

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ИМ. Н.С. ЕНИКОЛОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ЗАБОРИН ЕВГЕНИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ ПОЛИМЕРОВ,
СОДЕРЖАЩИХ АННЕЛИРОВАННЫЕ ФРАГМЕНТЫ В СОСТАВЕ
ОСНОВНОЙ ЦЕПИ ИЛИ БОКОВЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЯХ

1.4.7 - Высокомолекулярные соединения (химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н. Борщев Олег Валентинович

Москва – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1. Синтез [1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (ВТВТ)	15
1.2. Синтез тиено[3,2-b]тиено[2',3':4,5]тиено[2,3-d]тиофена (тетратиеноацена, ТТА).....	19
1.3. Производные ВТВТ	24
1.4. Производные ТТА	30
1.5. Полимеры на основе ВТВТ	32
1.5.1. Синтез полимеров, содержащих фрагменты ВТВТ в основной цепи .	32
1.5.2. Синтез привитых полимеров, содержащих фрагменты ВТВТ в боковой цепи.....	43
1.6. Полимеры и сополимеры на основе ТТА	60
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	67
2.1. Материалы	67
2.2. Методы синтеза	68
2.3. Методы исследования.....	99
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	104
3.1. Синтез полимеров	107
3.1.1. Синтез полимеров, содержащих ВТВТ в основной цепи.	107
3.1.2. Синтез привитых полимеров, содержащих фрагменты ВТВТ в составе боковых заместителей.....	112
3.1.3. Синтез привитого полимера, содержащего фрагменты ТТА в составе боковых заместителей.....	118

3.1.4. Синтез привитых полиметакрилатов, содержащих фрагменты ВТВТ в составе боковых заместителей.....	123
3.2. Термические свойства и фазовое поведение синтезированных полимеров.....	128
3.2.1. Термические свойства	128
3.2.2. Фазовое поведение	140
3.3. Электрические свойства синтезированных полимеров	148
3.3.1. ОПТ на основе синтезированных полимеров	148
3.3.2. ОПТ на основе смесей полимеров с С8-ВТВТ.....	153
ВЫВОДЫ.....	162
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	164
БЛАГОДАРНОСТИ	166
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	167

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования обусловлена возрастающим интересом к новым органическим полупроводниковым полимерным материалам для органической электроники. Их уникальные электрические свойства в сочетании с механической гибкостью, технологичностью переработки из растворов, а также совместимостью с масштабируемыми и экономичными методами печати, открывают путь к созданию нового поколения устройств: от гибких дисплеев и носимых сенсоров до солнечных фотоэлементов и других устройств печатной электроники.

Особое место в ряду органических полупроводников занимают π -сопряженные полимеры. Сочетая в себе полупроводниковые свойства, характерные для низкомолекулярных органических соединений, с механической стабильностью и способностью образовывать гладкие плёнки, присущими полимерам, эти материалы являются идеальными кандидатами для использования в растворимых композитах чернил для печатных методов нанесения полупроводниковых материалов. Ключевым параметром, определяющим электронные свойства таких полимеров, является наличие в их составе π -сопряженной аннелированной системы. В этом контексте аннелированные структуры, такие как производные [1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофена (**ВТВТ**), тиено[3,2-*b*]тиено[2',3':4,5]тиено[2,3-*d*]тиофена (тетратienoацена, **ТТА**) и их аналоги, демонстрируют исключительно высокий потенциал. Плоское строение и жесткость таких систем способствуют как эффективному внутримолекулярному π - π -сопряжению, так и быстрому переносу зарядов между сегментами соседних полимерных цепей, что приводит к снижению ширины запрещенной зоны, повышению подвижности носителей заряда и улучшению термической стабильности получаемых материалов.

Присоединение аннелированных структур к основной цепи полимеров позволяет получить макромолекулы с заданными электронными характеристиками, а из них – материалы с требуемыми электрическими

свойствами. Однако, несмотря на значительный прогресс в этой области, поиск новых эффективных мономерных фрагментов и разработка стратегий их полимеризации для создания полимеров с улучшенными свойствами остаются актуальной научной задачей. Разработка таких материалов требует глубокого понимания взаимосвязи «структура–свойство», поскольку на итоговые характеристики полимера влияют множество различных факторов: химическая природа полимерной цепи, строение привитого аннелированного фрагмента, растворимость, способность к упорядоченности макромолекул и т.д.

Разработка новых полимеров на основе аннелированных структур является не только актуальной фундаментальной задачей химии высокомолекулярных соединений, но также имеет непосредственное прикладное значение для развития печатной электроники. Высокая растворимость и стабильность получаемых соединений являются необходимым условием для формирования качественных функциональных слоев методами струйной и рулонной печати, что в перспективе позволит перейти от лабораторных образцов к промышленному производству гибких электронных устройств.

Степень разработанности темы исследования

На текущий момент область синтеза и исследования π -сопряженных полимеров на основе аннелированных структур, таких как **ВТВТ** и **ТТА**, остается недостаточно разработанной. Несмотря на выдающиеся полупроводниковые свойства их низкомолекулярных аналогов, демонстрирующих рекордные для органических материалов подвижности носителей заряда, интеграция этих структур в макромолекулы сопряжена с фундаментальными вызовами, что обуславливает их крайне ограниченное присутствие в научной литературе.

Основная проблема заключается в балансе между необходимостью сохранения жесткой π -сопряженной структуры аннелированного ядра для обеспечения эффективного транспорта заряда и требованием обеспечения достаточной растворимости для переработки полученного функционального полимерного материала растворными и печатными методами. Большинство

известных попыток синтеза подобных макромолекул приводит к образованию нерастворимых, непригодных для всестороннего изучения и применения полимеров. Описанные в литературе единичные примеры таких полимеров часто не позволяют установить четкие корреляции между их строением и свойствами.

Разработка методов синтеза растворимых полупроводниковых полимеров на основе **ВТВТ** и **ТТА** является не просто узкоспециализированной синтетической задачей, а актуальной фундаментальной проблемой на стыке органической, полимерной химии и материаловедения. Ее решение позволит:

- **Установить новые фундаментальные закономерности** влияния стерических и электронных факторов жестких аннелированных фрагментов на физико-химические свойства, фазовое поведение и особенности надмолекулярной организации в тонких пленках полученных полимеров.
- **Расширить класс перерабатываемых из раствора органических полупроводников** за счет создания новых высокоупорядоченных полимерных материалов, сочетающих высокие электрические характеристики с достаточной растворимостью.

Следовательно, синтез и систематическое исследование новых полимеров на основе **ВТВТ** и **ТТА** направлено на восполнение недостающих знаний в химии высокомолекулярных соединений и вносит значительный вклад в развитие науки о функциональных органических материалах.

Целью диссертационной работы является синтез новых полимеров, содержащих фрагменты **ВТВТ** и **ТТА** в составе основной цепи или боковых заместителей и выявление закономерностей структура-свойства для полученных функциональных полимерных материалов.

Задачи диссертационной работы:

1. Разработка методов синтеза и получение реакционноспособных прекурсоров, содержащих аннелированные фрагменты **ВТВТ** или **ТТА** с алкильными заместителями различной длины.

2. Синтез привитых полисилоксанов и полиметакрилатов, содержащих аннелированные фрагменты в составе боковых цепей.
3. Синтез линейных карбосилан-силоксановых полимеров, содержащих аннелированные фрагменты в составе основной цепи.
4. Исследование термических свойств и фазового поведения полученных полимеров.
5. Исследование полупроводниковых свойств синтезированных полимеров в органических полевых транзисторах.

Научная новизна

Впервые разработаны методы синтеза и получены новые гребнеобразные полисилоксаны и полиметакрилаты, содержащие аннелированные фрагменты **ВТВТ** и **ТТА** в составе боковых цепей, а также линейные поликарбосилансилоксаны, содержащие фрагменты **ВТВТ** в составе основной полимерной цепи. Методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) и рентгенофазового анализа (РФА) изучены термические свойства и фазовое поведение синтезированных полимеров и выявлено влияние на них природы основной полимерной цепи, количества и строения аннелированных фрагментов, длины алкильных спейсеров и концевых заместителей. Изучение полупроводниковых свойств синтезированных полимеров в органических полевых транзисторах впервые позволило выявить оптимальное химическое строение и состав функционального полимерного материала для достижения высоких подвижностей носителей зарядов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в разработке методов синтеза, позволяющих получать новые линейные и гребнеобразные макромолекулы заданного химического строения и топологии, обладающие полупроводниковыми свойствами. Выявлены основные фундаментальные закономерности между структурой и свойствами таких макромолекул и

функциональных материалов на их основе. С практической точки зрения показано, что синтезированные полимеры могут быть использованы в качестве активного слоя в органических полевых транзисторах, наносимого растворными методами. Максимальная дырочная подвижность в транзисторе на основе смеси одного из синтезированных полимеров и малой молекулы 2,7-диоктил-BTBT, изготовленном с использованием растворных технологий, составила $0,19 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

Достоверность полученных данных

Достоверность полученных в работе данных обусловлена использованием для подтверждения химического строения и изучения свойств синтезированных полимеров комплекса физико-химических методов анализа, реализованных с применением современных методов и подходов, а именно ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР спектроскопии, гель-проникающей хроматографии (ГПХ), элементного анализа, а также непротиворечивостью выявленных закономерностей литературным данным. Результаты работы были представлены в виде научных статей и прошли рецензирование в ведущих российских и зарубежных изданиях, входящих в базы данных «Scopus», «Web of Science» и «Белый список» РЦНИ.

Методология и методы диссертационного исследования

Методология химического синтеза заключалась в разработке синтетических подходов для получения различных полимеров, содержащих аннелированные фрагменты в составе основной полимерной цепи (линейные полимеры) или в составе боковых заместителей (гребнеобразные полимеры). Для этого были выбраны следующие методы синтеза: для получения полисилоксанов обоих типов – реакция полиприсоединения силанов к двойной связи (гидросилилирование), а для получения гребнеобразных полиакрилатов – радикальная полимеризация с вещественным иницированием. Синтез целевых мономеров осуществляли с применением ряда подходов: ацилирование аннелированных фрагментов по Фриделю-Крафтсу с последующим восстановлением кето-групп, гидросилилирование алкенил-производных до силоксанов, а также

нуклеофильное замещение в бромированных структурах ВТВТ метакрилатом калия.

Строение и чистота всех промежуточных соединений, функциональных мономеров и целевых полимеров была подтверждена данными ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР спектроскопии, ГПХ, элементным анализом. Термическая и термоокислительная стабильность полученных соединений была исследована методом ТГА. Фазовое поведение полимеров было исследовано методами дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), поляризационно-оптической микроскопии (ПОМ), малоуглового (МУРР) и широкоуглового рентгеновского рассеяния (ШУРР).

На защиту выносятся следующие положения:

1) Методы синтеза новых растворимых гребнеобразных полисилоксанов и полиметакрилатов, содержащих аннелированные фрагменты **ВТВТ** или **ТТА** в составе боковых заместителей, а также линейных поликарбосилансилоксанов, содержащих фрагменты **ВТВТ** в составе основной полимерной цепочки.

2) Выявленные закономерности влияния природы основной полимерной цепочки, количества и строения привитых аннелированных звеньев, длины алифатических заместителей при аннелированных фрагментах на термические свойства, фазовое поведение и полупроводниковые свойства синтезированных гребнеобразных полимеров.

3) Выявленные закономерности влияния длины алифатических заместителей при аннелированных фрагментах на термические свойства и фазовое поведение синтезированных линейных полимеров.

