

Дядищев Иван Васильевич

**Синтез и свойства жидких люминесцентных сопряжённых олигомеров с
триалкилсилильными концевыми группами**

1.4.7 – высокомолекулярные соединения; химические науки

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва

2024 г.

Работа выполнена в Лаборатории полимерных солнечных батарей Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН)

Научный руководитель: **Лупоносов Юрий Николаевич**

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник,
заведующий Лабораторией полимерных солнечных батарей,
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.
Ениколопова РАН (ИСПМ РАН), г. Москва

Официальные оппоненты: **Куклин Сергей Александрович**

доктор химических наук; старший научный сотрудник
Лаборатории физической химии полимеров Института
элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
(ИНЭОС РАН), г. Москва

Князева Екатерина Александровна

кандидат химических наук; старший научный сотрудник
Лаборатории полисераазотистых гетероциклов №31
Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
(ИОХ РАН), г. Москва

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского
Уральского отделения Российской академии наук
(ИОС УрО РАН), г. Екатеринбург

Защита состоится «13» июня 2024 г. в _____ часов _____ минут на заседании диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01) в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН по адресу: 117393, Москва, Профсоюзная улица, 70.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН и на сайте института: <https://ispm.ru/>

Автореферат разослан «__» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 24.1.116.01 (Д 002.085.01)



Борщев Олег Валентинович
доктор химических наук

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. На текущий момент времени светоизлучающие функциональные материалы на основе органических π -сопряженных хромофоров становятся всё более востребованными в самых разных областях практического применения. 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 хромофоры 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 (гетеро)ароматическим фрагмент, окружённый объёмными гибкими солубилизирующими 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 объем 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 областях 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 межхромовых 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, 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

Методология и методы исследования.

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 металлорганического синтеза (кросс-сочетания в условиях Сузуки, Стилле и Кумады), гидросилилирования и реакции сдвигания литийорганических

производных тиофена и бензола с хлорсиланами, бороновывими эфирами и станноксанами. Строение и чистота промежуточных соединений и целевых продуктов подтверждались комплексом современных физико-химических методов анализа: ЯМР-спектроскопии, гельпроникающей и тонкослойной хроматографии, масс-спектрометрии, элементного анализа.

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

Положения, выносимые на защиту:

- 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.
- 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.
- С увеличением длины сопряжённого фрагмента олигомера, повышается термическая и термоокислительная стабильность, вязкость, энергия активации вязкого течения и температура стеклования.
- 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.
- Максимумы спектров поглощения и люминесценции олигомеров смещаются в длинноволновую область по мере увеличения числа сопряжённых звеньев, при замене фениленовых звеньев на тиофеновые, а также при

использовании в химической структуре олигомеров электронодонорных трифениламинных или электроноакцепторных бензотиадиазольных фрагментов.

- Продemonстрировано 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, синтез промежуточных и конечных соединений, а также проведен сравнительный анализ по выявлению влияния химической структуры полученных олигомеров на их физико-химические свойства.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на 9 ведущих международных научных конференциях: XXVI, XXVII и XXX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Россия, Москва, 2019, 2020 и 2023); VI, VII, VIII и IX Международной осенней школе–конференции по органической электронике «IFSOE» (Россия, Московская область, 2020–2023); VIII Бакеевской Всероссийской с международным участием школе-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные композиты» (Россия, Москва, 2020); IV Международной научной конференции / VI всероссийский молодёжный форум «Наука будущего – Наука молодых» (Москва, Россия, 2021).

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

Достоверность результатов исследования подтверждается использованием современных методов исследования, приборов необходимой точности и воспроизводимостью экспериментальных данных. Основные результаты опубликованы в профильных рецензируемых научных журналах.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на 194 страницах печатного текста и включает 63 рисунка, 11 таблиц и 183 наименований цитируемой литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** содержится обоснование актуальности проблемы исследования, сформулированы основные цели и задачи, перечислены методы исследования, приведена оценка новизны и практической значимости работы.

Литературный обзор (Глава 1) состоит из четырёх разделов. Первый раздел включает в себя краткую историческую справку о развитии направлений исследования ЖОЛ и некоторые примеры ЖОЛ мономерного, олигомерного и полимерного строения. Второй раздел содержит информацию о способах и особенностях подавления межмолекулярных π – π -взаимодействий сопряжённых люминофоров путём введения в их структуру различных СГ, показано влияние типа, длины, разветвлённости и положения СГ в структуре на эффективность сольбилизации люминофора. Третий раздел содержит информацию о способах регулирования важных для практического применения в оптоэлектронике свойств ЖОЛ, а именно: оптических, фотофизических и полупроводниковых. В четвертом разделе литературного обзора рассматриваются примеры возможного практического применения ЖОЛ с использованием уникальных свойств таких материалов.

В **экспериментальной части** (Глава 2) приводится описание всех исходных реагентов, растворителей и материалов, описаны методики синтеза целевых люминесцентных сопряжённых олигомеров, а также всех промежуточных соединений, представленных в работе. Описаны также использованные в диссертационной работе физико-химические методы исследований.

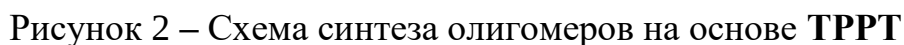
В Главе 3 «**Результаты и их обсуждение**», состоящей из шести основных разделов, изложены основные результаты диссертации. Первый раздел посвящен поиску типа СГ для эффективного подавления π – π -взаимодействий сопряжённых

олигомеров на основании синтеза и исследования свойств олигомеров на основе 2,2'-бифенил-4,4'-диилтиофена (TRPT) с различными алкильными, триалкилсилильными (ТАС) и алкилолигодиметилсилоксановыми (АОДМС) СГ. Во втором разделе на примере олигофениленов с центральным бензотиадиазольным звеном и тремя различными ТАС СГ сообщается о выявлении наиболее универсальной с точки зрения простоты синтеза и проявленных свойств жидких олигомеров – тригексилсилильной СГ. В третьем разделе продемонстрирована эффективность тригексилсилильной СГ для получения жидких сопряжённых олигомеров разветвлённого строения – олигоарилсиланов с эффектом внутримолекулярного переноса энергии. Четвёртый раздел содержит информацию о синтезе и исследовании физико-химических свойств серии жидких олиготиофенов с центральным бензотиадиазольным звеном и тригексилсилильными СГ, полученными с целью расширения спектрального диапазона люминесценции в более длинноволновую область видимого спектра. В пятом разделе исследуется донорно-акцепторная стратегия молекулярного дизайна ЖОЛ как способ смещения спектра люминесценции в длинноволновую область. Шестой раздел содержит информацию об исследовании сцинтилляционных свойств некоторых из полученных жидких люминесцентных олигомеров и показывает перспективу применения ЖОЛ в качестве жидких сцинтилляторов.

