиадиазола, 1,42 г (2,3 ммоль) соединения **15b**, 35 мл толуола, 3,5 мл 2 М водного раствора Na_2CO_3 , 5,3 мл этанола и 0,080 г (0,1 ммоль) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Реакция шла в течение 20 часов. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: петролейный эфир – толуол 10:1). **PPBP-MH** (0,691 г, выход 56%) получен в виде жёлтой жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,73–0,84 (перекрывающиеся пики, 12H); 0,85–0,95 (перекрывающиеся пики с основным

пиком при 0,87 м.д., 72Н); 0,95–1,30 (перекрывающиеся пики, 24Н); 1,39 (уширенный сигнал, 6Н); 7,59 (д, 4Н, $J = 8,2$ Гц); 7,67 (д, 4Н, $J = 8,2$ Гц); 7,80 (д, 4Н, $J = 8,2$ Гц); 7,87 (с, 2Н); 8,07 (д, 4Н, $J = 8,5$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.): 9,43; 22,14; 30,07; 31,04; 32,35; 33,16; 50,75; 126,31; 127,35; 128,01; 129,61; 132,93; 134,70; 136,32; 137,32; 140,70; 141,24; 154,17. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , м.д.): –0,70. Рассчитано для $\text{C}_{84}\text{H}_{132}\text{N}_2\text{SSi}_2$ (%): С, 80,19; Н, 10,57; N, 2,23; S, 2,55; Si, 4,46. Найдено: С, 80,18; Н, 10,58; N, 2,22; S, 2,58; Si, 4,48. MALDI-MS: найдено m/z 1256,9; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 1257,0.

4,7-Бис{4'-[трис(2-бутилоктил)силил]бифенил-4-ил}-2,1,3-

бензотиадиазол (PPBP-BO) был получен аналогично TPPT-Hex, используя 0,446 г (1,0 ммоль) 4,7-бис(4-бромфенил)-2,1,3-бензотиадиазола, 1,70 г (2,3 ммоль) соединения **15c**, 42 мл толуола, 3,5 мл 2 М водного раствора Na_2CO_3 , 6,4 мл этанола и 0,080 г (0,1 ммоль) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Реакция шла в течение 10 часов. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: петролейный эфир – толуол 10:1). PPBP-BO (0,672 г, выход 47%) получен в виде жёлтой маслянистой жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,80–0,92 (перекрывающиеся пики, 48Н); 1,13–1,29 (перекрывающиеся пики, 96Н); 1,54 (уширенный сигнал, 6Н); 7,57–7,67 (перекрывающиеся пики, 8Н); 7,80 (д, 4Н, $J = 8,5$ Гц); 7,87 (с, 2Н); 8,06 (д, 4Н, $J = 8,5$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.): 14,12; 14,17; 19,32; 22,71; 23,06; 26,46; 28,73; 29,72; 31,97 33,87; 36,23; 36,54; 76,58; 77,00; 77,42; 126,00; 127,30; 127,98; 129,57; 132,97; 134,72; 136,24; 139,23; 140,32; 141,38; 154,19. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , м.д.): –3,76. Рассчитано для $\text{C}_{102}\text{H}_{168}\text{N}_2\text{SSi}_2$ (%): С, 81,10; Н, 11,21; N, 1,85; S, 2,12; Si, 3,72. Найдено: С, 81,05; Н, 11,16; N, 1,88; S, 2,11; Si, 3,74. MALDI-MS: найдено m/z 1509,2; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 1509,2.

2,2'-Битиен-5-ил(тригексил)силан (19). К раствору соединения **8a** (18,50 г, 50,4 ммоль) в 93 мл безводного ТГФ по каплям добавили 2,5 М раствор *n*-бутиллития (20,18 мл, 50,4 ммоль) в гексане при –80 °С и перемешивали реакционную смесь в течение часа, поддерживая температуру –80 °С. Затем к реакционной смеси одной порцией добавили

свежеприготовленный магнийэфирный комплекс, полученный в результате кипячения смеси 1,39 г (58,0 ммоль) магния и 10,52 г (56 ммоль) 1,2-дибромэтана в 36 мл безводного ТГФ в течение часа. Полученный реактив Гриньяра по каплям был добавлен в раствор 8,35 г (51,2 ммоль) 2-бромтиофена и 0,11 г (0,2 ммоль) Pd(dppf)Cl₂ в 100 мл безводного ТГФ, поддерживая температуру в диапазоне 0 - 10 °С. Реакционная смесь перемешивалась в течение 12 часов. Затем к реакционной смеси добавили 58 мл 1 М раствора соляной кислоты. Продукт экстрагировали диэтиловым эфиром. Органическую фазу сушили над сульфатом натрия и растворители отгоняли на ротационном испарителе. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием петролейного эфира в качестве элюента. Продукт **19** (16,57 г, выход 74%) получен в виде бесцветной маслянистой жидкости. ¹H ЯМР (250 МГц, CDCl₃, м.д.): 0,73–0,82 (перекрывающиеся пики, 6 H); 0,83–0,91 (перекрывающиеся пики, 9H); 1,20–1,40 (перекрывающиеся пики, 24 H); 7,00 (дд, 1 H, J₁ = 3,7 Гц, J₂ = 4,9 Гц); 7,16–7,21 (перекрывающиеся пики, 2 H); 7,23 (д, 1 H, J = 3,4 Гц). MALDI-MS: найдено m/z 448,1; рассчитано для [M]⁺ 448,2.

[[4-бромфенил)(метил)силандиил]бис(2,2'-битиен-5',5-диил)]бис(тригексилсилан) (21). Соединение **19** (14,24 г, 50,9 ммоль) растворяли в 400 мл безводного ТГФ и охладили полученный раствор до –78 °С. Затем 1,6 М раствор *n*-бутиллития (19,0 мл, 30,4 ммоль) в гексане по каплям добавляли в реакционную смесь и перемешивали в течение 1,5 часов поддерживая температуру около –78 °С. Затем 4-бромфенил(метил)дихлорсилан (4,20 г, 15,6 ммоль) добавили одной порцией, после чего температуру реакционной смеси довели до комнатной и перемешивали в течение 1 часа. Затем к реакционной смеси добавили 31 мл 1 М раствора соляной кислоты. Продукт экстрагировали диэтиловым эфиром. Органическую фазу сушили над сульфатом натрия, и растворители отгоняли на ротационном испарителе. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием петролейного эфира в

качестве элюента. Продукт **21** (11,35 г, выход 70 %) получен в виде бесцветной жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,73–0,82 (перекрывающиеся пики, 12 Н); 0,83–0,91 (перекрывающиеся пики, 21 Н); 1,20–1,40 (перекрывающиеся пики, 48 Н); 7,09 (д, 2 Н, $J = 3,7$ Гц); 7,21 (д, 2 Н, $J = 3,7$ Гц); 7,25 (д, 2 Н, $J = 3,7$ Гц); 7,27 (д, 2 Н, $J = 3,7$ Гц); 7,50 (дд, 1 Н, $J_1 = 13,4$ Гц, $J_2 = 8,6$ Гц). MALDI-MS: найдено m/z 1094,1; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 1094,4.

[{Метил[4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)фенил]силандиил}бис(2,2'-битиен-5',5-диил)]бис(тригексилсилан) (22) получен аналогично соединению **15a**, используя 9,64 г (8,8 ммоль) соединения **21**, 300 мл безводного ТГФ, 5,5 мл (8,8 ммоль) 1,6 М раствора *n*-бутиллития в гексане, 1,73 г (8,8 ммоль) 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолана, 300 мл дистиллированной воды, 600 мл диэтилового эфира и 9 мл 1М водного раствора соляной кислоты. Продукт **22** (9,85 г, выход 98%), получен в виде светло-зелёной жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,73–0,82 (перекрывающиеся пики, 12 Н); 0,83–0,91 (перекрывающиеся пики, 21 Н); 1,20–1,40 (перекрывающиеся пики с основным пиком при 1,33 м.д., 60 Н); 7,09 (д, 2 Н, $J = 3,4$ Гц); 7,21 (д, 2 Н, $J = 3,4$ Гц); 7,24 (д, 2 Н, $J = 3,4$ Гц); 7,27 (д, 2 Н, $J = 3,4$ Гц); 7,65 (д, 2 Н, $J = 7,9$ Гц); 7,82 (д, 2 Н, $J = 7,9$ Гц). MALDI-MS: найдено m/z 1140,4; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 1140,6.

4,7-Бис[4-(метил{бис[5'-(тригексилсилил)-2,2'-битиен-5-ил]}силил)фенил]-2,1,3-бензотиадиазол (РВР(2Т)) был получен аналогично **ТРРТ-Нех**, используя 0,31 г (1,1 ммоль) 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазола, 3,00 г (2,6 ммоль) соединения **22**, 75 мл толуола, 3,3 мл 2 М водного раствора Na_2CO_3 , 15 мл этанола и 0,15 г (0,1 ммоль) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Реакция шла в течение 10 часов. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: петролейный эфир). **РВР(2Т)** (1,55 г, выход 68%), получен в виде зелёной вязкой жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,72–0,82 (перекрывающиеся пики, 24 Н); 0,83–0,92 (перекрывающиеся пики, 36 Н); 0,97 (с, 6 Н); 1,20–1,40 (перекрывающиеся пики, 96 Н); 7,11 (д, 4 Н, $J = 3,7$ Гц); 7,28 (д, 4 Н, $J = 3,7$ Гц); 7,30 (с, 8 Н, $J = 3,4$ Гц); 7,80–7,85

(перекрывающиеся пики, 6 H); 8,00 (д, 2 H, $J = 8,2$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.): $-1,27$; $13,39$; $14,12$; $22,61$; $23,69$; $31,46$; $33,36$; $128,31$; $128,76$; $133,27$; $133,99$; $135,06$; $135,32$; $135,53$; $137,78$; $137,93$; $138,87$; $141,90$; $144,52$; $154,00$. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , м.д.): $-20,09$; $-3,55$. Рассчитано для $\text{C}_{124}\text{H}_{188}\text{N}_2\text{S}_9\text{Si}_6$ (%): С, 68,83; Н, 8,76; N, 1,29; S, 13,34; Si, 7,79. Найдено: С, 68,81; Н, 8,74; N, 1,30; S, 13,35; Si, 7,80. MALDI-MS: найдено m/z 2161,2; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 2161,1.

4,7-Бис[4'-(метил{бис[5'-(тригексилсилил)-2,2'-битиен-5-ил]}силил)бифенил-4-ил]-2,1,3-бензотиадиазол (PPBP(2T)) был получен аналогично **TRPT-Hex**, используя 0,42 г (0,9 ммоль) 4,7-бис(4-бромфенил)-2,1,3-бензотиадиазола, 2,70 г (2,4 ммоль) соединения **22**, 67 мл толуола, 3,0 мл 2 М водного раствора Na_2CO_3 , 13 мл этанола и 0,14 г (0,1 ммоль) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Реакция шла в течение 10 часов. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: петролейный эфир – толуол 10:1). **PPBP(2T)** (1,16 г, выход 53%), получен в виде жёлтой вязкой жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,72–0,82 (перекрывающиеся пики, 24 H); 0,83–0,92 (перекрывающиеся пики, 36 H); 0,96 (с, 6 H); 1,20–1,40 (перекрывающиеся пики, 96 H); 7,10 (д, 4 H, $J = 3,7$ Гц); 7,25–7,32 (перекрывающиеся пики, 12 H); 7,74 (дд, 1 H, $J_1 = 12,2$ Гц, $J_2 = 8,5$ Гц); 8,00 (д, 2 H, $J = 8,5$ Гц); 7,87 (с, 2 H); 8,08 (д, 2 H, $J = 8,5$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.): $-1,26$; $13,38$; $14,12$; $22,61$; $23,69$; $31,45$; $33,35$; $125,09$; $125,35$; $126,72$; $127,44$; $128,04$; $129,67$; $132,87$; $134,14$; $134,31$; $135,33$; $136,61$; $137,79$; $137,87$; $140,82$; $141,89$; $142,13$; $144,49$; $154,12$. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , м.д.): $-20,15$; $-3,56$. Рассчитано для $\text{C}_{136}\text{H}_{196}\text{N}_2\text{S}_9\text{Si}_6$ (%): С, 70,53; Н, 8,53; N, 1,21; S, 12,46; Si, 7,28. Найдено: С, 70,52; Н, 8,52; N, 1,22; S, 12,47; Si, 7,27. MALDI-MS: найдено m/z 2313,1; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 2313,2.

Тригексил[5-(трибутилстаннил)-2-тиенил]силан (23). 3,00 г (8,2 ммоль) соединения **8a** было растворено в 90 мл безводного ТГФ и смесь охладили до -85 °С. 3,27 мл (8,2 ммоль) 2,5 М раствора *n*-бутиллития в гексане по каплям был добавлен в реакционную смесь и перемешивание продолжалось

в течение 2 часов, поддерживая в диапазоне от $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Затем 4,88 г (8,2 ммоль) гексабутилдистанноксана было добавлено одной порцией, после чего реакционную смесь нагрели до комнатной температуры. Затем к реакционной смеси добавили 8,2 мл 1 М раствора соляной кислоты. Продукт экстрагировали диэтиловым эфиром. Органическую фазу сушили над сульфатом натрия, и растворители отгоняли на ротационном испарителе. Полученную желтоватую маслянистую жидкость промывали метанолом. Продукт **23** (5,09 г, выход 95%) получен в виде бесцветной маслянистой жидкости с резким запахом. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,72–0,81 (перекрывающиеся пики, 6H); 0,83–0,92 (перекрывающиеся пики, 18H); 1,03–1,14 (перекрывающиеся пики, 6H); 1,22–1,38 (перекрывающиеся пики, 36H); 1,49–1,59 (перекрывающиеся пики, 6H); 7,25 (д, $J = 3,4$ Гц, 1H); 7,36 (д, $J = 3,4$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.): 10,80; 13,66; 14,14; 22,60; 23,75; 27,26; 28,96; 31,48; 33,39; 135,11; 135,91; 141,88; 143,17.

4,7-Бис[5-(тригексилсилил)-2-тиенил]-2,1,3-бензотиадиазол (ТВТ-Н) был получен аналогично **ТРРТ-Нех**, используя 0,883 г (3,0 ммоль) 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазола, 3,55 г (7,2 ммоль) соединения **9а**, 78 мл толуола, 7,2 мл 2 М водного раствора Na_2CO_3 , 11,7 мл этанола и 0,23 г (0,2 ммоль) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Реакция шла в течение 10 часов. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: петролейный эфир). **ТВТ-Н** (2,31 г, выход 89%), получен в виде оранжевой вязкой жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,80–0,93 (перекрывающиеся пики, 30H); 1,25–1,45 (перекрывающиеся пики, 48H); 7,32 (д, $J = 3,5$ Гц, 2H); 7,88 (с, 2H); 7,93 (д, $J = 3,5$ Гц, 4H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.): 13,40; 14,15; 22,63; 23,73; 31,48; 33,40; 125,96; 128,66; 135,59; 139,69; 144,37; 152,59. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , м.д.): $-3,56$. Рассчитано для $\text{C}_{50}\text{H}_{84}\text{N}_2\text{S}_3\text{Si}_2$ (%): С, 69,38; Н, 9,78; N, 3,24; S, 11,11; Si, 6,49. Найдено: С, 69,32; Н, 9,74; N, 3,22; S, 11,15; Si, 6,52. MALDI-MS: найдено m/z 864,5; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 864,5.

5,6-Дифтор-4,7-бис[5-(тригексилсилил)-2-тиенил]-2,1,3-бензотиадиазол (ТВФТ-Н). 4,7-дибром-5,6-дифтор-2,1,3-бензотиадиазол

(0,559 г, 1,7 ммоль) и соединение 23 (2,50 г, 3,8 ммоль) растворили в 38 мл деаэрированного толуола и добавили $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,132 г, 0,1 ммоль). Реакционная смесь кипятилась в микроволновом реакторе CEM Discover 908010 с мощностью облучения 50 Вт под давлением 2 Бар в течение 10 часов. Затем отогнали растворитель, и продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: петролейный эфир). **ТВФТ-Н** (0,84 г, выход 53%) получен в виде оранжевой маслянистой жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,83–0,94 (перекрывающиеся пики, 30H); 1,25–1,45 (перекрывающиеся пики, 48H); 7,37 (д, $J = 3,6$ Гц, 2H); 8,36 (д, $J = 3,6$ Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.): 13,35; 14,14; 22,62; 23,72; 31,47; 33,37; 111,76; 131,75; 134,79; 136,45; 142,80; 148,02; 148,89; 151,46. ^{19}F ЯМР (282 МГц, CDCl_3 , м.д.): –127,55. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , м.д.): –3,31. Рассчитано для $\text{C}_{50}\text{H}_{82}\text{F}_2\text{N}_2\text{S}_3\text{Si}_2$ (%): С, 66,61; Н, 9,17; F, 4,21; N, 3,11; S, 10,67; Si, 6,23. Найдено: С, 66,60; Н, 9,15; F, 4,22; N, 3,13; S, 10,65; Si, 6,25. MALDI-MS: найдено m/z 900,4; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 900,5.

4,7-Бис[5'-(тригексилсилил)-2,2'-битиен-5-ил]-2,1,3-

бензотиадиазол (ТТВТТ-Н) был получен аналогично **ТРРТ-Нех**, используя 1,10 г (2,4 ммоль) 4,7-бис(5-бром-2-тиенил)-2,1,3-бензотиадиазола, 2,85 г (5,8 ммоль) соединения **9a**, 63 мл толуола, 5,8 мл 2 М водного раствора Na_2CO_3 , 9,4 мл этанола и 0,18 г (0,2 ммоль) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Реакция шла в течение 10 часов. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: петролейный эфир – толуол 10:1). **ТТВТТ-Н** (2,07 г, выход 83%), получен в виде красной маслянистой жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,76–0,93 (перекрывающиеся пики, 30H); 1,22–1,40 (перекрывающиеся пики, 48H); 7,15 (д, $J = 3,4$ Гц, 2H); 7,28 (д, $J = 4,0$ Гц, 2H); 7,35 (д, $J = 3,4$ Гц, 2H); 7,85 (с, 2H); 8,05 (д, $J = 4,0$ Hz, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.): 13,38; 14,16; 22,63; 23,71; 31,48; 33,39; 124,51; 125,02; 125,14; 125,37; 128,24; 135,42; 137,90; 137,91; 138,85; 142,07; 125,35. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , м.д.): –3,68. Рассчитано для $\text{C}_{58}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{S}_5\text{Si}_2$ (%): С, 67,65; Н, 8,61; N, 2,72; S, 15,57; Si, 5,45.

Найдено: С, 67,67; Н, 8,62; N, 2,71; S, 15,55; Si, 5,45. MALDI-MS: найдено m/z 1028,4; рассчитано для $[M]^+$ 1028,5.

5,6-дифтор-4,7-бис[5'-(тригексилсилил)-2,2'-битиен-5-ил]-2,1,3-бензотиадиазол (ТТВФТТ-Н) был получен аналогично **ТРРТ-Нех**, используя 0,53 г (1,1 ммоль) 4,7-бис(5-бром-2-тиенил)-5,6-дифтор-2,1,3-бензотиадиазола, 1,32 г (2,7 ммоль) соединения **9a**, 33 мл толуола, 2,7 мл 2 М водного раствора Na_2CO_3 , 5,6 мл этанола и 0,093 г (0.1 ммоль) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Реакция шла в течение 16 часов. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: петролейный эфир – толуол 20:1). **ТТВФТТ-Н** (1,02 г, выход 89%), получен в виде красной маслянистой жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,77–0,94 (перекрывающиеся пики, 30H); 1,25–1,42 (перекрывающиеся пики, 48H); 7.15 (д, $J = 3,4$ Гц, 2H); 7.27 (д, $J = 3,9$ Гц, 2H); 7,36 (д, $J = 3,5$ Гц, 2H); 8,15 (д, $J = 4,0$ Hz, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.): 13,36; 14,16; 22,63; 23,71; 31,48; 33,39; 111,18; 123,92; 125,46; 130,37; 131,76; 135,46; 138,41; 140,80; 141,61; 147,75; 148,55; 151,47. ^{19}F ЯМР (282 МГц, CDCl_3 , м.д.): –127,87. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , м.д.): –3,62. Рассчитано для $\text{C}_{58}\text{H}_{86}\text{F}_2\text{N}_2\text{S}_5\text{Si}_2$ (%): С, 65,36; Н, 8,13; F, 3,56; N, 2,63; S, 15,04; Si, 5,27. Найдено: С, 65,37; Н, 8,14; F, 3,57; N, 2,65; S, 15,02; Si, 5,25. MALDI-MS: найдено m/z 1064,5; рассчитано для $[M]^+$ 1064,5.

Тригексил(4-йодфенил)силан (27). 20,00 г (45,5 ммоль) **14a** был растворён в безводном ТГФ (600 мл) и раствор охлаждали до -80 °С. 20,0 мл (50,0 ммоль) 2,5 М раствора *n*-бутиллития в гексане по каплям добавили к смеси и перемешивали в течение 2 часов, поддерживая температуру в диапазоне от -90 °С до -80 °С. Затем 15,39 г (54,6 ммоль) 1,2-дийодэтана добавили одной порцией. Реакционную смесь нагрели до комнатной температуры и перемешивали ещё 1 час. Затем смесь перелили в делительную воронку с дистиллированной водой (250 мл), диэтиловым эфиром (900 мл) и 1М водным раствором соляной кислоты (50 мл, 50,0 ммоль). Органическая фаза промывалась дистиллированной водой до нейтральной среды и сушилась над сульфатом натрия. После удаления растворителя при пониженном

давлении продукт **27** (21,78 г, выход 98%) в виде бесцветной жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,73–0,79 (перекрывающиеся пики, 6H), 0,82–0,90 (перекрывающиеся пики, 9H), 1,22–1,30 (перекрывающиеся пики, 24H), 7,19 (д, 2H, $J = 7,9$ Гц), 7,67 (д, 2H, $J = 8,2$ Гц).

4-бром-*N,N*-бис[4-(тригексилсилил)фенил]анилин (29) получали по адаптированной из литературных данных методике реакции Ульмана [162]. К смеси 3,00 г (17,4 ммоль) *n*-броманилина, 21,21 г (43,6 ммоль) соединения **27**, 7,63 г (136,0 ммоль) гидроксида калия, 0,12 г (0,6 ммоль) йодистой меди и 0,11 г (0,6 ммоль) фенантродина добавили 200 мл *n*-ксилола. Реакционную смесь кипятили 60 часов, после чего вылили в делительную воронку, промыли 150 мл 1 М водным раствором соляной кислоты и сушили органическую фазу над сульфатом натрия. Растворитель отогнали при пониженном давлении, после чего продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: петролейный эфир) с последующим многократным промыванием метанолом. Продукт **29** (6,22 г, выход 40%) получен в виде желтоватой жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,68–0,78 (перекрывающиеся пики, 12 H), 0,83–0,90 (перекрывающиеся пики, 18 H), 1,22–1,35 (перекрывающиеся пики, 48 H), 6,95–7,04 (перекрывающиеся пики, 6 H), 7,28–7,36 (перекрывающиеся пики, 6H). MALDI-MS: найдено m/z 887,4; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 887,6.

4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-*N,N*-бис[4-(тригексилсилил)фенил]анилин (30) получен аналогично соединению **15a**, используя 2,51 г (2,8 ммоль) соединения **29**, 40 мл безводного ТГФ, 1,4 мл (3,4 ммоль) 2,5 М раствора *n*-бутиллития в гексане, 0,63 г (3,4 ммоль) 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолана, 100 мл дистиллированной воды, 200 мл диэтилового эфира и 4 мл 1М водного раствора соляной кислоты. Продукт **30** (2,64 г, выход 99%) получен в виде светло-зелёной жидкости. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , м.д.): 0,68–0,79 (перекрывающиеся пики, 12 H), 0,83–0,92 (перекрывающиеся пики, 18 H), 1,22–1,35 (перекрывающиеся пики с основным пиком при 1,33 м.д., 60 H),

7,00–7,09 (перекрывающиеся пики, 6 Н), 7,32 (д, 4 Н, $J = 8,5$ Гц), 7,67 (д, 2 Н, $J = 8,5$ Гц). MALDI-MS: найдено m/z 935,4; рассчитано для $[M]^+$ 935,8.

{4-[7-(4-{Бис[4-(тригексилсилил)фенил]амино}фенил)-2,1,3-бензотиадиазол-4-ил]фенил}бис[4-(тригексилсилил)фенил]амин (РВР-ДРА) был получен аналогично **ТРРТ-Нех**, используя 0,082 г (0,3 ммоль) 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазола, 0,630 г (0,7 ммоль) соединения **30**, 15 мл толуола, 0,8 мл 2 М водного раствора Na_2CO_3 , 3 мл этанола и 0,039 г (0,03 ммоль) $Pd(PPh_3)_4$. Реакция шла в течение 10 часов. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: петролейный эфир – толуол 20:1). **РВР-ДРА** (0,452 г, выход 92%), получен в виде оранжево-красной жидкости. 1H ЯМР (250 МГц, $CDCl_3$, м.д.): 0,78 (т, 24 Н, $J = 7,3$ Гц); 0,87 (т, 36 Н, $J = 6,7$ Гц); 1,21–1,38 (перекрывающиеся пики, 96 Н); 7,14 (д, 8 Н, $J = 8,2$ Гц); 7,25 (д, 4 Н, $J = 8,9$ Гц); 7,37 (д, 8 Н, $J = 8,2$ Гц); 7,75 (с, 2Н); 7,89 (д, 4Н, $J = 8,9$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$, м.д.): 12,55; 14,12; 22,64; 23,81; 31,51; 33,53; 127,99; 128,90; 133,06; 133,24; 134,99; 135,55; 137,81; 138,71; 141,88; 144,45; 154,21. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, $CDCl_3$, м.д.): –3,81. Рассчитано для $C_{114}H_{182}N_4SSi_4$ (%): С, 78,10; Н, 10,46; N, 3,20; S, 1,83; Si, 6,41. Найдено: С, 78,12; Н, 10,47; N, 3,21; S, 1,81; Si, 6,39. MALDI-MS: найдено m/z 1751,3; рассчитано для $[M]^+$ 1751,3.

{4'-[7-(4'-{Бис[4-(тригексилсилил)фенил]амино}бифенил-4-ил)-2,1,3-бензотиадиазол-4-ил]бифенил-4-ил}бис[4-(тригексилсилил)фенил]амин (РВРР-ДРА) был получен аналогично **ТРРТ-Нех**, используя 0,38 г (0,9 ммоль) 4,7-бис(4-бромфенил)-2,1,3-бензотиадиазола, 2,00 г (2,1 ммоль) соединения **30**, 50 мл толуола, 3,0 мл 2 М водного раствора Na_2CO_3 , 10 мл этанола и 0,12 г (0,1 ммоль) $Pd(PPh_3)_4$. Реакция шла в течение 10 часов. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: петролейный эфир – толуол 20:1). **РВРР-ДРА** (1,30 г, выход 80%), получен в виде оранжевого твёрдого вещества. 1H ЯМР (250 МГц, $CDCl_3$, м.д.): 0,76 (т, 24 Н, $J = 7,3$ Гц); 0,88 (т, 36 Н, $J = 6,7$ Гц); 1,20–1,38 (перекрывающиеся пики, 96 Н); 7,11 (д, 8 Н, $J = 8,2$

Гц); 7,21 (д, 4 Н, $J = 8,9$ Гц); 7,37 (д, 8 Н, $J = 8,2$ Гц); 7,59 (д, 4 Н, $J = 8,5$ Гц); 7,77 (д, 4 Н, $J = 8,2$ Гц); 7,86 (с, 2Н); 8,07 (д, 4Н, $J = 8,5$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , м.д.): 12,58; 14,16; 22,59; 23,83; 31,52; 33,54; 125,35; 126,72; 127,44; 128,04; 129,67; 132,87; 134,14; 135,33; 136,61; 137,79; 140,82; 141,89; 142,13; 144,49; 154,12. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , м.д.): $-3,76$. Рассчитано для $\text{C}_{126}\text{H}_{190}\text{N}_4\text{SSi}_4$ (%): С, 79,43; Н, 10,05; N, 2,94; S, 1,68; Si, 5,90. Найдено: С, 79,45; Н, 10,06; N, 2,95; S, 1,65; Si, 5,88. MALDI-MS: найдено m/z 1903,3; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 1903,4.

2.3 Методы исследования и физико-химического анализа

Ядерно-магнитный резонанс. ЯМР ^1H спектры были записаны с помощью спектрометра “Bruker WP-250 SY”, работающего на частоте 250.13 МГц и используя остаточный сигнал растворителя CDCl_3 (7.25 м.д.) в качестве внутреннего стандарта. ЯМР ^{13}C спектры были записаны с помощью спектрометра “Bruker Avance II 300” на частоте 75 МГц. В случае ^1H ЯМР спектроскопии вещества анализировались в 1% растворе дейтерорастворителя. В случае ^{13}C ЯМР спектроскопии вещества анализировались в 5% растворе дейтерорастворителя. Полученные спектры обрабатывались с помощью программного обеспечения “ACD Labs software”.

Гель-проникающая хроматография. Аналитический анализ ГПХ проводили с использованием прибора “Shimadzu” (Япония), оснащенного двумя типами детекторов: рефрактометр RID-10A и диодная матрица SPD-M10AVP; на колонке “Phenomenex” (США) 7.8 x 300 мм, заполненной сорбентом “Phenogel” с размерами пор 500 Å. В качестве элюента использовали ТГФ со скоростью потока растворителя 1 мл/мин.

Масс-спектрометрия. Масс-спектры, полученные с использованием метода матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации с времяпролетным детектором (MALDI-TOF), были записаны с помощью прибора “Autoflex II Bruker (FWHM 18000)”, оснащенного азотным лазером (рабочая длина волны 337 нм) и времяпролетным детектором, работающим в режиме отражения. Образцы наносились на полированную стальную подложку. 2,5-Дигидробензойная кислота (ДНВ) (Acros, 99%) и α -циано-4-гидроксикоричная кислота (НССА) (Acros, 99%) были использованы в качестве матрицы. Ускоряющее напряжение составило 20 кВ. Спектры записывались в режиме положительных ионов. Результирующие спектры представляли собой сумму 300 спектров, полученных в разных точках образца.

Элементный анализ. Содержание углерода, азота и водорода определяли с использованием автоматического анализатора “CE 1106” (Italy). Для анализа содержания серы применяли титрование по методу осаждения с использованием BaCl_2 . Для определения содержания брома применяли меркурометрическое титрование. Для определения содержания кремния применяли метод спектрофотометрии. Экспериментальная погрешность элементного анализа 0.30–0.50%.

Микроволновый синтез. Реакцию кросс-сочетания в условиях Стилле проводили с использованием микроволнового реактора “Discovery” (CEM, США) под давлением с использованием 80 мл сосуда, мощность микроволнового излучения 30 Вт.

Термогравиметрический анализ. Анализ ТГА проводили с использованием прибора “Mettler Toledo TG50”, снабженного МЗ микробалансиром, позволяющим определять вес навесок в интервале масс от 0 до 150 мг с точностью определения веса образца до 1 мкг. Измерение проводилось в динамическом режиме в интервале температур $30 \div 700$ °С. Скорость нагрева / охлаждения составила 10 °С/мин. Каждое целевое соединение анализировалось дважды: на воздухе и в инертной атмосфере азота (скорость потока 200 мл/мин).

Дифференциально-сканирующая калориметрия. Анализ ДСК проводили с использованием прибора “Mettler Toledo DSC30” в интервале температур 20 °С \div 300 °С в инертной атмосфере азота (скорость потока 50 мл/мин) для всех целевых соединений. Скорость нагрева / охлаждения 20 °С/мин.

Поляризационная оптическая микроскопия. Поляризационно-оптические микроизображения получали с помощью микроскопа Axioscop A40Pol (производства Carl Zeiss, Германия), снабженного термоприставкой и камерой Linsam (Германия).

Реология. Реологические характеристики полученных жидких люминофоров в диапазоне температур от 20 до 100 °С измеряли на реометре

MCR-302 (Anton Paar) в режиме постоянной деформации сдвига (измерительный узел конус-плоскость, диаметр 40 мм). На основании температурных зависимостей вязкости рассчитывали энергию активации вязкого течения (E_a) по уравнению Аррениуса: $\eta = Ae^{E_a/RT}$, где η – вязкость, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, выраженная в Кельвинах.

Абсорбционно-люминесцентная спектроскопия. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-2501PC (Япония) в стандартной фотометрической кварцевой кювете длиной 10 мм с использованием растворов ТГФ с концентрацией 10^{-5} М. Все измерения проводили при комнатной температуре. Для регистрации спектров люминесценции использовали сканирующий спектрофлуориметр АЛС01 М (Россия) с регистрацией в режиме счета одиночных фотонов через последовательные временные интервалы и автоматической подстройкой интенсивности измеряемого излучения. Измерения проводились для нескольких оптических плотностей в диапазоне от 0,06 до 0,12 единиц поглощения (соответствуют разбавленным растворам в ТГФ: 10^{-5} – 10^{-6} М) в 10 мм кюветах, геометрия измерений – 90° . Квантовый выход растворов в ТГФ определяли путем сравнения с известным квантовым выходом стандарта – растворов 1,4-бис(5-фенилоксазол-2-ил)бензола в циклогексане и родамина 6G в метаноле, используя метод измерения флуоресценции оптически разбавленных растворов [163]. Для измерения спектров флуоресценции жидких люминофоров их помещали между двумя кварцевыми пластинами, плотно прилегающими друг к другу. Толщина пленок варьировалась в зависимости от требуемой оптической плотности конкретного образца. Измерения $\Phi_{\text{фл}}$ тонких пленок проводились с использованием интегрирующей сферы [164].