4) Способ улучшения полупроводниковых характеристик органических полевых транзисторов на основе гребнеобразных полисилоксанов с аннелированными фрагментами ВТВТ путем получения их смесей с низкомолекулярным соединением 2,7-диоктил-ВТВТ.

Личный вклад соискателя

Автор принимал личное участие во всех этапах выполнения работы: от

постановки задачи исследования, формирования плана работ, проведения анализа научно-технической литературы по проблеме, разработки методов синтеза, подготовки образцов для исследований, до проведения синтеза, выделения и очистки полученных промежуточных и конечных соединений, функциональных мономеров и полимеров, обработки и анализа экспериментальных данных, обсуждения результатов и подведения итогов исследования, подготовки публикаций по результатам исследований. Провел интерпретацию данных различных физико-химических методов анализа синтезированных промежуточных соединений, целевых мономеров и полимеров, включая данные ЯМР-спектроскопии, ТГА, ДСК, ГПХ, элементного анализа.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на 12 международных и российских научных конференциях в виде устных и стендовых докладов: International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2021, IFSOE-2022, IFSOE-2023, IFSOE-2024, IFSOE-2025), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых («Ломоносов-2021» «Ломоносов-2023»), Всероссийская школа-конференция с международным участием по биосовместимой электронике и робототехнике (2022, 2024), VI Северо-Кавказский симпозиум по органической химии (NCOCS-2022), XIX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (ОЛИГОМЕРЫ-2022), XVII Курчатовская молодежная междисциплинарная научная школа (2023).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 3 научные статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Simple synthesis of alkyl derivatives of tetrathienoacene and their application in organic field-effect transistors / M. S. Skorotetcky, O. V. Borshchev, **E.A. Zaborin** [et al.] // Journal of Materials Chemistry C. – 2021. – Т. 9. – № 32. – С. 10216–10221.

2. Синтез, термическое и фазовое поведение полисилоксанов с привитыми диалкилзамещенными [1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофеновыми группами / **Е. А. Заборин**, О. В. Борщев, М. С. Скоротецкий [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия Б – 2022. – Т. 64. – № 6. – С. 435-449.

3. Синтез и фазовое поведение нового кремнийорганического полимера с фрагментами [1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофена в основной цепи / Гудкова И. О., **Е. А. Заборин**, О. В. Борщев [и др.] // Высокомолекулярные Соединения. Серия С. – 2024. – Т. 66. – № 1. – С. 82–92.

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждений, выводов, списка литературы. Работа изложена на 182 страницах печатного текста, содержит 85 рисунков, 13 таблиц и 137 ссылок на источники литературы.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательских работ в ИСПИМ РАН им. Н. С. Ениколопова в Лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники в период с 2020 по 2024 год, а также в рамках гранта на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития № 075-15-2024-560 от 25 апреля 2024 года.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Органические полупроводники — это класс материалов на основе углеродных соединений, способных проводить электричество под действием света или электрического поля. Первые свидетельства полупроводниковых свойств органических соединений были обнаружены в 50-х годах XX века, когда исследователи заметили фотопроводимость в полициклических ароматических углеводородах. Однако настоящий прорыв произошел в 1977 году, когда Алан Хигер (Alan J. Heeger), Алан Макдиармид (Alan MacDiarmid) и Хидэки Сиракава (Hideki Shirakawa) открыли высокую проводимость в допированном полиацетилене, за что в 2000 году получили Нобелевскую премию по химии [1].

В XXI веке актуальность работ в области электронных устройств на основе органических полупроводников значительно возросла, эволюционировав от перспективного направления исследований до полноценной отрасли с коммерчески доступными продуктами [2-13]. Появилось множество устройств органической электроники, таких как органические полевые транзисторы (ОПТ) [14-21], органические светоизлучающие диоды (ОСД) [22-32], органические солнечные батареи (ОСБ) [33-44], органические светоизлучающие транзисторы (ОСТ) [45-52], органические электролитические транзисторы (ОЭТ) [53], различные био- [54-62] и хемосенсоры [63-66] на их основе.

Органические полупроводники представляют собой π -сопряженные органические молекулы, олигомеры со строго определенной степенью полимеризации или полимеры с чередующимися одинарными и двойными связями. Делокализованные π -электроны создают облако электронной плотности над и под молекулярной плоскостью. π -электронная плотность двух соседних молекул может слабо взаимодействовать, и эти π - π взаимодействия сильно влияют на оптические и транспортные свойства органических полупроводников [67]. Одно из первых систематических исследований в этой области датируется 1994 годом; в данной работе Питером М. Казмайером (P. M. Kazmaier) и Роалдом Хоффманом (R. Hoffmann) была изучена кристаллохромия пигментов на основе

перилена от π -перекрытия для одномерной упаковки кристаллов перилена с помощью расширенных расчетов по методу Хюккеля в зависимости от поперечного и продольного смещения [68]. Дальнейшие работы продолжили исследования влияния сопряжения в низкомолекулярных соединениях, олигомерах [69] и полимерах [70,71] на оптические и электрические свойства. Кроме того, широкое развитие получила область молекулярного дизайна и синтеза новых органических полупроводниковых материалов с заданными оптическими и электронными свойствами для использования в электронных устройствах [72].

Помимо хороших оптических и электрических свойств, к новым материалам предъявляются следующие требования: устойчивость к окислению и хорошая растворимость в органических растворителях. Также исследователи уделяют особое внимание контролю морфологии тонких плёнок, а во многих случаях — точной настройке их кристалличности [73]. Влияние степени кристалличности плёнки органического полупроводника на эффективность устройства подчёркивает важность межмолекулярных взаимодействий в кристаллической фазе при разработке новых материалов для органической электроники.

Аннелированные молекулы, например, ацены, такие как тетрацен, пентацен и некоторые высшие ацены, являются хорошими органическими полупроводниками, обладающими высокой подвижностью носителей заряда, однако для этих соединений характерны низкие растворимость и стабильность к окислению, что сильно ограничивает их практическое применение. В отличие от аценов, гетероацены, в которых часть бензольных колец заменена на конденсированные тиофеновые и/или пиррольные циклы, демонстрируют не только улучшенные электронные свойства, но и повышенную устойчивость к окислению [74].

Наличие атомов серы в структуре гетероаценов способствует образованию межмолекулярных взаимодействий ($S \dots S$, $S \dots H$ и $S \dots \pi$), что связано с высокой поляризуемостью серы. Такие взаимодействия не только благоприятствуют

переносу заряда, но и существенно влияют на упаковку молекул в кристаллической структуре. Кроме того, гетероацены обладают более жестким строением, усиленным π -сопряжением, увеличенной шириной запрещенной зоны и повышенной стабильностью по сравнению с линейно-сопряженными олиго- и политиофенами благодаря более эффективному перекрытию p_z -орбиталей [75]. Среди упомянутых выше π -сопряженных гетероаценов, содержащих тиофеновые фрагменты, особое место занимают [1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофен (**ВТВТ**) и тиено[2'',3'':4',5']тиено[2',3'-*d*]тиено[3,2-*b*]тиофен или тетратииеноацен (**ТТА**) и их производные, которые демонстрируют лучшие характеристики по сравнению с классическими аценами, такими как пентацен и гексацен. Их высокая окислительная стабильность, хорошая растворимость и эффективное межмолекулярное взаимодействие делают их перспективными материалами для органической электроники, включая ОПТ [76, 77] ОСД [78], фотодиоды [79], биосенсоры [80] и газовые сенсоры [81].

Также производные **ВТВТ** и **ТТА** демонстрируют высокую кристалличность и упорядоченную упаковку, что положительно сказывается на подвижности носителей заряда устройств. Например, был получен монокристалл **ВТВТ** с максимальной подвижностью носителей заряда до $0,032 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [82]. На основе **ВТВТ** и **ТТА** получают симметричные и асимметричные производные с различными заместителями, такими как фенильные или алкильные группы. Ярким примером является 2,7-диоктил-[1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофен (**С8-ВТВТ**), который на сегодняшний день является одним из лучших соединений для ОПТ, обеспечивая высокие значения подвижности дырок в кристаллических тонких пленках, нанесенных из растворов [83-86].

Ниже отражены и систематизированы основные подходы к получению **ВТВТ** и **ТТА**, их производных, а также полимеров и сополимеров на их основе, перспективных в качестве полупроводниковых материалов для устройств органической электроники.

1.1. Синтез [1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофена (ВТВТ)

Молекулярная структура **ВТВТ** была предложена еще в 1949 году, когда Хортон (Horton) обсуждал возможные продукты в термической реакции толуола и элементарной серы [87]. В 1965 году М.Г. Воронков и В.Э. Удре (Udre) путем плавления серы с дихлорметилбензолом при высоких температурах (250-300°C) получили **ВТВТ** (Рисунок 1) с выходом свыше 60% [88]. Позже в 2002 году эта методика была повторена группой ученых из Чехии [89]. Они нагревали серу с α,α -дихлортолуолом до 240-270°C в течение 23 ч и после хроматографической очистки получили **ВТВТ** с выходом 32%.

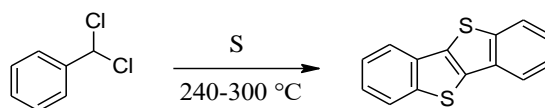


Рисунок 1 – Схема синтеза **ВТВТ** из дихлорметилбензола [88]

Сашида и Ясуйке (Sashida, Yasuike) [90] осуществили синтез **ВТВТ** по реакции литирования 2,2'-дибромдифенилацетилена трет-бутиллитием в сухом тетрагидрофуране (ТГФ) с последующей обработкой порошком серы. Такой подход позволяет селективно получить **ВТВТ** с выходом 49% (Рисунок 2).

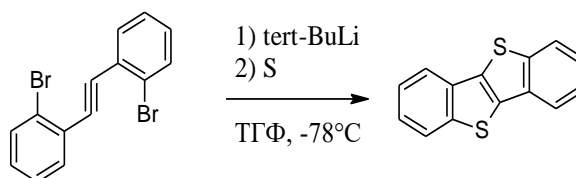


Рисунок 2 – Схема синтеза **ВТВТ** из 2,2'-дибромдифенилацетилена [90]

Другая группа японских ученых под руководством Сайто Масахико (Saito Masahiko) предложила одностадийный синтез [1]бензотиено[3,2-*b*]бензотиофена из коммерчески доступных *o*-дигалогенстильбенов с использованием комбинированных реагентов, состоящих из нонагидрата сульфида натрия (Na₂S·9H₂O) или гидросульфида натрия (NaSH·*n*H₂O) и серы, а также описала состав побочных продуктов [91]. Реакционную смесь нагревали при 180 °C в

течение 4 ч, и после хроматографической очистки выход составил 33% для *о*-дихлорстильбена и 44% для *о*-дибромстильбена (Рисунок 3).

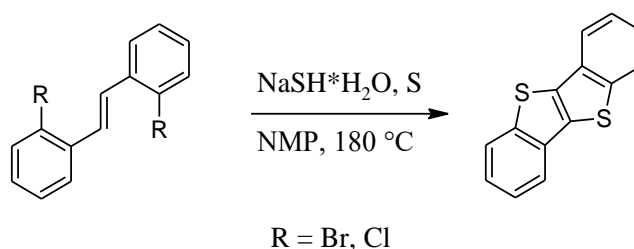


Рисунок 3 – Схема синтеза **ВТВТ** из *о*-дигалостильбена [91]

Позже Масахико предложил еще одну методику синтеза **ВТВТ**, которая стала одной из самых привлекательных на сегодняшний день, благодаря доступности реагентов, их низкой токсичности, а также хорошей воспроизводимости [92]. В работе были изучены различные условия получения **ВТВТ** из *о*-хлорбензальдегида путем нуклеофильного сульфирования в присутствии гидросульфида натрия (Рисунок 4). В предложенной методике 2 стадии: на первой реакционная смесь из *о*-хлорбензальдегида и двух моль-эквивалентов гидросульфида натрия в *n*-метилпирролидоне (NMP) нагревали при 80 °C в течение одного часа, а затем температуру поднимали до 180 °C и грели в течение 16 часов. **ВТВТ** был получен с выходом 43%.