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

Для поиска эффективной СГ для получения жидких сопряжённых люминесцентных олигомеров была получена и исследована серия олигомеров на основе TRPT, имеющих линейные и разветвленные алкильные, ТАС или АОДМС заместители. В зависимости от типа используемой СГ отличается и способ получения люминесцентных олигомеров.

Синтез олигомеров с алкильными СГ осуществляли в три последовательные стадии (Рисунок 2а). Сначала были получены алкилтиофены



Для получения олигомеров с ТАС СГ сначала были синтезированы триалкилхлорсиланы **7a-c** (Рисунок 2б), которые далее реакцией сдвигания присоединяли к тиофену (**1**), а после полученные 2-тиенил(триалкил)силаны **8a-c** модифицировали борорганическим фрагментом. Наконец, целевые олигомеры **TPPT-Si-Hex**, **TPPT-Si-MeHex** и **TPPT-Si-BuOct** были получены в результате

реакции кросс-сочетания в условиях Сузуки между соединением **4** и бороновыми эфирами **9a-c**. Стоит отметить относительно высокие выходы на каждой стадии получения данных олигомеров.

Синтез олигомеров с АОДМС СГ проводили в четыре последовательные стадии (Рисунок 2в), первые три из которых аналогичны получению олигомеров с алкильными СГ. Целевые олигомеры с АОДМС СГ (**TPPT-Bu-3SiO** и **TPPT-Bu-6SiO**) были получены в результате реакции гидросилилирования в присутствии катализатора Карстеда между диеном **12** и соответствующими силоксанами с гидридной функцией.

Все олигомеры как этой, так и последующих серий, были очищены с использованием методов колоночной хроматографии на силикагеле. Высокая чистота и заданное химическое строение всех целевых олигомеров были доказаны комплексом современных методов исследования, таких как ЯМР спектроскопия на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{29}Si , MALDI-TOF масс-спектрометрия, элементный анализ и гельпроникающая хроматография.

Данные ТГА показали, что все **TPPT** олигомеры имеют высокую термическую и термоокислительную стабильность (Рисунок 3а,б, Таблица 1). При этом наиболее термостабильными оказались олигомеры с ТАС СГ.

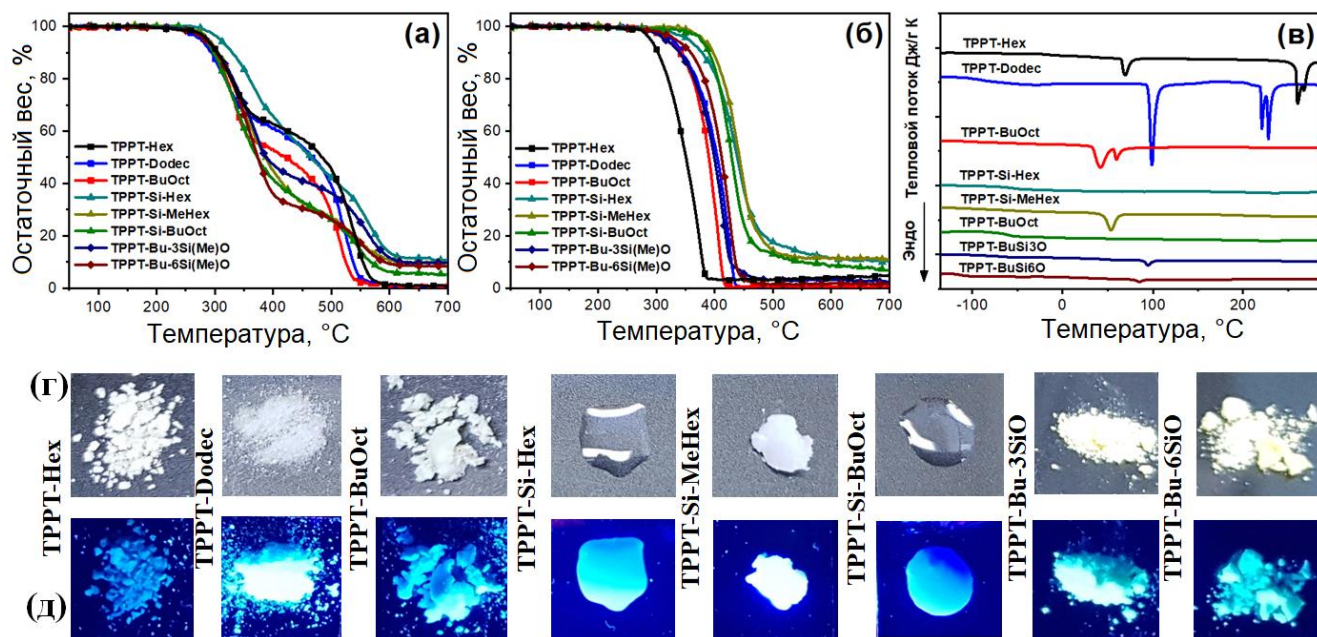


Рисунок 3 – Кривые ТГА олигомеров на основе **TPPT**, снятые на воздухе (а) и в атмосфере азота (б), кривые ДСК олигомеров на основе **TPPT** (в) и фотографии олигомеров при дневном освещении (г) и под облучением УФ светом (д)