Циклическая вольтамперометрия. Анализ ЦВА проводили с использованием потенциостата “IPS-Pro M”. Пленки были подготовлены непосредственно перед экспериментом отдельно для измерений процессов

окисления и восстановления путем многократного последовательного погружения стеклоуглеродного электрода в раствор исследуемого материала в чистом *o*-дихлорбензоле. Измерения проводили в растворе ацетонитрила с использованием 0.1 М Bu_4NPF_6 в качестве фонового электролита. Скорость развертки составляла $0,2 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. В качестве рабочего электрода использовался стеклоуглеродный электрод. Потенциалы измеряли относительно насыщенного каломельного электрода. Уровни энергии высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) были рассчитаны с использованием первых формальных потенциалов окисления и восстановления, полученных из экспериментов ЦВА, по следующим формулам: $\text{НСМО} = e(\varphi_{\text{red}} + 4.40)$ (эВ) и $\text{ВЗМО} = -e(\varphi_{\text{ox}} + 4,40)$ (эВ) [165,166], где: φ_{red} – потенциал электрохимического восстановления, φ_{ox} – потенциал электрохимического окисления.

Рентгеноструктурный анализ. Малоугловые и широкоугольные дифракционные картины высокого разрешения регистрировались с помощью SAXS- и WAXS-камеры S3-Micropix производства Hecus ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Использовались два детектора: двумерный Pilatus 100K для SAXS и линейный газовый позиционно-чувствительный детектор PSD 50M, работающий при давлении 8 бар Ar/Me , для WAXS. Для формирования рентгеновского пучка использовалась вакуумная 3D-оптика Fox, щели в коллиматоре Кратки были установлены на 0,1 и 0,2 мм соответственно, что давало размер пучка на образце $200 \times 200 \text{ мкм}^2$. Угловая шкала составляла от $0,003 \text{ \AA}^{-1}$ до $1,9 \text{ \AA}^{-1}$. Для калибровки мало- и широкоугольных дифрактограмм в качестве эталона использовались калибры бехената серебра и луполена (ПЭВП). Для устранения влияния воздуха рентгеновскую оптическую систему и камеру вакуумировали до давления $(2 \div 3) \times 10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$ Время экспозиции устанавливалось на 3000 с.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Синтез и исследование физико-химических свойств олигомеров на основе 2,2'-бифенил-4,4'-диилтиофена

Анализ литературы показал множество способов получения ЖОЛ. Большинство ЖОЛ были получены путём ковалентного присоединения алкильных заместителей к сопряжённому люминофору. Сообщалось также о множестве примеров ЖОЛ с силоксановыми СГ, причём была отмечена высокая солубилизирующая способность таких групп даже при их небольшой массовой доле в структуре люминофора. Кроме того, весьма перспективными СГ для получения ЖОЛ можно считать триалкилсилильные заместители, однако такие соединения не были обширно представлены в литературе.

В зависимости от сложности молекулы сопряжённого фрагмента ЖОЛ используется разное количество СГ в его структуре. ЖОЛ на основе мономеров или малых молекул могут содержать от одной до четырёх СГ. Большинство представленных в литературе примеры ЖОЛ на основе сопряжённых олигомеров содержат в своём составе от шести до двенадцати СГ, распределённых преимущественно по всей структуре олигомера, что существенно усложняет процесс синтеза таких ЖОЛ, поскольку возникает необходимость модификации почти каждого сопряжённого фрагмента заместителями.

Одним из способов оптимизации синтеза ЖОЛ на основе сопряжённых олигомеров стоит рассмотреть сокращение общего числа СГ. Наименьшим числом СГ необходимым для получения ЖОЛ на основе сопряжённых олигомеров стоит считать две СГ поскольку из-за высокого уровня π - π -взаимодействий сопряжённого фрагмента использование одной группы может оказаться достаточным в лучшем случае для получения ЖК материала. При этом, вместе с сокращением числа СГ в структуре ЖОЛ возникает необходимость повышения их эффективности для подавления

межмолекулярных π - π -взаимодействий. Поэтому первой задачей данного исследования являлось определение наиболее эффективной СГ для синтеза жидких люминесцентных сопряжённых олигомеров.

Для поиска эффективной СГ для получения жидких сопряжённых люминесцентных олигомеров была получена и исследована серия олигомеров на основе 2,2'-бифенил-4,4'-диилтиофена (ТРРТ), имеющих широко распространённые при дизайне ЖОЛ линейные и разветвленные алкильные или алкилолигодиметисилоксановые (АОДМС) СГ, или гораздо реже встречающиеся триалкилсилильные фрагменты (Рисунок 26) [167]. Как было отмечено выше, алкильные и силоксановые СГ наиболее часто используются для получения ЖОЛ, однако зачастую их высокая сольубилизирующая способность проявляется при использовании большого количества таких заместителей на одну молекулу. Поэтому наиболее перспективной для эффективного подавления межмолекулярных взаимодействий сопряжённых олигомеров можно считать триалкилсилильные СГ, поскольку в структуре таких заместителей содержится три алкильных фрагмента, связанных с атомом кремния, которые, как ожидается, будут более эффективно экранировать сопряжённый фрагмент олигомера. Использование ТРРТ фрагмента в качестве модели для поиска СГ обусловлено с одной стороны высоким уровнем межмолекулярных взаимодействий для тиофенфениленовых олигомеров, подавление которых всего двумя СГ может оказаться весьма непростой задачей [168], а, с другой стороны, сочетанием эффективной люминесценции с относительно простым способом синтеза, позволяющим получать большую выборку соединений на его основе.

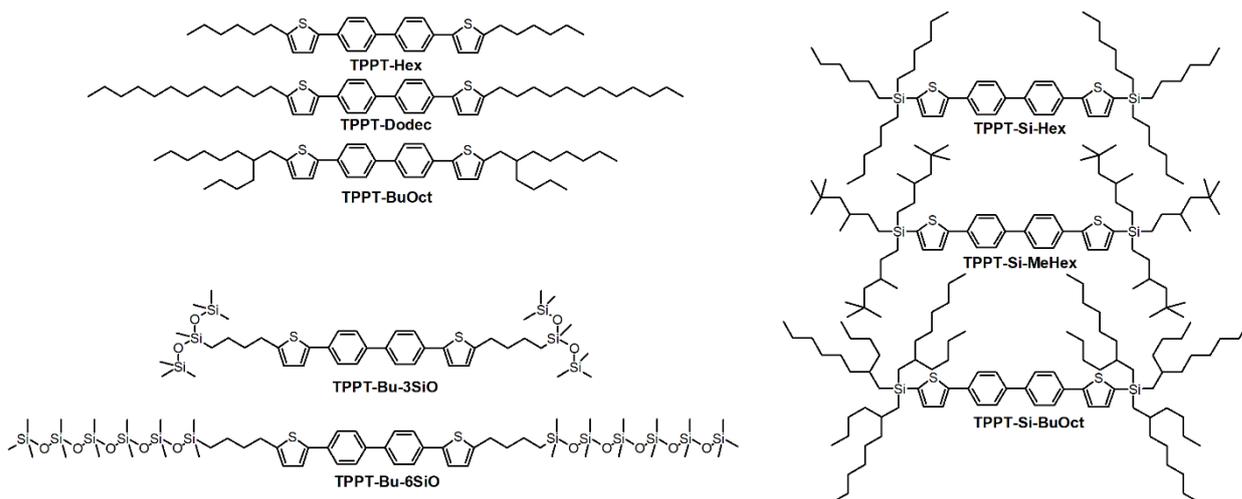


Рисунок 26 – Структурные формулы олигомеров на основе **TPPT** с различными СГ

Синтез таких относительно простых тиофенфениленовых олигомеров сводится к получению борорганического производного тиофена с СГ, которое затем взаимодействует с дибромбифенилом в ходе реакции кросс-сочетания в условиях Сузуки. В зависимости от типа используемой СГ отличается и способ получения люминесцентных олигомеров.

Синтез олигомеров с алкильными СГ осуществляли в три последовательные стадии (Рисунок 27). Сначала присоединяли алкильный заместитель к тиофену (**1**) сдваиванием литийпроизводного тиофена с соответствующим бромалканом (1-бромгексаном, 1-бромдодеканом или 1-бром-2-бутилоктаном), что позволило получить 2-гексилтиофен (**2a**), 2-додecilтиофен (**2b**) и 2-(2-бутилоктил)тиофен (**2c**) с выходами 56%, 59% и 34% соответственно. Затем были получены бороновые эфиры алкилтиофенов (**3a-c**) посредством взаимодействия литийпроизводных **2a-c** с 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксобороланом при -78°C с выходами от 86% до 97%. Далее посредством реакции кросс-сочетания в условиях Сузуки между полученными борорганическими прекурсорами **3a-c** и 4,4'-дибромбифенилом (**4**) были получены олигомеры с алкильными СГ, а именно 2,2'-бифенил-4,4'-диилбис(5-гексилтиофен) (**TPPT-Hex**), 2,2'-бифенил-4,4'-диилбис(5-додecilтиофен) (**TPPT-Dodec**) и 2,2'-бифенил-4,4'-диилбис[5-(2-

бутилоктил)тиофен] (**TPPT-BuOct**) с выходами 73%, 81% и 31% соответственно. Относительно низкий выход получения **TPPT-BuOct** связан с трудностями очистки целевого соединения реакции от побочных продуктов.

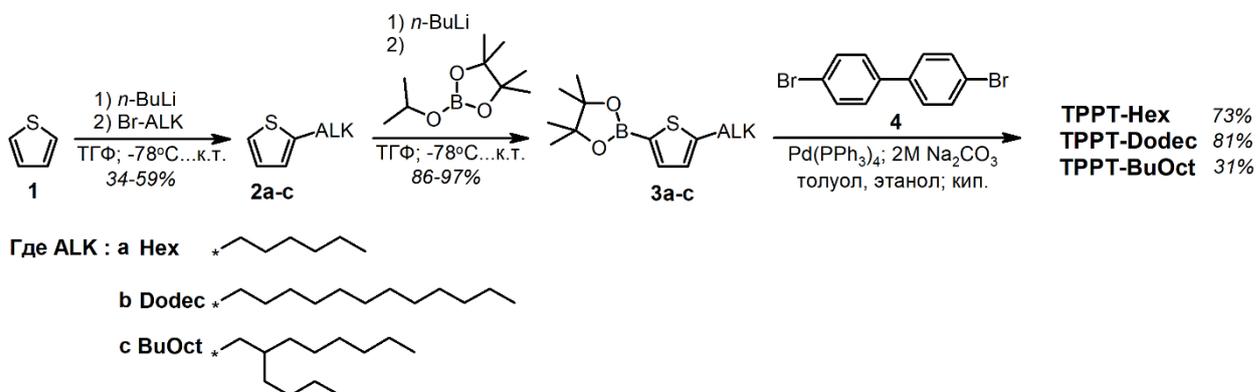


Рисунок 27 – Схема синтеза олигомеров на основе **TPPT** с алкильными СГ

Для синтеза олигомеров с триалкилсилильными группами сначала были получены хлортриалкилсиланы (Рисунок 28). Для этого реактивы Гриньяра, полученные из различных бромалканов (1-бромгексана, 1-бром-3,5,5-триметилгексана и 1-бром-2-бутилоктана), взаимодействовали с трихлорсиланом (**5**), что позволило получить тригексилсилан (**6a**), *трис*(3,5,5-триметилгексил)силан (**6b**) и *трис*(2-бутилоктил)силан (**6c**) с выходами от 91 до 96%. Полученные триалкилсиланы **6a-c** хлорировали кипячением в тетрахлорметане в присутствии хлорида палладия (II) в качестве катализатора [169] с получением трихлорсиланов, а именно хлортригексилсилана (**7a**), хлор(*трис*[3,5,5-триметилгексил])силана (**7b**) и хлор(*трис*[2-бутилоктил])силана (**7c**) с высокими выходами от 95% до 99%. Затем, аналогично олигомерам с алкильными СГ, олигомеры с триалкилсилильными СГ получали в три последовательные стадии. Сначала СГ присоединяли к тиофену (**1**) посредством сдваивания его литиевого производного с полученными ранее хлорсиланами **7a-c**, что позволило получить 2-тиенил(тригексил)силан (**8a**), 2-тиенил[*трис*(3,5,5-триметилгексил)]силан (**8b**), 2-тиенил[*трис*(2-бутилоктил)]силан (**8c**) и с выходами 77%, 86% и 86% соответственно. Затем взаимодействием литиевых производных

тиенилсиланов **8a-c** с 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксбороланом при -78°C были получены бороновые эфиры **9a-c** с выходами от 87% до 94%. Наконец, целевые олигомеры с тригексилсилильной группой были получены в результате реакции кросс-сочетания в условиях Сузуки между 4,4'-дибромбифенилом (**4**) и бороновыми эфирами **9a-c**. Олигомеры [бифенил-4,4'-диилбис(тиен-5,2-диил)]бис(тригексилсилан) (**TPPT-Si-Hex**), [бифенил-4,4'-диилбис(тиен-5,2-диил)]бис[трис(3,5,5-триметилгексил)силан] (**TPPT-Si-MeHex**) и [бифенил-4,4'-диилбис(тиен-5,2-диил)]бис[трис(2-бутилоктил)силан] (**TPPT-Si-BuOct**) были получены с выходами 88%, 87% и 81% соответственно. Стоит отметить относительно высокие выходы на каждой стадии получения олигомеров с триалкилсилильными СГ.

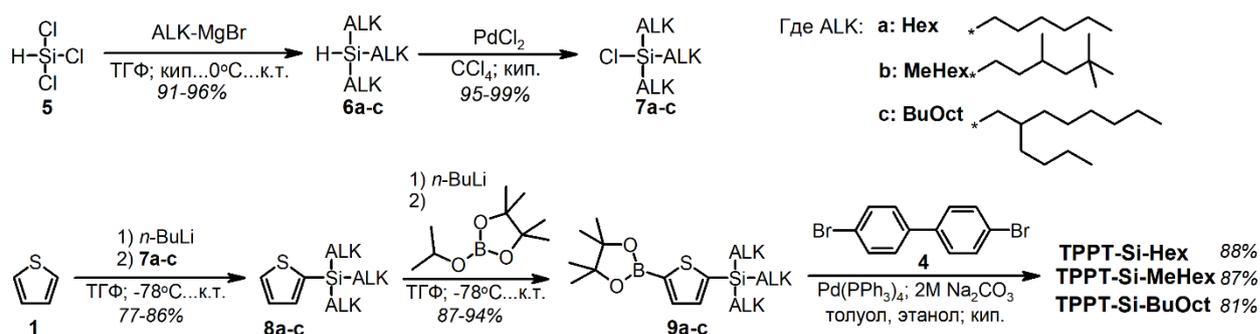


Рисунок 28 – Схема синтеза олигомеров на основе **TPPT** с триалкилсилильными СГ

Синтез олигомеров с АОДМС СГ проводили в четыре последовательные стадии (Рисунок 29). Сначала был получен 2-бут-3-ен-1-илтиофен (**10**) путём взаимодействия литийпроизводного тиофена (**1**) с 4-бромбут-1-еном при -78°C с выходом 42%. Далее был получен бороновый эфир 2-(5-бут-3-ен-1-ил-2-тиенил)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксборолан (**11**) в результате реакции между литиевым производным 2-бут-3-ен-1-илтиофена (**10**) и 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксбороланом с выходом 91%. Затем в ходе реакции кросс-сочетания в условиях Сузуки между 4,4'-дибромбифенилом (**4**) и бороновым эфиром **11** с выходом 61% был

получен 2,2'-бифенил-4,4'-диилбис(5-бут-3-ен-1-илтиофен) (**12**). Наконец, целевые олигомеры с АОДМС группами, а именно 3,3'-[бифенил-4,4'-диилбис(тиен-5,2-диилбутан-4,1-диил)]бис(1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксаном) (**TPPT-Bu-3SiO**) и 1,1'-[бифенил-4,4'-диилбис(тиен-5,2-диилбутан-4,1-диил)]бис(1,1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-тридекаметилгексасилоксаном) (**TPPT-Bu-6SiO**) были получены в результате реакции гидросилилирования в присутствии катализатора Карстеда между диеном **12** и 1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксаном или 1,1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-тридекаметилгексасилоксаном с выходами 32% и 45% соответственно. Относительно низкие выходы реакций связаны с трудностями очистки целевого продукта реакции от побочных продуктов, обусловленные их близкой сорбционной способностью к силикагелю в использованных условиях элюирования.

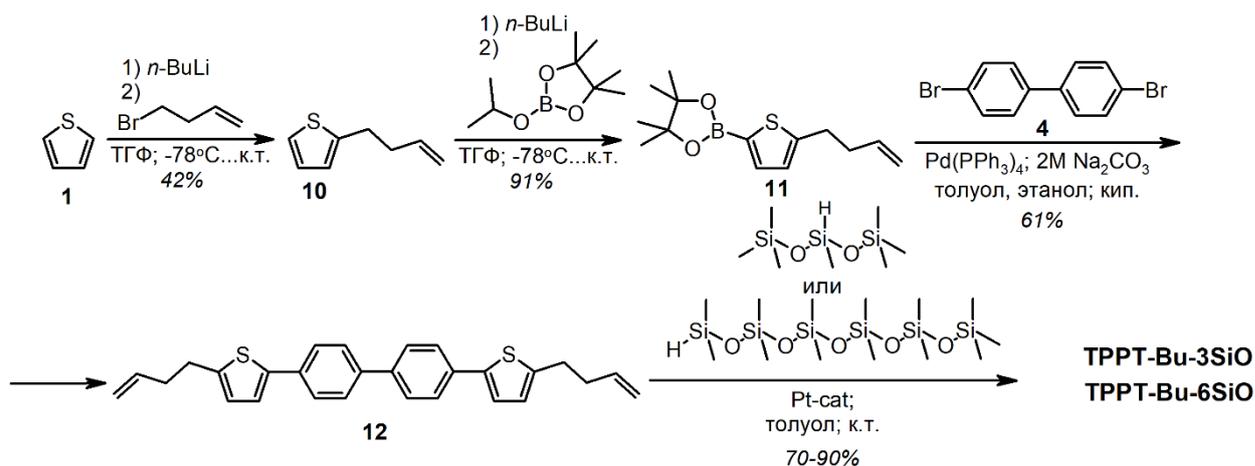


Рисунок 29 – Схема синтеза олигомеров с на основе TPPT с АОДМС СГ

Таким образом, была получена серия из восьми олигомеров на основе TPPT с различными СГ. Все олигомеры были очищены с использованием методов колоночной хроматографии на силикагеле или перекристаллизации. Высокая чистота и заданное химическое строение всех целевых олигомеров были доказаны комплексом современных методов исследования (Рисунок 30), таких как ЯМР спектроскопия на ядрах ¹H, ¹³C и ²⁹Si, MALDI-TOF

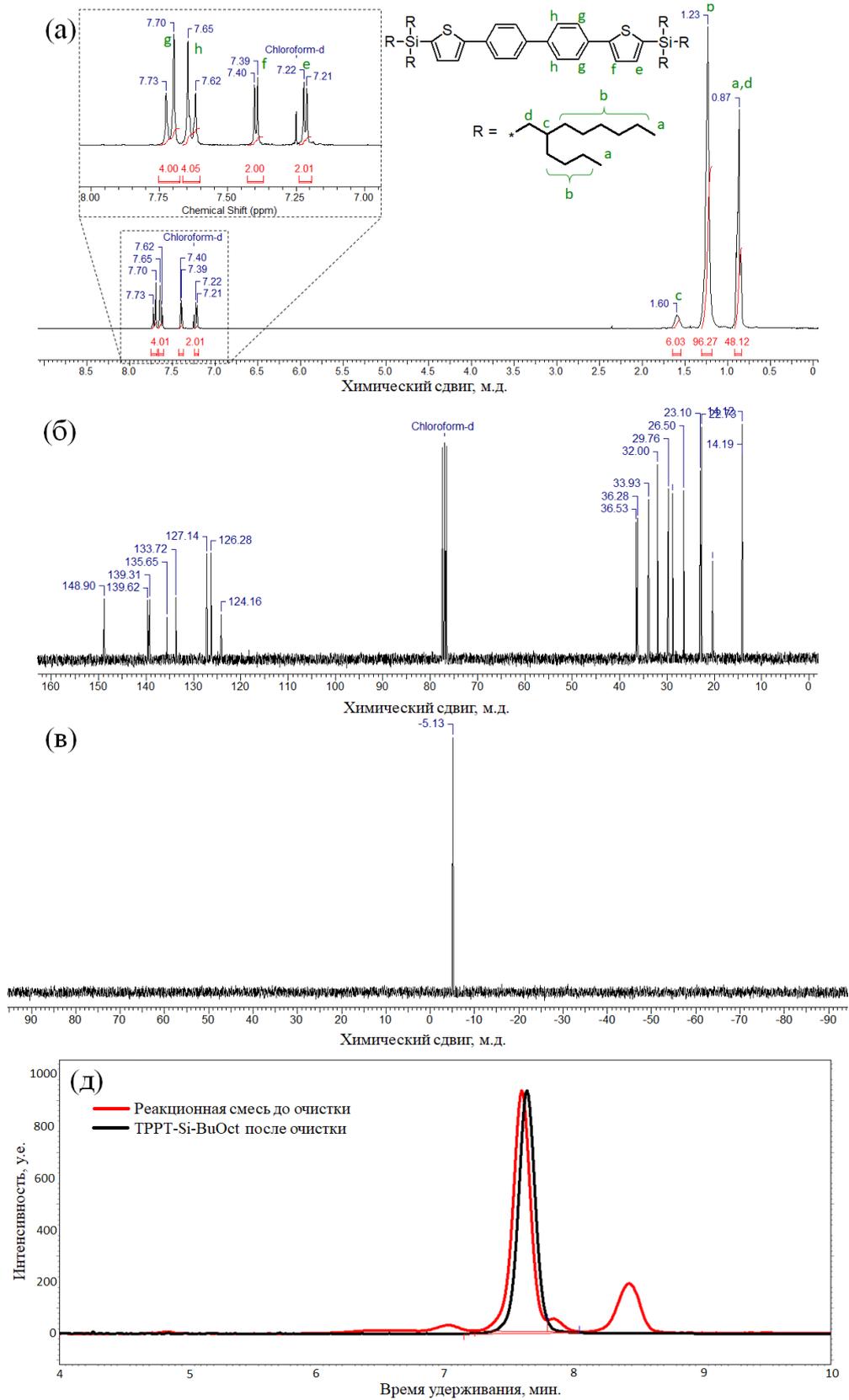


Рисунок 30 – Спектры ЯМР ^1H (а), ^{13}C (б) и ^{29}Si (в) олигомера **TRPT-Si-BuOct** и кривые ГПХ реакционной смеси и чистого продукта синтеза **TRPT-Si-BuOct**

масс-спектрометрия, элементный анализ и гелепроникающая хроматография. На Рисунке 30 представлены в качестве примера спектры ^1H и ^{13}C ЯМР и кривые ГПХ целевого олигомера **TPPT-Si-BuOct**. На ЯМР-спектрах присутствуют только характерные для этого олигомера сигналы, при этом интегральные интенсивности сигналов в случае ^1H ЯМР соответствуют теоретически рассчитанным значениям.

Исследование и сравнение физико-химических свойств полученных олигомеров позволит выявить фундаментальные взаимосвязи между структурой олигомеров и их ключевыми свойствами. Для исследования как этой, так и последующих серий олигомеров, синтезированных в рамках диссертационной работы, используется комплекс методов. Методы термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) позволят выявить влияние СГ на термическую стабильность и фазовое поведение олигомеров. Поляризационная оптическая микроскопия (ПОМ) позволит определить тип и степень упорядоченности полученных олигомеров при различной температуре. Метод ротационной вискозиметрии позволит выявить зависимость вязкости от типа используемой СГ. Абсорбционная и люминесцентная спектроскопия и циклическая вольтамперометрия (ЦВА) продемонстрируют влияние СГ на оптические и электрохимические свойства олигомеров как в растворе, так и конденсированном виде.

Полученные данные исследования термических и реологических свойств олигомеров суммированы в Таблице 1. Данные ТГА показали, что все материалы имеют высокую термическую и термоокислительную стабильность (Рисунок 31). Сравнивая влияние СГ на термоокислительную стабильность, можно увидеть, что значения T_d (для 5% потери массы) на воздухе для всех материалов достаточно близки: 276 – 309 °С. В инертной атмосфере разница между устойчивостью молекул более выражена: 290 – 379 °С. В целом термостабильность соединений с триалкилсилильными группами оказалась несколько выше, чем у их аналогов с алкильными и АОДМС СГ.

Таблица 1 – Термические и реологические свойства олигомеров на основе **ТРРТ**

Олигомер	а.с.	$T_d^{\text{возд}}/ T_d^{\text{N}_2}$, °C	$T_{\text{ст}}$, °C	$T_1, ^\circ\text{C}$ (ΔH_1 , Дж·г ⁻¹)	$T_2, ^\circ\text{C}$ (ΔH_2 , Дж·г ⁻¹)	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ ($\Delta H_{\text{пл}}$, Дж·г ⁻¹)	η , Па·с	E_a , кДж/моль
ТРРТ-Hex	тв.	286/290	–	69 (19)	261 (38)	270 (26)	–	–
ТРРТ-Dodec	тв.	276/327	–	99 (73)	221 (29)	228 (37)	–	–
ТРРТ-BuOct	тв.	288/315	–41	–	42 (44)	60 (14)	–	–
ТРРТ-Si-Hex	ж.	309/356	–54	–	–	–	1.9	45
ТРРТ-Si-MeHex	тв.	289/379	–22	–	–	53 (27)	–	–
ТРРТ-Si-BuOct	ж.	283/376	–60	–	–	–	5.8	48
ТРРТ-Bu-3SiO	тв.	285/315	–64	–	–	95 (6)	–	–
ТРРТ-Bu-6SiO	тв.	283/333	–111	–	–	85 (3)	–	–

Примечание: а.с. – агрегатное состояние при комнатной температуре; тв. – твёрдый; ж. – жидкий; T_d – температура разложения, рассчитанная для 5%-ной потери массы образцом; $T_{\text{ст}}$ – температура стеклования; T_1 – температура первого эндотермического перехода; T_2 – температура второго эндотермического перехода; $T_{\text{пл}}$ – температура пика изотропизации; В скобках указано соответствующее значение энтальпии перехода (ΔH_1 , ΔH_2 и $\Delta H_{\text{пл}}$); η – динамическая вязкость; E_a – энергия активации вязкого течения;

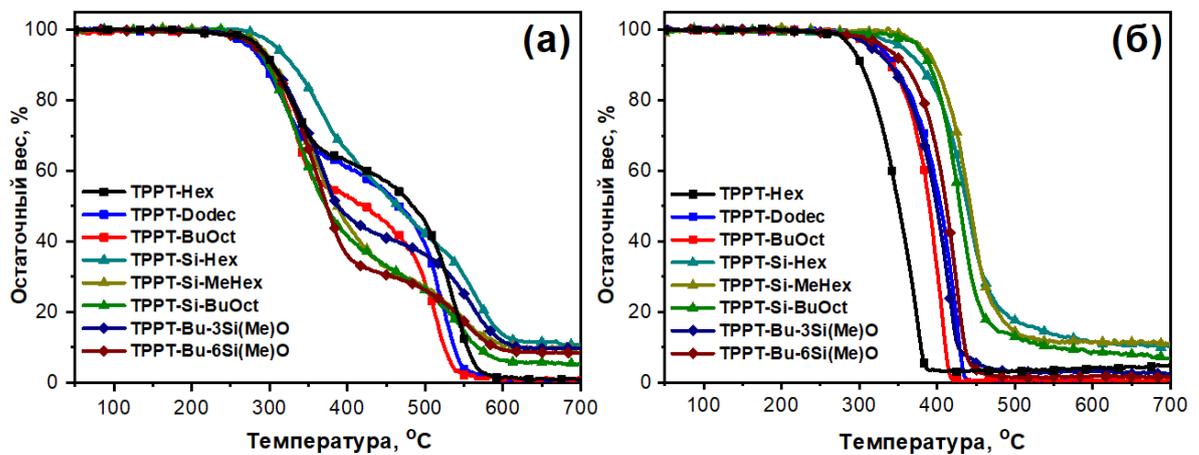


Рисунок 31 – Кривые ТГА олигомеров на основе **ТРРТ**, снятые на воздухе (а) и в атмосфере азота (б)

Сравнение данных ДСК для полученного ряда олигомеров позволило не только исследовать фазовое поведение, но и оценить степень эффективности СГ для подавления межмолекулярных взаимодействий сопряжённого фрагмента на основе **ТРРТ** (Рисунок 32, Таблица 1). Для удобства рассмотрения данных ДСК удобно разбить серию полученных

олигомеров на ряды в соответствии с типом используемой СГ. Также для дополнительного понимания природы фазовых переходов твёрдых олигомеров был использован метод ПОМ.

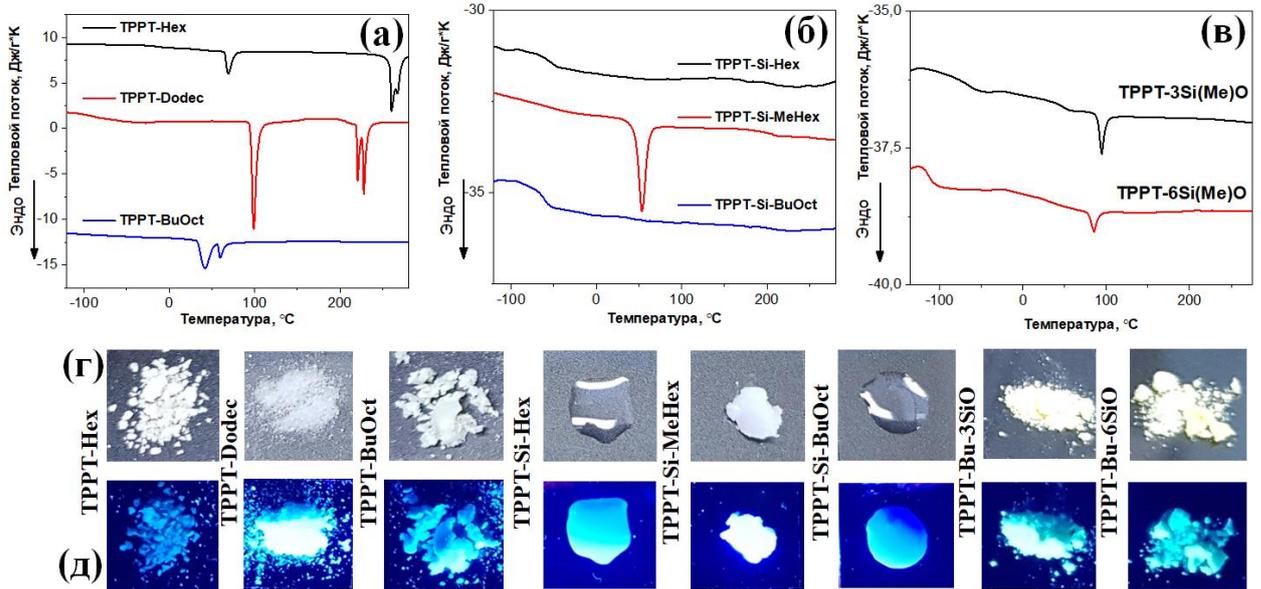


Рисунок 32 – Кривые ДСК олигомеров на TPPT с алкильными (а), триалкилсилильными (б) и АОДМС (в) СГ и их фотографии при дневном освещении (г) и под облучением УФ светом (д)

В группе олигомеров с алкильными СГ **TPPT-Hex**, имеющий самый короткий алифатический фрагмент, ожидаемо оказался материалом с высокими значениями как температуры, так и энтальпии фазовых переходов (Таблица 1, Рисунок 32а). При нагревании **TPPT-Hex** на термограмме ДСК наблюдается несколько эндотермических пиков, из которых первый (T_1) при 69°C с ΔH_1 $19 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ можно с большой вероятностью отнести к плавлению алкильных цепей, второй (T_2) при 261°C с ΔH_2 $38 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ – к переходу смектической фазы (Рисунок 33б) с крупнозернистой текстурой в смектическую фазу (Рисунок 33в) с мелкозернистой текстурой [170] с последующей окончательной изотропизацией при 270°C (Рисунок 32а). Однако справедливо будет отметить, что однозначное подтверждение ЖК природы подобных переходов можно сделать лишь при детальном исследовании твердых люминофоров методом рентгеноструктурного анализа

при различных температурах, что не входило в задачи данной диссертационной работы, направленной в первую очередь на разработку и исследование новых жидких люминесцентных соединений.