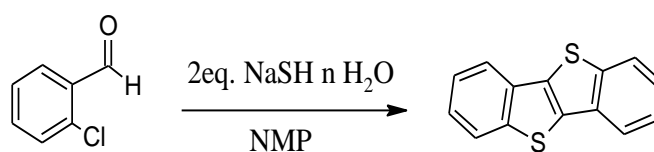


Рисунок 4 – Схема синтеза **ВТВТ** из *о*-хлорбензальдегида [92]

Жердевой С.Ю. с соавт. был предложен синтез **ВТВТ** путем восстановления йодистым водородом *о*-дисульфохлоридов стильбена при 100 °C в течение 8 ч в уксусной кислоте с дальнейшей обработкой трибромидом пиридиния с выходом 79% (Рисунок 5). По этой же методике можно получать 2,7-дибром- и динитро-производные **ВТВТ** из соответствующих производных *о*-дисульфохлоридов

стильбена [93].

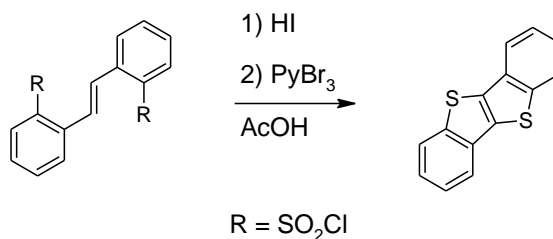


Рисунок 5 – Схема синтеза **ВТВТ** из *о*-дисульфохлорида стильбена [93]

В работе [94] предложен трехстадийный метод синтеза **ВТВТ**, в котором используется последовательное аннелирование с образованием тиофенового кольца. Первая циклизация происходит при взаимодействии *о*-[2-(триметилсилил)этинил]тиоанизола с фенилсульфенилхлоридом с образованием фенилтиобензо[*b*]тиофена. Затем защитная TMS-группа под действием монохлорида йода (ICl) замещается на йод. На последней стадии происходит катализируемое палладием внутримолекулярная циклизация с образованием тиофенового кольца, с суммарным выходом продукта 61% (Рисунок 6).

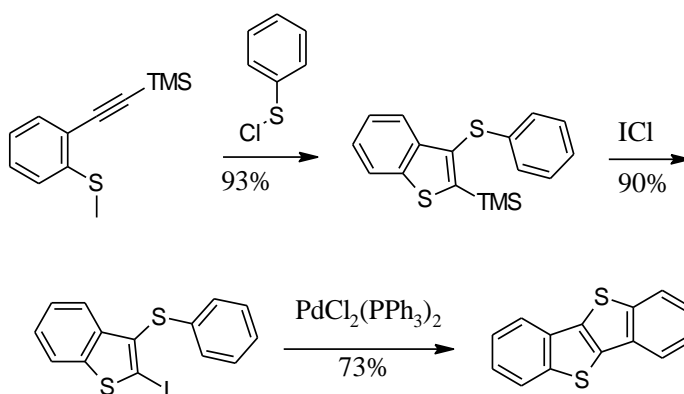
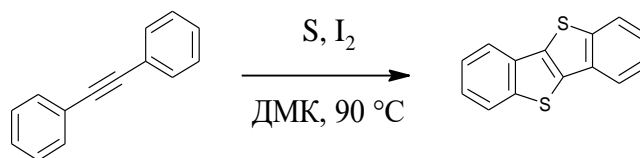
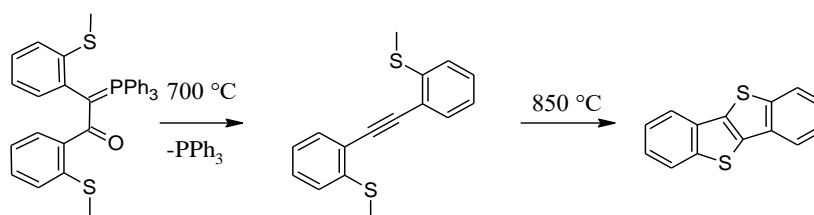


Рисунок 6 – Синтез **ВТВТ** с последующим тиофен-аннелированием [94]

Недавно Ш. Сакай (S. Sakai) с коллегами получили **ВТВТ** с выходом 22% [95]. Методика синтеза похожа на представленную ранее на рисунке 3. Однако, в данном случае, суть метода заключается в обработке йодом дифенилацетилена, с добавлением серы в растворе диметилкарбоната (ДМК) и последующим кипячением в течение 15 часов (Рисунок 7).

Рисунок 7 – Синтез **ВТВТ** из дифенилацетилена [95]

В 1995 году Эйткен (Aitken) [96] и его коллеги описали экзотический метод синтеза **ВТВТ**, заключающийся в мгновенном вакуумном пиролизе замещенного бис-(2-метилтиофенил)трифенилфосфоранилиденэтанола (Рисунок 8) при температуре 700-850°C. Авторы утверждают, что в результате термического выделения PPh_3O во время пиролиза при температуре 700°C образуется бис-(*o*-тиометилфенил)ацетилен. При дальнейшем нагревании до 850°C происходит циклизация с участием тиометильных радикалов и образованием **ВТВТ** с выходом 36%.

Рисунок 8 – Синтез **ВТВТ** из дифенилацетилена [96]

Сашида (Sashida) и Ясуийке (Yasuike) разработали синтез аннелированных гетероаценов, содержащих атомы 16 группы, включая **ВТВТ**, с использованием промежуточного продукта 2,2'-дибромдифенилацетилена [97]. При этом на первой стадии протекает реакции кросс-сочетания в условиях Соногаширы, в которой *o*-бромйодобензол взаимодействует с ацетиленом в присутствии палладиевого катализатора, йодида меди и пиперидина в бензоле при 80°C с образованием соответствующего дифенил производного с выходом 77 %. Затем проводилась реакция депротонирования с помощью *трет*-бутиллития с последующим добавлением серы, что позволило получить **ВТВТ** с выходом 49% (Рисунок 9).

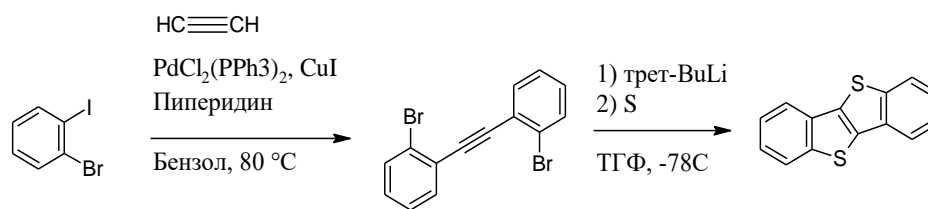


Рисунок 9 – Синтез **ВТВТ** из *o*-бромйодбензола [97]

Таким образом, в литературе описано 9 различных методов синтеза **ВТВТ**, однако наиболее привлекательным является метод, представленный на рисунке 4, поскольку он легко воспроизводим – в среднем выход составляет 30-35%, а исходные соединения являются недорогими и коммерчески доступными.

1.2. Синтез тиено[3,2-*b*]тиено[2',3':4,5]тиено[2,3-*d*]тиофена (тетратиеноацена, **ТТА**)

Впервые **ТТА** был синтезирован Ясухиро Мазаки (Y. Mazaki) и Кейджи Кобаяши (K. Kobayashi) в 1985 году на основе многостадийного синтеза из 3,4-дибромтиофена с получением важного промежуточного прекурсора 3-бромотиено[3,2-*b*]тиофена (Рисунок 10) [98]. Последний обрабатывали *n*-бутиллитием, затем в реакционную смесь вводили 3-тиенилдисульфид в качестве источника серы, с образованием промежуточного 3-(3-тиенилтио)тиено[3,2-*b*]тиофена с выходом 82%. Далее 3-(3-тиенилтио)тиено[3,2-*b*]тиофен вводили к реакцию с *n*-бутиллитием с последующей обработкой дихлоридом меди с образованием **ТТА** с выходом 60%. Суммарный выход для двух последних стадий синтеза составил 49%. В 1992 году [99] авторы повторили синтез, увеличив выход 3-(3-тиенилтио)тиено[3,2-*b*]тиофена с 82% до 88%, что увеличило суммарный выход для двух последних стадий до 53%.

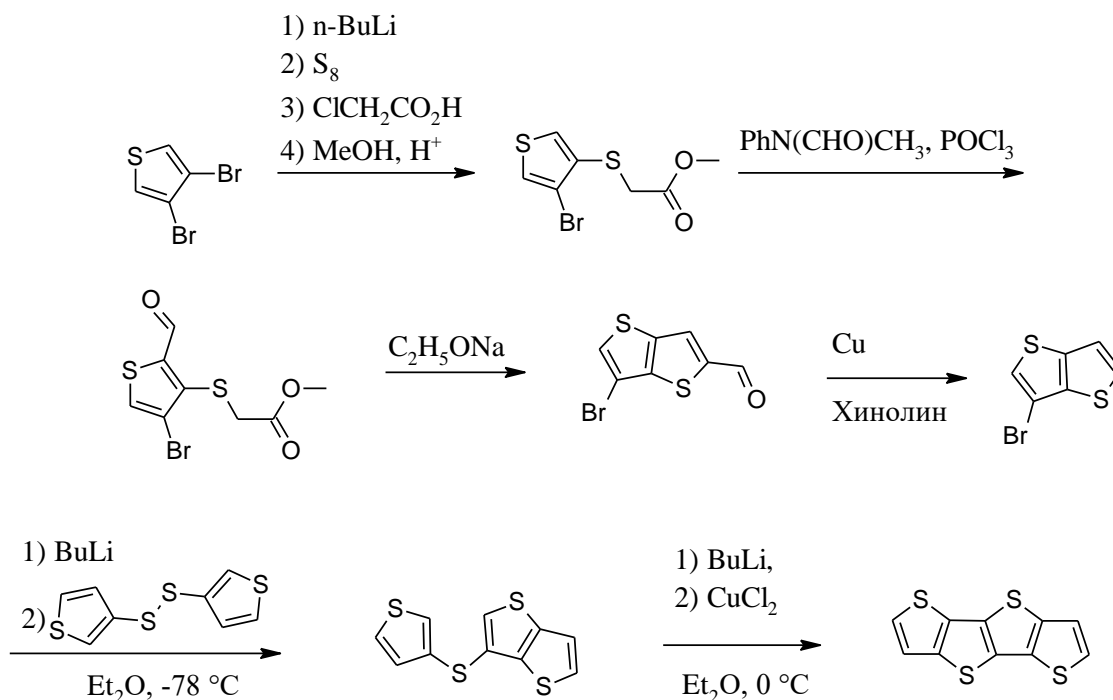
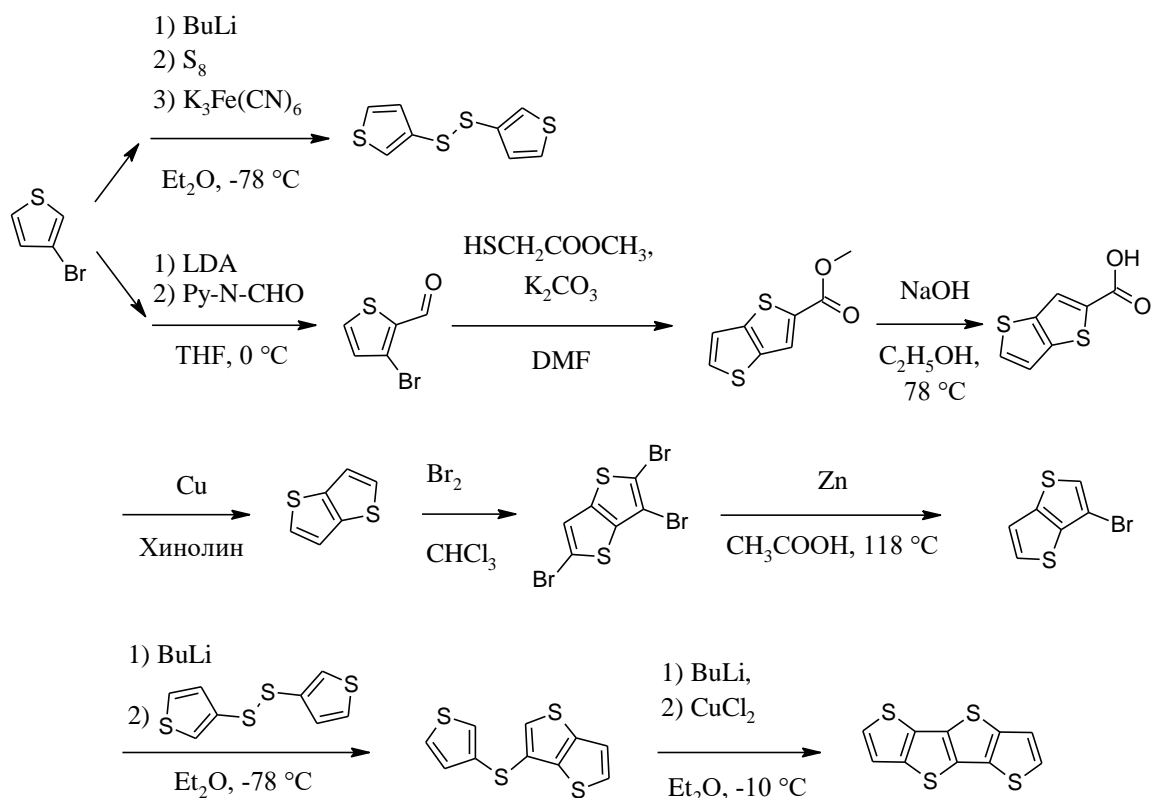