Таблица 1 – Термические и реологические свойства олигомеров

Олигомер	а.с.	$T_{\text{д}}^{\text{возд}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{д}}^{\text{N}_2}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{ст}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	$E_a, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
TPPT-Hex	тв.	286	290	–	270	–	–
TPPT-Dodec	тв.	276	327	–	228	–	–
TPPT-BuOct	тв.	288	315	–41	60	–	–
TPPT-Si-Hex	ж.	309	356	–54	–	1,9	45
TPPT-Si-MeHex	тв.	289	379	–22	53	–	–
TPPT-Si-BuOct	ж.	283	376	–60	–	5,8	48
TPPT-Bu-3SiO	тв.	285	315	–64	95	–	–
TPPT- Bu-6SiO	тв.	283	333	–111	85	–	–
PBP-H	ж.	267	351	–54	–	3,2	47
PBP-MH	тв.	267	388	–	85	–	–
PBP-BO	ж.	253	387	–59	–	6,4	51
PPBPP-H	тв.	270	409	–5	61	–	–
PPBPP-MH	ж.*	269	415	5	84**	12300	114
PPBPP-BO	ж.	250	405	–52	–	40,6	60
PBP(2T)	ж.	329	395	–36	–	150	62
PPBPP(2T)	ж.	348	412	–1	–	33000	103
TBFT-H	ж.	313	342	–63	–	2,1	46
TBT-H	ж.	315	338	–65	–	1,7	44
TTBFTT-H	ж.	353	408	–49	–	51,1	63
TTBTТ-H	ж.	359	402	–37	–	42,6	65
PBP-DPA	ж.	312	395	–36	–	250	81
PPBPP-DPA	тв.	307	412	–	115	–	–

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 плавления; η – динамическая вязкость; E_a – энергия активации вязкого течения; * – метастабильная жидкость; ** – после затвердевания вследствие отжига при +5 °C

Исследование олигомеров методом ДСК позволило установить, что из восьми полученных олигомеров только два (**TPPT-Si-Hex** и **TPPT-Si-BuOct**) представляют собой жидкие материалы (Рисунок 3в,г,д). Солюбилизирующей способности алкильных, *трис*(3,5,5-триметилгексил)силильных и АОДМС СГ оказалось недостаточно для полного подавления π - π -взаимодействий

сопряжённых **TPPT** фрагментов (Таблица 1). **TPPT-Si-Hex** и **TPPT-Si-BuOct**, как и все последующие жидкие олигомеры, полученные в данной работе, являются ньютоновскими жидкостями. Вязкость (η) и энергия активации вязкого течения (E_a) **TPPT-Si-BuOct** оказались выше, чем у **TPPT-Si-Hex** из-за большей молекулярной массы и более разветвлённого строения СГ первого.

Тип СГ **TPPT** олигомеров не оказывает заметного влияния на оптические свойства их растворов (Рисунок 4а). Однако в плёнке спектры поглощения олигомеров с алкильными и АОДМС СГ оказались уширенными или даже неструктурированными, а спектры люминесценции сдвинутыми в красную область, что связано с низкой эффективностью подавления межмолекулярных взаимодействий такими СГ (Рисунок 4в,г).

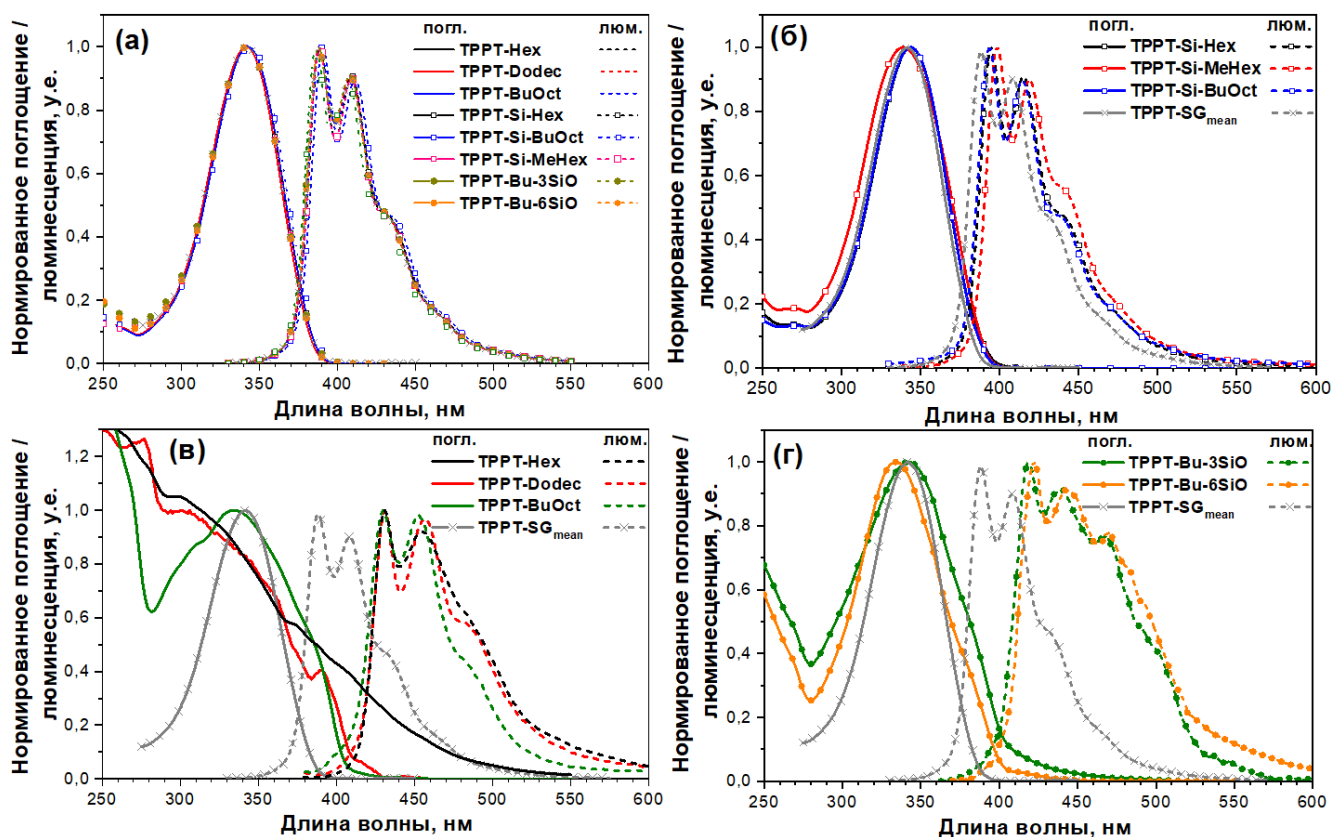


Рисунок 4 – Спектры поглощения (сплошная кривая) и люминесценции (пунктирная кривая) олигомеров на основе **TPPT** в ТГФ (а) и в пленках (б, в, г)

Наиболее близкими по контуру и положению максимумов спектров к раствору, а также наибольшими значениями $\Phi_{\text{фл}}$, характеризуются спектры

плёнок олигомеров с ТАС СГ (Рисунок 4б, Таблица 2), поскольку объёмные СГ эффективно подавляют агрегацию сопряжённых фрагментов **ТРРТ**.