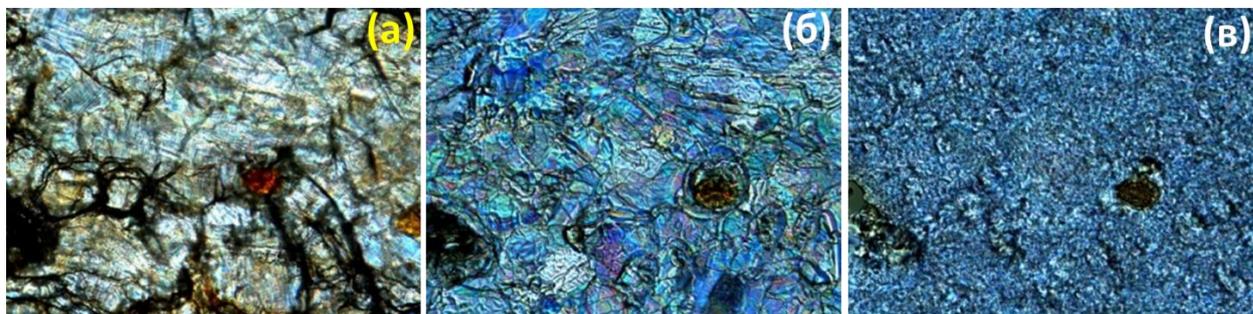


Рисунок 33 – Фотографии олигомера **TRPT-Hex** в ПОМ: кристаллическая фаза (а); смектическая фаза с крупнозернистой текстурой (б) и смектическая фаза с мелкозернистой текстурой (в)

Фазовое поведение **TRPT-Dodec** аналогично **TRPT-Hex** (Рисунок 32а). Однако удвоение длины алкильной цепи СГ приводит к увеличению значения температуры первого эндотермического перехода, ответственного за плавление алкильной цепи, но в то же время и уменьшению температуры для последующего перехода от смектической фазы с веерной текстурой (Рисунок 34б) в смектическую фазу с нарушенной веерной текстурой [170] (Рисунок 34в) при температуре 221 °С и конечной изотропизации при 228 °С (Таблица 1).

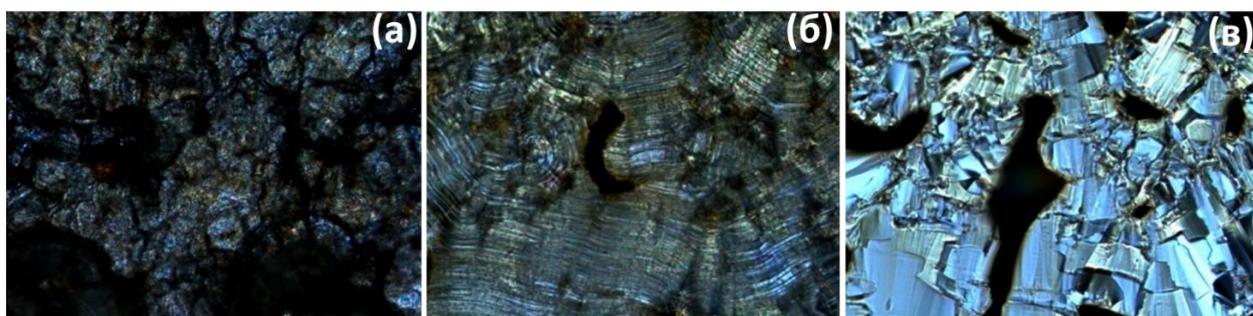


Рисунок 34 – Фотографии олигомера **TRPT-Dodec** в ПОМ: кристаллическая фаза (а); смектическая фаза с веерной текстурой (б) смектическая фаза с нарушенной веерной текстурой (в)

Аналогичная тенденция дальнейшего снижения температуры жидкокристаллических фазовых переходов была обнаружена и для **TPPT-BuOct**. Однако замена линейной додецильной СГ на 2-бутилоктильную, имеющую такое же количество атомов углерода в своём составе, но разветвлённое строение, приводит к появлению стеклования при -41°C и исчезновению низкотемпературного перехода, относимого к плавлению алифатических групп (Рисунок 32а).

Использование другого типа СГ – триалкилсилильных, приводит к заметному изменению фазового поведения олигомеров с **TPPT** сопряжённым фрагментом (Рисунок 32б). Олигомер с тригексилсилильной СГ (**TPPT-Si-Hex**) представляет собой уже жидкий материал с относительно низкой $T_{\text{ст}} = -54^\circ\text{C}$. Замена гексильных цепей на более разветвлённые 3,5,5-триметилгексильные у атома кремния приводит к твердому агрегатному состоянию **TPPT-Si-MeHex**, имеющим более высокую $T_{\text{ст}}$ (-22°C) и пик плавления при 53°C ($\Delta H_{\text{пл}} = 27 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$). Этот факт можно объяснить большей разветвленностью 3,5,5-триметилгексильных групп, приводящей к усилению ван-дер-ваальсовых межмолекулярных взаимодействий. Фазовое поведение **TPPT-Si-BuOct** очень похоже на поведение **TPPT-Si-Hex**, поскольку на термограмме ДСК для этого материала отсутствуют какие-либо пики плавления, т.е. он является жидкостью с низкой $T_{\text{ст}} = (-60^\circ\text{C})$ (Рисунок 32б).

Олигомеры с АОДМС группами, а именно **TPPT-Bu-3SiO** и **TPPT-Bu-6SiO**, демонстрируют самые низкие значения $T_{\text{ст}}$ в этом ряду, -64°C и -111°C соответственно, что обусловлено природой гибких олигодиметилсилоксановых фрагментов [93]. Хотя эти данные указывают на то, что сольбилизирующая способность последних намного лучше, чем у алкильных СГ, оказалось, что она все же недостаточна для полного подавления π - π -взаимодействий сопряжённых фрагментов на основе **TPPT** в конденсированном состоянии. Судя по всему, полученные олигомеры являются ЖК-материалами, поскольку на ДСК-термограмме наблюдается эндотермический фазовый переход при 95°C для **TPPT-Bu-3SiO** и при 85°C

для **TPPT-Bu-6SiO** с незначительными значениями $\Delta H_{пл}$ (6 и 3 Дж·г⁻¹ соответственно), характерными для нематической фазы (Рисунок 35) [170].

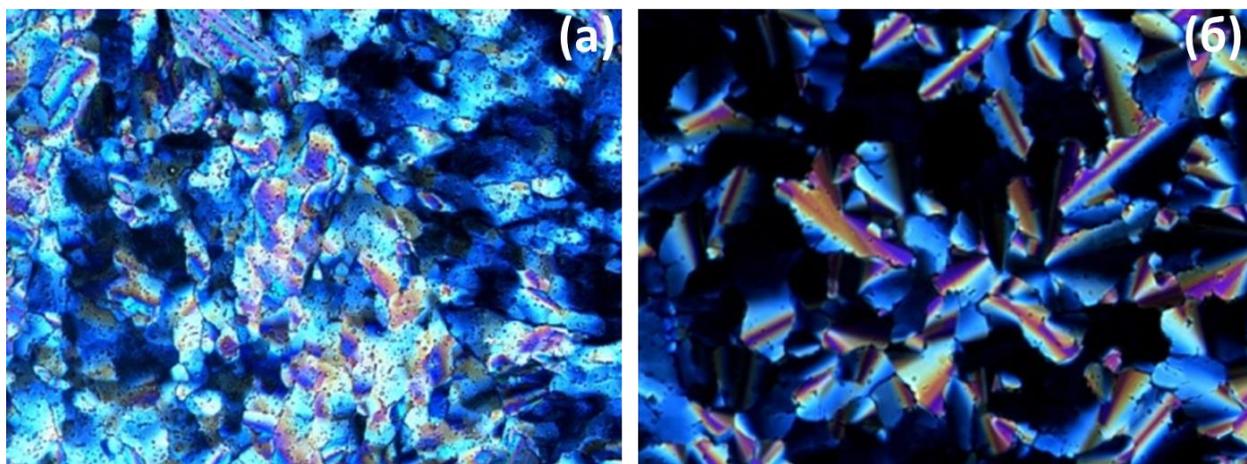


Рисунок 35 – Фотографии олигомеров **TPPT-Bu3SiO** (а) и **TPPT-Bu6SiO** (б) в ПОМ

Реологические свойства жидких олигомеров **TPPT-Si-Hex** и **TPPT-Si-BuOct** исследовали методом ротационной вискозиметрии. Зависимости кривых течения люминофоров для различных температур в координатах скорость сдвига ($\dot{\gamma}$) – η представлены на Рисунке 36а. Оба материала являются ньютоновскими жидкостями, поскольку их вязкость не зависит от скорости сдвига. Вязкость **TPPT-Si-BuOct** при комнатной температуре составила 5,8 Па·с, что почти в три раза выше, чем у **TPPT-Si-Hex** (1,9 Па·с) за счет более длинных и разветвленных алкильных фрагментов первого. Используя графики зависимости $\eta-T^{-1}$ для олигомеров (Рисунок 36б) и уравнение Аррениуса, была рассчитана энергия активации вязкого течения (E_a) (Таблица 1). Незначительно более высокое значение E_a для **TPPT-Si-BuOct** (48 кДж·моль⁻¹) по сравнению с **TPPT-Si-Hex** (45 кДж·моль⁻¹) может свидетельствовать о том, что на преодоление потенциального барьера олигомера с более разветвленными *трис*(2-бутилоктил)силильными СГ для возникновения течения требуется больше энергии, чем для олигомера с тригексилсилильными СГ.

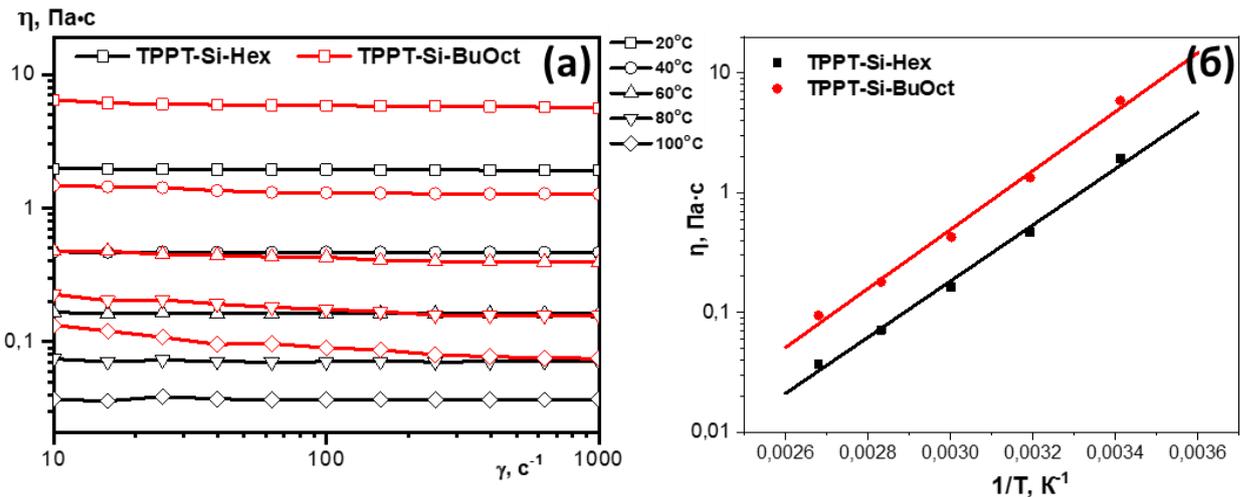


Рисунок 36 – Кривые течения при различных температурах для жидких олигомеров TPPT-Si-Hex и TPPT-Si-BuOct (a) и их температурные зависимости вязкости в координатах уравнения Аррениуса (б)

Таким образом, используя различные типы концевых СГ и степень их разветвлённости, можно регулировать их агрегатное состояние, термическую стабильность, фазовое поведение и вязкость олигомеров.

Оптические свойства новых люминофоров исследовали методами абсорбционной и люминесцентной спектроскопии как в разбавленных растворах ТГФ, так и в конденсированном виде (Таблица 2). Для более детального и удобного сравнения были рассчитаны средние значения (TPPT-SG_{mean}) всех основных оптических параметров в растворе ТГФ. Отклонения между значениями параметров поглощения и люминесценции молекул с разными СГ в их разбавленных растворах в ТГФ находятся в пределах погрешности измерений (Таблица 2). Контур спектров поглощения и люминесценции для растворов ТГФ практически не изменяется в зависимости от используемой СГ (Рисунок 37а). $\Phi_{\text{фл}}$ в растворе очень высок (до 95%) и почти одинаков для всех олигомеров. Таким образом, очевидно, что тип концевых заместителей при сопряжённых олигомерах не оказывает заметного влияния на оптические и фотофизические свойства их растворов.

Таблица 2 – Оптические свойства олигомеров на основе **TRPT**

Олигомер	раствор в ТГФ					плёнка			
	λ_{abs} , нм	ε_{max} , $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\nu_{1/2}$, cm^{-1}	λ_{lum} , нм	$\Phi_{\text{фл}}$, %	λ_{abs} , нм	$\nu_{1/2}$, cm^{-1}	λ_{lum} , нм	$\Phi_{\text{фл}}$, %
TRPT-Si-Hex	342	68000	4550	389/409	94	344	4600	395/416	37
TRPT-Si-MeHex	342	59000	4600	388/409	91	339	5500	398/419	61
TRPT-Si-BuOct	344	65000	4650	391/411	94	344	4600	394/414	24
TRPT-Hex	341	54300	4600	387/406	90	–	>10000	431/455	11
TRPT-Dodec	341	66000	4700	388/408	93	–	>10000	431/457	13
TRPT-BuOct	342	66000	4650	389/409	91	335	10000	430/453	11
TRPT-Bu-3SiO	341	59000	4500	388/408	90	342	7600	419/440	3
TRPT-Bu-6SiO	342	61000	4700	388/408	95	334	5900	422/443	5
средние значения измеряемых параметров									
TRPT-SG _{mean} *	342 ±2	61500 ±6500	4600 ±100	389/409 ±2	93 ±2	–	–	–	–

Примечание: * TRPT-SG_{mean} – аббревиатура используется для иллюстрации средних значений оптических параметров в растворе ТГФ; λ_{abs} – максимум поглощения; ε_{max} – молярный коэффициент экстинкции; λ_{lum} – максимум люминесценции; $\nu_{1/2}$ – полуширина спектра поглощения; $\Phi_{\text{фл}}$ – квантовый выход люминесценции.

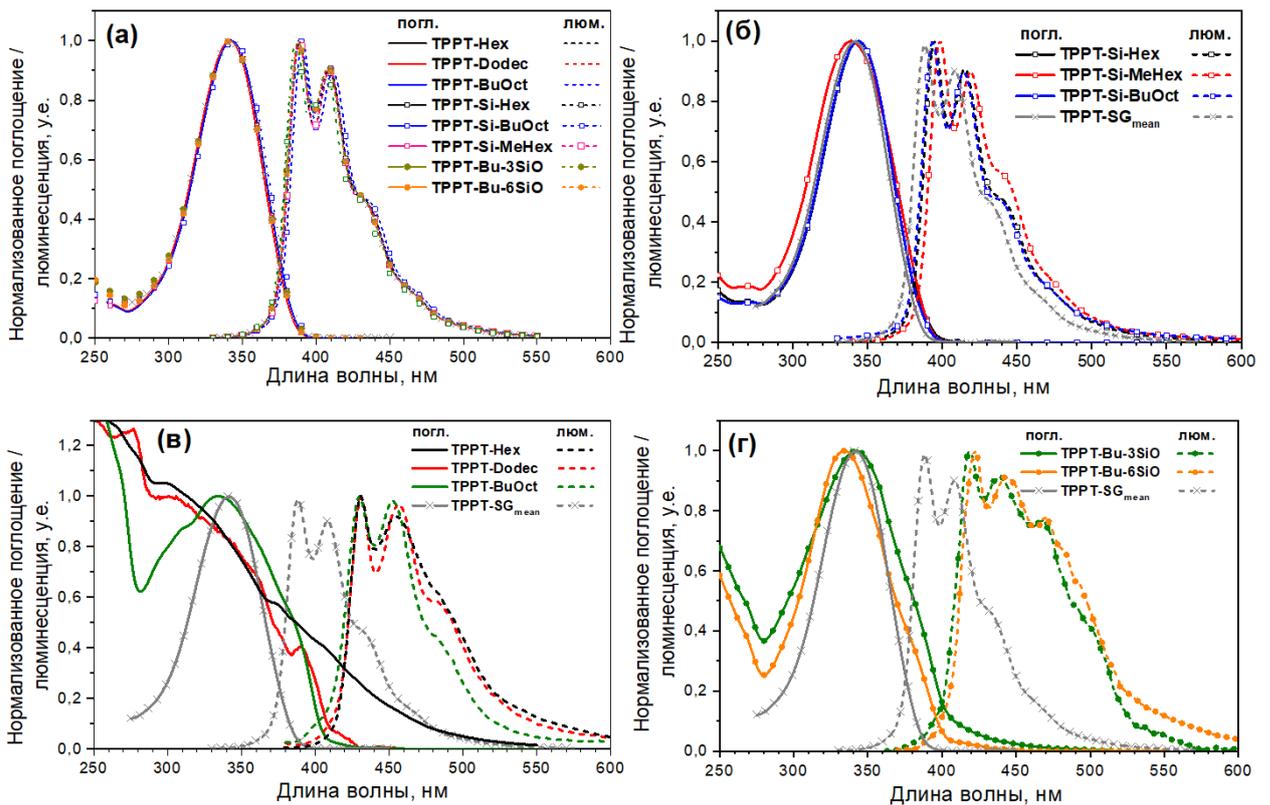


Рисунок 37 – Спектры поглощения (сплошная кривая) и люминесценции (пунктирная кривая) растворов олигомеров на основе **TRPT** в ТГФ (а) и в пленках (б, в, г)

Однако оптические свойства олигомеров на основе **TPPT** в конденсированном виде существенно зависят от типа СГ (Таблица 3.2). Рассматривая олигомеры с длинными триалкилсилильными СГ (**TPPT-Si-Hex**, **TPPT-Si-MeHex** и **TPPT-Si-BuOct**), можно заметить, что как их максимумы поглощения (λ_{abs}), так и люминесценции (λ_{lum}), а также полуширина спектра поглощения ($\nu_{1/2}$) очень близки к таковым значениям среднего спектра в растворе (**TPPT-SG_{mean}**) (Рисунок 37б), что свидетельствует о том, что подобные объёмные СГ препятствуют появлению агрегации и образованию кристаллической фазы молекулами **TPPT**. В результате спектры поглощения и люминесценции в плёнках **TPPT-Si-Hex**, **TPPT-Si-MeHex** и **TPPT-Si-BuOct** практически совпадают со спектрами их растворов. Небольшой батохромный сдвиг их спектра люминесценции в конденсированном состоянии по сравнению с раствором можно объяснить изменением поля окружающей среды. Немного смещённые в красную область и уширенные спектры поглощения и люминесценции **TPPT-Si-MeHex** указывают на более сильное π - π -взаимодействие между такими олигомерами по сравнению с **TPPT-Si-Hex** и **TPPT-Si-BuOct**, что хорошо согласуется с описанными выше данными ДСК.

Значения Φ_{fl} для всех олигомеров с триалкилсилильными группами в слое чистого вещества оказались относительно высокими и находились в диапазоне от 24% до 63% (Таблица 2). Снижение Φ_{fl} в плёнках по сравнению с раствором и различие в эффективности люминесценции для ряда олигомеров с триалкилсилильными СГ можно объяснить как разным полем окружения [87], так и неполным соответствием между конформациями олигомеров в чистом виде и в растворе ТГФ [171].

Напротив, оптические свойства в чистом состоянии олигомеров как с алкильными, так и с АОДМС СГ значительно отличаются от спектров в растворе (Таблица 2, Рисунок 37в,г). По сравнению с раствором их спектры поглощения оказались уширенными и даже неструктурированными в случае олигомеров с алкильными заместителями, тогда как их спектры

люминесценции в фиолетовой области спектра остались относительно структурированными, но сдвинуты в красную область на 2000–2600 см⁻¹.

Появление более выраженной структуры спектра в поглощении **TPPT-BuOct** указывает на лучшую экранирующую способность разветвленных 2-бутилоктильных групп от π - π -взаимодействий в объеме по сравнению с линейными гексильными и додецильными заместителями (Рисунок 37в). В то же время, как более выраженная структура спектра поглощения (Рисунок 37г), так и небольшой гипсохромный сдвиг спектров люминесценции для олигомеров **TPPT-Bu-3SiO** и **TPPT-Bu-6SiO** с АОДМС СГ свидетельствуют о более высокой сольбилизирующей способности этих групп по сравнению с алкильными фрагментами, что также хорошо согласуется с данными ДСК. $\Phi_{\text{фл}}$ для олигомеров с алкильными и АОДМС СГ в тонкой плёнке оказался достаточно низким: 11–13% и 3–5% соответственно (Таблица 2).

Наибольшее значение $\Phi_{\text{фл}}$ в тонкой плёнке наблюдается у ряда олигомеров с триалкилсилильными СГ. Известно, что в сопряжённом фрагменте **TPPT** на оптические свойства влияет торсионный угол между тиофеновым и фенильным кольцами [168]. Таким образом, в качестве одной из возможных причин для объяснения более высокого $\Phi_{\text{фл}}$ олигомеров с триалкилсилильными СГ можно предположить, что эти соединения при переходе из раствора в конденсированное состояние могут сохранять конформацию олигомеров, близкую к таковой в растворе. Это предположение нуждается в дальнейшем подтверждении рентгеноструктурным анализом, что, однако, затруднено из-за преимущественно аморфного характера этого ряда материалов.

Электрохимические свойства олигомеров на основе **TPPT** были изучены методом ЦВА (Рисунок 38). Следует отметить, что процессы окисления и восстановления данных олигомеров протекают в одну необратимую стадию. Величины как потенциалов восстановления ($-2,20 \pm 0,03$ В), так и окисления ($1,55 \pm 0,04$ В) всех олигомеров близки между собой. Из анализа электрохимических данных можно сделать вывод, что тип СГ не

оказывает существенного влияния на потенциалы восстановления и окисления сопряжённых олигомеров на основе **TPPT** и, как следствие, на рассчитанные значения энергий уровней ВЗМО ($-5,95 \pm 0,04$ эВ) и НСМО ($-2,20 \pm 0,04$ В).

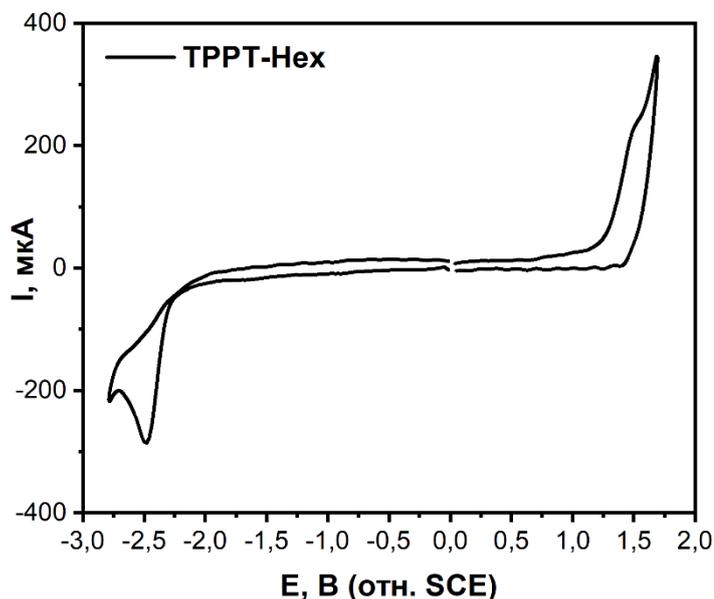


Рисунок 38 – Циклические вольтамперограммы для **TPPT-Hex**

Таким образом, основываясь на всестороннем изучении влияние типа, длины и разветвленности концевых заместителей на термостабильность, агрегатное состояние, фазовое поведение, реологические и оптические свойства олигомеров на основе **TPPT** π -сопряженного фрагмента, выявлено, что способность подавлять межмолекулярные взаимодействия увеличивается по мере увеличения длины и разветвленности СГ. Если олигомеры с алкильными заместителями (**TPPT-Hex**, **TPPT-Dodec**, **TPPT-BuOct**) сохраняют выраженную кристалличность, то олигомеры с АОДМС солюбилизирующими группами (**TPPT-Bu-3SiO**, **TPPT-Bu-6SiO**) демонстрируют низкие $T_{ст}$ (до -110 °С) и относительно низкотеплотные фазовые переходы, а олигомеры с триалкилсилильными группами (**TPPT-Si-Hex**, **TPPT-Si-MeHex**, **TPPT-Si-BuOct**) не только имеют близкие к их растворам спектры поглощения и люминесценции и гораздо более высокие значения $\Phi_{фл}$ в конденсированном состоянии, но и некоторые из них (**TPPT-Si-Hex** и **TPPT-Si-BuOct**) являются жидкостями с низкой вязкостью (до 1,9

Па·с). Стоит отметить, что использование триалкилсилильных СГ значительно повышает термостабильность сопряжённых олигомеров. Таким образом, триалкилсилильные СГ являются мощным инструментом для перевода в жидкое агрегатное состояние высококристаллических олигомеров с жестким сопряженным фрагментом.

3.2 Синтез и исследование физико-химических свойств олигофениленов с центральным бензотиадиазольным звеном и триалкилсилильными солюбилизирующими группами

На основании исследования физико-химических свойств **TRPT** олигомеров с различными концевыми заместителями было выявлено, что для подавления π - π -взаимодействий сопряженных олигомеров наиболее эффективными являются триалкилсилильные СГ. Чтобы выбрать наиболее эффективную и универсальную из них, а также расширить спектральный диапазон люминесценции получаемых ЖОЛ от голубого (для серии **TRPT**) до зелёного, были проведены дополнительные исследования, показывающие? влияния длины и разветвлённости алкильных фрагментов триалкилсилильной группы на термостабильность, агрегатное состояние, фазовое поведение, реологические, оптические и электрохимические свойства олигофениленов с центральным бензотиадиазольным электроноакцепторным звеном (Рисунок 39) [172].

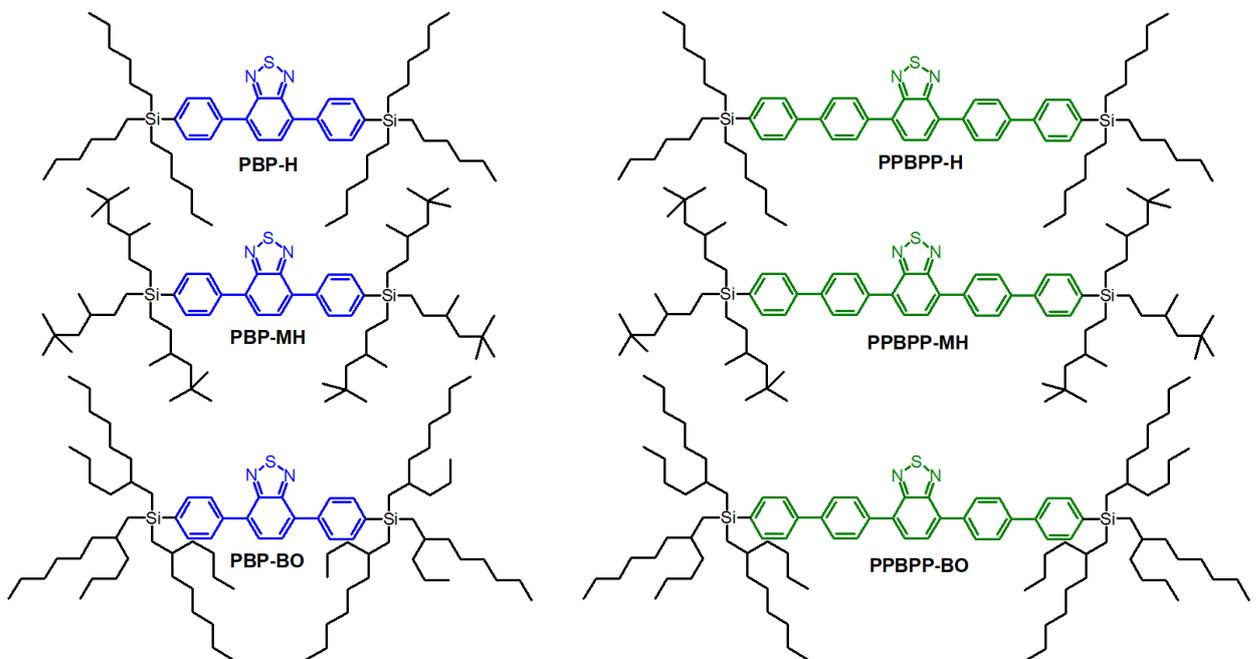


Рисунок 39 – Структурные формулы олигофениленов с центральным бензотиадиазольным звеном и триалкилсилильными СГ

фрагмента (**14b**), выход падает до 89%, и до 52 % при переходе к соединению **14c** с *трис*(2-бутилоктил)силильными группами. На второй стадии реакцией между литийпроизводными фенилтриалкилсиланов **14a-c** и 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксобороланом были получены их борорганические производные **15a-c** с высокими выходами (95 – 99 %).

Целевые люминесцентные олигомеры были получены посредством реакции кросс-сочетания в условиях Сузуки между бороновыми эфирами **15a-c** и 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазолом (**16**) или 4,7-бис(4-бромфенил)-2,1,3-бензотиадиазолом (**17**). В случае серии соединений на основе короткого сопряжённого фрагмента 4,7-дифенил-2,1,3-бензотиадиазола (**РВР**), а именно: **РВР-Н**, **РВР-МН** и **РВР-ВО** – выход уменьшается по мере увеличения молекулярной массы олигомера и составляет 87%, 70% и 51% соответственно. Здесь прослеживается тенденция к уменьшению выхода продуктов реакции по мере увеличения длины и разветвлённости СГ, что может быть связано с возникновением стерических затруднений, обусловленных экранирующим эффектом более объёмных заместителей [173]. В случае олигомеров на основе 4,7-бис(бифенил-4-ил)-2,1,3-бензотиадиазола (**РРВРР**) выход несущественно зависит от длины и разветвлённости СГ и заметно меньше, чем для олигомеров с **РВР** сопряжённым фрагментом (47 – 56 %). Данный факт может быть обусловлен меньшей реакционной способностью соединения **17** по сравнению с соединением **16** из-за меньшей растворимости первого.

Термические свойства и фазовое поведение полученных олигомеров были исследованы с помощью ТГА и ДСК (Таблица 3). Данные ТГА, представленные на Рисунке 41, показывают, что все олигомеры проявляют относительно хорошую термическую и термоокислительную стабильность с температурами разложения выше 350 °С и 250 °С соответственно. В целом наблюдается тенденция по снижению термоокислительной стабильности при переходе от тригексилсилильной к *трис*(2-бутилоктил)силильной группе, что может быть связано как с увеличением массовой доли алифатического фрагмента, так и его разветвлённостью [174]. При нагреве люминофоров в

инертной атмосфере влияние типа СГ на термостабильность менее однозначно: в серии олигомеров с коротким сопряженным фрагментом **РВР-Н** разлагается при меньшей температуре, чем **РВР-МН** и **РВР-ВО**, в то время как для олигомеров серии **РРВРР** значения температур разложения близки. В целом, с увеличением числа сопряженных фрагментов наблюдается незначительное повышение термической стабильности, однако термоокислительная стабильность, как можно заметить на ТГА кривых (Рисунок 42) по контуру и значению $T_{\text{д}}^{\text{возд}}$, сильно зависит от варианта используемой СГ в данных сериях олигомеров.