Рисунок 10 – Схема синтеза **ТТА** из 3,4-дибромотиофена [98]

Ин Лю (Ying Liu) с коллегами представили синтез ТТА (Рисунок 11) с подробным описанием получения двух прекурсоров из коммерчески доступного 3-бромотиофена: 6-стадийный синтез 3-бромотиено[3,2-*b*]тиофена с общим выходом 35% и 3-тиенилдисульфида с выходом 75% [100]. Последующие две стадии проводились в условиях, описанных выше. Авторы получили практически с количественным выходом 3-(3-тиенилтио)тиено[3,2-*b*]тиофен – 95%, однако реакцию циклизации провели с выходом 35%, и суммарным выходом для двух последних стадий 33%.

Рисунок 11 – Схема синтеза **ТТА** [100]

Еще три стратегии синтеза **ТТА** были описаны Чандэ Юн (Jangdae Youn) и коллегами [101]: 8-стадийный синтез **ТТА** из 3-бромотиофена с суммарным выходом 16% и два синтеза *in situ* (без выделения промежуточных продуктов реакции).

Одна из стратегий *in situ* (Рисунок 12) представляет собой последовательное циклоприсоединение [1+1+2] и включает в себя литирование 3-бромтиофена, затем добавляют серу S₈ и тозилхлорид. Далее смесь обрабатывают 3-литийтиено[3,2-*b*]тиофеном и без выделения промежуточного продукта, реакционную смесь снова литируют с последующей реакцией циклизации с помощью дихлорида меди. Таким образом удалось получить **ТТА** с выходом 27%. Второй способ (Рисунок 12) аналогичен первому, с той разницей, что в начале используется 3-бромотиено[3,2-*b*]тиофен, и затем к реакционной среде добавляют 3-литийтиофен. Такой «обратный» подход позволил получить **ТТА** *in situ* с выходом ≈22%.

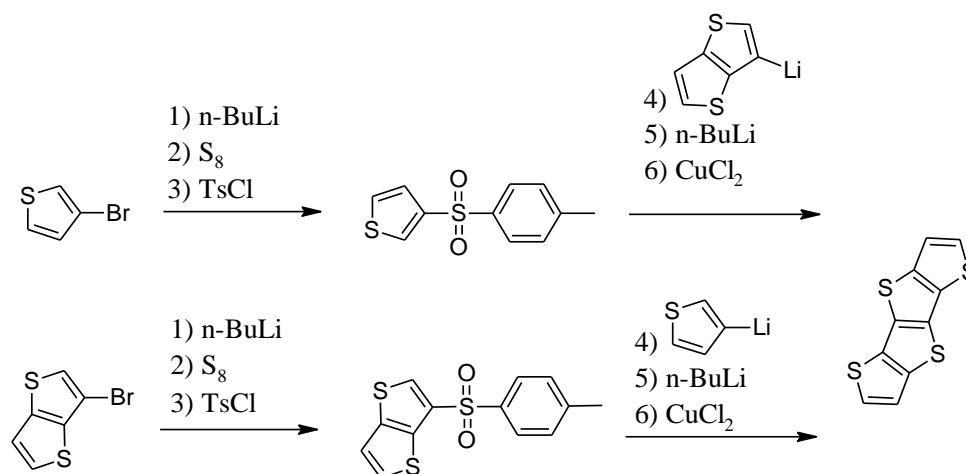


Рисунок 12 – Две стратегии синтеза **ТТА** *in situ*: [1+1+2] верхняя, [2+1+1] нижняя [101]

Третья стратегия синтеза **ТТА** (Рисунок 13) заключается в последовательном аннелировании тиофеновых колец. Сперва происходит аннелирование полученного из 3-бромтиофена 2-формил-3-бромтиофена взаимодействием 2-меркаптоэтанола с образованием эфира тиено[3,2-*b*]тиофена. Полученный эфир переводят в кислоту взаимодействием с раствором щелочи, а затем бромруют с образованием 2,3,5,6-тетрабромтиено[3,2-*b*]тиофена. Следующие стадии повторяются: бромиды в положениях 2 и 6 превращаются в соответствующую дикарбоновую кислоту. Затем обработкой 2-меркаптоэтанола происходит аннелирование колец с образованием диэфира **ТТА** в положениях 2 и 6, который щелочью переводят в 2,6-дикарбоновую кислоту **ТТА**. Заключительная стадия – обработка медью в хинолине позволяет получить **ТТА** с выходом 58% и общим выходом 16% за 8 стадий.

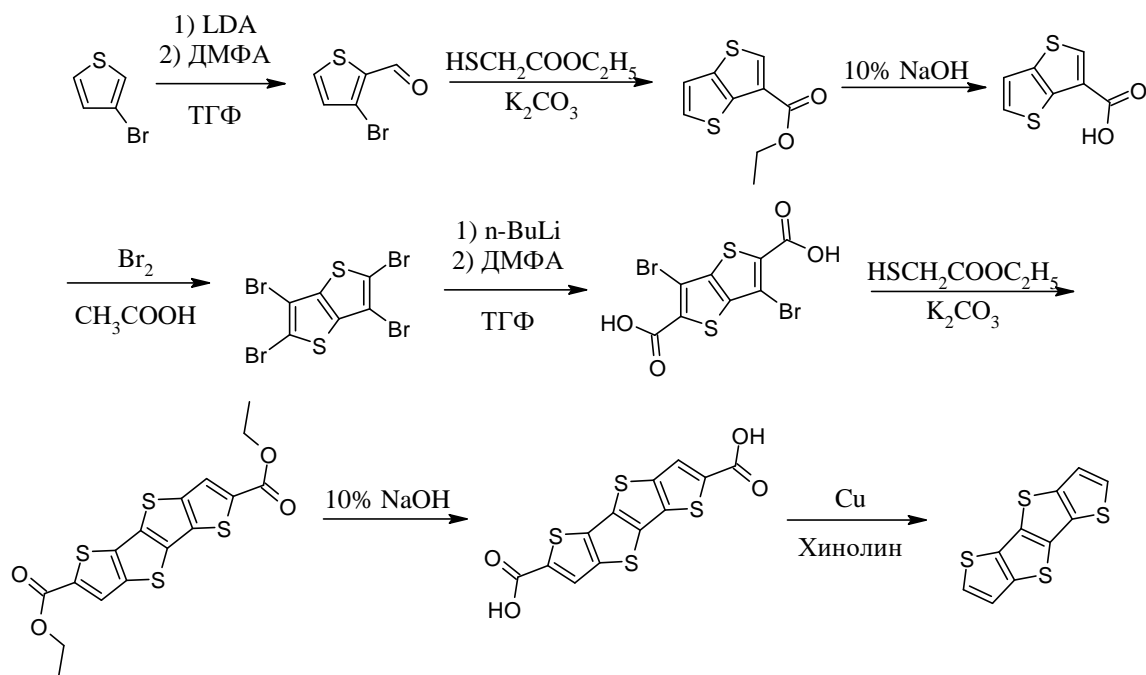
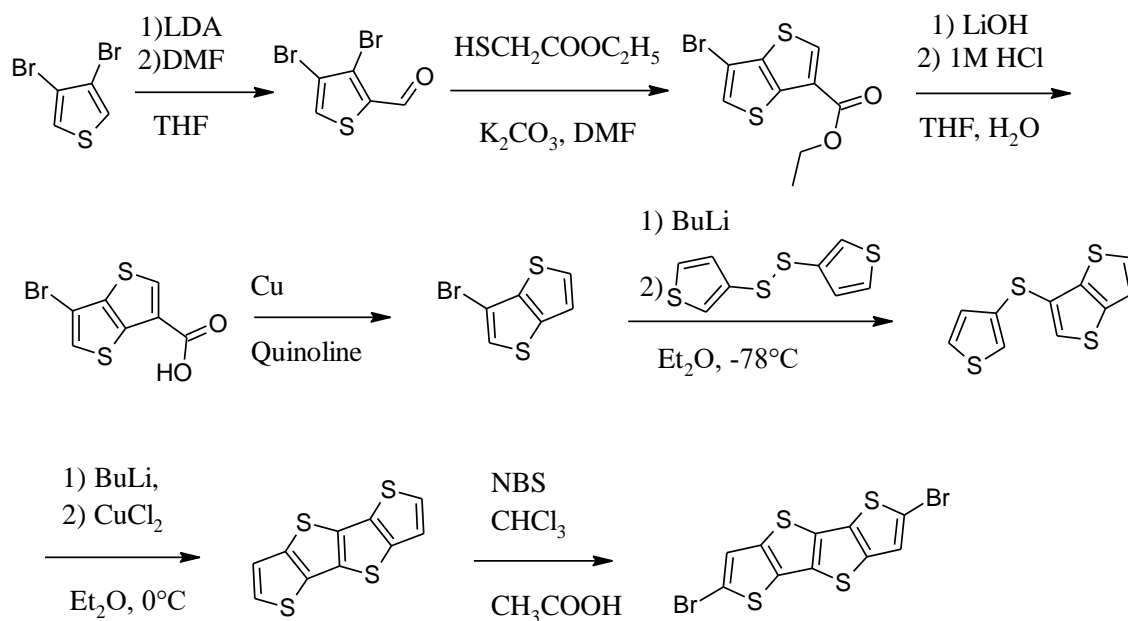


Рисунок 13 – Схема синтеза **ТТА** через последовательное сдваивание кольца [101]

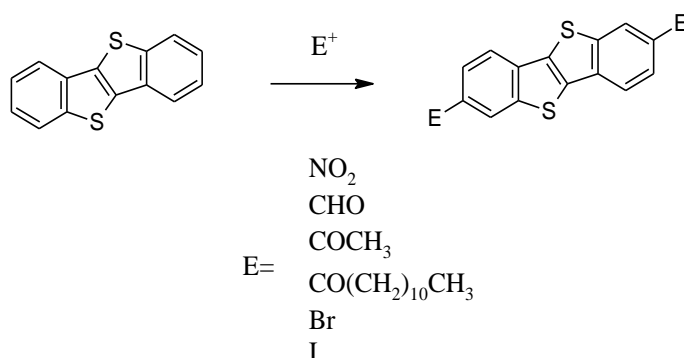
В нашей лаборатории М.С. Скоротецким с коллегами была предложена улучшенная методика синтеза **ТТА** [102]. Она основана на комбинации и оптимизации уже известных стратегий синтеза, что позволило получить 3-бромотиено[3,2-*b*]тиофен с выходом 72% за 4 стадии и **ТТА** с выходом 45% за 6 стадий (Рисунок 14). Следует отметить, что авторами также был получен 2,6-дибромо-**ТТА** с количественным выходом путем взаимодействия *N*-бромсукцинимиды в смеси хлороформа и уксусной кислоты. Полученный функциональный дибромид является важным строительным блоком, который может быть легко использован в дальнейшем для получения различных сопряженных молекул с использованием реакций кросс-сочетания.