Таблица 2 – Оптические свойства олигомеров

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	$\Phi_{\text{фл}}$, %
ТРРТ-Si-Hex	342	68	389/409	94	344	395/416	37
ТРРТ-Si-MeHex	342	59	388/409	91	339	398/419	61
ТРРТ-Si-BuOct	344	65	391/411	94	344	394/414	24
ТРРТ-Hex	341	54	387/406	90	—	431/455	11
ТРРТ-Dodec	341	66	388/408	93	—	431/457	13
ТРРТ-BuOct	342	66	389/409	91	335	430/453	11
ТРРТ-Bu-3SiO	341	59	388/408	90	342	419/440	3
ТРРТ-Bu-6SiO	342	61	388/408	95	334	422/443	5
ТРРТ-SG_{mean}*	342	61,5	389/409	93			
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
РВР(2Т)	320/382	92,5/18	492	98	321/389	494	23
РРВРР(2Т)	320/401	141/27,5	509	98	322/409	548	20
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
РВР-DPA	319/463	80,6/23,2	582	90	324/475	588	40
РРВРР-DPA	321/425	100/34,4	555	84	325/438	567	26

Примечание: λ_{abs} – максимум поглощения; ε_{max} – молярный коэффициент экстинкции; λ_{lum} – максимум люминесценции; $\Phi_{\text{фл}}$ – квантовый выход люминесценции; * – обозначение средних значений оптических параметров олигомеров на основе **ТРРТ** в растворе

Таким образом, основываясь на всестороннем изучении влияние типа, длины и разветвленности концевых заместителей на комплекс физико-химических свойств олигомеров на основе **ТРРТ** π -сопряженного фрагмента, выявлено, что способность подавлять межмолекулярные взаимодействия возрастает по мере увеличения длины и разветвлённости СГ, а ТАС группы являются наиболее

эффективным инструментом для перевода в жидкое агрегатное состояние кристаллических олигомеров с жестким сопряженным фрагментом.

Синтез и исследование физико-химических свойств олигофениленов с центральным бензотиадиазольным звеном и ТАС СГ

Чтобы выбрать наиболее эффективную и универсальную СГ из ТАС, а также расширить спектральный диапазон люминесценции получаемых ЖОЛ от голубого до зелёного, были проведены дополнительные исследования влияния длины и разветвлённости алкильных фрагментов ТАС группы на физико-химические свойства олигофениленов с центральным бензотиадиазольным электроноакцепторным звеном. Схема синтеза данных олигомеров включает три последовательные стадии: присоединение ТАС группы к бензольному кольцу с получением 4-бромфенил(триалкил)силанов (**14a-c**), получение борорганических производных бензола с ТАС СГ (**15a-c**) и реакцию 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**) (Рисунок 5).

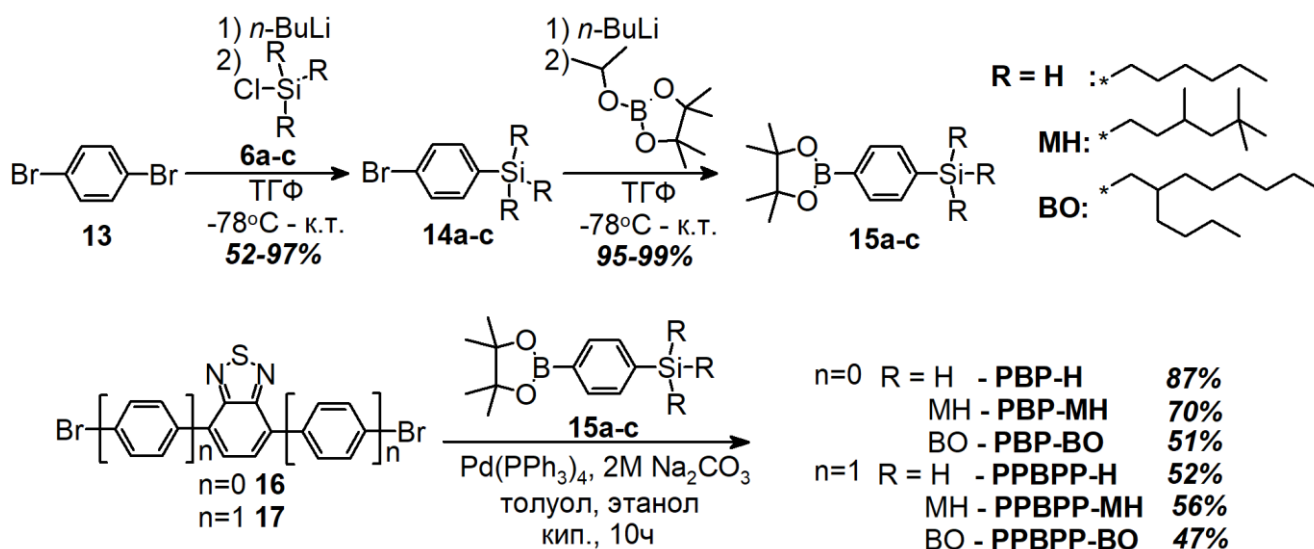


Рисунок 5 – Схема синтеза олигофениленов с ТАС СГ

Данные ТГА показывают, что все олигомеры проявляют относительно хорошую термическую и термоокислительную стабильность, однако олигомеры с *трис*(2-бутилоктил)силильной СГ (**PBP-BO** и **PPBPP-BO**) сильнее подвержены

термоокислению (Таблица 1). Среди полученных олигомеров два имеют твёрдое агрегатное состояние, а именно **PBP-MH** и **PPBPP-H** (Таблица 1, Рисунок 6). Интересно отметить, что олигомер **PPBPP-MH** проявляет свойства переохлажденной жидкости, поскольку образец затвердел после отжига при +5 °С в течение года. Все остальные олигомеры на термограммах ДСК имеют лишь скачки теплоемкости, связанные с процессом стеклования. Стоит отметить тенденцию повышения $T_{ст}$ жидких олигомеров при переходе от объёмных к более компактным СГ (Таблица 1).