Таблица 3 – Термические и реологические свойства олигофениленов с центральным бензотиадиазольным звеном и триалкилсилильными СГ

Олигомер	а.с.	$T_{\text{д}}^{\text{возд}}$, °C	$T_{\text{д}}^{\text{N}_2}$, °C	$T_{\text{ст}}$, °C	$T_{\text{пл}}$, °C ($\Delta H_{\text{пл}}$, Дж·г ⁻¹)	η , Па·с	$E_{\text{а}}$, кДж/моль
РВР-Н	ж.	267	351	-54	–	3.2	47
РВР-МН	тв.	267	388	-	85 (30)	–	–
РВР-ВО	ж.	253	387	-59	–	6.4	51
РРВРР-Н	тв.	270	409	-5	61 (3)	–	–
РРВРР-МН	ж.*	269	415	5	84 (22)**	12300	114
РРВРР-ВО	ж.	250	405	-52	–	40.6	60

Примечание: а.с. – агрегатное состояние при комнатной температуре; тв. – твёрдый; ж. – жидкий; $T_{\text{д}}$ – температура разложения, рассчитанная для 5%-ной потери массы; $T_{\text{ст}}$ – температура стеклования; $T_{\text{пл}}$ – температура плавления; $\Delta H_{\text{пл}}$ – энтальпия плавления; η – динамическая вязкость; $E_{\text{а}}$ – энергия активации вязкого течения; * – метастабильная жидкость; ** – после затвердевания

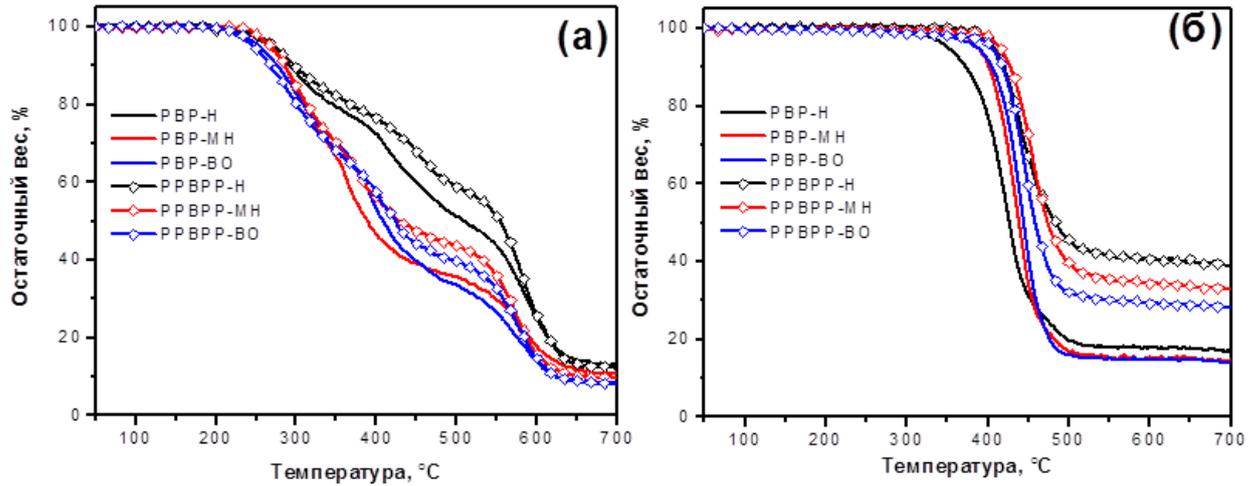


Рисунок 41 – Кривые ТГА олигофениленов с центральным бензотиадиазольным звеном и триалкилсилильными СГ, снятые: на воздухе (а) и в атмосфере азота (б)

В серии полученных олигомеров только два имеют твёрдое агрегатное состояние при комнатной температуре, а именно **РВР-МН** и **РРВРР-Н**. Анализ данных ДСК показывает, что эти соединения характеризуются наличием эндотермического пика при 85 °С и 61 °С соответственно (Таблица 3, Рисунок 42а). Исследование этих олигомеров с помощью ПОМ показало, что соединение **РВР-МН** склонно к образованию смектических фаз, похожих на веерообразную фокально-коническую текстуру, что может быть обусловлено сильными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями разветвленных 3,5,5-триметилгексильных цепей (Рисунок 42б) [175]. В то же время **РРВРР-Н** образовывал неупорядоченную смектическую фазу в виде батончиков (смектик-А), что может быть связано с сильными π - π -взаимодействиями **РРВРР** сопряженного фрагмента (Рисунок 42в) [170].

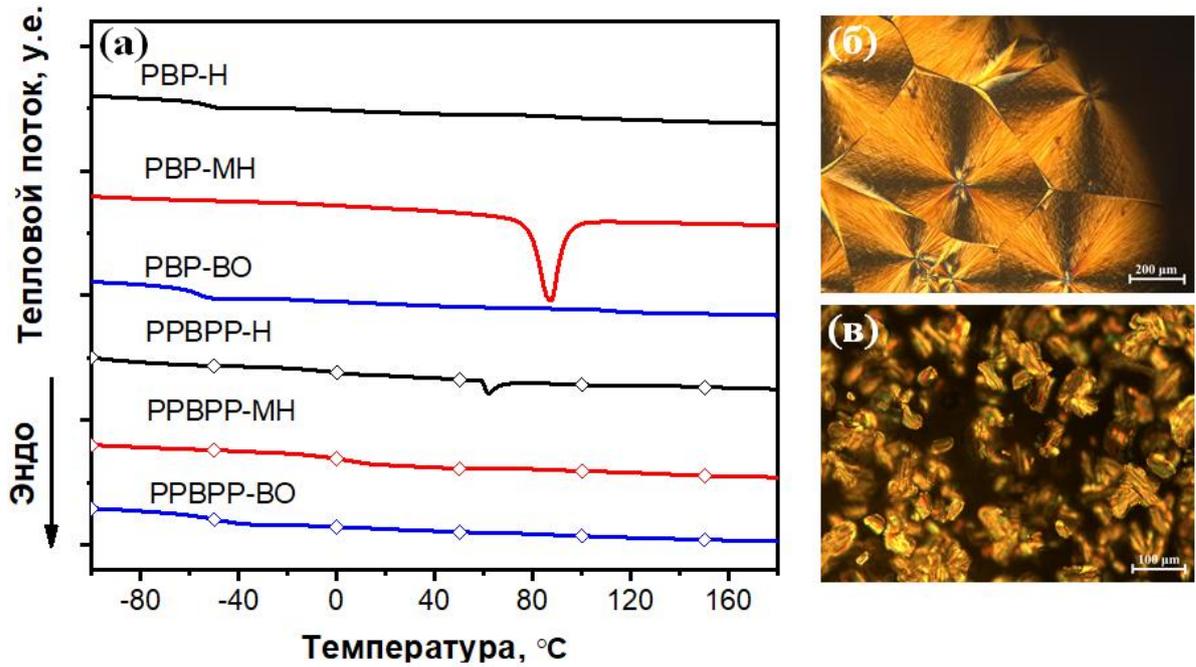


Рисунок 42 – Термограммы ДСК олигофениленов с центральным бензотиадиазольным звеном и триалкилсилильными СГ (а), фотографии фокальной конической текстуры **PBP-MH** в ПОМ (б) и смектической фазы **PPBPP-H** (в)

Интересно отметить, что олигомер **PPBPP-MH** проявляет свойства переохлажденной жидкости, поскольку образец затвердел после отжига при +5 °C в течение года. Судя по всему, соединение **PPBPP-MH** было получено в неупорядоченной (изотропной) форме, но в процессе отжига на процессы молекулярного взаимодействия влияли две основные силы: ван-дер-ваальсовы взаимодействия, обусловленные наличием *трис*(3,5,5-триметилгексил)силильных СГ, и π - π -взаимодействия, обусловленные наличием сопряженного **PPBPP** ядра. Со временем материал стал твердым, что чаще всего в литературе связывают с усилением ван-дер-ваальсовых взаимодействий [90,104,107], и что косвенно подтверждается результатами дополнительных исследований. В результате дополнительных исследований отожженного образца **PPBPP-MH** методом ДСК был обнаружен пик плавления при 84 °C с $\Delta H_{\text{пл}} = 22 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ при первом нагревании, однако последующей кристаллизации из расплава не наблюдалось (Рисунок 43а).

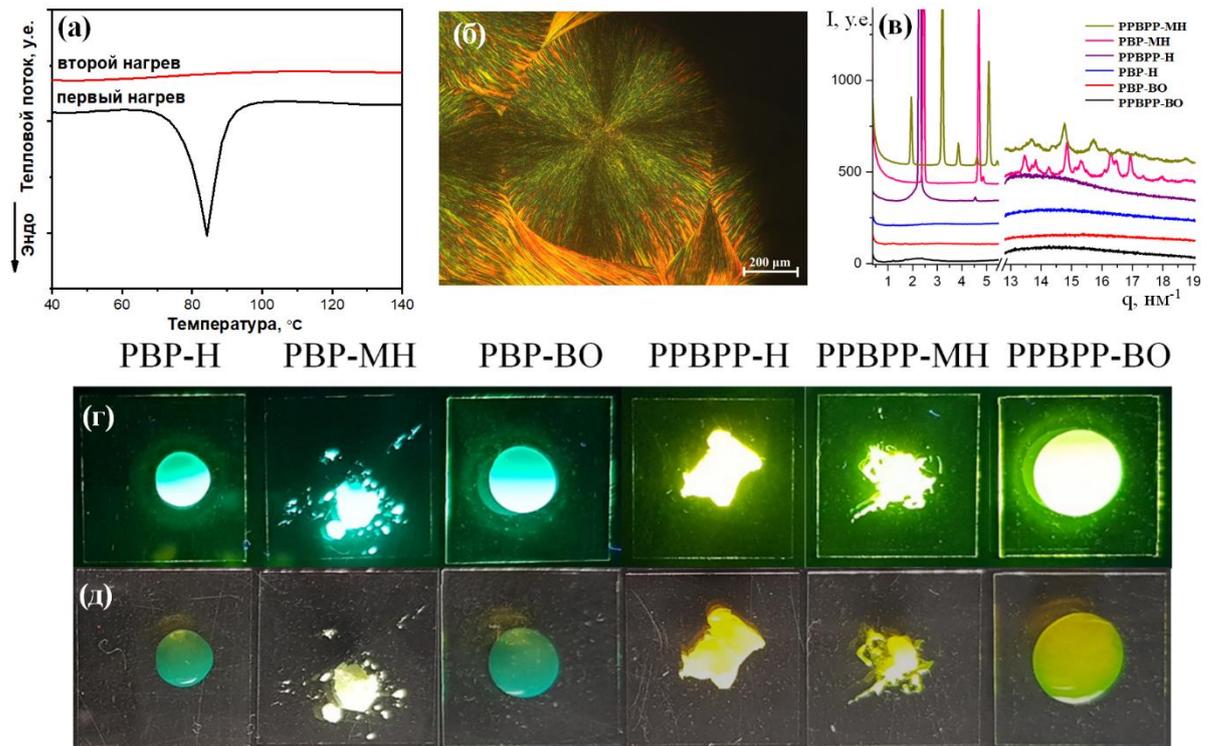


Рисунок 43 – Кривые ДСК **PPVP-MN** после отжига (а), фотография фокальной конической текстуры **PPVP-MN** в ПОМ (б), дифрактограммы **PPV** и **PPVP** олигомеров после отжига при +5 °С (в) и их фотографии под облучением УФ светом (г) и при дневном освещении (д)

Интересно отметить близкие значения $T_{пл}$ для **PPV-MN** (85 °С) и **PPVP-MN** (84 °С), что может быть связано с определяющим влиянием *трис*(3,5,5-триметилгексил)силильных СГ на процесс плавления. Кроме того, значения $\Delta H_{пл}$ для этой пары люминофоров были одного порядка, что также можно отнести к ключевому влиянию группы *трис*(3,5,5-триметилгексил)силильных заместителей в процессе агрегации. Более того, исследование затвердевшего (отожженного) вещества методом ПОМ показало, что его текстура (Рисунок 43б) аналогична текстуре **PPV-MN** (Рисунок 42).

Все остальные олигомеры на термограммах ДСК имеют лишь скачки теплоемкости, связанные с процессом стеклования. Стоит отметить тенденцию повышения $T_{ст}$ для **PPV** олигомеров при переходе от более длинных и разветвлённых СГ (**PPV-BO** $T_{ст} = -59$ °С) к линейным коротким СГ

(**РВР-Н**, $T_{ст} = -54\text{ °C}$), что хорошо коррелирует с данными о $T_{ст}$ олигомеров **ТРРТ-Si-Hex** и **ТРРТ-Si-BuOct** с такими же СГ (Таблица 1). В случае же олигомеров с большим числом сопряжённых звеньев наблюдается аналогичная, но более выраженная тенденция и $T_{ст}$ при сравнении двух жидких олигомеров **РВРР-МН** и **РВРР-ВО** возрастет с -52 °C до 5 °C (Таблица 3).

Дополнительно для подтверждения аморфной или кристаллической природы полученных олигомеров после отжига при $+5\text{ °C}$ были проведены исследования мало- и широкоугольного рентгеновского рассеяния. Как и ожидалось, олигомеры **РВР-Н**, **РВР-ВО** и **РВРР-ВО** являются аморфными, демонстрируя лишь широкое гало на рентгенограмме (Рисунок 43в). Однако олигомеры **РВР-МН**, **РВРР-Н** и **РВРР-МН** проявляли несколько структурных особенностей. На кривой малоугольного рентгеновского рассеяния олигомера **РВРР-Н** наблюдались два брэгговских пика, а **РВРР-МН** и **РВР-МН** показали набор рефлексов как в малоугловом, так и в широкоугловом измерительном диапазоне. Эти данные позволяют сделать вывод о том, что олигомер **РВРР-Н** является ЖК материалом, а олигомеры **РВР-МН** и **РВРР-МН** – кристаллическими. Стоит отметить, что в случае **РВРР-Н** сопряженное ядро имеет размер примерно равный периоду молекулярной упаковки [172], поэтому можно предположить, что типом упаковки **РВРР-Н** является смектик-А, что согласуется с данными ПОМ.

Реологические свойства жидких олигофениленов с центральным бензотиадиазольным звеном изучали методом ротационной вискозиметрии с использованием измерительного узла конус–плоскость измерительного прибора (Рисунок 44, Таблица 3). Для всех жидких олигомеров вязкость не зависела от скорости сдвига, следовательно, течение подчинялось закону Ньютона. На основании температурной зависимости вязкости люминофоров была рассчитана энергия активации вязкого течения. Для **РВР-Н** и **РВР-ВО** была обнаружена тенденция к увеличению как η (с $3,2\text{ Па}\cdot\text{с}$ до $6,4\text{ Па}\cdot\text{с}$), так и E_a (с $47\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ до $51\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) соответственно, как и в случае с парой **ТРРТ-Si-Hex** и **ТРРТ-Si-BuOct**, что связано с более объемными и

разветвленными группами последнего [36] и хорошо согласуется с увеличением значения $T_{ст}$ в этой паре (Таблица 1). При этом интересно отметить повышение вязкости **PBP-H** и **PBP-BO** относительно **TRPT-Si-Hex** и **TRPT-Si-BuOct**, что может быть связано с большей склонностью к агрегации **PBP** сопряжённого фрагмента по сравнению с **TRPT**.

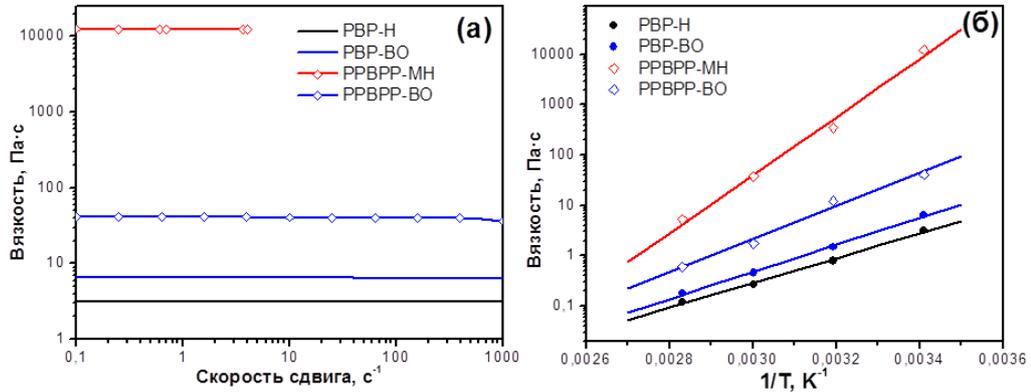


Рисунок 44 – Кривые течения жидких олигофениленов с центральным бензотадиазольным звеном при комнатной температуре (а); температурные зависимости вязкости в координатах уравнения Аррениуса (б)

В ряду олигомеров на основе **PPBPP** наиболее вязким оказался **PPBPP-MH** (12300 Па·с), что можно объяснить использованием более разветвленных 3,5,5-триметилгексильных цепей [30]. Следует отметить, что для этого высоковязкого жидкого люминофора мы не смогли провести измерения при скорости более 10 с^{-1} , поскольку стационарный режим течения не был достигнут из-за возникновения турбулентности или эластичного срыва при высоких скоростях сдвига. **PPBPP-MH** имел самую высокую энергию активации ($114 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$), что свидетельствует о высоком уровне межмолекулярных взаимодействий. Однако для **PPBPP-BO** значения вязкости и энергии активации снизились до $40,6 \text{ Па}\cdot\text{с}$ и $60 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ соответственно, что можно объяснить большей эффективностью СГ с цепями Гербе из-за их большего объема и, следовательно, лучшего подавления π - π взаимодействия сопряженных фрагментов [30,102].

При сравнении жидких олигомеров с одинаковыми *трис*(2-бутилоктил)силильными СГ (**РВР-ВО** и **РРВРР-ВО**) наблюдается значительное повышение η и E_a , что свидетельствует о повышении уровня межмолекулярных взаимодействий олигомеров по мере увеличения количества сопряжённых звеньев в их составе [176].

Оптические свойства люминесцентных олигомеров исследовали методами абсорбционной и люминесцентной спектроскопии в растворах ТГФ и в чистом виде (Рисунок 46, Таблица 4).

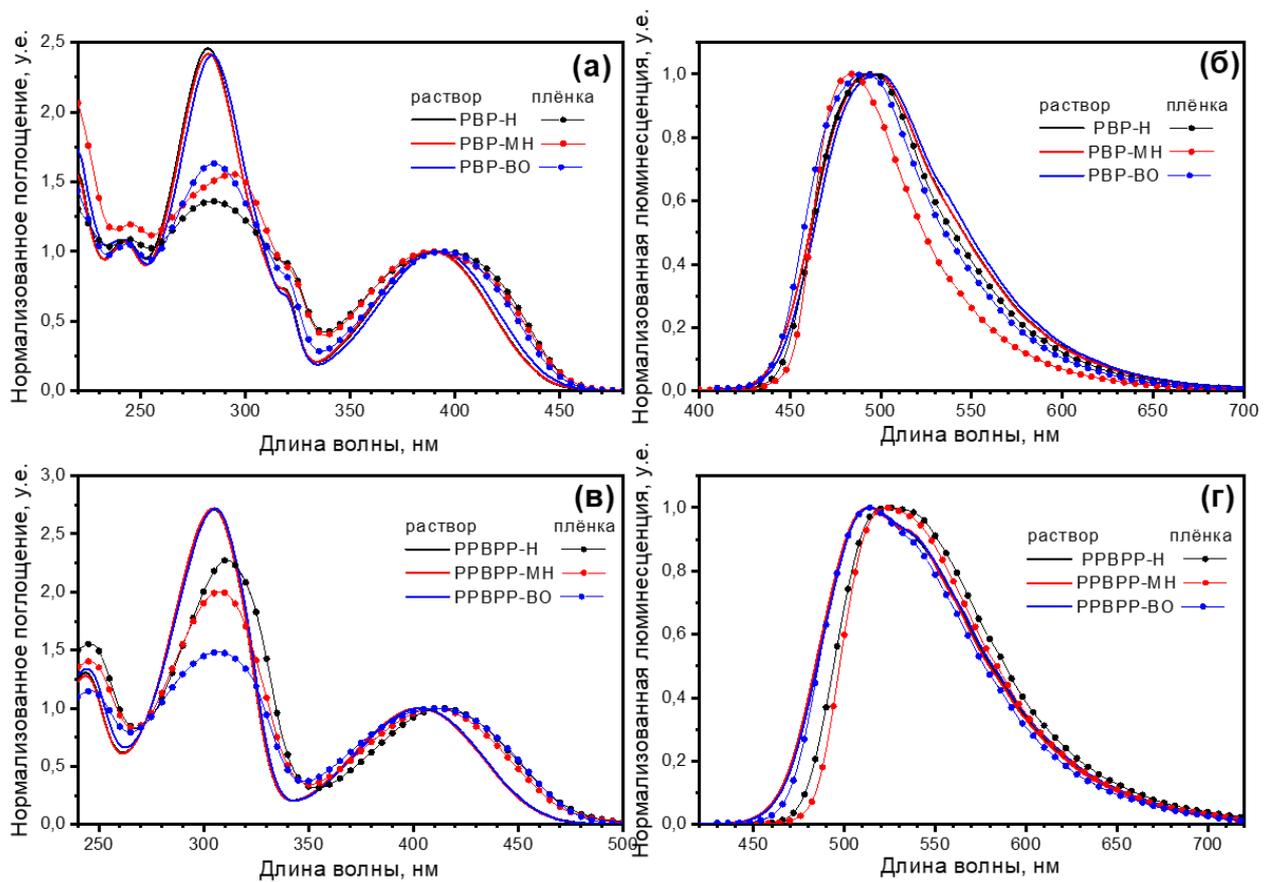


Рисунок 45 – спектры поглощения (а) и люминесценции (б) олигомеров на основе **РВР** и спектры поглощения (в) и люминесценции (г) олигомеров на основе **РРВРР** в растворе ТГФ и плёнках

Таблица 4 – Оптические свойства олигофениленов с центральным бензотиадиазольным звеном и триалкилсилильными СГ

Олигомер	раствор ТГФ				плёнка		
	λ_{abs} , нм	ε_{max} , 10^3 $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	λ_{lum} , нм	$\Phi_{\text{фл}}$, %	λ_{abs} , нм	λ_{lum} , нм	$\Phi_{\text{фл}}$, %
РВР-Н	282/390	38,5/15,5	495	96	284/394	494	45
РВР-МН	282/389	39/16	497	98	295/389	484	92
РВР-ВО	284/392	36/15	499	97	285/394	491	52
РРВРР-Н	305/403	63,5/23,5	514	98	311/414	524	47
РРВРР-МН	305/403	64/23,5	513	98	308/411	523	56
РРВРР-ВО	306/403	44,5/16,5	514	98	307/410	514	46

Примечание: λ_{abs} – максимум поглощения; ε_{max} – молярный коэффициент экстинкции; λ_{lum} – максимум люминесценции; $\Phi_{\text{фл}}$ – квантовый выход люминесценции.

Как можно заметить, тип концевых групп не влияет на положение максимумов поглощения и форму спектров олигомеров на основе **РВР** и **РРВРР** в растворе ТГФ, как и в случае растворов олигомеров на основе **ТРРТ**. В тонком слое чистого вещества контур спектров поглощения и люминесценции незначительно зависит от вида используемой СГ. Значения максимумов люминесценции жидких **РВР-Н** и **РВР-ВО** наиболее близки к растворам в отличие от твёрдого **РВР-МН** (Рисунок 46б). В случае серии олигомеров с большей длиной сопряжения наиболее близкое значение максимума люминесценции характерно для соединения с наименьшей вязкостью (**РРВРР-ВО**), в то время, когда при повышении вязкости (**РРВРР-МН**) и переходе к жидкокристаллическому соединению (**РРВРР-Н**) спектры люминесценции сдвигаются в длинноволновую область (Рисунок 46г).

С увеличением числа сопряжённых фрагментов наблюдается смещение максимумов спектров поглощения и люминесценции в длинноволновую область (на 11 – 14 нм для растворов и на 16 – 22 нм для тонких плёнок, а максимумы спектров люминесценции на 15 – 19 нм для растворов и на 23 – 39 нм для плёнок) (Таблица 4). В целом, близость значений максимумов поглощения или люминесценции олигомеров в растворе и конденсированном состоянии является следствием отсутствия сильной агрегации, что дополнительно

подтверждает выводы, сделанные при анализе олигомеров на основе **TRPT** с триалкилсилильными группами.

Для полученных олигофениленов характерен высокий $\Phi_{\text{фл}}$ в растворе (96 – 98 %), однако $\Phi_{\text{фл}}$ олигомеров в конденсированном состоянии заметно снижается. Самым высоким $\Phi_{\text{фл}} = 92\%$ в индивидуальном состоянии обладает **РВР-МН**, для остальных олигофениленов это значение варьируется от 45 % до 56 %, но в целом эти значения остаются высокими для данного класса соединений.

Электрохимические свойства данных олигомеров были изучены методом ЦВА. С использованием этого метода были рассчитаны энергии ВЗМО и НСМО (Рисунок 47). Поскольку олигомеры на основе **РВР** не окислялись до потенциала разряда фонового электролита (1,9 В), не было возможности рассчитать значения уровней ВЗМО, однако можно ожидать, что они находятся ниже $-6,3$ эВ. Как и ожидалось тип СГ не оказывает существенного влияния на энергию уровней НСМО олигомеров на основе **РВР** и **РРВРР**, тогда как увеличение числа сопряженных фрагментов (при переходе от **РВР** к **РРВРР**) приводит к возрастанию значений уровня ВЗМО (относительно предполагаемого уровня ВЗМО для олигомеров на основе **РВР**), что приводит к логичному уменьшению запрещенной зоны олигомеров на основе **РРВРР**. Это наблюдение, в свою очередь, хорошо согласуется с данными абсорбционно-люминесцентной спектроскопии, поскольку при переходе от **РВР** к **РРВРР** наблюдается сдвиг края поглощения в длинноволновую область спектра, что свидетельствует об уменьшении оптической ширины запрещенной зоны (Таблица 4).

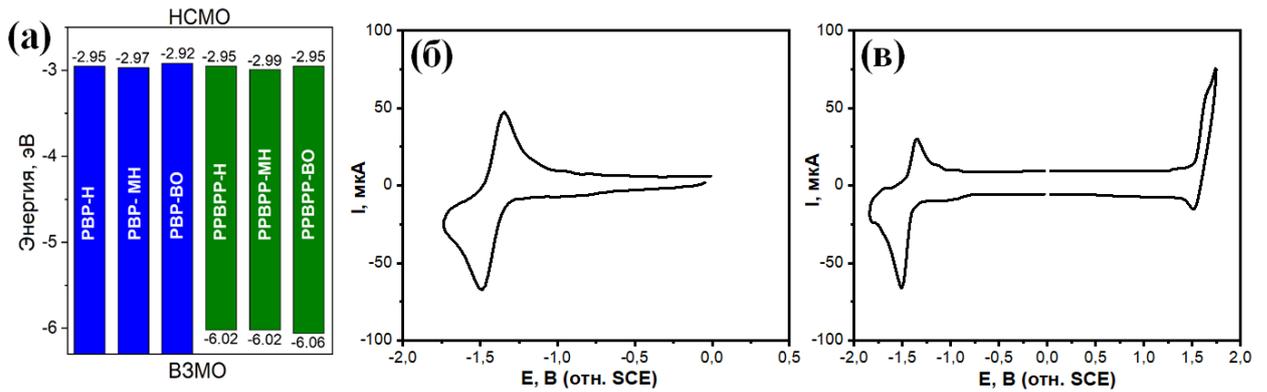


Рисунок 46 – Диаграмма энергетических уровней олигомеров на основе **РВР** и **РРВРР**, рассчитанных из значений электрохимических потенциалов окисления и восстановления, циклические вольтамперограммы для **РВР-Н** (б) и **РРВРР-Н** (в)

Таким образом, можно заключить, что *трис*(2-бутилоктил)силильные СГ наиболее эффективно подавляют агрегацию сопряжённых олигофениленов, что, в свою очередь, позволило получить два новых ЖОЛ на основе жидких олигофениленов с центральным бензотиадиазольным звеном, излучающим свет в голубой и зелёной области видимого спектра. Однако соединения с такой СГ обладают меньшей термической и термоокислительной стабильностью по сравнению с аналогами. Кроме того, при сравнении фазового поведения и реологических свойств **РВР-Н** и **РВР-ВО** было выявлено, что олигомер с *трис*(2-бутилоктил)силильной группой характеризуется более высоким уровнем межмолекулярных взаимодействий, что может снизить потенциал применения подобных олигомеров там, где требуется высокая текучесть материала. Поэтому в дальнейшем для снижения межмолекулярных взаимодействий люминесцентных олигомеров нами будут применяться более простые с точки зрения синтеза и доступности исходных реагентов тригексилсилильные СГ.

3.3 Синтез и исследование физико-химических свойств олигоарилсиланов с тригексилсилильными солюбилизирующими группами

Убедившись в правильности выбранного подхода и эффективности тригексилсилильной СГ, представлялось интересным изучить ее эффективность на люминофорах с более сложной структурой и большей молекулярной массой, например, на разветвлённых олигоарилсиланах, которые к тому же обладают эффектом внутримолекулярного переноса энергии и могут выступать в качестве смесителей спектров фото и электролюминесценции, что находит применение в различного рода сенсорах, в том числе и сцинтилляторах [157] (Рисунок 47).

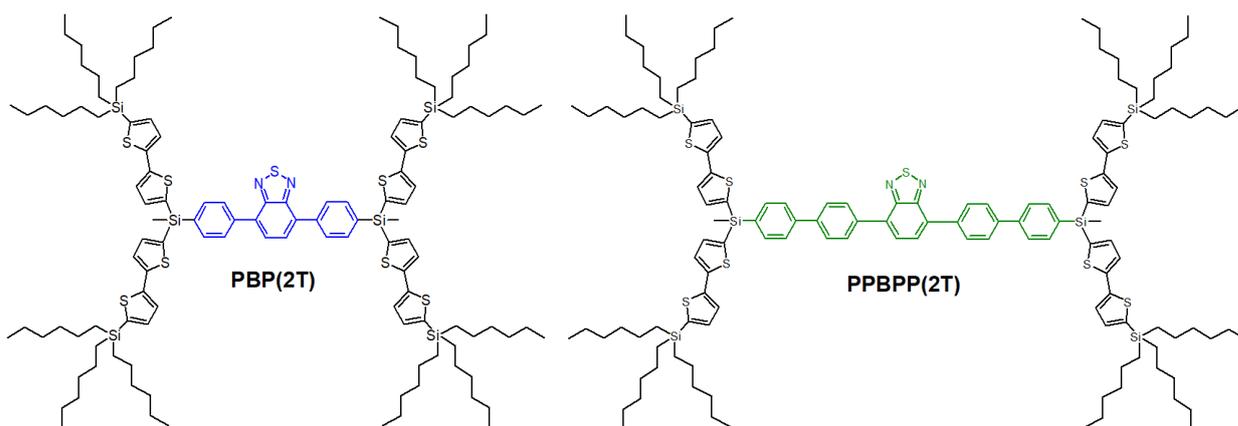


Рисунок 47 – Структурные формулы олигоарилсиланов с тригексилсилильными СГ

Синтез представленных на Рисунке 47 олигоарилсиланов заключается в получении боронового эфира монодендрона с тригексилсилильными СГ и их присоединение к бифункциональным фрагментам на основе 2,1,3-бензотиадиазола посредством реакции кросс-сочетания в условиях Сузуки (Рисунок 48).

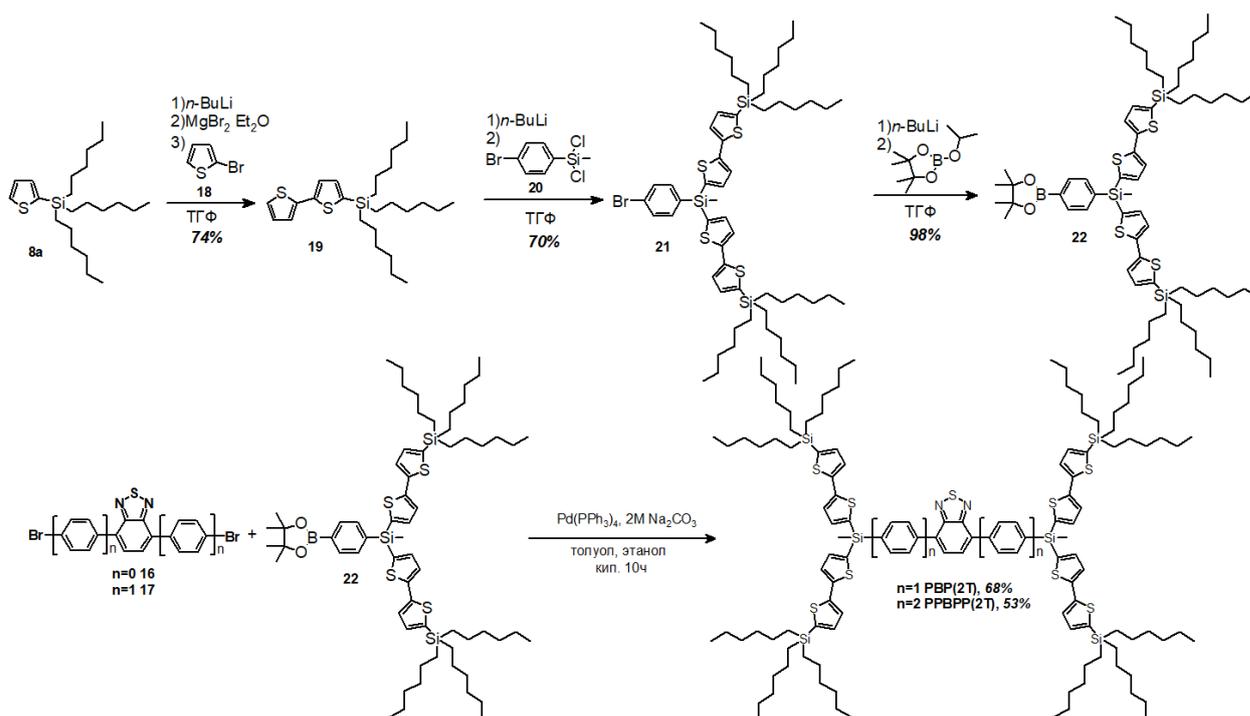


Рисунок 48 – Схема синтеза олигоарилсиланов с тригексилсилильными СГ

Синтез боронового эфира монодендрона с тригексилсилильными СГ проводили в три последовательные стадии. Сначала наращивали длину сопряжения тиофена с целью получить 2,2'-битиен-5-ил(тригексил)силан (**19**) посредством взаимодействия реактива Гриньяра, полученного из 2-тиенил(тригексил)силана **8a**, с 2-бромтиофеном (**18**) в условиях реакции кросс-сочетания Кумады с выходом 74%. Затем монолитиевое производное **19** реагировало с (*n*-бромфенил)дихлорметилсиланом (**20**), что приводило к получению монодендрона (**21**) с выходом 70%. Наконец, бороновый эфир монодендрона (**22**) был получен в результате реакции между литийпроизводным **21** и 2-изопропокси-4,4,5,5-тетрамethyl-1,3,2-диоксобороланом с выходом 98%. Целевые олигоарилсиланы (**PBP(2T)** и **PPBP(2T)**) были получены путём присоединения монодендрона **22** к бензотиадиазолу **16** или его бифенильному производному **17** в ходе реакции кросс-сочетания Сузуки с выходами 68% и 53% соответственно.