Рисунок 14 - Комбинированная схема синтеза **ТТА** [102]

Все описанные в литературе и представленные выше синтезы **ТТА** многостадийны, сложны с точки зрения воспроизводимости, используют сравнительно дорогие реагенты, из чего можно сделать вывод, что работа с **ТТА**-производными значительно трудозатратнее, чем с **ВТВТ**-производными.

1.3. Производные **ВТВТ**

ВТВТ может селективно вступать в реакции электрофильного замещения с получением преимущественно 2,7-замещенных продуктов: нитрование, формилирование, ацилирование [89], а также галогенирование [103] (Рисунок 15).

Рисунок 15 – Общая схема электрофильного замещения **ВТВТ** [89]

Так, 2,7-бис-(триметилстаннил)-**ВТВТ** для реакции кросс-сочетания Стилле [104] был получен из дибромо-производного **ВТВТ** путем обработки *n*-бутиллитием в ТГФ, с последующим введением в реакцию хлорида триметилолова с образованием целевого соединения с выходом 60% (Рисунок 16).

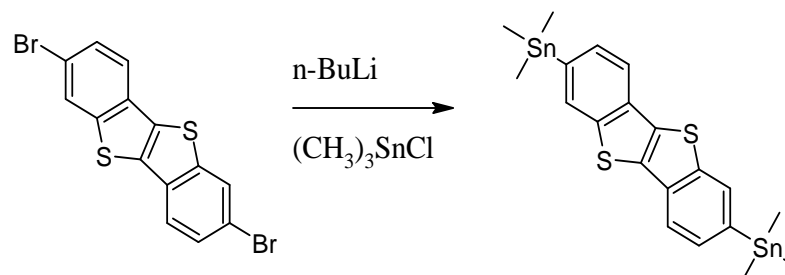


Рисунок 16 – Схема получения 2,7-бис-(триметилстаннил)-**ВТВТ** [104]

Азидное производное **ВТВТ** было получено из 2-амино производного **ВТВТ** [105]. Данное соединение находит применение в реакциях азид-алкинового циклоприсоединения, катализируемого медью. На первой стадии к амину было добавлено 6 моль соляной кислоты и в течение 20 минут смесь нагревали при 70°C, затем охлаждали до 0 °C и добавляли по каплям водный раствор нитрита натрия (Рисунок 17). Суспензию перемешивали в течение получаса, затем добавляли раствор азидата натрия и перемешивали еще 2 часа при 0°C с образованием целевого азидата **ВТВТ** с выходом 76%.

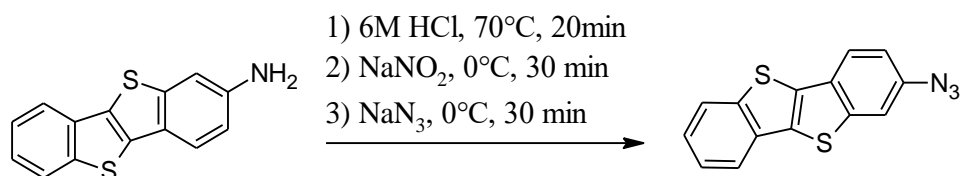


Рисунок 17 - Схема получение азидного производного **ВТВТ** [105]

Хидеаки Эбата (Hideaki Ebata) с коллегами синтезировали двумя методами гомологический ряд симметричных диалкилпроизводных **ВТВТ** [106]. Первый метод включал в себя ацилирование по Фриделю-Крафтсу **ВТВТ** в присутствии хлорида алюминия, с последующим восстановлением гидразин гидратом и

щелочью по реакции Кижнера-Вольфа. Второй метод заключался в реакции сочетания Соногаширы дийод производного **ВТВТ** и ряда алкинов в присутствии палладиевого катализатора. Затем следовала реакция каталитического гидрирования в присутствии палладия на угле (Рисунок 18).

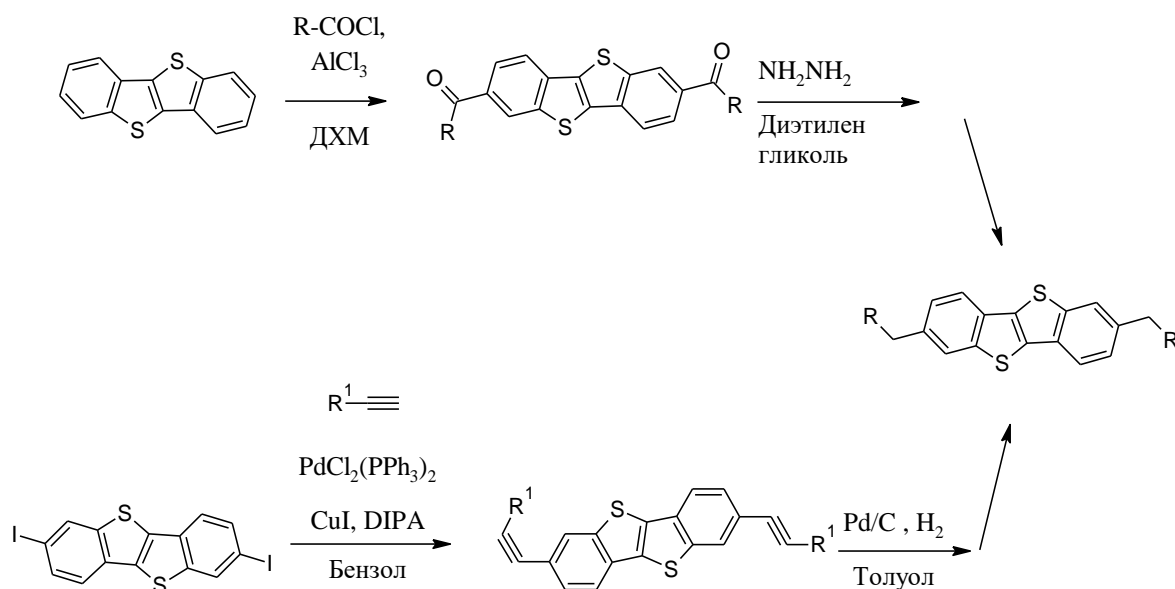


Рисунок 18 – Две синтетические стратегии синтеза диалкил-замещенных производных **ВТВТ** [106]

В нашей лаборатории О.В. Борщевым с коллегами был предложен синтез силоксановых димеров на основе **ВТВТ** [107]. В основе синтеза лежит реакция гидросилилирования между **ВТВТ**-производным, содержащим концевую двойную связь, и гидридсилильной группой силоксана (Рисунок 19).

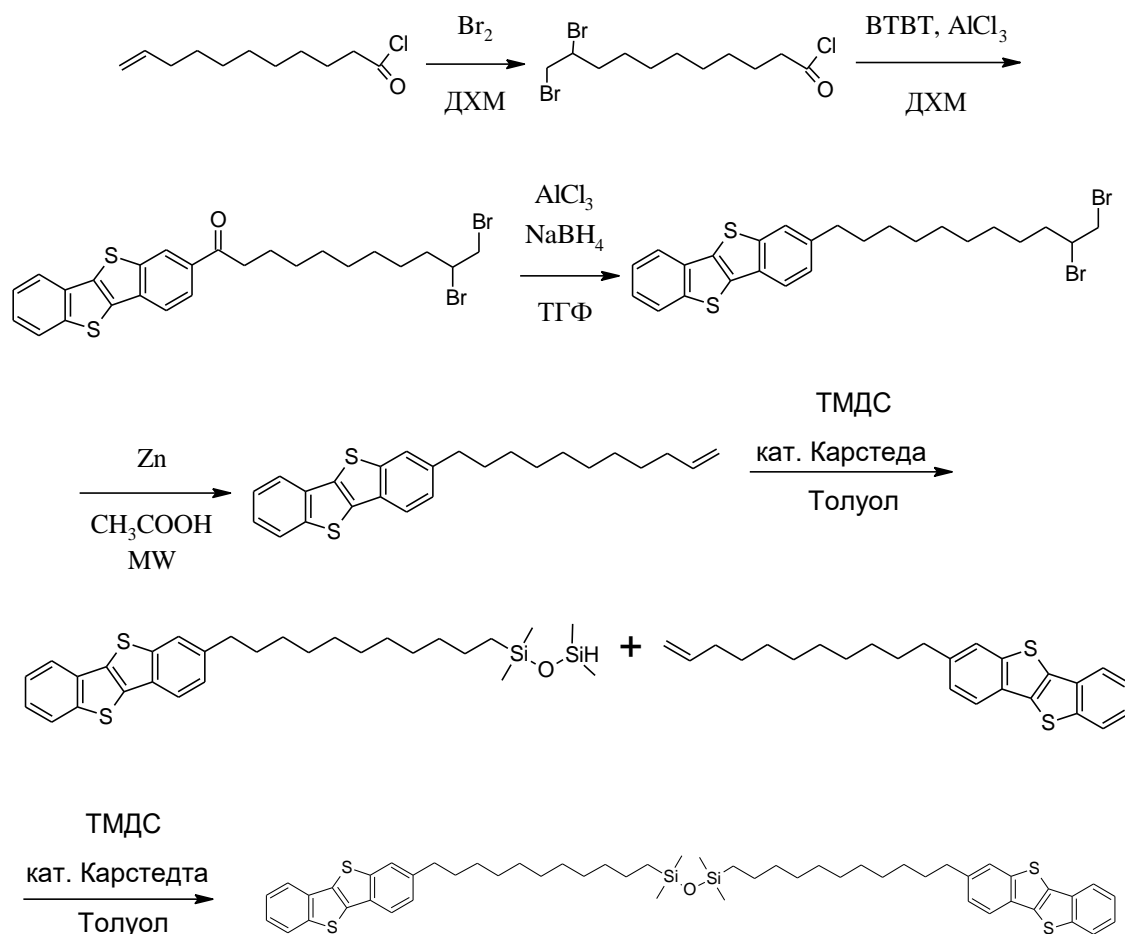


Рисунок 19 – Схема синтеза силоксанового димера, содержащего **ВТВТ** [107]

Для синтеза такого **ВТВТ** производного сперва пробовали использовать 10-ундеканоил хлорид для ацилирования **ВТВТ** по реакции Фриделя-Крафтса. Однако под воздействием кислот Льюиса 10-ундеканоил хлорид не вступает в реакцию ацилирования, поскольку активная терминальная двойная связь вступает в реакцию полимеризации под действием кислот Льюиса, что затрудняет образование ацильного катиона. Поэтому была использована реакция бромирования/дебромирования для защиты двойной связи. Для этого 10-ундеканоил хлорид бромировали с образованием дибромпроизводного с выходом 80%. Это позволило использовать полученный 10,11-дибромундеканоил хлорид в реакции ацилирования с образованием соответствующего кето-производного **ВТВТ** с выходом 90%. Далее протекала реакция восстановления кетона в

присутствии хлорида алюминия и боргидрида натрия и последующая реакция снятия бромной защиты цинком в уксусной кислоте в условиях микроволнового синтеза, что позволило получить алкенил производное **ВТВТ** с выходом 79% в две стадии. Полученное соединение вводили в реакцию гидросилилирования с тетраметилдисилоксаном (ТМДС) в соотношении 1:20 с использованием катализатора Карстедта, с образованием моно-замещенного силоксана с количественным выходом, который затем вводили в реакцию гидросилилирования с алкенил-производным **ВТВТ**, с образованием силоксанового димера с выходом 73%. Следует отметить, что были попытки получить димер в одну реакцию гидросилилирования, но ввиду большой разницы в массе и небольшого количества реагентов образовалась смесь моно- и дизамещенного продуктов, которые не удалось разделить.