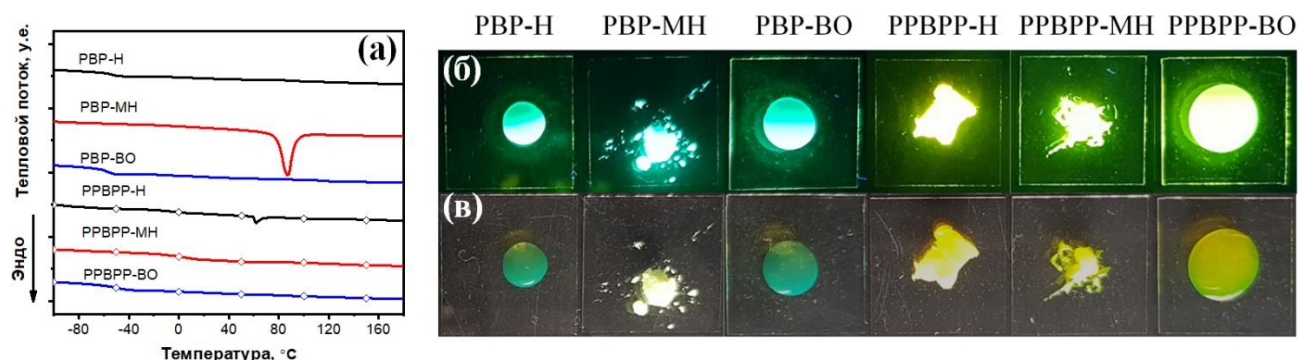


Рисунок 6 – Кривые ДСК (а) и фотографии олигофениленов с ТАС СГ при дневном освещении (б) и под облучением УФ светом (в)

Дополнительно для подтверждения аморфной или кристаллической природы полученных олигомеров после отжига при +5°С были проведены исследования рентгеновского рассеяния и ПОМ (Рисунок 7). Как и ожидалось, олигомеры **PBP-H**, **PBP-BO** и **PPBPP-BO** являются аморфными, демонстрируя лишь широкое гало на рентгенограмме (Рисунок 7а) и отсутствие двойного лучепреломления в ПОМ. Однако на кривой малоуглового рентгеновского рассеяния олигомера **PPBPP-H** наблюдались два брэгговских пика, а **PPBPP-MH** и **PBP-MH** показали набор рефлексов как в малоугловом, так и в широкоугловом измерительном диапазоне. Эти данные позволяют сделать вывод о том, что олигомер **PPBPP-H** является ЖК материалом, что коррелирует с данными ПОМ (Рисунок 7б), а олигомеры **PBP-MH** и **PPBPP-MH** – кристаллическими материалами.

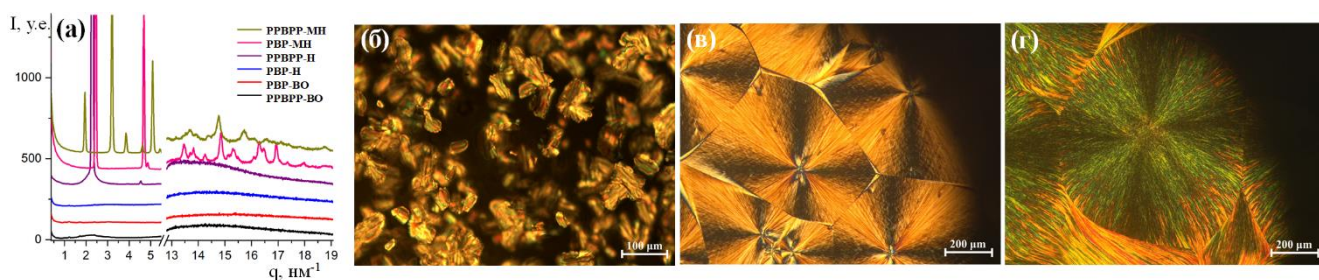


Рисунок 7 – Дифрактограммы **РВР** и **РРВРР** олигомеров после отжига при +5 °С (а), фотографии смектической фазы **РРВРР-Н** (б), фокальной конической текстуры **РВР-МН** (в) и **РРВРР-МН** (г) в ПОМ

При исследовании реологических свойств олигофениленов была обнаружена тенденция к увеличению η и E_a , с увеличением как длины и разветвлённости СГ, так и количества сопряжённых звеньев в структуре олигомера, что связано с повышением уровня межмолекулярных взаимодействий (Таблица 1). В данной серии олигомеров наибольшей η и E_a характеризуется **РРВРР-МН**, что согласуется с его метастабильным поведением.

Спектры поглощения и люминесценции **РВР** и **РРВРР** олигомеров в растворе также не зависят от типа СГ. В слое чистого вещества спектры поглощения в целом близки к спектрам олигомеров в растворе, что является следствием отсутствия сильной агрегации сопряжённых фрагментов (Таблица 2). Для полученных олигофениленов характерен довольно высокий $\Phi_{\text{фл}}$ в растворе (96 – 98 %) и конденсированном состоянии (45 – 92 %). С увеличением числа сопряжённых фрагментов наблюдается смещение максимумов спектров поглощения и люминесценции в длинноволновую область (Таблица 2), что хорошо согласуется с тенденцией сужения запрещённой зоны, определённой по результатам ЦВА.

Таким образом, можно заключить, что *трис*(2-бутилоктил)силильные СГ наиболее эффективно подавляют агрегацию сопряжённых олигофениленов. Однако соединения с такой СГ обладают меньшей термоокислительной стабильностью и большей вязкостью, что может снизить потенциал практического применения подобных олигомеров. Поэтому в дальнейшем для получения ЖОЛ будут применяться более простые с точки зрения синтеза тригексилсилильные СГ.

Синтез и исследование физико-химических свойств олигоарилсиланов с тригексилсилильными СГ

Для подтверждения эффективности тригексилсилильной СГ, представлялось интересным изучить ее солубилизирующую способность на люминофорах с более сложной структурой и большей молекулярной массой, например, на разветвлённых олигоарилсиланах, которые могут обладают эффектом внутримолекулярного переноса энергии и выступать в качестве смесителей спектров фото- и электролюминесценции. Синтез олигоарилсиланов с тригексилсилильными СГ проводили в четыре последовательные стадии по схеме, изображённой на Рисунке 8.