Термические свойства и фазовое поведение полученных олигоарилсиланов были исследованы с помощью ТГА и ДСК и представлены

в сравнении с их менее разветвлёнными модельными аналогами **РВР-Н** и **РРВРР-Н** (Таблица 5). Данные ТГА, представленные на Рисунке 49, показывают, что оба олигоарилсилана обладают хорошей термической (T_d выше 390 °С) и термоокислительной стабильностью (T_d выше 329 °С). С увеличением числа сопряжённых фрагментов растёт термическая и термоокислительная стабильность, что может быть связано с увеличением массовой доли ароматических фрагментов в структуре олигомера. При нагреве олигомеров в инертной атмосфере влияние числа сопряжённых звеньев на термостабильность несущественно, и термостабильность олигоарилсиланов близка к модельному **РРВРР-Н**, но превосходит **РВР-Н**.

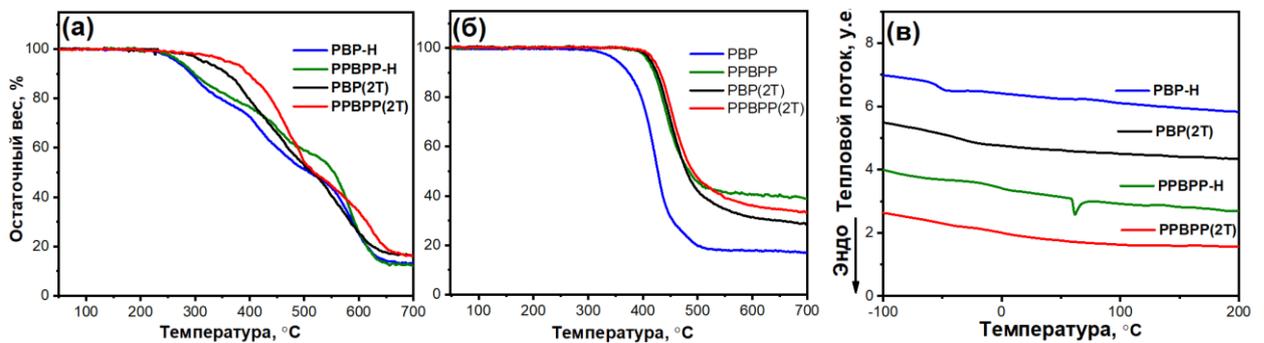


Рисунок 49 – Кривые ТГА, снятые на воздухе (а) и в атмосфере азота (б) и термограммы ДСК (в) олигоарилсиланов с тригексилсилильными СГ в сравнении с олигомерами **РВР-Н** и **РРВРР-Н**

Таблица 5 – Термические и реологические свойства олигоарилсиланов в сравнении с **РВР-Н** и **РРВРР-Н**

Олигомер	а.с.	$T_d^{\text{возд}}$, °С	$T_d^{\text{N}_2}$, °С	$T_{\text{ст}}$, °С	$T_{\text{пл}}$, °С ($\Delta H_{\text{пл}}$, Дж·Г ⁻¹)	η , Па·с	E_a , кДж/моль
РВР-Н	ж.	267	351	-54	—	3.2	47
РВР(2Т)	ж.	329	395	-36	—	150	62
РРВРР-Н	тв.	270	409	-5	61 (3)	—	—
РРВРР(2Т)	ж.	348	412	-1	—	33000	103

Примечание: а.с. – агрегатное состояние при комнатной температуре; ж. – жидкий; тв. – твёрдый; T_d – температура разложения, рассчитанная для 5%-ной потери массы; $T_{\text{ст}}$ – температура стеклования; $T_{\text{пл}}$ – температура пика плавления; ΔH – энтальпия плавления; η – динамическая вязкость; E_a – энергия активации вязкого течения;

Фазовое поведение полученных разветвленных ЖОЛ изучали методом ДСК (Рисунок 49в). При сравнении фазового поведения **РВР(2Т)** с его линейным аналогом **РВР-Н** заметно, что разветвлённая структура повышает $T_{ст}$ с -54 до -36 °С (Таблица 5). При сравнении же разветвленного олигомера с большей длиной сопряжения (**РВРР(2Т)**) и его аналога (**РВРР-Н**) было выявлено, что разветвлённая структура люминофора препятствует кристаллизации и получается аморфный материал, при этом также прослеживается тенденция повышения $T_{ст}$ при увеличении разветвлённости сопряжённого фрагмента (Таблица 5).

Сравнивая фазовое поведение разветвленных ЖОЛ (**РВР(2Т)** и **РВРР(2Т)**) друг с другом можно заметить, что увеличение числа сопряжённых фрагментов центрального фрагмента в структуре олигоарилсилана меняет $T_{ст}$ с -36 °С до -1 °С, что может быть обусловлено возрастанием не только молекулярной массы, но и уровня межмолекулярных взаимодействий, что согласовывается как со сделанными ранее выводами по исследованию линейных олигофениленов с центральным бензотиадиазольным звеном, так и реологическими исследованиями данных разветвленных олигоарилсиланов (см. ниже). Факт того, что оба олигоарилсилана оказались жидкими материалами, несмотря на относительно большую молекулярную массу может быть обусловлен их разветвлённой структурой, которая сама по себе затрудняет кристаллизацию [177].

Исследование реологических свойств полученных жидких олигоарилсиланов показало, что вязкость не зависит от скорости сдвига, т.е. течение подчиняется закону Ньютона (Рисунок 50а). При сравнении реологических свойств **РВР(2Т)** и его линейного аналога **РВР-Н** наблюдается существенное повышение вязкости, что связано с большей молекулярной массой и разветвлённой структурой первого. Стоит отметить, что для обоих жидких олигоарилсиланов характерны высокие значения вязкости. Увеличение длины центрального сопряжённого фрагмента таких

олигоарилсиланов на два бензольных звена приводит к сильному повышению η (на два порядка) и E_a (почти в два раза) (Рисунок 50б) (Таблица 5), что свидетельствует о повышении уровня межмолекулярных взаимодействий олигомеров по мере увеличения количества сопряжённых звеньев в их составе.

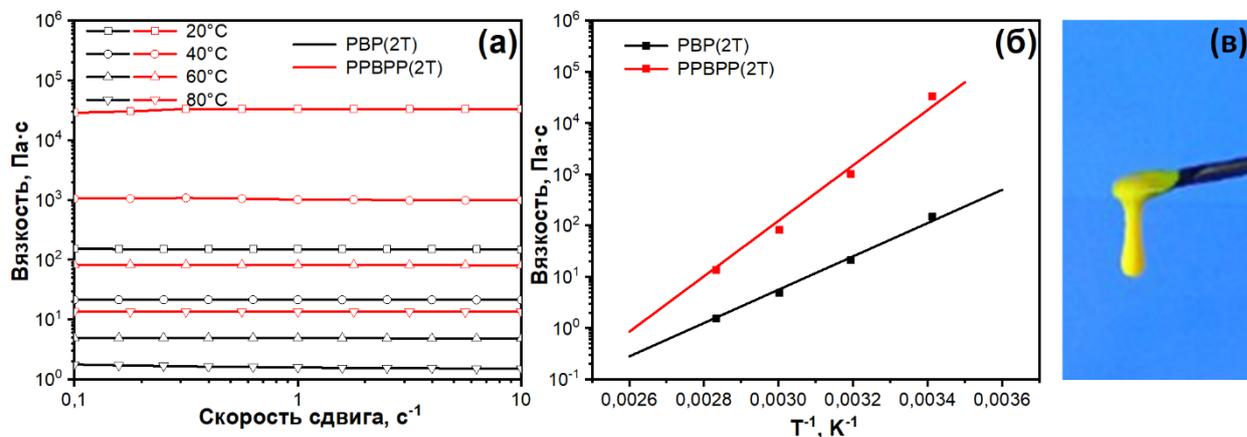


Рисунок 50 – Кривые течения жидких олигоарилсиланов при различных температурах (а), температурные зависимости вязкости в координатах уравнения Аррениуса (б) и фотография **PPBPP(2T)** под облучением УФ светом (в)

Исследование оптических свойств полученных арилсиланов показало, что в данном типе люминофоров наблюдаются два максимума поглощения, соответствующие двум типам сопряжённых фрагментов, входящих в их состав: центрального на основе бензотиадиазола и периферийного битиофенового (Таблица 6, Рисунок 51).

Таблица 6 – Оптические свойства разветвленных олигоарилсиланов

Олигомер	раствор ТГФ				плёнка		
	λ_{abs} , нм	ε_{max} , $10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	λ_{lum} , нм	$\Phi_{\text{фл}}$, %	λ_{abs} , нм	λ_{lum} , нм	$\Phi_{\text{фл}}$, %
PBP-H	282/390	38,5/15,5	495	96	284/394	494	45
PBP(2T)	320/382	92,5/18	492	98	321/389	494	23
PPBPP-H	305/403	63,5/23,5	514	98	311/414	524	47
PPBPP(2T)	320/401	141/27,5	509	98	322/409	548	20

Примечание: λ_{abs} – максимум поглощения; ε_{max} – молярный коэффициент экстинкции; λ_{lum} – максимум люминесценции; $\Phi_{\text{фл}}$ – квантовый выход люминесценции.

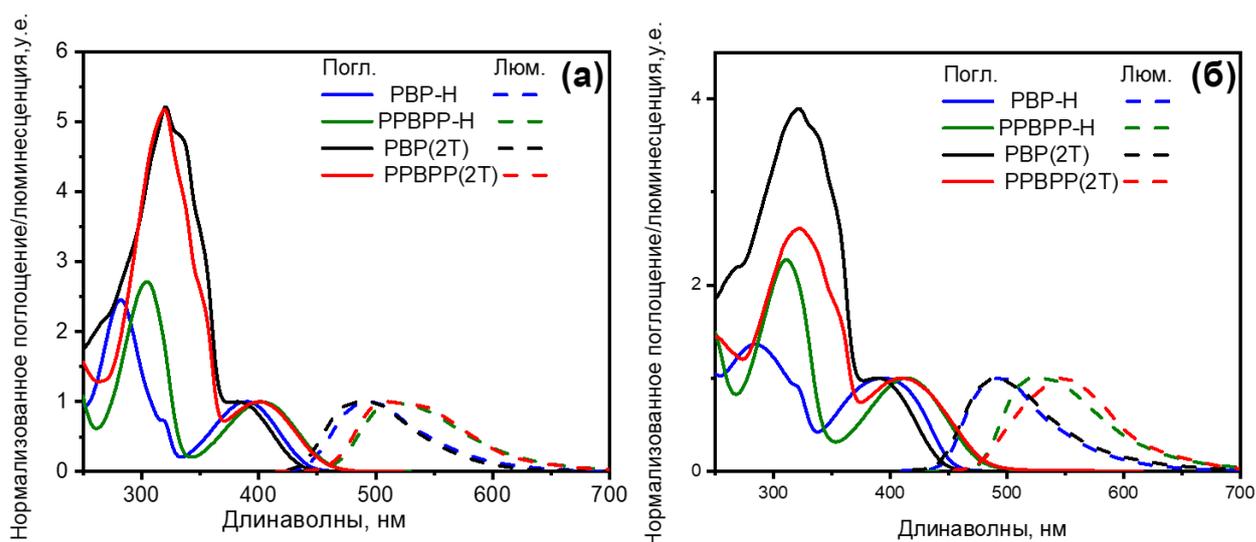


Рисунок 51 – спектры поглощения и люминесценции жидких олигоарилсиланов в сравнении с олигомерами **РВР-Н** и **РРВРР-Н** в растворе ТГФ (а) и в плёнках (б)

Из литературы известно, что атом кремния выступает в таких системах соединительным звеном, через которое не распространяется сопряжение между соседними ароматическими фрагментами, но при этом происходит их определенная фиксация в пространстве на расстоянии 1-2 нм друг от друга, что делает возможным реализацию эффективного переноса энергии между ними по механизму Ферстера [157,178]. Поэтому в спектрах поглощения можно увидеть две полосы, с максимумом поглощения при 320 нм, соответствующую поглощению периферийных битиофеновых фрагментов, и при 380 / 401 нм, соответствующую поглощению центральных олигофениленов с бензотиадиазолом. Стоит отметить близкое расположение и схожую форму спектра вторых максимумов поглощения для **РВР(2Т)** и **РРВРР(2Т)** и их модельных соединений (**РВР-Н** и **РРВРР-Н**) в растворе и слое чистого вещества (Рисунок 51), что дополнительно говорит в пользу того, что это поглощение одного и того же типа сопряженных фрагментов молекул. При возбуждении светом **РВР(2Т)** и **РРВРР(2Т)** в диапазоне от 300 нм до 420 нм наблюдается только одна полоса люминесценции, соответствующая излучению центрального сопряжённого фрагмента, при этом значения $\Phi_{\text{фл}}$

остаются неизменными, что свидетельствует о высокой (близкой к 100%) эффективности переноса энергии от периферийного (донорного) битиофенового фрагмента к центральному (акцепторному). О соответствии люминесценции **РВР(2Т)** и **РРВРР(2Т)** центральному сопряжённому фрагменту свидетельствует и близость полос люминесценции спектрам люминесценции растворов их аналогов **РВР-Н** и **РРВРР-Н** (Рисунок 51а). В целом, близость значений максимумов поглощения и люминесценции для полученных ЖОЛ с «эффектом молекулярной антенны» как в растворе, так и в тонком слое чистого вещества, свидетельствует о низком уровне межмолекулярных π - π -взаимодействий данных соединений.

Значение $\Phi_{\text{фл}}$ в растворе растёт с увеличением длины сопряжения центрального фрагмента, с 60% до 94% для **РВР(2Т)** и **РРВРР(2Т)** соответственно. При переходе от растворов к тонкому слою чистого вещества данных соединений значение квантового выхода снижается ($\Phi_{\text{фл}} = 23\%$ для **РВР(2Т)** и $\Phi_{\text{фл}} = 20\%$ для **РРВРР(2Т)**). Кроме того, наблюдается заметное снижение $\Phi_{\text{фл}}$ при переходе от модельных **РВР-Н** и **РРВРР-Н** к более сложным по структуре «молекулярным антеннам» (**РВР(2Т)** и **РРВРР(2Т)**). Одними из факторов, объясняющих данную тенденцию, могут быть возникновение безызлучательной синглет-триплетной конверсии электронов, вызванной повышенным содержанием атомов серы в полученных олигоариаминах [179], и влияние стерического эффекта объемных метил{*бис*[5'-(тригексилсилил)-2,2'-битиен-5-ил]}силильных фрагментов олигоарилсиланов на конформацию центрального сопряжённого фрагмента олигоарилсиланов [168].

Исследование электрохимических свойств жидких олигоарилсиланов методом ЦВА показало, что рассчитанные из значений потенциалов электрохимического восстановления и окисления уровни ВЗМО (-5,78 эВ) и НСМО (-2,99 эВ) близки для двух олигомеров. Это связано с тем, что электрохимический процесс окисления проходит по периферийным битиофеновым фрагментам олигомеров, а электрохимический процесс

восстановления – по центральному бензотиадиазольному фрагменту, которые отделены друга от друга через атом кремния. В связи с этим, при расчете с использованием таких данных, значения уровней ВЗМО получаются одинаковыми у обоих олигоарилсиланов, а разница в энергии НСМО не сильно отличается при увеличении числа звеньев в центральном фрагменте, что, например, также наблюдалось и на примере модельных соединений (Рисунок 46а).

Обобщая вышеизложенное, можно отметить, что тригексилсилильные СГ обладают высокой сольбилизирующей способностью, позволяющей получать жидкие олигомеры и с большей молекулярной массой и более сложной разветвлённой структурой. Термоокислительная стабильность, $T_{ст}$, η и E_a жидких разветвленных олигоарилсиланов, как и в случае линейных аналогов, повышается по мере увеличения числа сопряжённых звеньев в центральном фрагменте. Полученные первые ЖОЛ с эффектом «молекулярной антенны» обладают уникальными спектральными свойствами и эффективным переносом энергии не только в растворе, но и конденсированном состоянии.

3.4 Синтез и исследование физико-химических свойств олиготиофенов с центральным бензотиадиазольным звеном и тригексилсилильными солюбилизирующими группами

Для расширения спектрального диапазона получаемых жидких люминесцентных олигомеров в более длинноволновую область видимого спектра было предложено использовать сочетание не фениленовых, а исключительно тиофеновых сопряженных звеньев различной длины с сильными электроноакцепторными звеньями, такими как 2,1,3-бензотиадиазол и его фтор-содержащего аналога (5,6-дифтор-2,1,3-бензотиадиазол), с использованием зарекомендовавших свою высокую солюбилизирующую способность тригексилсилильных групп (Рисунок 52) [172].

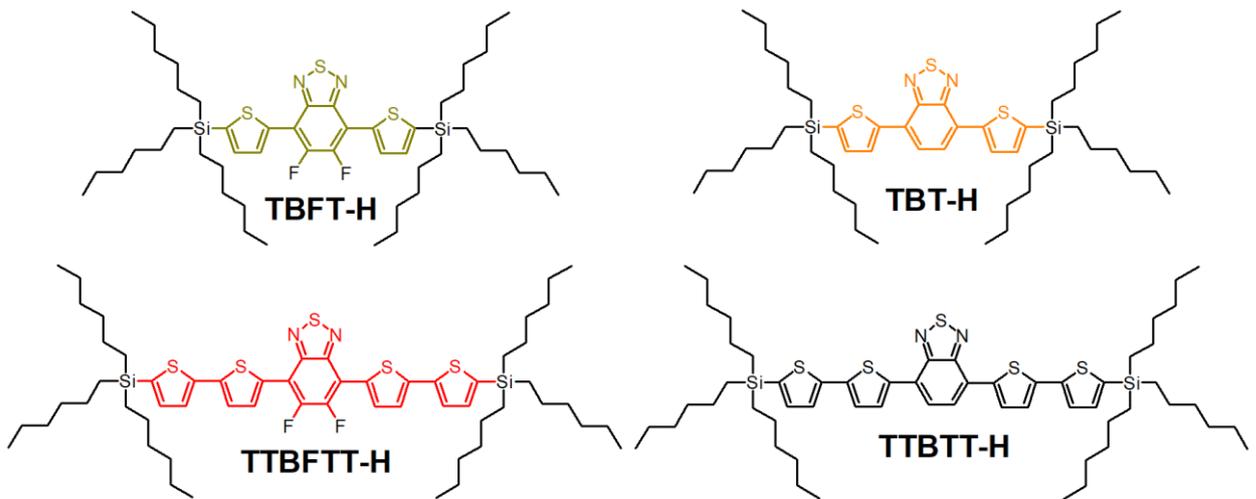


Рисунок 52 – Структурные формулы олиготиофенов с центральным бензотиадиазольным звеном и тригексилсилильными СГ

Схема синтеза жидких люминесцентных олиготиофенов концептуально аналогична схеме синтеза олигофениленов с центральным бензотиадиазольным звеном и представлена на Рисунке 53.

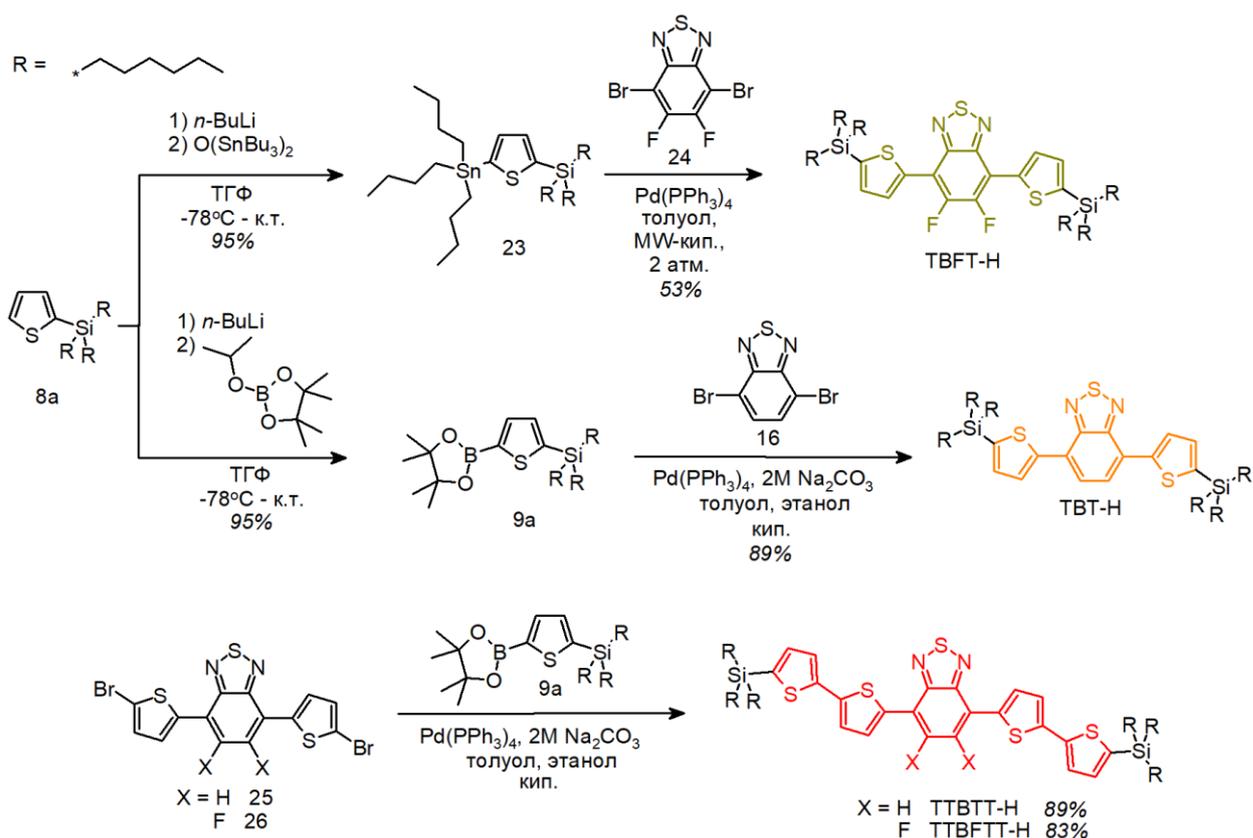


Рисунок 53 – Схема синтеза олиготиофенов с центральным бензотиадиазольным звеном и тригексилсилильными СГ

Сначала с высоким 95% выходом были получены олово- (**23**) и борорганические (**9a**) производные тиофена с тригексилсилильной СГ посредством взаимодействия литийпроизводного 2-(тригексилсилил)тиофена (**8a**) с гексабутилдистанноксаном или 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксобороланом соответственно. Затем получали целевые олиготиофены посредством взаимодействия металлорганических соединений **9a** и **23** с бифункциональными центрами на основе 2,1,3-бензотиадиазола (**16**) или 5,6-дифтор-2,1,3-бензотиадиазола (**24**) в условиях реакций кросс-сочетания, катализируемых комплексами палладия. Стоит отметить, что синтез **TBFT-H** изначально был запланирован по реакции кросс-сочетания Сузуки, но в этих условиях он был затруднен и приводил к образованию лишь монозамещенных продуктов. Поэтому это соединение было получено с использованием реакции кросс-сочетания в условиях Стилле в достаточно жёстких условиях, с

проведением синтеза под давлением и в микроволновом реакторе с выходом 53%. Для синтеза **ТВТ-Н** использовалась реакция кросс-сочетания в условиях Сузуки, и олигомер был получен с относительно высоким 89%-ым выходом. Олиготиофены с большей длиной сопряжения (**ТТВТТ-Н** и **ТТВТФТ-Н**) были также получены в результате реакции Сузуки между бороновым эфиром **9a** и 4,7-бис(5-бром-2-тиенил)-2,1,3-бензотиадиазолом (**25**) или 4,7-бис(5-бром-2-тиенил)-5,6-дифтор-2,1,3-бензотиадиазолом (**26**) с выходами 89% и 83% соответственно.

Данные ТГА, представленные на Рисунке 54 и в Таблице 7, показывают, что все олигомеры проявляют хорошую термическую и термоокислительную стабильность с температурами разложения выше 330 °С и 310 °С, соответственно. В целом наблюдается тенденция по повышению термической и термоокислительной стабильности при увеличении длины сопряжения. Стоит отметить, что использование 5,6-дифтор-2,1,3-бензотиадиазола в структуре олигомеров не приводит к существенному изменению термической и термоокислительной стабильности подобных олигомеров (Таблица 7).

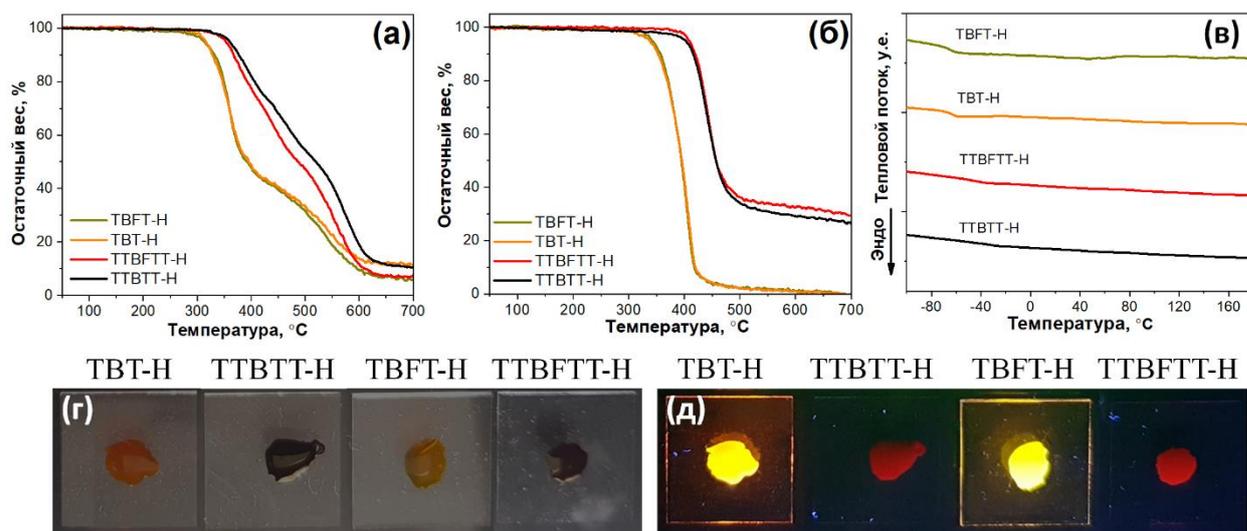


Рисунок 54 – Кривые ТГА, снятые на воздухе (а) и в атмосфере азота (б) и термограммы ДСК (в) олиготиофенов с центральным бензотиадиазольным звеном и тригексилсилильными СГ и их фотографии при дневном освещении (г) и под облучением УФ светом (д)

Таблица 7 – Термические и реологические олиготиофенов с центральным бензотиадиазольным звеном и тригексилсилильными СГ

Олигомер	$T_d^{\text{возд}}, ^\circ\text{C}$	$T_d^{\text{N}_2}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{ст}}, ^\circ\text{C}$	$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
ТВФТ-Н	313	342	-63	2.1	46
ТВТ-Н	315	338	-65	1.7	44
ТТВФТТ-Н	353	408	-49	51,1	63
ТТВТТ-Н	359	402	-37	42,6	65

Примечание: T_d – температура разложения, рассчитанная для 5%-ной потери массы; $T_{\text{ст}}$ – температура стеклования; η – динамическая вязкость; E_a – энергия активации вязкого течения;

При сравнении стабильности олигомеров с тиофеновыми сопряжёнными фрагментами (**ТВТ-Н** и **ТТВТТ-Н**) с их прямыми аналогами, но с фениленовыми сопряжёнными фрагментами (**РВР-Н** $T_d^{\text{возд}} = 267 ^\circ\text{C}$ и **РВРР-Н** $T_d^{\text{возд}} = 267 ^\circ\text{C}$, Таблица 3), наблюдается заметное снижение термоокислительной стабильности последних, тогда как термическая стабильность остается сопоставимой (Таблица 7).

В отличие от олигофениленов, все полученные олиготиофены с центральным бензотиадиазольным звеном оказались жидкими веществами при комнатной температуре. При сравнении олигофениленов **РВР-Н** и **РВРР-Н** с олиготиофенами **ТВТ-Н** и **ТТВТТ-Н** наблюдается тенденция к снижению межмолекулярных взаимодействий, что проявляется в уменьшении значений $T_{\text{ст}}$ от $-54 ^\circ\text{C}$ до $-65 ^\circ\text{C}$ и от $-5 ^\circ\text{C}$ до $-37 ^\circ\text{C}$ соответственно, и хорошо согласуется с литературными данными о влиянии типа сопряжённого фрагмента в высокомолекулярных соединениях на $T_{\text{ст}}$ [54]. Использование 5,6-дифтор-2,1,3-бензотиадиазольного звена в структуре олиготиофенов почти не оказывает значимого влияния на значения $T_{\text{ст}}$ в случае олигомеров **ТВТ-Н** ($T_{\text{ст}} = -65 ^\circ\text{C}$) и **ТВФТ-Н** ($T_{\text{ст}} = -63 ^\circ\text{C}$). Однако для пары олигомеров с большей длиной сопряжения, **ТТВТТ-Н** и **ТТВФТТ-Н**, температура стеклования заметно снижается, с $-37 ^\circ\text{C}$ до $-49 ^\circ\text{C}$ соответственно (Рисунок 54, Таблица 7). В целом, с увеличением числа сопряжённых фрагментов в структуре

олигомеров наблюдается повышение $T_{ст}$, что согласуется с результатами, найденными ранее при исследовании фазового поведения жидких олигофениленов с центральным бензотиадиазольным звеном и жидких олигоарилсиланов.

Рассматривая реологические свойства жидких олиготиофенов, снова стоит отметить, что вязкость не зависит от скорости сдвига, а значит течение подчиняется закону Ньютона (Рисунок 55). При сравнении реологических свойств олиготиофенов с коротким сопряжённым фрагментом (**ТВТ-Н** и **ТВФТ-Н**) и с большей длиной сопряжения (**ТТВТТ-Н** и **ТТВФТТ-Н**) наблюдается существенное повышение вязкости и энергии активации вязкого течения (Рисунок 55, Таблица 7), что связано с усилением межмолекулярных взаимодействий сопряжённых фрагментов олигомеров, массовая доля которых увеличивается по отношению к СГ. Это наблюдение также хорошо согласуется с закономерностями влияния числа сопряжённых фрагментов в структуре исследованных ранее олигофениленов и олигоарилсиланов на их η и E_a . Использование в структуре олигомера 5,6-дифтор-2,1,3-бензотиадиазольного звена не оказывает значимого влияния на реологические свойства, а лишь приводит к незначительному повышению вязкости олигомеров, в то время как величина энергии активации в целом остаётся примерно сравнимой с аналогичными олигомерами с обычным бензотиадиазольным звеном. Незначительное увеличение η для олигомеров **ТВФТ** и **ТТВФТТ** по сравнению с их аналогами без фтора может быть обусловлено возрастанием уровня межмолекулярных взаимодействий за счёт вклада нековалентных $H \cdots F$ взаимодействий [180].

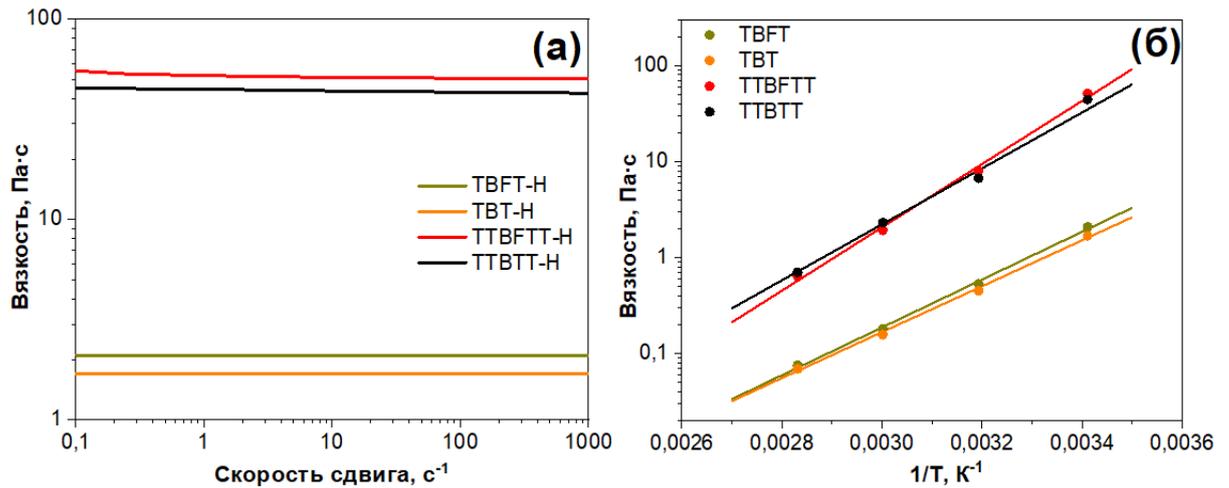


Рисунок 55 – Кривые течения жидких олиготиофенов с центральными бензотиадиазольными звеньями и тригексилсилильными СГ при комнатной температуре (а); температурные зависимости вязкости в координатах уравнения Аррениуса (б)

При сравнении олигофенилена **РВР-Н** с олиготиофеном **ТВТ-Н** наблюдается снижение значения η почти в два раза, а также незначительное снижение E_a вязкого течения, что может быть обусловлено большей подвижностью молекул с тиофеновыми сопряжёнными фрагментами по сравнению с производными фенилена [54] (Таблицы 3 и 7). Кроме того, при переходе от **РРВРР-Н** к **ТТВТТ-Н**, последний становится жидким и тригексилсилильных концевых групп становится достаточно для перевода олиготиофена в жидкое состояние, в то время, как для перевода в жидкое состояние олигофенилена требуется использовать более объёмные СГ.