Дивинил производные **ВТВТ** были получены по реакции сочетания Хорнера-Эммонса из диэтилфосфорилметил производного **ВТВТ** и альдегидов [108]. Для этого сначала коммерчески доступную 4-(хлорметил)бензойную кислоту преобразовали в ее этиловый эфир и пронитровали с получением этил-4-(хлорметил)-3-нитробензоата (Рисунок 20). Затем две молекулы сложного эфира конденсировали с получением диэтил-2,2'-динитро-(Е)-стильбен-4,4'-дикарбоксилата путем обработки этилатом натрия. Нитрогруппы восстанавливали с использованием порошка железа в этаноле в присутствии соляной кислоты с получением диэтил-2,2'-диамино-(Е)-стильбен-4,4'-дикарбоксилата. Образовавшиеся таким образом аминокгруппы были преобразованы в ксантогенатные группы с помощью бисдiazониевой соли. Обработка бисксантогената стильбена бромом в уксусной кислоте привела к аннелированию тиофенового кольца с образованием этилового эфира дикарбоновой кислоты с выходом 38% за 6 стадий [109], который затем восстанавливали LiAlH_4 в ТГФ с получением 2,7-диметанол производного **ВТВТ** с выходом 75%. Обработка полученного диола избытком трибромида фосфора в диметилформамиде (ДМФА) при комнатной температуре позволила получить 2,7-

дибромметил[1]бензотиено[3,2-*b*]бензотиофен с выходом 78%. Один из прекурсоров сочетания по методу Хорнера–Эммонса, 2,7-диэтилфосфорилметил[1]бензотиено[3,2-*b*]бензотиофен, был получен в результате взаимодействия дибромида с триэтилфосфитом с выходом 90%. Заключительный этап конверсии был осуществлен с помощью реакций Хорнера–Эммонса, в ходе которых фосфонатные и альдегидные производные взаимодействуют друг с другом, как показано на рисунке 20.

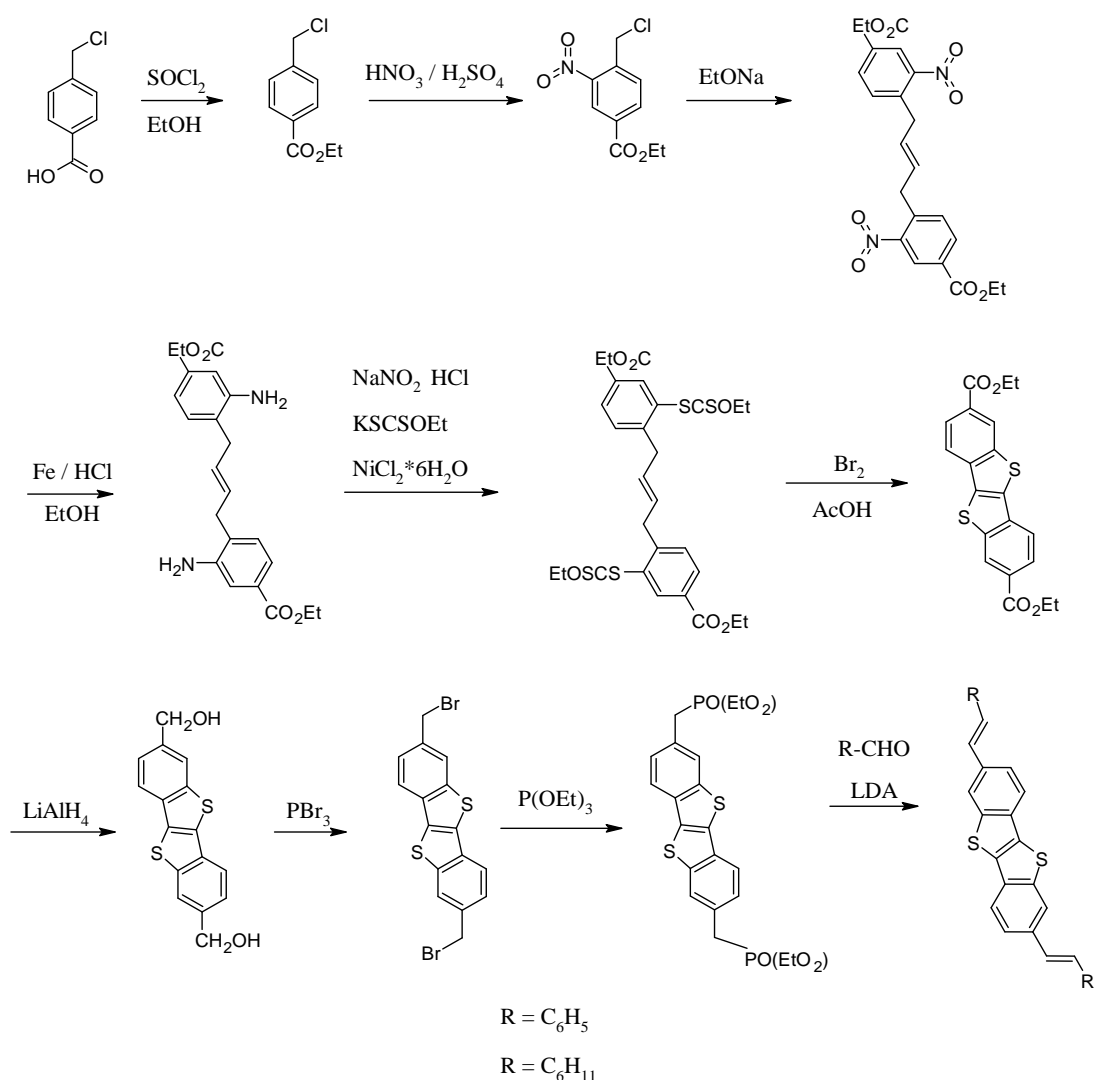


Рисунок 20 - Схема синтеза дивинил производных **ВТВТ** по реакции сочетания Хорнера-Эммонса [109]

Таким образом, в литературе описаны различные реакции, в которые может вступать **ВТВТ**. Отдельно следует выделить реакцию ацилирования по Фриделю-Крафтсу, в результате которой могут быть получены разнообразные

функциональные производные **ВТВТ** с хорошими выходами.

1.4. Производные **ТТА**

Получение 3,7-диалкилпроизводного **ТТА** было описано М. Хэ (Mingqian He) и Ф. Чжан (Feixia Zhang) из 2,3,5,6-тетрабромотиено[3,2-*b*]тиофена [110]. На первой стадии проводили селективное замещение двух атомов брома на α -гидроксиалкильные группы в положениях 2,6 с выходом 84% (Рисунок 21). Полученный диспирт окисляли до дикетона под воздействием дихромата натрия с выходом 62%. Затем протекала реакция циклизации под действием тиоэтилацетата с образованием 2,6-замещенного сложного диэфира **ТТА** с алкильными группами в положениях 3,7 с выходом 72%. На следующей стадии, действием водного раствора гидроксида лития количественно получали соответствующую дикарбоновую кислоту, которую в последствии обрабатывали медью в хиолине с образованием 3,7-дидецил **ТТА** с выходом 61% и с суммарным выходом 22%. Из полученного β -замещенного диалкил-**ТТА** было получено α -дибромо- β -диалкил производное **ТТА** [111]. Для этого сперва диалкил-производное **ТТА** растворяли в дихлорметане (ДХМ), затем прикапывали растворенный в ДМФА N-бромсукцинимид (NBS). Следует отметить, что прикапывание проводили в защищенную от света колбу во избежание побочных радикальных процессов. Спустя 12 часов целевой дибромид был выделен и очищен перекристаллизацией в гексане с выходом 84%. Дальнейшей обработкой *n*-бутиллитием и добавлением триметилхлорида олова можно получить *бис*-(триметилстаннил)-**ТТА** [112].

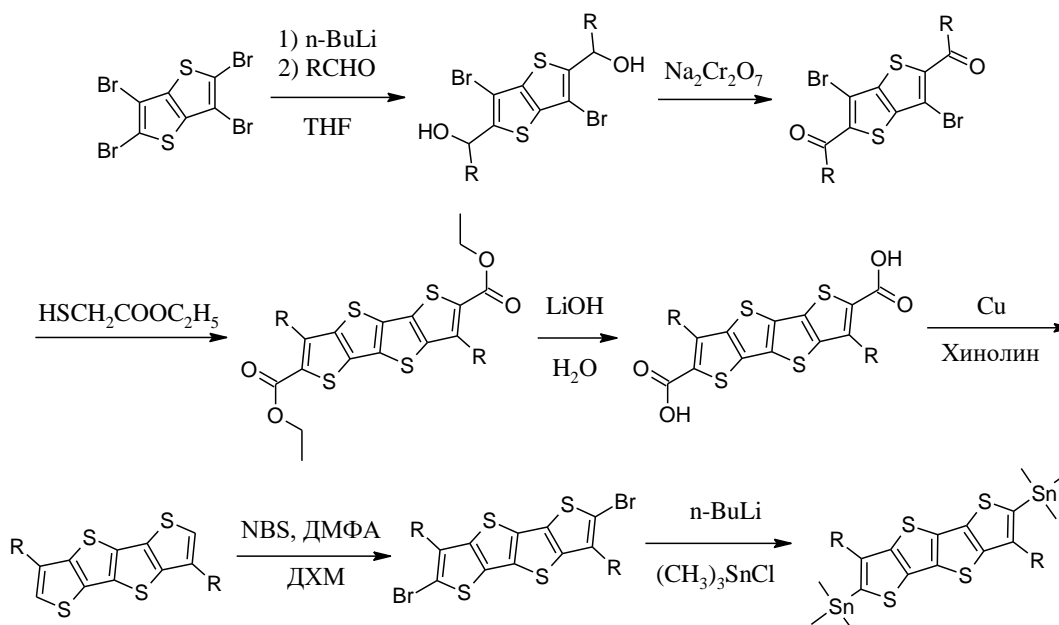


Рисунок 21 – Схема синтеза 3,7-диалкилпроизводного **ТТА** и его бромированного производного [110]

Интересный метод синтеза 2,6-дифенилзамещенного **ТТА** был опубликован китайскими учеными [111]: сперва **ТТА** депротонировали бутиллитием с последующим введением хлорида трибутилолова с образованием оловоорганического производного **ТТА**. Затем из реакционной среды удаляли ТГФ, вводили сухой бромбензол (или бромпентафторбензол), раствор палладиевого катализатора в толуоле и получали дифенилзамещенный **ТТА** с выходом 75% (Рисунок 22).