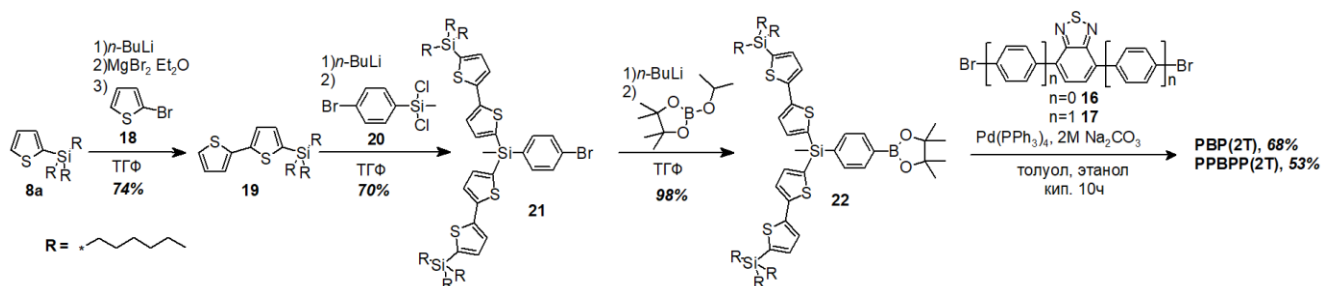


Рисунок 8 – Схема синтеза олигоарилсиланов с тригексилсилильными СГ

Олигоарилсиланы **RBP(2T)** и **PPBP(2T)** оказались жидкими, что подтверждает высокую солубилизирующую способность тригексилсилильных СГ. Влияние параметров химической структуры на их фазовое поведение во многом схоже с олигомерами предыдущей серии – увеличение числа сопряжённых звеньев в структуре олигомеров приводит к увеличению значений $T_{\text{ст}}$, η и E_a (Таблица 1).

Данный тип люминофоров характеризуется двумя максимумами на спектрах поглощения, соответствующие двум типам сопряжённых фрагментов, входящих в их состав: центрального на основе бензотиадиазола и периферийного битиофенового (Рисунок 9). При облучении **RBP(2T)** и **PPBP(2T)** светом 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 почти 100% эффективности переноса энергии от периферийного фрагмента к центральному.

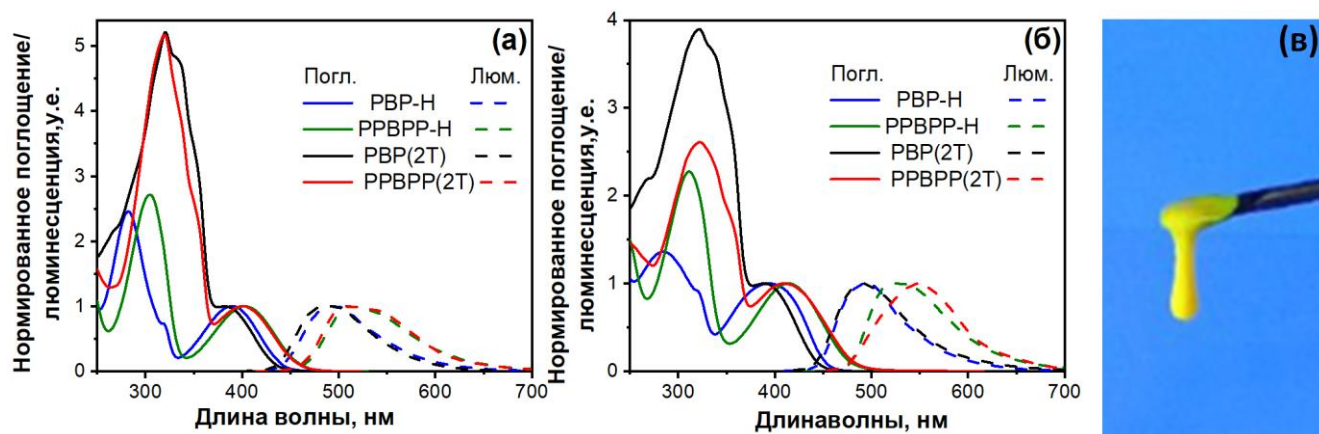


Рисунок 9 – Спектры поглощения и люминесценции жидких олигоарилсиланов в сравнении с олигомерами **RBP-H** и **PPBPP-H** в растворе ТГФ (а) и в плёнках (б), фотография **PPBPP(2T)** под облучением УФ светом (в)

Таким образом, полученные первые ЖОЛ с эффектом «молекулярной антенны» обладают уникальными оптическими свойствами и эффективным переносом энергии не только в растворе, но и конденсированном состоянии.

Синтез и исследование физико-химических свойств олиготиофенов с центральным бензотиадиазольным звеном и тригексилсилильными СГ

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 5,6-дифтор-2,1,3-бензотиадиазол, с использованием зарекомендовавших свою высокую солубилизирующую способность тригексилсилильных СГ. Целевые олиготиофены были получены по схеме, изображённой на Рисунке 10.

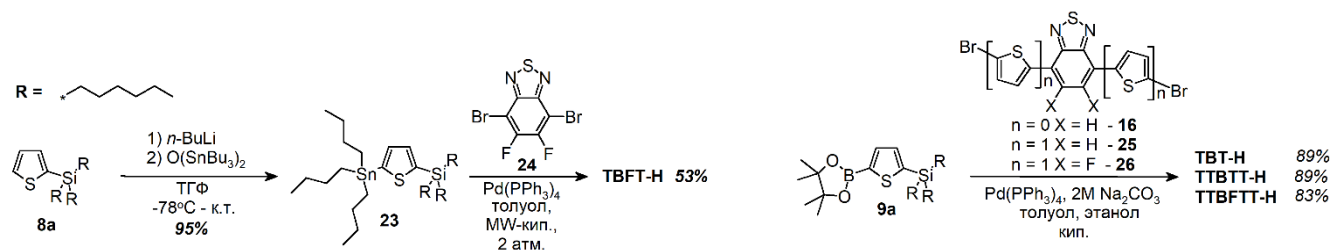


Рисунок 10 – Схема синтеза жидких олиготиофенов

Данные ТГА показывают, что все олиготиофены проявляют хорошую термическую и термоокислительную стабильность, при этом атомы фтора в структуре олигомеров не оказывают значимого влияния на T_d (Таблица 1). В отличие от олигофениленов, все полученные олиготиофены оказались жидкими при комнатной температуре. Для данного типа олигомеров также сохраняется закономерность повышения значений $T_{ст}$, η и E_a с увеличением числа сопряжённых звеньев в структуре (Таблица 1). При этом стоит отметить, что для фторсодержащих олигомеров характерно незначительное повышение η олигомеров, что может быть обусловлено возрастанием уровня межмолекулярных взаимодействий за счёт вклада нековалентных $H\cdots F$ взаимодействий.