Спектры поглощения и люминесценции олиготиофенов с центральным бензотиадиазольным звеном в слое чистого вещества и растворе заметно отличаются (Рисунок 56, Таблица 8), что не характерно для предыдущих серий олигомеров с такой же СГ (**ТРРТ-Si-Нex**, **РВР-Н** и **РРВРР-Н**). В ряду олигомеров **ТВТ-Н** и **ТТВТТ-Н** наблюдается существенное смещение спектров поглощения и люминесценции в длинноволновую область, как в растворе, так и в индивидуальном состоянии. Вместе с этим наблюдается и заметное снижение $\Phi_{\text{фл}}$ в конденсированном состоянии **ТВТ-Н** ($\Phi_{\text{фл}} = 17\%$),

что почти втрое меньше чем у его аналога **РВР-Н** ($\Phi_{\text{фл}} = 45\%$), а для **ТТВТТ-Н** $\Phi_{\text{фл}}$ вовсе падает до 1%. В то же время, для растворов значения $\Phi_{\text{фл}}$ для соединений **ТВТ-Н** и **ТТВТТ-Н** остаются высокими (96% и 70% соответственно).

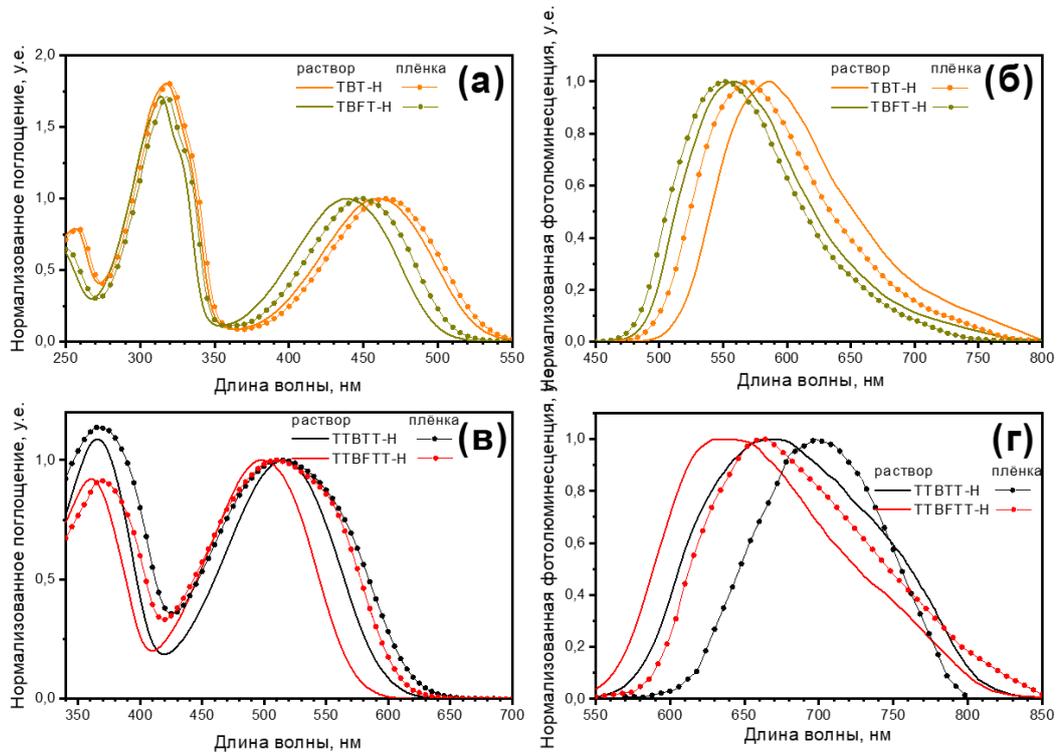


Рисунок 56 – Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) олиготиофенов **ТВТ-Н** и **ТВФТ-Н** и спектры поглощения (в) и люминесценции (г) олиготиофенов **ТТВТТ-Н** и **ТТВФТТ-Н**

Таблица 8 – Оптические свойства олиготиофенов с центральным бензотиадиазольным звеном и триалкилсилильными СГ

Олигомер	раствор ТГФ				плёнка		
	λ_{abs} , нм	$\epsilon_{\text{max}}, 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	λ_{lum} , нм	$\Phi_{\text{фл}}$, %	λ_{abs} , нм	λ_{lum} , нм	$\Phi_{\text{фл}}$, %
ТВФТ-Н	314/439	33/19	558	96	318/449	551	25
ТВТ-Н	317/460	35/19	586	96	319/465	570	17
ТТВФТТ-Н	361/497	36/39	640	87	367/505	665	1
ТТВТТ-Н	365/516	36/33	673	70	364/518	698	1

Примечание: λ_{abs} – максимум поглощения; ϵ_{max} – молярный коэффициент экстинкции; λ_{lum} – максимум люминесценции; $\Phi_{\text{фл}}$ – квантовый выход люминесценции.

Спектры поглощения и люминесценции данных соединений при переходе от растворов к плёнкам заметно уширяются, а максимумы сдвигаются в длинноволновую область. Так для **ТВТ-Н** максимум поглощения смещён на 5 нм, а люминесценции на 16 нм, в то время как для **ТТВТТ-Н** эти смещения составляют 2 нм и 25 нм соответственно. Как было замечено выше, подобное снижение $\Phi_{\text{фл}}$ в тонких плёнках по сравнению с раствором, а также смещение спектров в длинноволновую область по сравнению со спектрами раствора, можно объяснить как разным полем окружения [87], так и неполным соответствием конформации молекулы в конденсированном состоянии и конформации в растворе [171].

При использовании в структуре олиготиофенов 5,6-дифтор-2,1,3-бензотиадиазольного звена наблюдается заметное гипсохромное смещение спектров поглощения и люминесценции по сравнению со спектрами олиготиофенов с 2,1,3-бензотиадиазольным фрагментом. Так для пары **ТВТ-Н** и **ТВФТ-Н** максимумы поглощения/люминесценции в плёнках смещаются в коротковолновую область от 460/586 нм до 439/558 нм в растворе и от 465/570 нм до 449/551 нм, что свидетельствует о подавлении нековалентных взаимодействий атомов серы и фтора в таких олигомерах. Аналогичное поведение наблюдалось в соединениях со схожей структурой и объяснялось как изменением энергии молекулярных орбиталей, так и торсионного угла между тиофеновыми и бензотиадиазольными звеньями олигомеров [181]. Одним из значимых преимуществ использования 5,6-дифтор-2,1,3-бензотиадиазола при молекулярном дизайне ЖОЛ может являться более высокий $\Phi_{\text{фл}}$ таких соединений в чистом виде: например, для **ТВФТ-Н** $\Phi_{\text{фл}}$ (25 %) выше по сравнению с **ТВТ-Н** (17 %), впрочем, $\Phi_{\text{фл}}$ в растворе этих олигомеров одинаков и составляет 96 %, что сопоставимо с $\Phi_{\text{фл}}$ аналогичного **РВР-Н** (Таблица 4). Аналогично и для олигомеров с большей длиной сопряжения **ТТВТТ-Н** и **ТТВФТТ-Н**. Однако эта пара олигомеров очень слабо люминесцируют в конденсированном состоянии, тем не менее $\Phi_{\text{фл}}$ в растворе

остаётся достаточно высоким (70 % и 87 % соответственно), но немного ниже по сравнению с аналогичным олигофениленом – **РВРР-Н** (98%, Таблица 4).

С использованием значений потенциалов электрохимического окисления и восстановления, полученных методом ЦВА, были рассчитаны энергетические уровни граничных орбиталей для жидких олиготиофенов с центральным бензотиадиазольным звеном (Рисунок 57а).

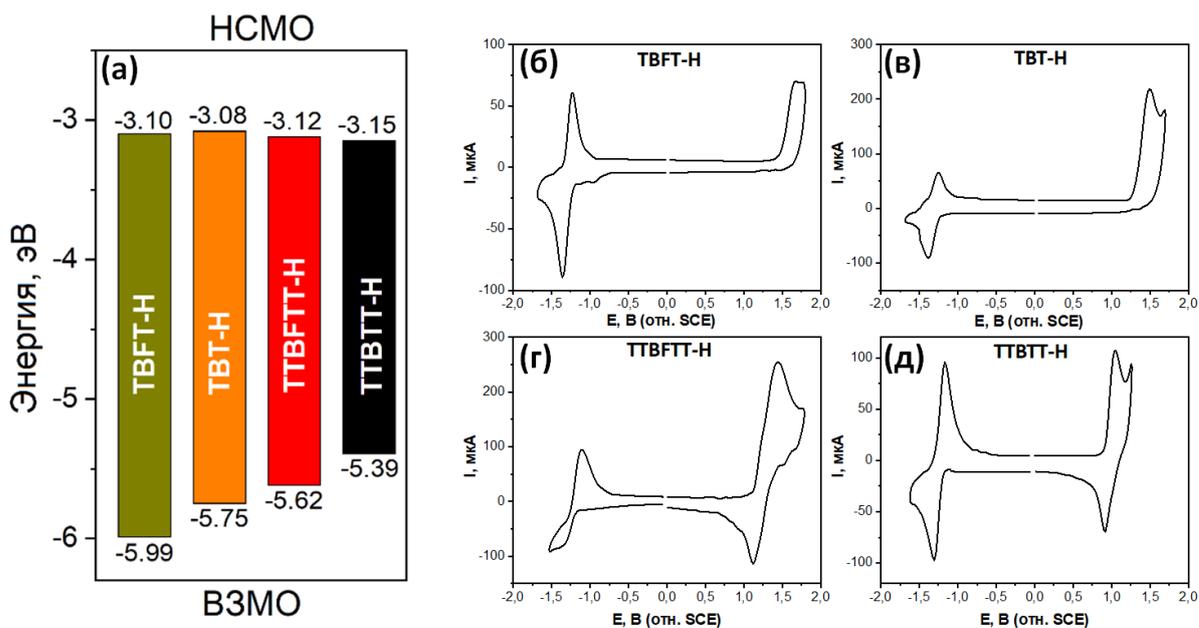


Рисунок 57 – Диаграмма энергетических уровней жидких олиготиофенов с центральным бензотиадиазольным звеном (а), циклические вольтамперограммы для **ТВФТ-Н** (б), **ТВТ-Н** (в), **ТТВФТТ-Н** (г) и **ТТВТТ-Н** (д)

Как и в случае олигофениленов **РВР-Н** и **РВРР-Н**, уровни ВЗМО олиготиофенов возрастают с увеличением числа сопряжённых звеньев олигомеров, что приводит к существенному сужению запрещённой зоны. Это также хорошо коррелирует с результатами оптических исследований, поскольку наблюдается смещение максимумов поглощения в длинноволновую область спектра.

Использование 5,6-дифтор-2,1,3-бензотиадиазола в структуре олигомера также отразилось на электрохимических свойствах жидких

олиготиофенов. Было установлено, что уровни НСМО для этих олигомеров, были близки друг к другу, т.е. тип бензотиадиазольного фрагмента не оказывает существенного влияния на процессы электрохимического восстановления. В то же время уровни ВЗМО фторсодержащих люминофоров ($-5,99$ эВ для **ТВФТ-Н** и $-5,62$ эВ для **ТТВФТТ-Н**) были ниже, чем у олигомеров без атомов фтора ($-5,75$ эВ для **ТВТ-Н** и $-5,39$ эВ **ТТВТТ-Н**), что ожидаемо привело к увеличению ширины запрещённой зоны для первых и хорошо коррелировало с оптическими свойствами (Таблица 8).

На основании всестороннего изучения термостабильности, фазового поведения, реологических и оптических свойств олиготиофенов с центральным бензотиадиазольным звеном выявлено, что тригексилсилильной СГ достаточно для получения жидких сопряжённых олиготиофенов, что позволило получить жидкие люминофоры, обладающие излучением в жёлтом, оранжевом и красном диапазоне видимого спектра. Было показано, что олиготиофены менее склонны к агрегации по сравнению с олигофениленами, однако, несмотря на возможность их более лёгкого перевода в жидкое агрегатное состояние путём введения тригексилсилильных СГ, межмолекулярные взаимодействия олиготиофенов остаются достаточно сильными, что проявляется в смещении спектров поглощения и люминесценции в длинноволновую область, а также существенным снижением $\Phi_{\text{фл}}$ при переходе от раствора к тонким плёнкам. Разработанный подход позволяет получать жидкие олигомеры с излучением в различных спектральных диапазонах, но их квантовый выход люминесценции остаётся низким, что открывает горизонты для поиска новых вариантов молекулярного дизайна ЖОЛ с более эффективным излучением в длинноволновой области видимого спектра.

3.5 Синтез и исследование физико-химических свойств олигоариламинов с тригексилсилильными солюбилизирующими группами

Низкий $\Phi_{\text{фл}}$ жидких олигомеров **ТВТ-Н**, **ТВФТ-Н**, **ТТВТТ-Н** и **ТТВФТТ-Н** в конденсированном состоянии может быть обусловлен как изменением поля окружения, что приводит к изменению их конформации относительно конформации в растворе [171], так и использованием тиофеновых фрагментов, что в свою очередь может повышать долю синглет-триплетной конверсии с последующими безызлучательными переходами [179]. Поэтому для получения ЖОЛ, излучающих свет в длинноволновой области спектра с высоким $\Phi_{\text{фл}}$ было предложено опробовать донорно-акцепторную стратегию молекулярного дизайна и отказаться от использования тиофеновых звеньев (Рисунок 58). Использование трифениламина в качестве относительно сильных электронодонорных блоков позволит повысить энергию уровней ВЗМО, что в итоге приведёт к уменьшению запрещённой зоны олигомера.

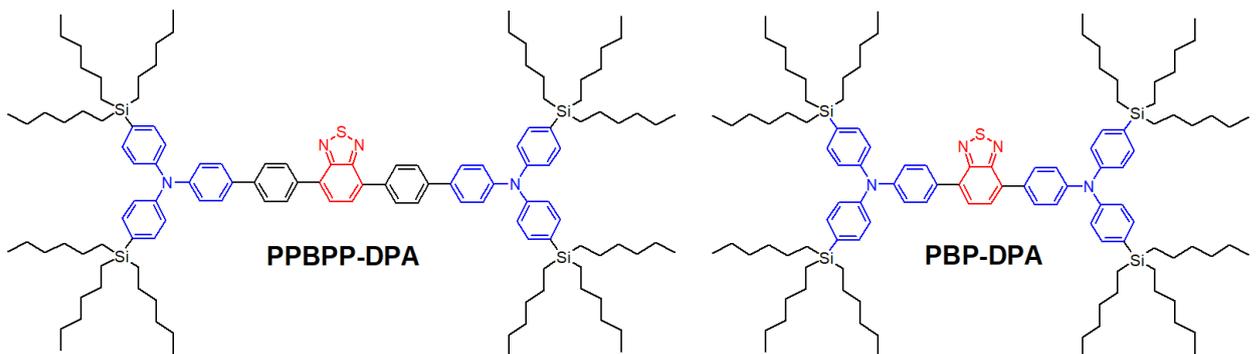


Рисунок 58 – Структурные формулы олигоариламинов с триалкилсилильными СТ

Синтез представленных на Рисунке 58 олигоариламинов заключается в получении борорганического производного трифениламина с триалкилсилильными СТ и его присоединение к бифункциональным

фрагментам на основе 2,1,3-бензотиадиазола посредством реакции кросс-сочетания в условиях Сузуки (Рисунок 59).

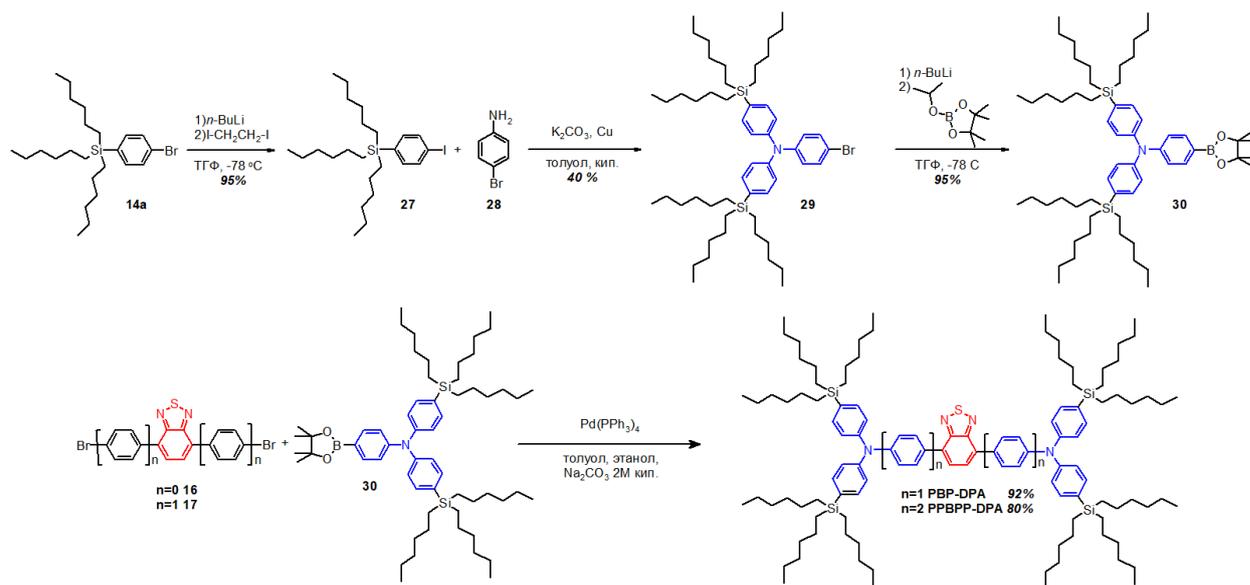


Рисунок 59 – Схема синтеза олигоариламинов с тригексилсилильными СГ

Синтез боронового эфира трифениламина с тригексилсилильными СГ проводили в три последовательные стадии. Сначала был получен тригексил(4-йодфенил)силан (**27**) путём взаимодействия литий производного тригексил(4-бромфенил)силана (**14a**) с 1,2-дйодэтаном с выходом 95%. Затем по реакции Ульмана между тригексил(4-йодфенил)силаном (**27**) и *n*-броманилином (**28**) был получен (4-бромфенил)бис[4-(тригексилсилил)фенил]амин (**29**) с выходом 40%. Наконец, бороновый эфир трифениламина (**30**) был получен в результате реакции между литийпроизводным соединения **29** и 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксобороланом с выходом 95%. Целевые олигоариламины (**PBP-DPA** и **PPBP-DPA**) были получены путём присоединения трифениламина **30** к бензотиадиазолу **16** или его бифенильному производному **17** в ходе реакции кросс-сочетания Сузуки с выходами 92% и 80% соответственно.

Термические свойства и фазовое поведение полученных олигоариламинов были исследованы с помощью ТГА и ДСК и представлены в сравнении с их аналогами **PBP-N** и **PPBP-N** без дифениламиновых групп

(Таблица 9). Кривые ТГА, представленные на Рисунке 60, показывают, что оба олигоариламина обладают хорошей термической и термоокислительной стабильностью с температурами разложения выше 307 °С и 409 °С соответственно. С увеличением числа сопряжённых фрагментов растёт термическая и термоокислительная стабильность, что может быть связано с увеличением доли ароматических фрагментов в структуре олигомеров. Замена тригексилсилильной группы на бис[4-(тригексилсиллил)фенил]аминовую (при переходе от **РВР-Н** и **РРВРР-Н** к **РВР-DPA** и **РРВРР-DPA**) приводит к повышению как термоокислительной (на 37 – 45 °С), так и термической (на 3 – 44 °С) стабильности.

Таблица 9 – Термические и реологические свойства олигоариламинов и олигофениленов с центральным бензотиадиазольным звеном и тригексилсилильными СГ

Олигомер	а.с.	$T_{\text{д}}^{\text{возд}}$, °С	$T_{\text{д}}^{\text{N}_2}$, °С	$T_{\text{ст}}$, °С	$T_{\text{пл}}$, °С ($\Delta H_{\text{пл}}$, Дж·Г ⁻¹)	η , Па·с	E_a , кДж/моль
РВР-Н	ж.	267	351	-54	–	3.2	47
РВР-DPA	ж.	312	395	-36	–	250	81
РРВРР-Н	тв.	270	409	-5	61 (3)	–	–
РРВРР-DPA	тв.	307	412	–	115 (13)	–	–

Примечание: а.с. – агрегатное состояние при комнатной температуре; ж. – жидкий; тв. – твёрдый; $T_{\text{д}}$ – температура разложения, рассчитанная для 5%-ной потери массы; $T_{\text{ст}}$ – температура стеклования; $T_{\text{пл}}$ – температура пика плавления; $\Delta H_{\text{пл}}$ – энтальпия плавления; η – динамическая вязкость; E_a – энергия активации вязкого течения

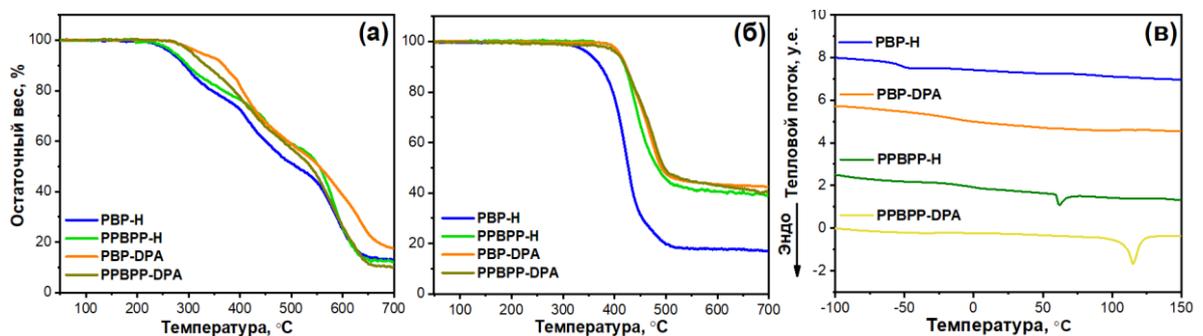


Рисунок 60 – Кривые ТГА, снятые на воздухе (а) и в инертной атмосфере азота (б) и термограммы ДСК (в) олигомеров **РВР-DPA**, **РРВРР-DPA**, **РВР-Н** и **РРВРР-Н**

При сравнении фазового поведения олигомера **PBP-DPA** и его аналога **PBP-H** наблюдается повышение $T_{ст}$ на 18 °С по мере увеличения молекулярной массы олигомера (Рисунок 60в, Таблица 9). При этом для люминофора **PPBPP-DPA** отсутствует процесс стеклования по сравнению с его аналогом **PPBPP-H** ($T_{ст} = -5$ °С), а процесс плавления происходит при более высокой температуре (115 °С против 61 °С). В целом, при увеличении числа сопряжённых фрагментов наблюдается повышение значений $T_{ст}$ и $T_{пл}$ переходов, что согласуется со сделанными ранее выводами.

Среди двух полученных олигоариламинов жидким оказался только **PBP-DPA**, для которого вязкость не зависит от скорости сдвига, т.е. течение подчиняется закону Ньютона (Рисунок 61а). На основании температурных зависимостей вязкости (Рисунок 61б) люминофоров была рассчитана энергия активации вязкого течения (Таблица 9). При сравнении реологических свойств **PBP-DPA** и его линейного аналога **PBP-H** наблюдается существенное повышение вязкости почти на два порядка, что связано с большей молекулярной массой и разветвлённой структурой первого, а также повышение E_a почти в два раза, что свидетельствует о повышении уровня межмолекулярных взаимодействий олигомеров по мере увеличения количества сопряжённых звеньев в их составе.

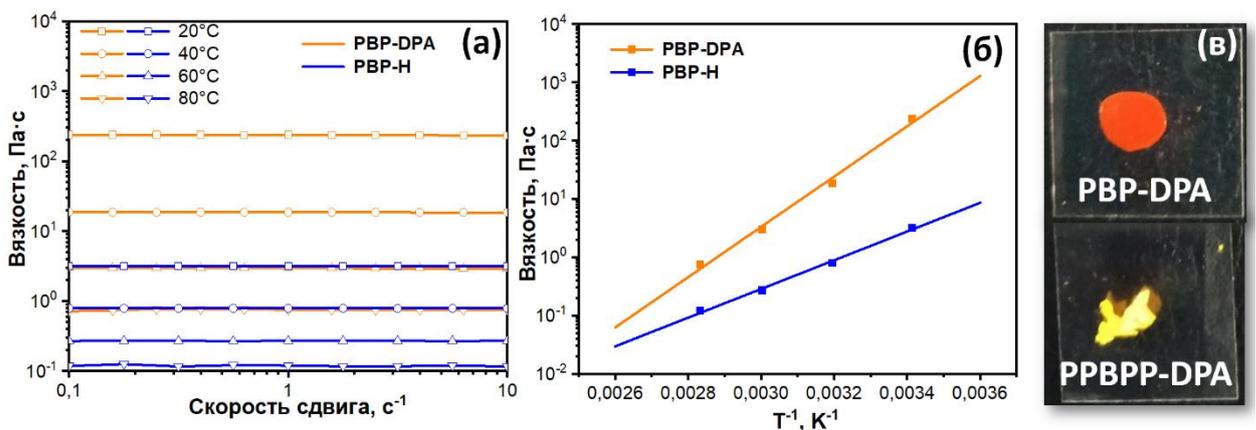


Рисунок 61 – Кривые течения **PBP-H** и **PBP-DPA** при различных температурах (а), температурные зависимости вязкости в координатах уравнения Аррениуса (б) и фотографии полученных олигоариламинов с триалкилсилильными СГ при дневном освещении (в)

Стоит отметить значительный батохромный сдвиг (около 100 нм) в спектрах поглощения и люминесценции для олигомеров с дифениламиновыми фрагментами (Таблица 10, Рисунок 62). Интересно также отметить тенденцию уменьшения максимума поглощения низкоэнергетического перехода (с 463 нм до 425 нм) и люминесценции (с 582 нм до 555 нм) для олигомеров **PVP-DPA** и **PPVPP-DPA** с увеличением количества ароматических звеньев центрального сопряжённого фрагмента, в то время как для их аналогов (**PVP-N** и **PPVPP-N**) наблюдается обратная зависимость. Это может быть связано с ослаблением внутримолекулярного переноса заряда по мере удаления электронодонорного трифениламинового от электроноакцепторного бензотиадиазольного фрагмента, вызванного конформационным влиянием дополнительного фениленового звена, что ведет к уменьшению эффективного сопряжения между данными фрагментами [182].

Таблица 10 – Оптические свойства олигоариламинов в сравнении с их менее разветвлёнными аналогами **PVP-N** и **PPVPP-N**

Олигомер	раствор ТГФ				плёнка		
	λ_{abs} , нм	ε_{max} , 10^3 $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	λ_{lum} , нм	$\Phi_{\text{фл}}$, %	λ_{abs} , нм	λ_{lum} , нм	$\Phi_{\text{фл}}$, %
PVP-N	282/390	38,5/15,5	495	96	284/394	494	45
PVP-DPA	319/463	80,6/23,2	582	90	324/389	588	40
PPVPP-N	305/403	63,5/23,5	514	98	311/414	524	47
PPVPP-DPA	321/425	100/34,4	555	84	325/409	567	26

Примечание: λ_{abs} – максимум поглощения; ε_{max} – молярный коэффициент экстинкции; λ_{lum} – максимум люминесценции; $\Phi_{\text{фл}}$ – квантовый выход люминесценции.

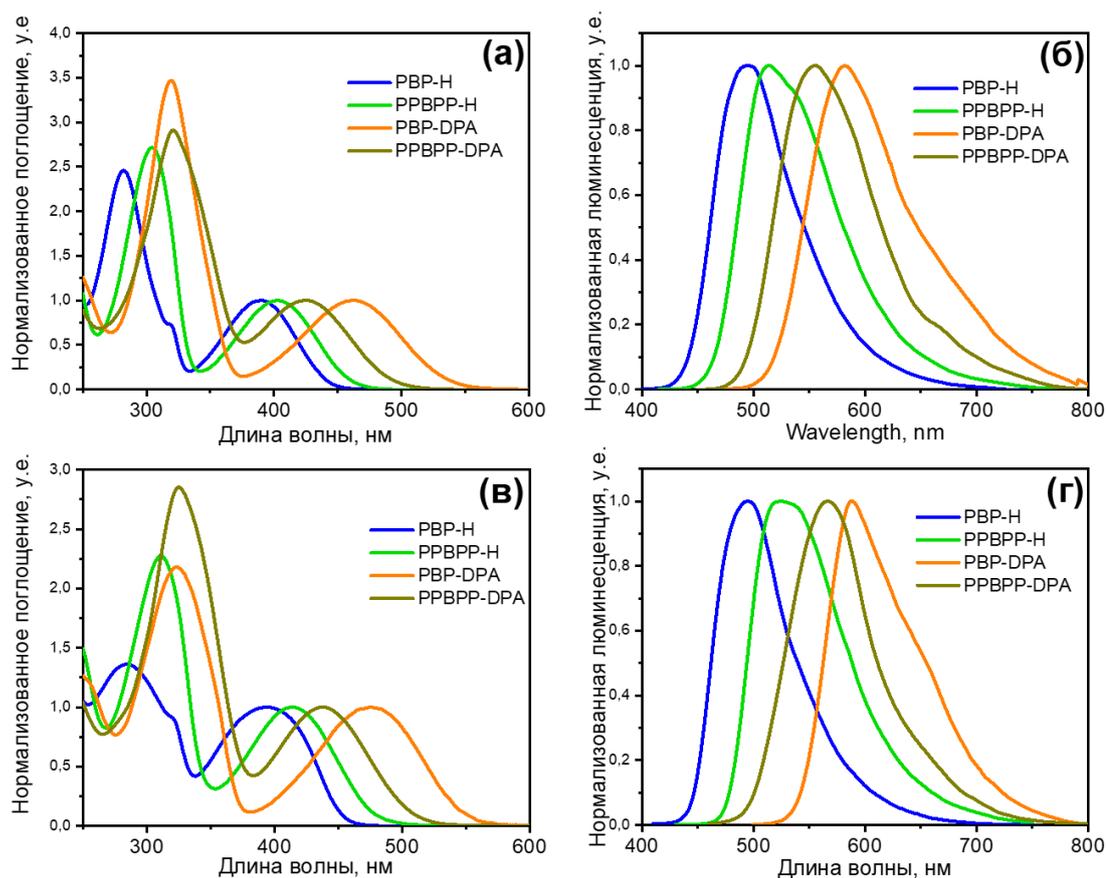


Рисунок 62 – спектры поглощения (а, в) и люминесценции (б, г) олигоариламинов в сравнении с олигомерами **PBP-H** и **PPBPP-H** в растворе ТГФ (а, б) и в плёнках (в, г)

Кроме того, с увеличением длины волны максимумов поглощения и люминесценции для пары олигомеров с дифениламиновыми фрагментами (при переходе от **PPBPP-DPA** к **PBP-DPA**) наблюдается и повышение $\Phi_{\text{фл}}$ как в растворе (от 84 % до 90 %), так и в слое чистого вещества (от 26 % до 40 %), в то время как для аналогов с тиофеновыми фрагментами, излучающими в оранжево–красном диапазоне (**ТВФТ-H** и **ТВТ-H**) наблюдалась обратная картина ($\lambda_{\text{lum}} = 551$ нм, $\Phi_{\text{фл}} = 25$ % и $\lambda_{\text{lum}} = 570$ нм, $\Phi_{\text{фл}} = 17$ % соответственно). В целом, эффективность люминесценции олигомеров с трифениламиновыми фрагментами оказалась заметно выше, чем у олигомеров с тиофеновыми фрагментами, излучающими в схожих спектральных диапазонах.

Исследование электрохимических свойств полученных олигоариламинов с тригексилсилильными СГ методом ЦВА, как и в случае с

разветвлёнными олигоарилсиланами, показало, что рассчитанные на основании значений потенциалов электрохимического окисления и восстановления уровни ВЗМО ($-5,47$ эВ) и НСМО ($-2,94$ эВ) одинаковы для двух олигомеров. Это обусловлено тем, что электрохимический процесс окисления данных олигомеров проходит по трифениламиновому фрагменту олигомеров, а восстановления – по бензотиадиазольному. При этом стоит отметить, что использование электронодонорных фрагментов в структуре олигомеров привело к значительному повышению энергии ВЗМО (например, для пары **РРВРР-Н** и **РРВРР-ДРА** с $-6,02$ эВ до $-5,47$ эВ) и, как следствие, при сопоставимых значениях энергии НСМО, уменьшению запрещённой зоны.