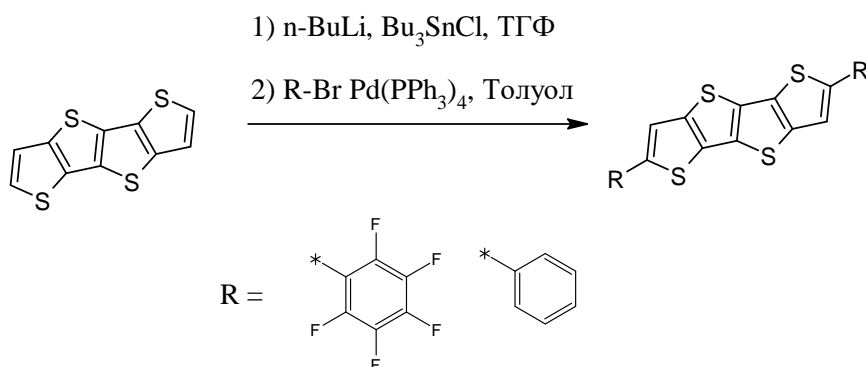


Рисунок 22 - Схема синтеза дифенил производных **ТТА** [101]

Также в работе [101] был получен 2,6-бис(2-бензотиазолил)тетратиеноацен

из дикарбоновой кислоты **ТТА**, полученной ранее (Рисунок 13), путем обработки ее тионилхлоридом в течение 24 часов с образованием соответствующего дихлорангидрида с выходом 78% (Рисунок 23). Далее к раствору дихлорангидрида **ТТА** в хлорбензоле (ХБ) добавляли 2-аминотиофенол при кипячении в течение 48 ч с образованием целевого продукта с выходом 51%. Стоит отметить, что промежуточный дихлорангидрид и целевое 2,6-бис(2-бензотиазолил) производное **ТТА** недостаточно растворимы для снятия спектров ЯМР.

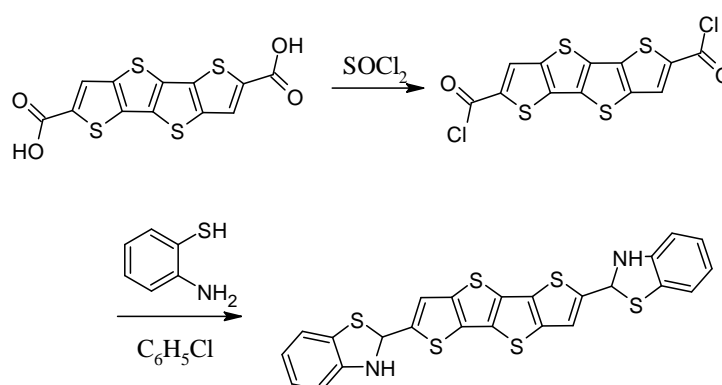


Рисунок 23 – Схема синтез бензотиазолил – производного **ТТА** [101]

Таким образом, выше были представлены некоторые примеры реакционной способности **ТТА** и его производных. Показано, что **ТТА** может вступать в реакции нуклеофильного замещения, также, как **ВТВТ**, однако, в литературных источниках отсутствуют данные о возможности **ТТА** участвовать в реакции ацилирования по Фриделю-Крафтсу.

1.5. Полимеры на основе ВТВТ

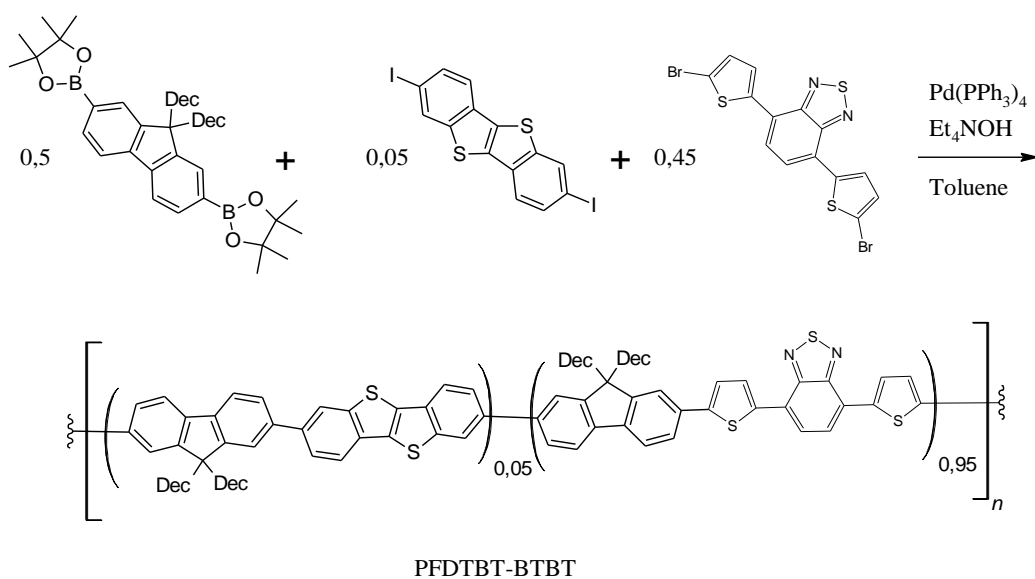
1.5.1. Синтез полимеров, содержащих фрагменты ВТВТ в основной цепи

Полупроводниковые полимеры обладают рядом преимуществ, что открывает широкие возможности их использования в области органической электроники. Такие полимеры растворимы в органических растворителях, что позволяет наносить их из раствора, а также способны формировать гибкие плёнки, что

делает их идеальными материалами для печатной и гибкой электроники, открывая путь к созданию экономичных и масштабируемых устройств, таких как гибкие дисплеи и носимые датчики. Поэтому синтез и исследования свойств новых сопряженных полимеров, а также изготовление различных полупроводниковых устройств на их основе является актуальной задачей.

В. Шином (Woong Shin) с коллегами [113] был получен сополимер PFDTBT-VTBT, содержащий фрагменты **VTBT**, 4,7-дитиенобензо-2,1,3-тиадиазола и 9,9-дидодецилфлуорена по реакции кросс-сочетания в условиях Сузуки (Рисунок 24). Такая протяженная π -сопряженная система, как считают авторы, позволит улучшить эффективность фотовольтаических элементов, полученных на основе нового сополимера именно благодаря введению плоского и жесткого фрагмента **VTBT** в сополимер. Также ими был синтезирован аналогичный сополимер без **VTBT** – PFDTBT, чтобы сравнить физико-химические свойства материалов, морфологию полученных из них пленок, а также оптические и электрохимические свойства фотовольтаических элементов на их основе.

В реакцию Сузуки вводили 2,7-дийод производное **VTBT**, дибромид 4,7-дитиенобензо-2,1,3-тиадиазола и борорганическое производное 9,9-дидодецилфлуорена в растворе толуола с палладиевым катализатором в присутствии гидроксида тетраэтиламмония (Рисунок 24). Следует отметить, что в реакцию ввели всего 5 мольных % **VTBT**, чтобы не снижать растворимость полученного сополимера. Для деактивации концевых групп полученных макромолекул спустя 2,5 ч был добавлен монофункциональный бромбензол, а спустя еще час - фенилборная кислота. Аналогичный полимер без **VTBT** был синтезирован в этих же условиях.

Рисунок 24 – Схема синтеза PFDTBT- **BTBT**

Оба сополимера имели близкие молекулярно-массовые характеристики: среднечисловая масса (M_n) для сополимера PFDTBT составляла 11400 с полидисперсностью (D) 1,26, для **BTBT**-содержащего сополимера значения M_n и D составили 11000 и 1,18 соответственно. Оба сополимера показали высокую термическую стабильность: температура потери 5% массы составила 427 °C для PFDTBT и 406 °C для сополимера PFDTBT-**BTBT**.

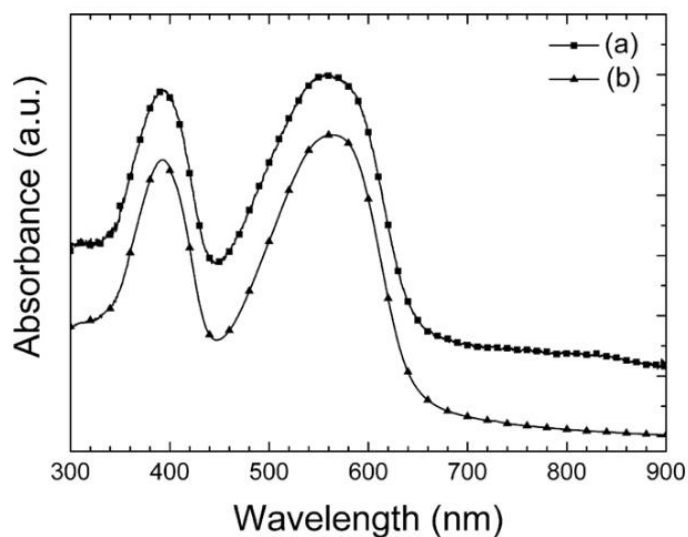


Рисунок 25 – Спектры поглощения пленок (a) PFDTBT и (b) PFDTBT-BTBT [113]

На Рисунке 25 приведены спектры поглощения для тонких пленок PFDTBT и PFDTBT–BTBT. Оба полимера показали широкую полосу поглощения от 300 до 700 нм. Длинноволновый максимум поглощения PFDTBT лежит в области 556 нм. Энергия запрещенной зоны, рассчитанная по краю поглощения, составила 1,92 эВ. Для PFDTBT-BTBT длинноволновый максимум поглощения и оптическая ширина запрещенной зоны составили 562 нм и 1,92 эВ соответственно. Уровни энергии высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) сополимера PFDTBT-BTBT составили - 5,67 и - 3,75 эВ соответственно, что не сильно отличалось от уровней граничных молекулярных орбиталей PFDTBT (-5,65 и -3,75 эВ). Эффективность преобразования энергии (PCE) фотовольтаического устройства со структурой ITO/PEDOT:PSS/PFDTBT-BTBT:PCBM (1:3)/Al составил 2,08%, что выше, чем у PFDTBT:PCBM (1:3) (1,66%). Среднеквадратичная шероховатость (RMS) смеси PFDTBT-BTBT:PCBM ((1:3) составила 0,82 нм, что меньше, чем у смеси PFDTBT:PCBM (1:3) (1,75 нм). Смесь PFDTBT-BTBT:PCBM показала меньший размер домена и лучше выраженную морфологию, чем PFDTBT:PCBM. Средняя дырочная подвижность PFDTBT-BTBT составляла $6,2 \times 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, что больше, чем у PFDTBT ($2,3 \times 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). Полученные результаты подтверждают, что введение 5% **BTBT** позволило получить полимерную солнечную батарею на основе PFDTBT-BTBT, которая показала лучшую производительность, чем устройство на основе ее аналога без **BTBT**.

В работе [104] были получены два новых сополимера на основе перилендиимида (PDI) или нафталиндиимида (NDI) и **BTBT** по реакции кросс-сочетания в условиях Стилле. Такая стратегия позволила получить сопряженные органические донорно-акцепторные полимерные полупроводники, в которых донорные фрагменты представлены **BTBT**, а акцепторные фрагменты – PDI и NDI.