Спектры поглощения и люминесценции данных соединений при переходе от растворов к плёнкам заметно уширяются, а максимумы сдвигаются в длинноволновую область (Рисунок 11). Вместе с этим наблюдается и заметное снижение $\Phi_{фл}$ в конденсированном состоянии (Таблица 2).

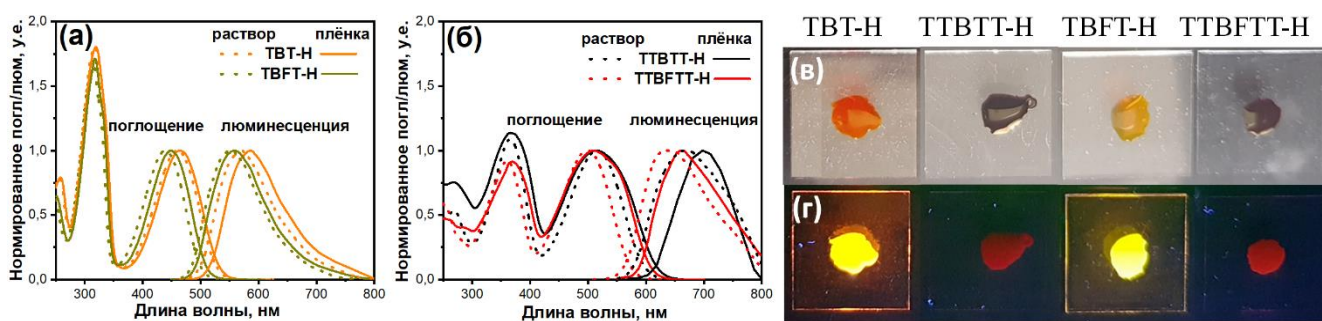


Рисунок 11– Спектры поглощения и люминесценции олиготиофенов **ТВТ-Н** и **ТВFT-Н** (а) и **ТТВТТ-Н** и **ТТВFTТ-Н** (б) и фотографии олиготиофенов при дневном освещении (в) и под облучением УФ светом (г)

Закономерности изменения положения спектрального края поглощения олиготиофенов в зависимости от строения сопряжённого фрагмента хорошо согласуются с результатами, полученными при исследовании данных олигомеров методом ЦВА. При близких значениях уровня НСМО, уровни ВЗМО олиготиофенов возрастают с увеличением числа сопряжённых звеньев олигомеров и при замене дифторбензотиadiaзольного звена на бензотиadiaзольное, что приводит к существенному уменьшению ширины запрещённой зоны (Рисунок 12).

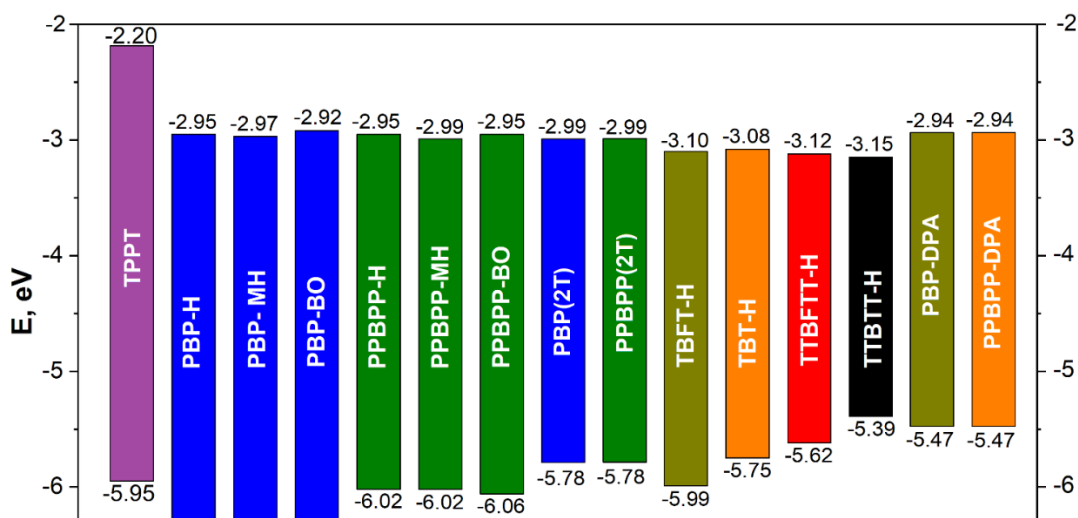


Рисунок 12 – Диаграмма энергетических уровней полученных олигомеров

На основании всестороннего изучения физико-химических свойств олиготиофенов с центральным бензотиadiaзольным звеном выявлено, что, несмотря на возможность более лёгкого перевода в жидкое агрегатное состояние олиготиофенов путём введения тригексилсилильных СГ, их межмолекулярные взаимодействия в конденсированном состоянии 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. Тем не менее, разработанный подход позволяет получать жидкие олигомеры с излучением в различных спектральных диапазонах.

Синтез и исследование физико-химических свойств олигоариламинов с тригексилсилильными СГ

Одной из причин низкого $\Phi_{\text{фл}}$ жидких олиготиофенов в конденсированном состоянии может быть использование тиофеновых фрагментов, что, в свою очередь, может повышать долю синглет-триплетной конверсии с последующими безызлучательными переходами. 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. Использование дифениламина в качестве относительно сильных электронодонорных блоков позволит повысить энергию

уровней ВЗМО, что в итоге приведёт к уменьшению запрещённой зоны олигомера.

Синтез олигоариламинов **PBP-DPA** и **PPBPP-DPA** с тригексилсилильными СГ осуществлялся в четыре последовательные стадии по схеме, изображённой на Рисунке 13.

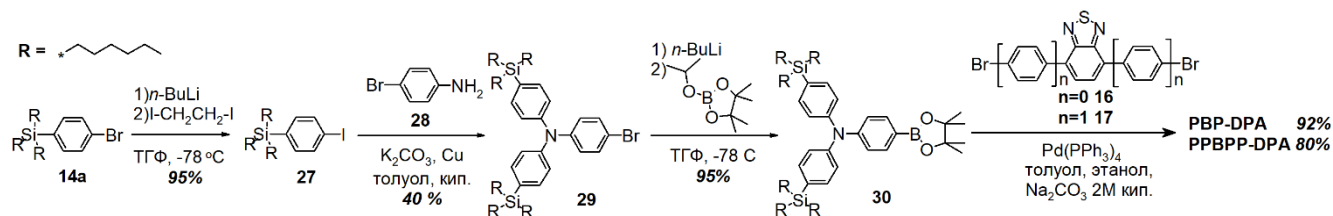


Рисунок 13 – Схема синтеза олигоариламинов с тригексилсилильными СГ

Среди двух полученных олигоариламинов **PBP-DPA** оказался жидким с $T_{ст}$ -36 °C. В целом стоит отметить, что данные олигоариламины характеризуются хорошей термической и термоокислительной стабильностью, а закономерности влияние параметров химической структуры на значения $T_{ст}$, η и E_a во многом схожи с таковыми для олигофениленов и олигоарилсиланов (Таблица 1). При сравнении свойств полученных олигоариламинов с их аналогами **PBP-H** и **PPBPP-H** также наблюдается значительное повышение $T_{ст}$, $T_{пл}$, η и E_a , что свидетельствует о повышении уровня межмолекулярных взаимодействий для олигомеров с дифениламиновыми фрагментами.