Таким образом, тригексилсилильные группы обладают достаточно высокой сольбилизирующей способностью, чтобы перевести в жидкое агрегатное состояние сопряжённые олигомеры, в том числе ариламины донорно-акцепторного строения. Использование донорно-акцепторной стратегии синтеза жидких сопряжённых люминесцентных олигомеров позволило получить люминесцентные материалы, обладающие большим $\Phi_{\text{фл}}$, чем у олиготиофенов, излучающих свет в аналогичных спектральных диапазонах. Такой подход открывает возможность получения ЖОЛ, излучающих свет в длинноволновой области видимого спектра с высоким $\Phi_{\text{фл}}$, что, например, может быть достигнуто путём прямого (без π -спейсера) присоединения электронодонорного дифениламинового фрагмента с эффективной СГ к электроноакцепторному бензотиадиазольному фрагменту [183].

3.6 Сцинтилляционные свойства жидких люминесцентных олигомеров

В качестве одного из возможных применений ЖОЛ в диссертационной работе впервые было предложено использовать их в качестве жидких сцинтилляторов [172]. Сцинтилляторы — это вещества, обладающие способностью излучать свет при поглощении ионизирующего излучения, и они находят применения в различных детекторах, в том числе используемых при изготовлении дорогостоящего высокотехнологичного научного и медицинского оборудования. Жидкие сцинтилляторы известны давно и зарекомендовали себя в качестве уникального, дешёвого и удобного инструмента для регистрации ионизирующего излучения. В жидкие сцинтилляторы можно вводить добавки, чувствительные к определённому виду излучения. Благодаря жидкой природе активного компонента они могут принимать любую форму, удобную для детектирования. Однако чувствительность таких устройств ограничена концентрацией сцинтиллирующего вещества, обусловленной низкой растворимостью органического люминофора(ов) в используемом растворителе. Кроме того, в качестве растворителя зачастую применяются легко воспламеняющиеся ароматические соединения, что создает очевидные проблемы с безопасностью как на этапах изготовления, так и эксплуатации сцинтилляционного детектора. В связи с этим разработка нового поколения жидких сцинтилляционных детекторов является актуальной задачей.

Данная проблема может быть решена использованием ЖОЛ в качестве сцинтиллирующих компонентов ионизирующих детекторов, поскольку такие соединения обладают максимально высокой концентрацией люминесцирующего вещества, не достижимой при использовании как пластиковых, так и классических жидких сцинтилляторов на растворной основе, что позволит повысить чувствительность детектирования ионизирующего излучения. Введение в ЖОЛ других люминесцентных добавок позволит в перспективе тонко настраивать свойства полученной

композиции, расширяя возможности применения таких соединений. Органическим сцинтиллятором потенциально может быть вещество, которое характеризуется высоким $\Phi_{\text{фл}}$ и большим стоксовым сдвигом. Одним из лучших и классическим примером жидких сцинтилляторов является раствор *n*-терфенила в *o*-ксилоле с концентрацией 5 г·л⁻¹. Однако чувствительность и эффективность таких устройств недостаточна высока и ограничена концентрацией основного сцинтиллирующего вещества.

Для оценки перспектив применения жидких люминофоров в качестве жидких сцинтилляторов нами были выбраны несколько перспективных ЖОЛ из числа полученных, а именно **PBP-H**, **PBP-BO** и **PPBPP-BO**. Данные жидкие люминесцентные олигомеры характеризуются относительно высоким $\Phi_{\text{фл}}$ в блоке (45 – 52 %), что повышает вероятность испускания фотонов молекулами, возбуждёнными ионизирующим излучением, и относительно большим стоксовым сдвигом (4900 – 5100 см⁻¹), что снижает вероятность поглощения испускаемых фотонов. В совокупности с высоким содержанием сопряженных фрагментов люминофора (от 21 до 34 мас. %) в таких материалах, которую не достичь наведением простого раствора на их основе, можно ожидать увеличение световыхода сцинтиллятора на основе выбранных олигомеров.

Для регистрации ионизирующих излучений выбранные ЖОЛ были использованы непосредственно в виде сплошной массы, помещённой в объём с покрытыми диффузно-отражающим составом стенками и прозрачным оптическим окном, обращённым в сторону фотоприёмника (Рисунок 63а). На Рисунке 63б приведены амплитудные спектры сцинтилляций от образцов олигомеров при облучении их α -частицами с энергией 5,15 МэВ. После выполнения обработки и коррекции результатов исследования были получены значения относительного и абсолютного световыхода (Таблица 11).

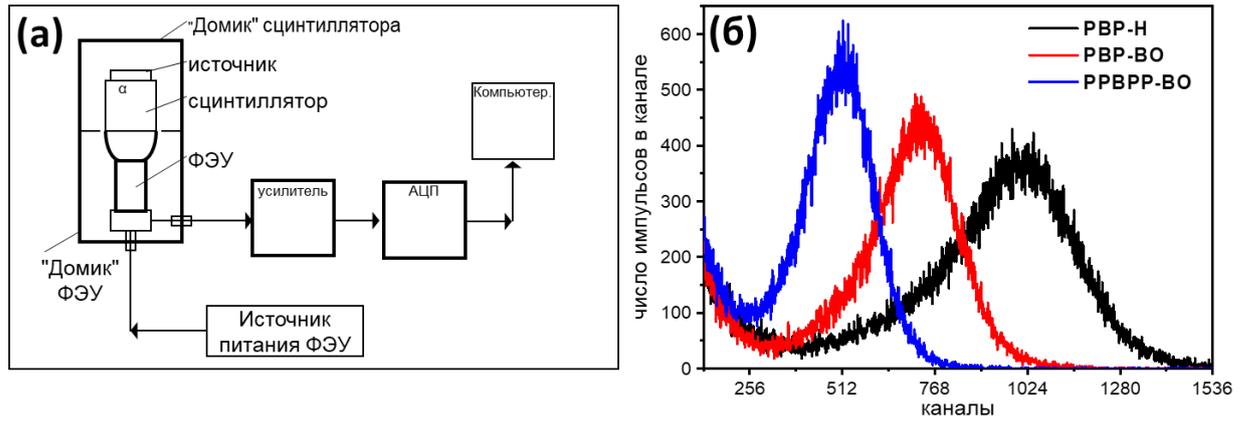


Рисунок 63 – Схема измерительного стенда (а) и распределение амплитуды сцинтилляционных импульсов (б) жидких олигомеров

Таблица 11 – Сцинтилляционные свойства олигомеров **РВР-Н**, **РВР-ВО** и **РВРРР-ВО** в сравнении с классическим жидким сцинтиллятором на основе *n*-терфенила в *o*-ксилоле

Образец	N , МэВ	M , г·моль ⁻¹		ω , %	$\Phi_{\text{фл}}$
		ядро	олигомер		
РВР-Н	620	288	854	34	0.45
РВР-ВО	440	288	1359	21	0.52
РВРРР-ВО	360	440	1511	29	0.46
<i>n</i> -терфенил в <i>o</i> -ксилоле 5 г·л ⁻¹	360	230			0.90

Примечание: N – световой выход; M – молекулярная масса; ω – массовая доля сопряжённого фрагмента в структуре олигомера $\Phi_{\text{фл}}$ – квантовый выход люминесценции.

При сравнении полученных данных можно сделать вывод, что световой выход выше у тех детекторов, где используются олигомеры с более высокой массовой долей излучающего сопряженного ядра в расчете на общую массу олигомера. Таким образом, световой выход выше там, где достигается выше концентрация сопряжённых фрагментов на единицу объема, поскольку в таком случае вероятность встречи ионизирующей частицы с излучающими центрами повышается, и это ведет к повышению эффективности детектора. Световой выход сцинтиллятора на основе **РВР-Н** выше, чем световой выход раствора

n-терфенила в *o*-ксилоле. Стоксов сдвиг *n*-терфенила сопоставим с данной величиной олигомера **РВР-Н**. $\Phi_{\text{фл}}$ *n*-терфенила выше, следовательно, причиной меньшего, чем у жидких олигомеров на основе **РВР**, световыхода является существенно меньшая концентрация молекул *n*-терфенила. В случае же олигомеров с одинаковой *трис*(2-бутилоктил)силильной СГ (**РВР-ВО** и **РРВРР-ВО**) значение световыхода больше у олигомера с меньшей массовой долей сопряжённого фрагмента (**РВР-ВО**) в олигомере, что может быть связано с большим значением $\Phi_{\text{фл}}$, отчасти компенсирующим нехватку молекул люминофора.

Стоит отметить, что сцинтилляторы на основе жидких олигомеров имеют световыход равный и в отдельных случаях в 1.7 раз больший, чем классический жидкий сцинтиллятор. Ожидается, что световыход таких устройств можно в дальнейшем еще больше повысить за счет дизайна ЖОЛ с более оптимальными оптическими и фотофизическими характеристиками. Поскольку жидкие олигомеры имеют очень высокую растворимость в органических растворителях, можно рассчитывать на получение хороших результатов и при их использовании в качестве активатора в обычном жидком сцинтилляторе. Таким образом, перспективы практического применения полученных жидких люминесцентных олигомеров в устройствах для регистрации ионизирующих излучений можно считать высокими.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны эффективные солубилизирующие группы (СГ) на основе триалкилсиланов линейного и разветвленного строения с использованием которых получены новые жидкие сопряженные олигомеры линейного и разветвлённого строения, обладающие высоким квантовым выходом люминесценции в растворах (до 98%) и пленках (до 52 %), высокой термической (от 338 до 412 °С) и термоокислительной (от 250 до 359 °С) стабильностью, низкими температурами стеклования (до –65 °С) и вязкостью (до 1,7 Па·с) для использования в различных областях органической электроники и фотоники.

2. Сравнительный анализ свойств серий олиготиофенфениленов (ТРРТ) и олигофениленов с центральным бензотиадиазольным звеном (РВР и РРВРР) с различными типами СГ позволил установить, что с точки зрения простоты синтеза и реологических свойств, наиболее перспективными являются тригексилсилильные СГ, с использованием которых были получены несколько серий жидких олигомеров как линейного строения, излучающие свет в различных областях видимого спектра (от фиолетового до красного), так и разветвлённого строения (олигоарилсиланы), обладающие эффективным внутримолекулярным переносом энергии.

3. Результаты реологических исследований показывают, что все полученные жидкие олигомеры являются ньютоновскими жидкостями, а с увеличением числа сопряжённых фрагментов в молекуле повышается как вязкость, так и энергия активации вязкого течения. Замена фениленовых звеньев сопряжённого фрагмента олигомера тиофеновыми приводит к значительному уменьшению вязкости и энергии активации течения жидких люминофоров.

4. Исследование оптических свойств позволило сделать вывод, что спектры поглощения и люминесценции жидких люминесцентных олигомеров в блоке и растворе схожи, что говорит об эффективном подавлении π - π -

взаимодействий; максимумы поглощения и люминесценции олигомеров смещаются в длинноволновую область по мере увеличения числа сопряжённых звеньев олигомеров, при замене фениленового фрагмента на тиофеновый, а также при использовании в химической структуре молекул электронодонорных дифениламиновых или электроноакцепторных бензотиадиазольных фрагментов.

5. Впервые было продемонстрировано использование жидких сопряженных олигомеров в качестве нового поколения жидких сцинтилляторов, при этом световыход таких устройств при облучении α -частицами до 1.7 раз выше, чем у лучших классических жидких сцинтилляторов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Прежде всего хочется выразить признательность д.х.н. Лупоносову Юрию Николаевичу за осуществление научного руководства, проявленное терпение и помощь на всех этапах работы. Выражаю благодарность директору ИСПМ РАН, д.х.н., чл.-кор. РАН Пономаренко С.А. за предоставленную возможность обучаться в аспирантуре и осуществлять экспериментальную деятельность в институте. Также хочется поблагодарить коллег из ИСПМ РАН за помощь в освоении методик синтеза и предоставлении некоторых прекурсоров, необходимых для решения поставленных в рамках диссертационного исследования задач, а именно к.х.н. Балакирева Д.О., к.х.н. Солодухина А.Н., Калиниченко Н.К. и к.х.н. Обрезкову М.А. Выражаю благодарность к.х.н. Городову В.В. за организацию работы центра коллективного пользования "Центр исследований полимеров" ИСПМ РАН. За помощь в освоении поляризационной оптической микроскопии благодарю к.х.н. Гайдаржи (Чекусову) В.П. Выражаю благодарность к.ф.-м.н. Сурина Н.М. и Свидченко Е.А. за исследование оптических и сцинтилляционных свойств полученных олигомеров. Черкаева Г.В. и Мозолеву А.П. благодарю за проведение анализа полученных соединений методом ЯМР. За проведение рентгеноструктурного анализа выражаю благодарность к.ф.-м.н. Бакирову А.В. Дмитриякова П.В. (НИЦ «Курчатовский Институт») благодарю за проведение термического анализа полученных олигомеров. Благодарю коллег из ИНЭОС РАН, а именно: к.х.н. Перегудову С.М. за проведение электрохимических исследований и к.х.н. Васильева В.Г. за проведение реологических исследований. Также выражаю благодарность Малошицкой О.А. (МГУ) за осуществление масс-спектрометрического анализа полученных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

-
- [1] Hart, R. T. Some New Alkyl Tetralins and Naphthalenes / R. T. Hart, S. A. Robinson // *Journal of the American Chemical Society*. – 1948. – Т. 11. – № 70. – С. 3731–3732. DOI: 10.1021/ja01191a055.
- [2] Андреев, Д. Н. Синтез и свойства моно- и полиалкилнафталинов / Д. Н. Андреев, А. Д. Петров // *Журнал прикладной химии*. – 1948. – № 21. – С. 134–138.
- [3] Luther, H. Darstellung und physikalische Meßwerte alkyl-substituierter Naphthaline / H. Luther, G. Wachter // *Chemische Berichte*. – 1949. – Т. 2. – № 82. – С. 161–176. DOI: 10.1002/cber.19490820215.
- [4] Bannister, B. The synthesis of hydrocarbons of high molecular weight. Part I. Monoalkylnaphthalenes / B. Bannister, V. Elsner // *Journal of the Chemical Society*. – 1951. – № 0. – С. 1055–1061. DOI: 10.1039/JR9510001055.
- [5] Петров, А. Д. Синтез и вязкостные свойства 1-алкилнафталинов и их декагидропроизводных / А. Д. Петров, О. М. Нефедов, В. Д. Воробьев // *Известия Академии наук СССР, Серия химическая*. – 1957. – № 9. – 1105.
- [6] Gilman, H. Preparation of Alkylnaphthalenes / H. Gilman, C. G. Brannen, R. K. Ingham // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1957. – Т. 6. – № 22. – С. 685–687. DOI: 10.1021/jo01357a602.
- [7] Dewprashad, B. Synthesis of 2-hexylnaphthalene / B. Dewprashad, E. J. Eisenbraun // *Organic Preparations and Procedures International*. – 1989. – Т. 5. – № 21. – С. 645–648. DOI: 10.1080/00304948909356430.
- [8] Anderson, D. G. Alkylnaphthalenes. VII. Physical properties of n-alkylnaphthalenes / D. G. Anderson, J. C. Smith // *Journal of the Institute of Petroleum*. – 1952. № 38. – С. 415–424.
- [9] Elsner, B. B. Physical constants of a series of alkylnaphthalenes and related naphthenes. Attempts to correlate their structure with physical properties / B. B. Elsner // *Journal of the Institute of Petroleum*. – 1954. – № 40. – С. 161–169.

-
- [10] Studt, P. C₂₆-Kohlenwasserstoffe als Schmieröl-Modellsubstanzen, I / P. Studt // *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. – 1965. – T. 1. – № 685. – C. 49–55. DOI: 10.1002/jlac.19656850106.
- [11] Belov, P. S. Alkyl-naphthalenes as components of high-temperature lubricants / P. S. Belov, E. N. Grigor'eva, E. M. Nikonorov [et al.] // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 1984. – № 20. – C. 208–210. DOI: 10.1007/bf00731773.
- [12] Kaplan, E. P. Synthesis and properties of 4-alkyl- and 4,4'-dialkylbiphenyls and their hydrogenates with C₁₆₋₃₂ compositions / E. P. Kaplan, Z. I. Kazakova, A. D. Petrov // *Journal of general chemistry of the USSR*. – 1960. – T. 30. № 2. – C. 393–400.
- [13] Adamska, G. A convenient method for obtaining liquid crystalline 4-n-alkyl-4'-cyanobiphenyls / G. Adamska, R. Dabrowski, J. Dziaduszek [et al.] // *Biuletyn Wojskowej Akademii Technicznej*. – 1978. – № 27. – C. 91–102.
- [14] Gershuni, S. Effect of substituents on the melting points and spectroscopic characteristics of some popular scintillators / S. Gershuni, M. Rabinovitz, I. Agranat, I. B. Berلمان // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1980. – T. 5. – № 84. – C. 517–520. DOI: 10.1021/j100442a013.
- [15] Masahiko, F. Fusible Conducting Poly(9-alkylfluorene) and Poly(9,9-dialkylfluorene) and Their Characteristics / F. Masahiko, S. Keiji, Y. Katsumi // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1989. – № 28. – C. 1433–1435. DOI: 10.1143/JJAP.28.L1433.
- [16] Fukuda, M. Novel characteristics of conducting poly(9-alkylfluorene), poly(9,9-dialkylfluorene) and poly(1,10-bis(9'-alkylfluorenyl)alkane) / M. Fukuda, K. Sawada, S. Morita, K. Yoshino // *Synthetic Metals*. – 1991. – T. 3. – № 41. – C. 855–858. DOI: 10.1016/0379-6779(91)91510-H.
- [17] Yutaka, O. Blue Electroluminescent Diodes Utilizing Poly(alkylfluorene) / O. Yutaka, U. Masao, M. Keiro, Y. Katsumi // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1991. – № 30. – C. 1941–1943. DOI: 10.1143/JJAP.30.L1941.

-
- [18] Fukuda, M. Synthesis of fusible and soluble conducting polyfluorene derivatives and their characteristics / M. Fukuda, K. Sawada, K. Yoshino // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 1993. – T. 10. – № 31. – C. 2465–2471. DOI: 10.1002/pola.1993.080311006.
- [19] Kim, J. K. An alternating copolymer for a blue light-emitting diode / J. K. Kim, S. I. Hong, H. N. Cho [et al.] // *Polymer Bulletin*. – 1997. – № 38. – C. 169–176. DOI: 10.1007/s002890050034.
- [20] Lee, J.-H. Synthesis and electroluminescent property of a new conjugated polymer based on carbazole derivative: poly (3,6-N-2-ethylhexyl carbazolyl cyanoterephthalidene) / J.-H. Lee, J.-W. Park, S.-K. Choi // *Synthetic Metals*. – 1997. – T. 1. – № 88. – C. 31–35. DOI: 10.1016/S0379-6779(97)80880-6.
- [21] Tran-Van, F. Synthesis and electrochemical properties of mixed ionic and electronic modified polycarbazole / F. Tran-Van, T. Henri, C. Chevrot // *Electrochimica Acta*. – 2002. – T. 18. – № 47. – C. 2927–2936. DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00171-8.
- [22] Hendrickx, E. Ellipsometric determination of the electric-field-induced birefringence of photorefractive dyes in a liquid carbazole derivative / E. Hendrickx, B. D. Guenther, Y. Zhang [et al.] // *Chemical Physics*. – 1999. T. 1–3. – № 245. – C. 407–415. DOI: 10.1016/S0301-0104(99)00049-X.
- [23] Ribierre, J. C. Influence of the liquid carbazole concentration on charge trapping in C₆₀ sensitized photorefractive polymers / J. C. Ribierre, T. Aoyama, T. Kobayashi [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – № 102. – C. 033106. DOI: 10.1063/1.2767379.
- [24] Maya, E. M. Peripherally-substituted polydimethylsiloxane phthalocyanines: a novel class of liquid materials / E. M. Maya, J. S. Shirk, A.W. Snow, G. L. Roberts // *Chemical Communications*. – 2001. – C. 615 – 616. DOI: 10.1039/B100574J.
- [25] Michinobu, T. Room Temperature Liquid Fullerenes: An Uncommon Morphology of C₆₀ Derivatives / T. Michinobu, T. Nakanishi, J. P. Hill [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – T. 32. – № 128. – C. 10384–10385. DOI: 10.1021/ja063866z.

-
- [26] Babu, S. S. Millimeter-sized flat crystalline sheet architectures of fullerene assemblies with anisotropic photoconductivity / S. S. Babu, A. Saeki, S. Seki [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2011. – № 13. – C. 4830–4834. DOI: 10.1039/C0CP02265A.
- [27] Ribierre, J. C. Charge transport properties in liquid carbazole / J. C. Ribierre, T. Aoyama, T. Muto [et al.] // *Organic Electronics*. – 2008. – T. 3. – № 9. – C. 396–400. DOI: 10.1016/j.orgel.2008.01.005.
- [28] Xu, D. Organic light-emitting diode with liquid emitting layer / D. Xu, C. Adachi // *Applied Physics Letters*. – 2009. – № 95. – C. 053304. DOI: 10.1063/1.3200947.
- [29] Hirata, S. Improvement of Electroluminescence Performance of Organic Light-Emitting Diodes with a Liquid-Emitting Layer by Introduction of Electrolyte and a Hole-Blocking Layer / S. Hirata, K. Kubota, H. H. Jung [et al.] // *Advanced Materials*. – 2011. – T. 7. – № 23. – C. 889–893. DOI: 10.1002/adma.201003505.
- [30] Babu, S. S. Solvent-Free Luminescent Organic Liquids / S. S. Babu, J. Aimi, H. Ozawa [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. – T. 14. – № 51. – C. 3391–3395. DOI: 10.1002/anie.201108853.
- [31] Adachi, N. Dispersion of Fullerene in neat Synthesized Liquid State Oligo(p-phenylene ethynylene)s / N. Adachi, R. Itagaki, M. Sugeno, T. Norioka // *Chemistry Letters*. – 2014. – T. 11. – № 43. – C. 1770–1772. DOI: 10.1246/cl.140587.
- [32] Huang, J. The development of anthracene derivatives for organic light-emitting diodes / J. Huang, J. H. Su, H. Tian // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – № 22. – C. 10977–10989. DOI: 10.1039/C2JM16855C.
- [33] Babu, S. S. Nonvolatile liquid anthracenes for facile full-colour luminescence tuning at single blue-light excitation / S. S. Babu, M. J. Hollamby, J. Aimi [et al.] // *Nature Communications*. – 2013. – № 4. – C. 1969. DOI: 10.1038/ncomms2969.
- [34] Ye, F. Ratiometric Temperature Sensing with Semiconducting Polymer Dots / F. Ye, C. Wu, Y. Jin [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – T. 21. – № 133. – C. 8146–8149. DOI: 10.1021/ja202945g.

-
- [35] Hollamby, M. J. Fluorescent liquid pyrene derivative-in-water microemulsions / M. J. Hollamby, A. E. Danks, Z. Schnepf [et al.] // *Chemical Communications*. – 2016. – № 52. – C. 7344–7347. DOI: 10.1039/C6CC01517D.
- [36] Taki, M. Color-tunable fluorescent nanoparticles encapsulating trialkylsilyl-substituted pyrene liquids / M. Taki, S. Azeyanagi, K. Hayashi, S. Yamaguchi // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2017. – № 5. – C. 2142–2148. DOI: 10.1039/C6TC05208H.
- [37] Joo, J. Charge transport of the mesoscopic metallic state in partially crystalline polyanilines / J. Joo, S. M. Long, J. P. Pouget [et al.] // *Physicar Review B*. – 1998. – № 57. – C. 9567–9580. DOI: 10.1103/PhysRevB.57.9567.
- [38] Chiang, C. K. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene / C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park [et al.] // *Physical Review Letters*. – 1977. – № 39. – C. 1098–1101. DOI: 10.1103/PhysRevLett.39.1098.
- [39] Rubinstein, M. *Polymer Physics* / M. Rubinstein, R. H. Colby – Oxford University Press : Oxford, 2003. – 457 c.
- [40] Savagatrup, S. Effect of Broken Conjugation on the Stretchability of Semiconducting Polymers / S. Savagatrup, X. Zhao, E. Chan [et al.] // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2016. – T. 19. – № 37. – C. 1623–1628. DOI: 10.1002/marc.201600377.
- [41] Oh, J. Y. Intrinsically stretchable and healable semiconducting polymer for organic transistors / J. Y. Oh, S. Rondeau-Gagné, Y. C. Chiu [et al.] // *Nature*. – 2016. – № 539. – C. 411–415. DOI: 10.1038/nature20102.
- [42] Baek, P. Chain shape and thin film behaviour of poly(thiophene)-graft-poly(acrylate urethane) / P. Baek, J. P. Mata, A. Sokolova [et al.] // *Soft Matter*. – 2018. – № 14. – C. 6875–6882. DOI: 10.1039/C8SM00777B.
- [43] Baek, P. Highly processable, rubbery poly(n-butyl acrylate) grafted poly(phenylene vinylene)s / P. Baek, T. Kerr-Phillips, M. Damavandi [et al.] // *European Polymer Journal*. – 2016. – № 84. – C. 355–365. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2016.09.041.

-
- [44] Baek, P. Molecularly Engineered Intrinsically Healable and Stretchable Conducting Polymers / P. Baek, N. Aydemir, Y. An, [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2017. – T. 20. – № 29. – C. 8850–8858. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b03291.
- [45] Baek, P. Molecular Approach to Conjugated Polymers with Biomimetic Properties / P. Baek, L. Voorhaar, D. Barker, J. Travas-Sejdic / *Accounts of Chemical Research*. – 2018. – T. 7. – № 51. – C. 1581–1589. DOI: 10.1021/acs.accounts.7b00596.
- [46] Chiang, Y. C. Effect of a conjugated/elastic block sequence on the morphology and electronic properties of polythiophene based stretchable block copolymers / Y. C. Chiang, S. Kobayashi, T. Isono [et al.] // *Polymer Chemistry*. – 2019. – № 10. – C. 5452–5464. DOI: 10.1039/C9PY01216H.
- [47] Zokaei, S. Toughening of a Soft Polar Polythiophene through Copolymerization with Hard Urethane Segments / S. Zokaei, R. Kroon, J. Gladisch [et al.] // *Advanced Science*. – 2021. – T. 2. – № 8. – C. 2002778. DOI: 10.1002/advs.202002778.
- [48] Shinohara, A. Solvent-Free Conjugated Polymer Fluids with Optical Functions / A. Shinohara, Z. Guo, C. Pan, T. Nakanishi // *Organic Materials*. – 2021. – № 3. – C. 309–320. DOI: 10.1055/a-1491-4818.
- [49] Podzorov, V. Conjugated polymers: long and winding polymeric roads / V. Podzorov // *Nature Materials*. – 2013. – № 12. – C. 947-948. DOI: 10.1038/nmat3790.
- [50] Xie, R. Glass Transition Temperature of Conjugated Polymers by Oscillatory Shear Rheometry / R. Xie, Y. Lee, M. P. Aplan [et al.] // *Macromolecules*. – 2017. – T. 13. – № 50. – C. 5146–5154. DOI: 10.1021/acs.macromol.7b00712.
- [51] Edgeworth, R. The pitch drop experiment / R. Edgeworth, B. J. Dalton, T. Parnell // *European Journal of Physics*. – 1984. – № 5. – C. 198–200. DOI: 10.1088/0143-0807/5/4/003.
- [52] Pankaj, S. Confined Dynamics and Crystallization in Self-Assembled Alkyl Nanodomains / S. Pankaj, M. Beiner // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2010. – T. 47. – № 114. – C. 15459–15465. DOI: 10.1021/jp1072999.

-
- [53] Yu, L. Isothermal Crystallization Kinetics and Time–Temperature–Transformation of the Conjugated Polymer: Poly(3-(2'-ethyl)hexylthiophene) / L. Yu, E. Davidson, A. Sharma [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2017. – T. 13. – № 29. – C. 5654–5662. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b01393.
- [54] Xie, R. Glass transition temperature from the chemical structure of conjugated polymers / R. Xie, A. R. Weisen, Y. Lee [et al.] // *Nature Communications*. – 2020. – № 11. C. 893. DOI: 10.1038/s41467-020-14656-8.
- [55] Lu, C. Effects of Molecular Structure and Packing Order on the Stretchability of Semicrystalline Conjugated Poly(Tetrathienoacene-diketopyrrolopyrrole) Polymers / C. Lu, W. Y. Lee, X. Gu [et al.] // *Advanced Electronic Materials*. – 2017. – T. 2. – № 3. – C 1600311. DOI: 10.1002/aelm.201600311.
- [56] Zhang, S. Probing the Viscoelastic Property of Pseudo Free-Standing Conjugated Polymeric Thin Films / S. Zhang, M. U. Ocheje, S. Luo [et al.] // *Macromolecular Rapid Communication*. – 2018. – T. 14. – № 39. – C. 1800092. DOI: 10.1002/marc.201800092.
- [57] Zhang, S. The Critical Role of Electron-Donating Thiophene Groups on the Mechanical and Thermal Properties of Donor–Acceptor Semiconducting Polymers / S. Zhang, M. U. Ocheje, L. Huang [et al.] // *Advanced Electronic Materials*. – 2019. – T. 5. – № 5. – C. 1800899. DOI: 10.1002/aelm.201800899.
- [58] Li, Y. Low Elastic Modulus and High Charge Mobility of Low-Crystallinity Indacenodithiophene-Based Semiconducting Polymers for Potential Applications in Stretchable Electronics / Y. Li, W. K. Tatum, J. W. Onorato [et al.] // *Macromolecules*. – 2018. – T. 16. – № 51. – C. 6352–6358. DOI: 10.1021/acs.macromol.8b00898.
- [59] Sommerville, P. J. W. Elucidating the Influence of Side-Chain Circular Distribution on the Crack Onset Strain and Hole Mobility of Near-Amorphous Indacenodithiophene Copolymers / P. J. W. Sommerville, Y. Li, B. X. Dong, Y. Zhang [et al.] // *Macromolecules*. – 2020. – T. 17. – № 53. – C 7511–7518. DOI: 10.1021/acs.macromol.0c00512.

-
- [60] Jin, Y. J. Room Temperature Fluorescent Conjugated Polymer Gums / Y. J. Jin, J. E. Bae, K. S. Cho [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2014. – T. 13. – № 24. – C. 1928–1937. DOI: 10.1002/adfm.201302829.
- [61] Jin, Y. J. Highly Emissive, Water-Repellent, Soft Materials: Hydrophobic Wrapping and Fluorescent Plasticizing of Conjugated Polyelectrolyte via Electrostatic Self-Assembly / Y. J. Jin, J. H. Yoon, T. Sakaguchi [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2016. – T. 25. – № 26. – C. 4501–4510. DOI: 10.1002/adfm.201600889.
- [62] Jin, Y. J. Thermodynamically stable, highly emissive poly(diphenylacetylene) derivative containing long alkyl side chain without silylene linkage / Y. J. Jin, Y. Kawamura, M. Teraguchi [et al.] // *Polymer*. – 2017. – № 123. – C. 81–86. DOI: 10.1016/j.polymer.2017.07.011.
- [63] Jin, Y. The influence of tetrakis-ethylhexyloxy groups substituted in PPV derivative for PLEDs / Y. Jin, J. Y. Kim, S. Song [et al.] // *Polymer*. – 2008. – T. 2. – № 49. – C. 467–473. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.11.040.
- [64] Vandenberg, J. Tetra-alkoxy substituted PPV derivatives: a new class of highly soluble liquid crystalline conjugated polymers / J. Vandenberg, I. V. Severen, L. Lutsen [et al.] // *Polymer Chemistry*. – 2011. – № 2. – C. 1279–1286. DOI: 10.1039/C1PY00027F.
- [65] Zaquen, N. Controlled/living polymerization towards functional poly(p-phenylene vinylene) materials / N. Zaquen, L. Lutsen, D. Vanderzande, T. Junkers // *Polymer Chemistry*. – 2016. – № 7. – C. 1355–1367. DOI: 10.1039/C5PY01987G.
- [66] Kim, J. Y. Correlation of Phase Behavior and Charge Transport in Conjugated Polymer/Fullerene Blends / J. Y. Kim, C. D. Frisbie // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – T. 45. – № 112. – C. 17726–17736. DOI: 10.1021/jp8061493.
- [67] Zhao, J. Phase behavior of PCBM blends with different conjugated polymers / J. Zhao, S. Bertho, J. Vandenberg [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2011. – № 13. – C. 12285–12292. DOI: 10.1039/C0CP02814B.