Интересной особенностью данных олигоариламинов является смещение максимума поглощения низкоэнергетического перехода и люминесценции с увеличением количества ароматических звеньев центрального сопряжённого фрагмента в коротковолновую область, что не характерно для аналогов **PBP-H** и **PPBPP-H** (Рисунок 14). Вместе с этим наблюдается значительный батохромный сдвиг в спектрах поглощения и люминесценции для олигомеров с дифениламиновыми фрагментами по сравнению с **PBP** и **PPBPP** олигомерами. Кроме того, стоит отметить, что $\Phi_{фл}$ **PPBPP-DPA** и **PBP-DPA** оказался заметно выше, чем у олиготиофенов, излучающих свет в схожих спектральных диапазонах (**TBFT-H** и **TBT-H**) (Таблица 2).

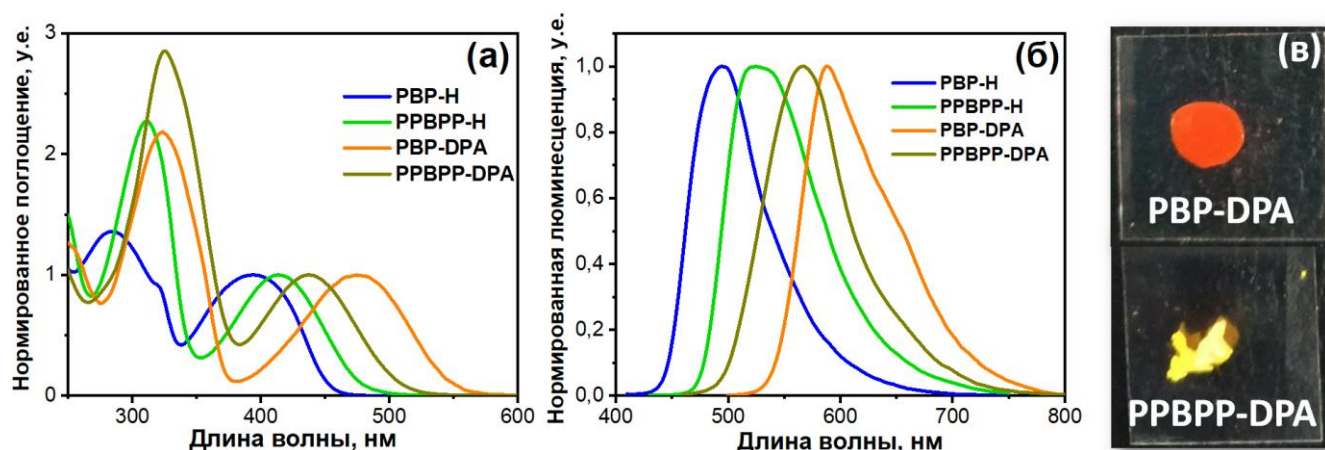


Рисунок 14 – Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) олигоариламинов в сравнении с олигомерами **PBP-H** и **PPBPP-H** в плёнках и фотографии олигоариламинов при дневном освещении (в)

Исследование электрохимических свойств полученных олигоариламинов с тригексилсилильными СГ методом ЦВА показало, что использование электронодонорных дифениламиновых фрагментов в структуре олигомеров привело к значительному повышению энергии ВЗМО и, как следствие, при сопоставимых значениях энергии НСМО, уменьшению запрещённой зоны (Рисунок 12).

Таким образом, тригексилсилильные группы обладают достаточно высокой солубилизирующей 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 $\Phi_{\text{фл}}$.

Сцинтилляционные свойства жидких люминесцентных олигомеров

Одним из наиболее перспективных направлений, в котором могут быть реализованы преимущества ЖОЛ, может оказаться использование их в качестве жидких сцинтилляторов. Для оценки перспектив такого применения ЖОЛ были выбраны жидкие олигомеры, характеризующиеся высоким $\Phi_{\text{фл}}$ и большим

стоксовым сдвигом (**PBP-H**, **PBP-BO** и **PPBPP-BO**). В Таблице 3 приведены результаты исследования сцинтилляционных свойств выбранных олигомеров при облучении их α -частицами с энергией 5,15 МэВ в сравнении с классическим жидким сцинтиллятором на основе раствора *n*-терфенила в *o*-ксилоле 5 г·л⁻¹. Было установлено, что световыход выше у детекторов на основе олигомеров с более высокой массовой долей излучающего сопряженного ядра (**PBP-H**). В то же время при сравнении **PBP-BO** и **PPBPP-BO** значение световыхода больше у олигомера с меньшей массовой долей сопряжённого фрагмента (**PBP-BO**), что может быть связано с большим значением $\Phi_{\text{фл}}$, отчасти компенсирующим нехватку молекул люминофора.

Таблица 3 – Сцинтилляционные свойства жидких олигомеров

Образец	N , МэВ	M , г·моль ⁻¹ ядро	M , г·моль ⁻¹ олигомер	ω , %
PBP-H	620	288	854	34
PBP-BO	440	288	1359	21
PPBPP-BO	360	440	1511	29
<i>n</i> -терфенил в <i>o</i> -ксилоле 5 г·л ⁻¹	360	230		

Примечание: N – световыход; M – молекулярная масса; ω – массовая доля сопряжённого фрагмента в структуре олигомера

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. Таким образом, перспективы практического применения полученных жидких люминесцентных олигомеров в устройствах для регистрации ионизирующих излучений можно считать высокими.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны эффективные солублизирующие 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 (TRPT) 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.

Основное содержание работы отражено в следующих публикациях

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. – T. 224. – C. 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.**