-
- [68] Seehafer, K. Syntheses and Characteristics of Water-Soluble, Pyridine-Based Poly(aryleneethynylene)s / K. Seehafer, M. Bender, S. T. Schwaebel, U. H. F. Bunz // *Macromolecules*. 2014. – T. 20. – № 47. – C. 7014–7020. DOI: 10.1021/ma5018296.
- [69] Maya, E. M. Synthesis, aggregation behavior and nonlinear absorption properties of lead phthalocyanines substituted with siloxane chains / E. M. Maya, A. W. Snow, J. S. Shirk [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2003. – № 13. – C. 1603–1613. DOI: 10.1039/B301566A.
- [70] Ribierre, J. C. Low threshold amplified spontaneous emission and ambipolar charge transport in non-volatile liquid fluorene derivatives / J. C. Ribierre, L. Zhao, M. Inoue [et al.] // *Chemical Communications*. – 2016. – № 52. – 3103–3106. DOI: 10.1039/C5CC08331A.
- [71] Shinohara, A. Viscoelastic Conjugated Polymer Fluids / A. Shinohara, C. Pan, Z. Guo // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2019. – T. 28. – № 58. – C. 9581–9585. DOI: 10.1002/anie.201903148.
- [72] Hollamby, M. J. The power of branched chains: optimising functional molecular materials / M. J. Hollamby, T. J. Nakanishi // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2013. – № 1. – C. 6178–6183. DOI: 10.1039/C3TC31381F.
- [73] Papadopoulos, P. Molecular dynamics of oligofluorenes: A dielectric spectroscopy investigation / P. Papadopoulos, G. Floudas, C. Chi, G. Wegner // *The Journal of Chemical Physics*. – 2004. – № 120. – C. 2368–2374. DOI: 10.1063/1.1637339.
- [74] Borsali, R. Structure and Dynamics of Polymer and Colloidal Systems / R. Borsali, R. Pecora – Springer Science & Business Media: Dordrecht, 2002. – 439 c.
- [75] Ramprasad, R. Machine learning in materials informatics: recent applications and prospects / R. Ramprasad, R. Batra, G. Pilania [et al.] // *npj Computational Materials*. – 2017. – № 3. – C. 54. DOI: 10.1038/s41524-017-0056-5.
- [76] Fabian, J. Near-infrared absorbing dyes / J. Fabian, H. Nakazumi, M. Matsuoka // *Chemical Reviews*. – 1992. – T. 6. – № 92. – C. 1197–1226. DOI: 10.1021/cr00014a003.

-
- [77] Qian, G. Near-Infrared Organic Compounds and Emerging Applications / G. Qian, Z. Y. Wang // *Chemistry – an Asian Journal*. – 2010. – T. 5. – № 5. – C. 1006–1029. DOI: 10.1002/asia.200900596.
- [78] Chino, Y. Stimuli-responsive rheological properties for liquid phthalocyanines / Y. Chino, A. Ghosh, T. Nakanishi [et al.] // *Chemistry Letters*. – 2017. – T. 10. – № 46. – 1539–1541. DOI: 10.1246/cl.170672.
- [79] Zielinska, A. A Spin-Active, Electrochromic, Solvent-Free Molecular Liquid Based on Double-Decker Lutetium Phthalocyanine Bearing Long Branched Alkyl Chains / A. Zielinska, A. Takai, H. Sakurai [et al.] // *Chemistry – An Asian Journal*. – 2018. – T. 7. – № 13. – C. 770–774. DOI: 10.1002/asia.201800175.
- [80] Chino, Y. A near-infrared fluorescent phthalocyanine liquid developed through controlling intermolecular interactions / Y. Chino, T. Nakanishi, M. Kimura // *New Journal of Chemistry*. – 2020. – № 44. – C. 1689–1693. DOI: 10.1039/C9NJ05195C.
- [81] Liu, H. Temperature-responsive molecular liquids based on dihydrophenazines for dynamic multicolor-fluorescent anti-counterfeiting and encryption / H. Liu, W. Song, X. Chen [et al.] // *Materials Chemistry Frontiers*. – 2021. – № 5. – C. 2294–2302. DOI: 10.1039/d0qm00903b.
- [82] Zhang, Z. Excited-State Conformational/Electronic Responses of Saddle-Shaped N,N'-Disubstituted-Dihydrodibenzo[a,c]phenazines: Wide-Tuning Emission from Red to Deep Blue and White Light Combination / Z. Zhang, Y. S. Wu, K. C. Tang [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – T. 26. – № 137. – C. 8509–8520. DOI: 10.1021/jacs.5b03491.
- [83] Babu, S. S. Nonvolatile functional molecular liquids / S. S. Babu, T. Nakanishi // *Chemical Communications*. – 2013. – № 49. – C. 9373–9382. DOI: 10.1039/C3CC45192E.
- [84] Ghosh, A. Frontiers of solvent-free functional molecular liquids / A. Ghosh, T. Nakanishi // *Chemical Communications*. – 2017. – № 53. – C. 10344–10357. DOI: 10.1039/C7CC05883G.

-
- [85] Lu, F. Alkyl- π engineering in state control toward versatile optoelectronic soft materials / F. Lu, T. Nakanishi // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2015. – № 16. – C. 014805. DOI: 10.1088/1468-6996/16/1/014805.
- [86] Shinohara, A. Design of solvent-free functional fluids via molecular nanoarchitectonics approaches / A. Shinohara, C. Pan, L. Wang, T. Nakanishi, // *Molecular Systems Design & Engineering*. – 2019. – № 4. – C. 78–90. DOI: 10.1039/C8ME00092A.
- [87] Lu, F. A Guide to Design Functional Molecular Liquids with Tailorable Properties using Pyrene-Fluorescence as a Probe / F. Lu, T. Takaya, K. Iwata [et al.] // *Scientific Reports*. – 2017. – № 7. – C. 3416. DOI: 10.1038/s41598-017-03584-1.
- [88] Allain, C. Fluorescent and Electroactive Low-Viscosity Tetrazine-Based Organic Liquids / C. Allain, J. Piard, A. Brosseau [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2016. – T. 31. – № 8. – C. 19843–19846. DOI: 10.1021/acsami.6b04677.
- [89] Narayan, B. The effect of regioisomerism on the photophysical properties of alkylated-naphthalene liquids / B. Narayan, K. Nagura, T. Takaya [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – № 20. – C. 2970–2975. DOI: 10.1039/C7CP05584F.
- [90] Lu, F. Supercooling of functional alkyl- π molecular liquids / F. Lu, K. Jang, I. Osica [et al.] // *Chemical Science*. – 2018. – № 9. – C. 6774–6778. DOI: 10.1039/C8SC02723D.
- [91] Goudappagouda, Paintable Room-Temperature Phosphorescent Liquid Formulations of Alkylated Bromonaphthalimide / Goudappagouda, A. Manthanath, V. C. Wakchaure [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2019. – T. 8. – № 58. – C. 2284–2288. DOI: 10.1002/anie.201811834.
- [92] Takeda, T. Thermoresponsive Amphiphatic Fluorescent Organic Liquid / T. Takeda, S. Yamamoto, M. Mitsuishi, T. Akutagawa // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – № 122. – C. 9593–9598. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b01131.
- [93] Mager, L. Low-T_g Photorefractive Materials Based on Bifunctional Molecules / L. Mager, S. Méry // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and*

Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 1998. – № 322. – C. 21–28. DOI: 10.1080/10587259808030195.

[94] Kamino, B. A. The use of siloxanes, silsesquioxanes, and silicones in organic semiconducting materials / B. A. Kamino, T. P. Bender // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – № 42. – C. 5119–5130. DOI: 10.1039/C3CS35519E.

[95] T. P. Bender, Effect of Substitution on the Electrochemical and Xerographic Properties of Triarylamines: Correlation to the Hammett Parameter of the Substituent and Calculated HOMO Energy Level / T. P. Bender, J. F. Graham, J. M. Duff // *Chemistry of Materials*. – 2001. – T. 11. – № 13. – C. – 4105–4111. DOI: 10.1021/cm010281p.

[96] Snaith, H. J. Dye-Sensitized Solar Cells Incorporating a “Liquid” Hole-Transporting Material / H. J. Snaith, S. M. Zakeeruddin, Q. Wang [et al.] // *Nano Letters*. – 2006. – T. 9. – № 6. – C. 2000–2003. DOI: 10.1021/nl061173a.

[97] Kamino, B. Controlling the Physical and Electrochemical Properties of Arylamines Through the Use of Simple Silyl Ethers: Liquid, Waxy and Glassy Arylamines / B. Kamino, J. Castrucci, T. Bender // *Silicon*. – 2011. – № 3. – C. 125–137. DOI: 10.1007/s12633-011-9088-5.

[98] Kamino, B. A. Siloxane–Triarylamine Hybrids: Discrete Room Temperature Liquid Triarylamines via the Piers–Rubinsztajn Reaction / B. A. Kamino, J. B. Grande, M. A. Brook, T. P. Bender // *Organic Letters*. – 2011. – T. 1. – № 13. – C. 154–157. DOI: 10.1021/ol102607v.

[99] Kamino, B. A. Liquid Triarylamines: The Scope and Limitations of Piers–Rubinsztajn Conditions for Obtaining Triarylamine–Siloxane Hybrid Materials / B. A. Kamino, B. Mills, C. Reali [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2012. – T. 4. – № 77. – C. 1663–1674. DOI: 10.1021/jo2020906.

[100] Kamino, B. A. Hole Mobility of a Liquid Organic Semiconductor / B. A. Kamino, T. P. Bender, R. A. Klenkler // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2012. – T. 8. – № 3. – C. 1002–1006. DOI: 10.1021/jz300058w.

[101] Plint, T. G. Charge Carrier Mobility of Siliconized Liquid Triarylamine Organic Semiconductors by Time-of-Flight Spectroscopy / T. G. Plint, B. A.

Kamino, T. P. Bender // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – № 119. – C. 1676–1682. DOI: 10.1021/jp510474b.

[102] Machida, T. Liquefaction-induced emission enhancement of tetraphenylethene derivatives / T. Machida, R. Taniguchi, T. Oura [et al.] // *Chemical Communications*. – 2017. – № 53. – C. 2378–2381. DOI: 10.1039/C6CC09939D.

[103] Kushwaha, K. A Record Chromophore Density in High-Entropy Liquids of Two Low-Melting Perylenes: A New Strategy for Liquid Chromophores / K. Kushwaha, L. Yu, K. Stranius [et al.] // *Advanced Science*. – 2019. – T. 4. – № 6. – C. 1801650. DOI: 10.1002/advs.201801650.

[104] Kerkhof, L. C. V. D. Sidechain engineering in anthracene derivatives: towards photofunctional liquid crystals / L. C. V. D. Kerkhof, K. M. Allan, K. M. McGrath [et al.] // *International Journal of Nanotechnology*. – 2017. – № 14. – C. 432–445. DOI: 10.1504/IJNT.2017.082463.

[105] Zheng, X. Quest for a Rational Molecular Design of Alkyl-Distyrylbenzene Liquid by Substitution Pattern Modulation / X. Zheng, K. Nagura, T. Takaya [et al.] // *Chemistry – a European Journal*. – 2023. – T. 21. – № 29. – C. e202203775. DOI: 10.1002/chem.202203775.

[106] Angell, C. A. Glass-Formers and Viscous Liquid Slowdown since David Turnbull: Enduring Puzzles and New Twists / C. A. Angell // *MRS Bulletin*. – 2008. – № 33. – C. 544–555. DOI: 10.1557/mrs2008.108.

[107] Lu, F. Room-Temperature Alkyl-Diphenylpyrene Liquefaction by Molecular Desymmetrization / F. Lu, A. Shinohara, I. Kawamura [et al.] // *Helvetica Chimica Acta*. – 2023. – T. 8. – № 106. – C. e202300050. DOI: 10.1002/hlca.202300050.

[108] Tateyama, A. Responsive molecular liquid materials / A. Tateyama, T. Nakanishi // *Responsive Materials*. – 2023. – T. 1. – № 1. – C. e20230001. DOI: 10.1002/rpm.20230001.

[109] Ishi, T. Benzothiadiazole-based dyes that emit red light in solution, solid, and liquid state / T. Ishi, M. Sakai, C. Shinoda // *Tetrahedron*. – 2013. – T. 45. – № 69. – 9475–9480. DOI: 10.1016/j.tet.2013.08.066.

-
- [110] Kobayashi, N. A wide-energy-gap naphthalene-based liquid organic semiconductor host for liquid deep-blue organic light-emitting diodes // N. Kobayashi, H. Kuwae, J. Oshima [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2018. – № 200. – C. 19–23. DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.03.072.
- [111] Duan, P. Photon Upconverting Liquids: Matrix-Free Molecular Upconversion Systems Functioning in Air / P. Duan, N. Yanai, N. Kimizuka // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – T. 51. – № 135. – C. 19056–19059. DOI: 10.1021/ja411316s.
- [112] Isoda, K. Fluorescent N-Heteroacene-Based π -Conjugated Liquid Responsive to HCl Vapor / K. Isoda, Y. Sato, D. Matsukuma // *Chemistry Select*. – 2017. – T. 24. – № 2. – C. 7222–7226. DOI: 10.1002/slct.201701412.
- [113] Sato, Y. Tuning the Electronic Properties and Acid-Response Behavior of N-Heteroacene-Based π -Conjugated Liquids by Changing the Number of π -Conjugated Substituents / Y. Sato, Y. Mutoh, D. Matsukuma [et al.] // *Chemistry – An Asian Journal*. – 2018. – T. 18. – № 13. – C. 2619–2625. DOI: 10.1002/asia.201800631.
- [114] Isoda, K. Synthesis of Furan-Substituted N-Heteroacene-Based Liquid Material and Its Acid-Recognizing Behavior / K. Isoda, A. Ikenaga // *Crystals*. – 2019. – T. 1. – № 9. – C. 51. DOI: 10.3390/cryst9010051.
- [115] Wakchaure, V. C. Donor–acceptor based solvent-free organic liquid hybrids with exciplex emission and room temperature phosphorescence / V. C. Wakchaure, S. D. Veer, A. D. Nidhankar [et al.] // *Chemical Communications*. – 2022. – № 58. – C. 1998–2001. DOI: 10.1039/D1CC07082G.
- [116] Wakchaure, V. C. Polymerizable Solvent-free Organic Liquids: A New Approach for Large Area Flexible and Foldable Luminescent Films / V. C. Wakchaure, S. D. Veer, A. D. Nidhankar // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2023. – T. 34. – № 62. – C. e2023073. DOI: 10.1002/anie.202307381.
- [117] Hong, Y. Aggregation-induced emission: phenomenon, mechanism and applications / Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang // *Chemical Communications*. – 2009. – C. 4332–4353. DOI: 10.1039/B904665H.

-
- [118] Mei, J. Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar! / J. Mei, N. L. C. Leung, R. T. K. Kwok [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2015. – T. 21. – № 115. – C. 11718–11940. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00263.
- [119] Mei, J. Aggregation-Induced Emission: The Whole Is More Brilliant than the Parts / J. Mei, Y. Hong, J. W. Y. Lam [et al.] // *Advanced Materials*. – 2014. – T. 31. – № 26. – C. 5429–5479. DOI: 10.1002/adma.201401356.
- [120] Zhang, X. Aggregation induced emission-based fluorescent nanoparticles: fabrication methodologies and biomedical applications / X. Zhang, X. Zhang, L. Tao [et al.] // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2014. – № 2. – C. 4398–4414. DOI: 10.1039/C4TB00291A.
- [121] Sun, G. Ratiometric Indicator Based on Vibration-Induced Emission for in Situ and Real-Time Monitoring of Gelation Processes / G. Sun, H. Zhou, Y. Liu [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2018. – T. 23. – № 10. – C. 20205–20212. DOI: 10.1021/acsami.8b06461.
- [122] Zhang, Z. Vibration-Induced Emission (VIE) of N,N'-Disubstituted-Dihydrobenzo[a,c]phenazines: Fundamental Understanding and Emerging Applications / Z. Zhang, W. Song, J. Su, H. Tian // *Advanced Functional Materials*. – 2019. – T. 2. – № 30. – C. 1902803. DOI: 10.1002/adfm.201902803.
- [123] Cai, B. A carbazole-based dopant-free hole-transport material for perovskite solar cells by increasing the molecular conjugation / B. Cai, J. An, M. Ge [et al.] // *Organic Electronics*. – 2021. – № 96. – C. 16244. DOI: 10.1016/j.orgel.2021.106244.
- [124] Lu, F. Luminescence tuning with excellent colour homogeneity and steadiness using fluorescent molecular liquids / F. Lu, K. Hagiwara, M. Yoshizawa [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2019. – № 7. – C. 2577–2582. DOI: 10.1039/C8TC06254D.
- [125] Förster, T. 10th Spiers Memorial Lecture. Transfer mechanisms of electronic excitation / T. Förster // *Discussions of the Faraday Society*. – 1959. – № 27. – C. 7–17. DOI: 10.1039/DF9592700007.

-
- [126] Wakamiya, A. 3-Boryl-2,2'-bithiophene as a Versatile Core Skeleton for Full-Color Highly Emissive Organic Solids / A. Wakamiya, K. Mori, S. Yamaguchi // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2007. – T. 23. – № 46. – C. 4273–4276. DOI: 10.1002/anie.200604935.
- [127] Shaikh, A. C. Highly emissive organic solids with remarkably broad color tunability based on N,C-chelate, four-coordinate organoborons / A. C. Shaikh, D. S. Ranade, S. Thorat // *Chemical Communications*. – 2015. – № 51. – C. 16115–16118. DOI: 10.1039/C5CC06351E.
- [128] Huang, R. Constructing Full-Color Highly Emissive Organic Solids Based on an X-Shaped Tetrasubstituted Benzene Skeleton / R. Huang, B. Liu, C. Wang [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – № 122. – C. 10510–10518. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b01251.
- [129] Iwasaki, T. Transesterification of Various Methyl Esters Under Mild Conditions Catalyzed by Tetranuclear Zinc Cluster / T. Iwasaki, Y. Maegawa, Y. Hayashi [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2008. – T. 13. – № 73. – C. 5147–5150. DOI: 10.1021/jo800625v.
- [130] Choi, E. Y. Solvent-free fluidic organic dye lasers / E. Y. Choi, L. Mager, T. T. Cham [et al.] // *Optics Express*. – 2013. – T. 9. – № 21. – C. 11368–11375. DOI: 10.1364/OE.21.011368.
- [131] Kim, J.-H. Tunable and flexible solvent-free liquid organic distributed feedback lasers / J.-H. Kim, M. Inoue, L. Zhao [et al.] // *Applied Physical Letters*. – 2015. – № 106. – C. 053302. DOI: 10.1063/1.4907323.
- [132] Zhao, L. Singlet-Triplet Exciton Annihilation Nearly Suppressed in Organic Semiconductor Laser Materials Using Oxygen as a Triplet Quencher / L. Zhao, M. Inoue, K. Yoshida [et al.] // *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. – 2016. – T. 1. – № 22. – C. 26–34. DOI: 10.1109/JSTQE.2015.2473138.
- [133] Kubota, K. Liquid Carbazole Substituted with a Poly(ethylene oxide) Group and Its Application for Liquid Organic Light-emitting Diodes / K. Kubota, S. Hirata,

Y. Shibano [et al.] // *Chemistry Letters*. – 2012. – T. 9. – № 41. – C. 934–936. DOI: 10.1246/cl.2012.934.

[134] Yamaguchi, N. Dipole Moment of Poly(ethylene oxide) in Solution and Its Dependence on Molecular Weight and Temperature / N. Yamaguchi, M. Sato // *Polymer Journal*. – 2009. – № 41. – C. 588–594. DOI: 10.1295/polymj.PJ2008232.

[135] Shim, C.-H. Uniform and refreshable liquid electroluminescent device with a back side reservoir / C.-H. Shim, S. Hirata, J. Oshima [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2012. – № 101. – C. 113302. DOI: 10.1063/1.4749791.

[136] Fukushima, T. Material degradation of liquid organic semiconductors analyzed by nuclear magnetic resonance spectroscopy / T. Fukushima, J. Yamamoto, M. Fukuchi [et al.] // *AIP Advances*. – 2015. – № 5. – C. 087124. DOI: 10.1063/1.4928515.

[137] Shuzo, H. Improved Device Lifetime of Organic Light Emitting Diodes with an Electrochemically Stable π -Conjugated Liquid Host in the Liquid Emitting Layer / H. Shuzo, H. H. Jung, S. Yuki [et al.] // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2012. – № 51. – C. 041604. DOI: 10.1143/JJAP.51.041604.

[138] Kasahara, T. Microfluidic Organic Light Emitting Diode (OLED) Using Liquid Organic Semiconductors / T. Kasahara, J. Mizuno, S. Hirata [et al.] // *International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, Paris, France, January–February, 2012*. – C. 1069.

[139] Kasahara, T. Fabrication and characterization of large-area flexible microfluidic organic light-emitting diode with liquid organic semiconductor / T. Kasahara, S. Matsunami [et al.] // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2015. – № 207. – C. 231–236. DOI: 10.1016/j.sna.2014.05.032.

[140] Auzel, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids / F. Auzel // *Chemical Reviews*. – 2004. – T. 1. – № 104. – C. 139–174. DOI: 10.1021/cr020357g.

[141] Zhou, J. Upconversion Luminescent Materials: Advances and Applications / J. Zhou, Q. Liu, W. Feng [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2015. – T. 1. – № 115. – C. 395–465. DOI: 10.1021/cr400478f.

-
- [142] Zhou, K. Multicolored pH-Tunable and Activatable Fluorescence Nanoplatfom Responsive to Physiologic pH Stimuli / K. Zhou, H. Liu, S. Zhang // [et al.] *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – T. 18. – № 134. – C. 7803–7811. DOI: 10.1021/ja300176w.
- [143] Wang, K. Multicolor fluorescence and electroluminescence of an ICT-type organic solid tuned by modulating the accepting nature of the central core / K. Wang, S. Huang, Y. Zhang [et al.] // *Chemical Science*. – 2013. – № 4. – C. 3288–3293. DOI: 10.1039/C3SC51091C.
- [144] Sessler, G. M. Electrets: recent developments / G. M. Sessler // *Journal of Electrostatics*. – 2001. – № 51–52. – C. 137–145. DOI: 10.1016/S0304-3886(01)00091-2.
- [145] Ghosh, A. Soft chromophore featured liquid porphyrins and their utilization toward liquid electret applications / A. Ghosh, M. Yoshida, K. Suemori // *Nature Communications*. – 2019. – № 10. – C. 4210. DOI: 10.1038/s41467-019-12249-8.
- [146] Shinohara, A. Stretchable π -conjugated polymer electrets for mechanoelectric generators / A. Shinohara, M. Yoshida, C. Pan, T. Nakanishi // *Polymer Journal*. – 2023. – № 55. – C. 529–535. DOI: 10.1038/s41428-022-00725-w.
- [147] Schoppmann, S. Review of Novel Approaches to Organic Liquid Scintillators in Neutrino Physics / S. Schoppmann // *Symmetry*. – 2023. – T. 1. – № 15. – C. 11. DOI: 10.3390/sym15010011.
- [148] Newton Hayes, F. Liquid scintillators: Attributes and applications / F. Newton Hayes // *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes*. – 1956. – T. 1. – № 1. – C. 53–56. DOI: 10.1016/0020-708X(56)90018-7.
- [149] Jánský, J. Optimization of composition of liquid organic scintillators for fast neutron spectrometry / J. Jánský, J. Janda, V. Mazánková, F. Cvachovec // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2021. – № 1010. – C. 165523. DOI: 10.1016/j.nima.2021.165523.

-
- [150] Bonhomme, A. Safe liquid scintillators for large scale detectors / A. Bonhomme, C. Buck, B. Gramlich, M. Raab // *Journal of Instrumentation*. – 2022. – № 17. – C. 11025. DOI: 10.1088/1748-0221/17/11/P11025.
- [151] Li, H. Alkylated-C₆₀ based soft materials: regulation of self-assembly and optoelectronic properties by chain branching / H. Li, S. S. Babu, S. T. Turner [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2013. – № 1. – C. 1943–1951. DOI: 10.1039/C3TC00066D.
- [152] Hoye, T. R. A Useful Modification of the Kraus Procedure for Preparation of ω -Bromo-1-alkenes by HMPA-promoted Elimination of HBR from 1, ω -Dibromoalkanes / T. R. Hoye, J. J. V. Veidhuizen, T. J. Vos, P. Zhao // *An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry*. – 2001. – T. 9. – № 31. – C. 1367–1371. DOI: 10.1081/SCC-100104046.
- [153] Zha, R. H. End Groups of Functionalized Siloxane Oligomers Direct Block-Copolymeric or Liquid-Crystalline Self-Assembly Behavior / R. H. Zha, B.F.M. de Waal, M. Lutz [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – T. 17. – № 138. – C. 5693–5698. DOI: 10.1021/jacs.6b02172.
- [154] Paisley, N. R. Tunable benzothiadiazole-based donor–acceptor materials for two-photon excited fluorescence / N. R. Paisley, C. M. Tonge, D. M. Mayder [et al.] // *Materials Chemistry Frontiers*. – 2020. – № 4. – C. 555–566. DOI: 10.1039/C9QM00627C.
- [155] Papkovskaya, E. D. Improving the Efficiency of Organic Solar Cells via the Molecular Engineering of Simple Fused Non-Fullerene Acceptors / E. D. Papkovskaya, J. Wan, I. V. Dyadishchev [et al.] // *Energies*. – 2023 – T. 16. – C. 3443. DOI: 10.3390/en16083443.
- [156] Kim, J. Synthesis of PCDTBT-Based Fluorinated Polymers for High Open-Circuit Voltage in Organic Photovoltaics: Towards an Understanding of Relationships between Polymer Energy Levels Engineering and Ideal Morphology Control / J. Kim, M. H. Yun, G.-H. Kim [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2014. – T. 10. – № 6. – C. 7523–7534. DOI: 10.1021/am500891z.

-
- [157] Ponomarenko, S. A. Nanostructured organosilicon luminophores and their application in highly efficient plastic scintillators / S. A. Ponomarenko, N. M. Surin, O. V. Borshchev [et al.] // *Scientific Reports*. – 2014. – №. 4. – C. 6549. DOI: 10.1038/srep06549.
- [158] Armarego, W.L.F. Purification of Laboratory Chemicals / W.L.F. Armarego, C.L.L. Chai – Elsevier: Burlington, USA, 2009. – 743 c. DOI: 10.1016/C2009-0-26589-5.
- [159] Shaik, B. Small asymmetric anthracene–thiophene compounds as organic thin-film transistors / B. Shaik, J. H. Park, T. K. An [et al.] // *Tetrahedron*. – 2013. – T. 38. – № 69. – C. 8191–8198. DOI: 10.1016/j.tet.2013.07.041.
- [160] Gao, W. Peripherally diketopyrrolopyrrole-functionalized dendritic oligothiophenes – synthesis, molecular structure, properties and applications / W. Gao, Q. Luo, J. Wang [et al.] // *Polymer Chemistry*. – 2017. – № 8. – C. 1460–1476. DOI: 10.1039/C6PY02161A.
- [161] Min, J. A solution-processable star-shaped molecule for high-performance organic solar cells via alkyl chain engineering and solvent additive / J. Min, Yu. N. Luponosov, T. Ameri [et al.] // *Organic Electronics*. – 2013. – № 14. – C. 219–229. DOI: 10.1016/j.orgel.2012.11.002.
- [162] Lumpi, D. Substituted triphenylamines as building blocks for star shaped organic electronic materials / D. Lumpi, B. Holzer, J. Bintinger [et al.] *New Journal of Chemistry*. – 2015. – № 39. – C. 1840–1852. DOI: 10.1039/C4NJ01695E.
- [163] Berlman, I. B. Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules / I. B. Berlman – Academic Press, Oxford, 1971. – 473 c. DOI: 10.1016/B978-0-12-092656-5.X5001-1.
- [164] Crosby, Measurement of photoluminescence quantum yields. Review / G. A. Crosby, J. N. Demas // *Journal of Physical Chemistry*. – 1971. – № 75. – C. 991–1024. DOI: 10.1021/j100678a001.
- [165] Cardona C. M. et al. Electrochemical considerations for determining absolute frontier orbital energy levels of conjugated polymers for solar cell applications / C.

M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer [et al.] // *Advanced Materials*. – 2011. – T. 23. – №. 20. – C. 2367-2371. DOI: 10.1002/adma.201004554.

[166] Ponomarenko S. A. et al. Bithiophenesilane-based dendronized polymers: facile synthesis and properties of novel highly branched organosilicon macromolecular structures / S. A. Ponomarenko, N. N. Rasulova, Y. N. Luponosov // *Macromolecules*. – 2012. – T. 45. – №. 4. – C. 2014-2024; DOI: 10.1021/ma2024045.

[167] Luponosov, Yu.N. In search of efficient solubilizing groups for liquid and luminescent oligo(phenylenethiophene) chromophores / Yu.N. Luponosov, D.O. Balakirev, **I.V. Dyadishchev** [et al.] // *J. Mater. Chem. C*. – 2020. – T. 8. – C. 17074-17082. DOI: 10.1039/D0TC04536E.

[168] Martínez, F. Synthesis, characterization and theoretical studies of thiophene/phenylene derivatives as electroluminescent materials / F. Martínez, G. Neculqueo, S.O. Vásquez [et al.] // *Journal of Molecular Structure*. – 2010. – T. 1–3. – № 973. – C. 56–61. DOI: 10.1016/j.molstruc.2010.03.022.

[169] Ishikawa, M. Silicon-carbon unsaturated compounds. 35. Thermolysis of 3,4-benzo-1,1,2,2-tetraethyldisilacyclobutene / M. Ishikawa, H. Sakamoto, T. Tabuchi // *Organometallics*. – 1991. – T. 10. – № 10. – C. 3173–3176. DOI: 10.1021/om00055a036.

[170] Dierking, I. *Textures of Liquid Crystals* / I. Dierking – WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003. – 218 c. DOI: 10.1002/3527602054.

[171] Breza, M. On the dependence of optical properties on conformational changes in oligothiophenes I. Electron absorption spectra / M. Breza, V. Lukeš, I. Vrábel // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. – 2001. – T. 1–3. – № 572. – C. 151–160. DOI: 10.1016/S0166-1280(01)00623-6.

[172] **Dyadishchev, I.V.** Liquid benzothiadiazole-based organic luminophores emitting light from the blue to red spectral region: synthesis, properties, and application in liquid scintillators / **I.V. Dyadishchev**, D.O. Balakirev, N.K. Kalinichenko [et al.] // *Dyes and Pigments*. – 2024. – № 224. – C. 112003. DOI: 10.1016/j.dyepig.2024.112003.

-
- [173] Chaumeil, H. Suzuki Cross-Coupling Reaction of Sterically Hindered Aryl Boronates with 3-Iodo-4-methoxybenzoic Acid Methylene Ester / H. Chaumeil, S. Signorella, C. Le Drian // *Tetrahedron*. – 2000. – Т. 49. – № 56. – С. 9655–9662. DOI: 10.1016/S0040-4020(00)00928-5.
- [174] Suzuki, T. Branching structure and thermal stability of poly(vinyl chloride) / T. Suzuki, M. Nakamura, M. Yasuda, J. Tatsumi // *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*. – 1971. – Т. 1. – № 33. – С. 281–287. DOI: 10.1002/polc.5070330127.
- [175] Jamain, Z. A Review on Mesophase and Physical Properties of Cyclotriphosphazene Derivatives with Schiff Base Linkage / Z. Jamain, A. N. A. Azman, N. A. Razali, M. Z. H. Makmud // *Crystals*. – 2022. – Т. 8. – № 12. – С. 1174. DOI: 10.3390/cryst12081174.
- [176] Виноградов, Г. В. Реология полимеров / Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин – Химия, Москва, 1977. – 440 с.
- [177] Borshchev, O. V. Synthesis, photoluminescence and thermal properties of nanostructured organosilicon luminophore based on 2,2'-bithienyl and 4,7-diphenyl-2,1,3-benzothiadiazole / O V Borshchev, M S Skorotetcky, E A Svidchenko [et al.] // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2020. – № 848. – С. 012012. DOI: 10.1088/1757-899X/848/1/012012.
- [178] Luponosov, Yu. N. First Organosilicon Molecular Antennas” Chemistry of Materials / Yu. N. Luponosov, S. A. Ponomarenko, N.M. Surin [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2009. – Т. 21. – № 3. – С. 447–455. DOI: 10.1021/cm8022488.
- [179] Kölle, P. Deactivation pathways of thiophene and oligothiophenes: internal conversion versus intersystem crossing / P. Kölle, T. Schnappingera, R. de Vivie-Riedle // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – № 18. – С. 7903–7915. DOI: 10.1039/C5CP07634J.
- [180] Nielsen, C. B. Effect of Fluorination of 2,1,3-Benzothiadiazole / C. B. Nielsen, A. J. P. White, I. McCulloch // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2015. – Т. 10. – № 80. – С. 5045–5048. DOI: 10.1021/acs.joc.5b00430.

-
- [181] Zhu, M. Improving solubility and photovoltaic properties of the star-shaped molecules by synergistic effect of central tris(2-methoxyphenyl)amine and branched fluorine substituent / M. Zhu, Q. Wang, L. Duan [et al.] // *Dyes and Pigments*. – 2021. – № 186. – C. 109009. DOI: 10.1016/j.dyepig.2020.109009.
- [182] Kato, S. Novel 2,1,3-Benzothiadiazole-Based Red-Fluorescent Dyes with Enhanced Two-Photon Absorption Cross-Sections / S. Kato, T. Matsumoto, M. Shigeiwa [et al.] // *Chemistry – A European Journal*. – 2006. – T. 8. – № 12. – C. 2303–2317. DOI: 10.1002/chem.200500921.
- [183] Ni, F. Teaching an old acceptor new tricks: rationally employing 2,1,3-benzothiadiazole as input to design a highly efficient red thermally activated delayed fluorescence emitter / F. Ni Z. Wu, Z. Zhu [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2017. – № 5. – C. 1363–1368. DOI: 10.1039/C7TC00025A.