Для проведения реакции Стилле сначала было получено 2,7-бис-(триметилстаннил)-**BTBT** (Рисунок 26). Затем его вводили в реакцию Стилле

вместе с соответствующим дибромпроизводным PDI или NDI в толуоле в присутствии палладиевого катализатора в течение 3-х суток, затем добавляли трибутилфенилолово, чтобы дезактивировать оставшиеся реакционные центры.

Анализ молекулярно-массовых характеристик показал, что у NDI-BTBT $M_n=90500$ и $D=1,6$, в то время как у PDI-BTBT $M_n=11100$ и $D=1,9$, что связано с низкой растворимостью PDI-BTBT в толуоле из-за высокой склонности к агрегации. Однако оба полимера показали термическую стабильность более 400 °C.

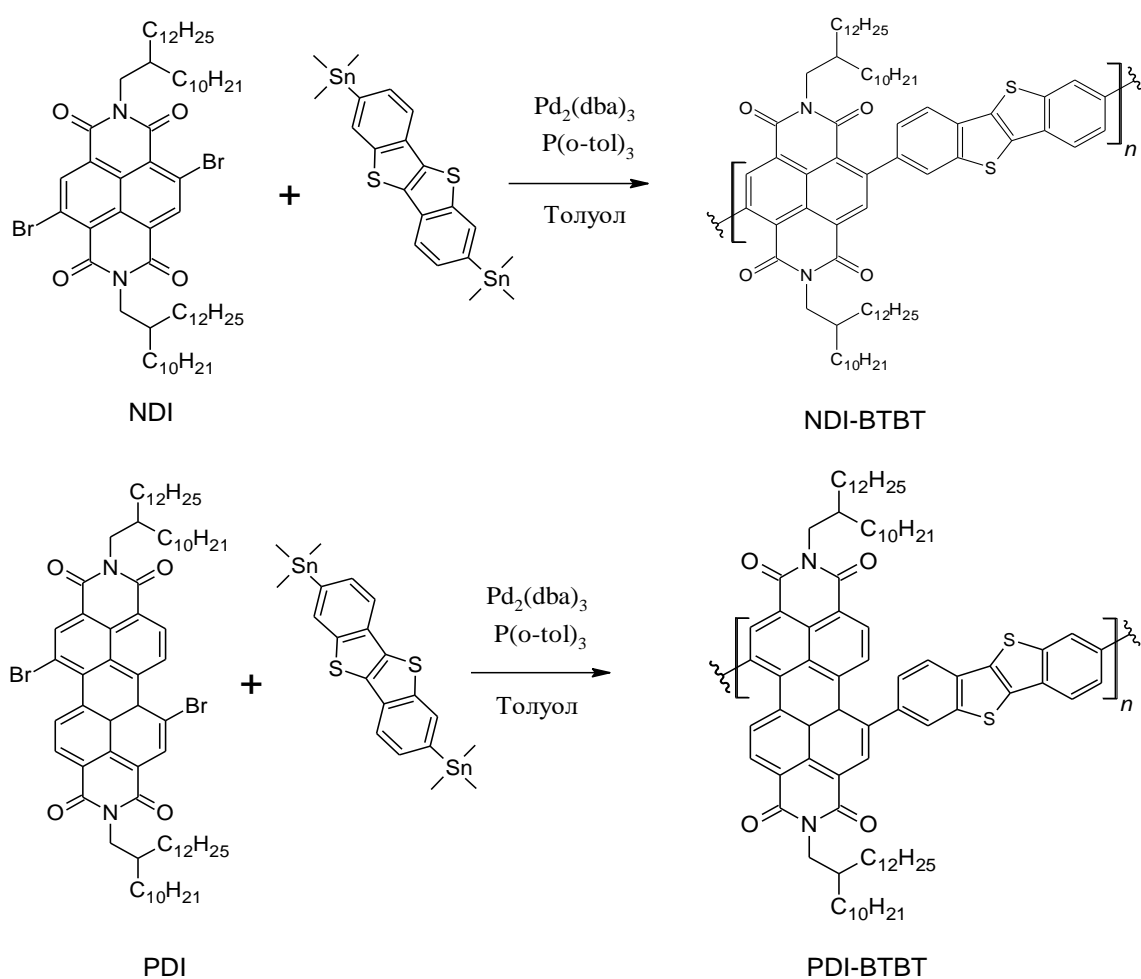


Рисунок 26 – Схема синтеза полимеров NDI-BTBT и PDI-BTBT [104]

Из полученных сополимеров были изготовлены ОПТ n-типа, при этом подвижность электронов достигала $0,11 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ для NDI-BTBT и $0,050 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ для PDI-BTBT. Значение подвижности носителей зарядов PDI-BTBT является

одним из наиболее высоких среди полимеров, содержащих PDI. Высокая склонность **ВТВТ** к π - π стекингу значительно улучшает подвижность носителей заряда в этих полимерах.

Описанные выше литературные данные показывают, что включение звена **ВТВТ** в чередующийся донорно-акцепторный сополимер может улучшить молекулярный порядок и подвижность носителей заряда. ВТВТ может быть отличным донорным фрагментом для новых высокоэффективных π -сопряженных полимеров.

Новые донорно-акцепторные сопряженные сополимеры, содержащие дикетопирролопиррол (DPP) в качестве акцептора электронов, а также тиюфена и **ВТВТ** в качестве доноров электронов, были получены Наиром (V.S. Nair) и коллегами [114]. Соотношение **ВТВТ** и других фрагментов варьировались с целью изучения влияния содержания аннелированного фрагмента на молекулярную упаковку полимеров в тонких пленках, а также на подвижность носителей заряда в органических полевых транзисторах.

Для получения сополимеров была использована реакция кросс-сочетания в условиях Стилле: для этого были синтезированы 2,7-дийод-производное **ВТВТ**, *бис*-триметилстаннилтиофен, его битиофеновый аналог и дибромо-производное **DPP** (Рисунок 27). Все прекурсоры растворяли в безводном толуоле, затем добавляли палладиевый катализатор и лиганд три-*о*-толилфосфин. Спустя двое суток кипячения были получены сополимеры, которые очищали методом экстракции в экстракторе Сокслета.

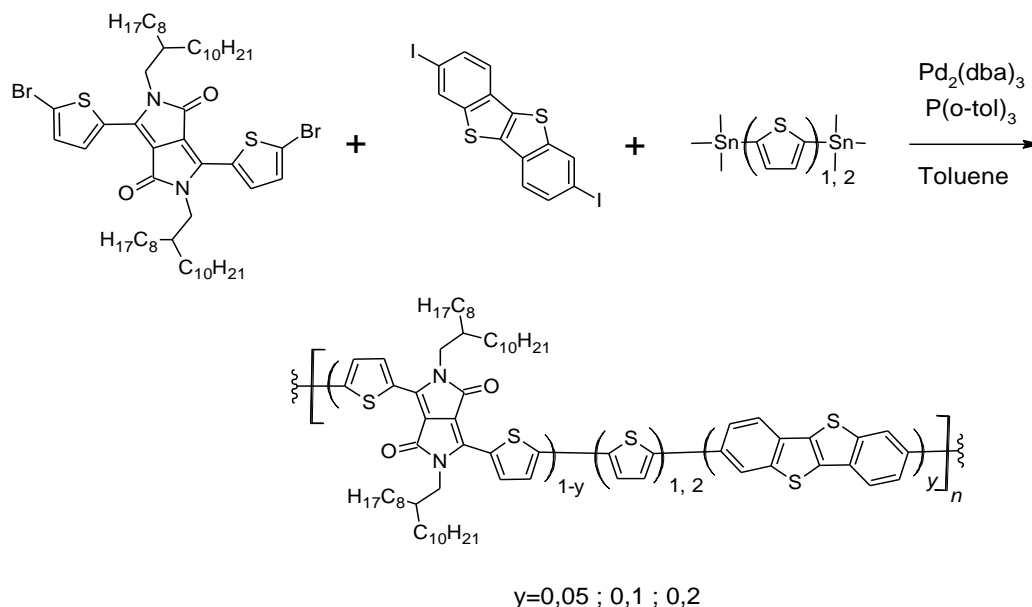


Рисунок 27 – Схема синтеза сополимеров (B)TDPBTVT [114]

В результате были получены две серии сопряженных сополимеров: со звеньями тиюфена TDPBTVT или со звеньями битиюфена VTDPBTVT, а также содержащих 5%, 10% и 20% звеньев **ВТВТ**. Молекулярно-массовые характеристики полученных сополимеров представлены в таблице 1. Среди данных сополимеров наибольшие среднечисловые молекулярные массы имеют TDPBTVT-20 с тиюфеном и VTDPBTVT-10 с битиюфеном. Все сополимеры термостабильны до 350°C.

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики сополимеров (B)TDPBTVT [114].

Полимер	M_n	M_w	D
TDPBTVT-5	43000	130000	3.0
TDPBTVT-10	38000	127000	3.3
TDPBTVT-20	46000	140000	3.0
VTDPBTVT-5	38000	103000	2.7
VTDPBTVT-10	64000	240000	3.8
VTDPBTVT-20	51300	230000	4.5

Из полученных полимеров были изготовлены методом вращающейся подложки тонкие пленки (растворитель 1,2-*o*-дихлорбензол) для полевых транзисторов BG/BC (нижний затвор/нижний контакт) с золотыми электродами. Измерения проводились в условиях окружающей среды. все 6 сополимеров продемонстрировали полупроводниковые свойства *p*-типа. Стоит отметить, что для каждого полимера дырочная подвижность увеличивалась после термического отжига. Например, подвижность в TDPBTVT-20 была увеличена с $0,34 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ до $1,47 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ для тонкой пленки после отжига при 100°C . Однако подвижность снижалась после повышения температуры отжига до 120°C и стала $1,02$ для TDPBTVT-20. Наибольшие дырочные подвижности составили $0,35$, $0,92$ и $1,47 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ для TDPBTVT-5, TDPBTVT-10 и TDPBTVT-20 соответственно, тогда как для VTDPBTVT-5, VTDPBTVT-10 и VTDPBTVT-20 они составили $1,04$, $1,64$ и $2,47 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$, соответственно, после термического отжига при 100°C . Наибольшая подвижность была получена для VTDPBTVT-20 ($2,47 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$) после термического отжига.

Среднеквадратичная шероховатость поверхностей пленок, снятая на АСМ, составила $0,33$, $0,39$ и $0,42 \text{ нм}$ для термически отожженных тонких пленок TDPBTVT-5, TDPBTVT-10 и TDPBTVT-20, соответственно, тогда как для тонких пленок VTDPBTVT-5, VTDPBTVT-10 и VTDPBTVT-20 она составляла $1,41$, $1,55$ и $2,67 \text{ нм}$, соответственно. Размеры доменов увеличивались с увеличением содержания VTBT как для серии тиофеновых, так и битиофеновых сополимеров. Кроме того, в пленках VTDPBTVT-10 и VTDPBTVT-20 домены были более взаимосвязаны за счет содержания фрагментов **VTBT**. Фактически, при увеличении процентной доли фрагментов **VTBT** в полимерной структуре наблюдаются расширенные наноразмерные домены. Взаимосвязанные кристаллические домены являются важным условием эффективного переноса носителей заряда. Следовательно, АСМ-изображения согласуются с наблюдением о том, что подвижность зарядов в тонких пленках полученных сопряженных полимеров повышается за счет включения большего количества фрагментов

ВТВТ в цепочку.

Приведенные выше данные показывают, что дырочная подвижность повышается за счет включения большего количества **ВТВТ** в сопряженные цепи сополимеров, а также с увеличением количества тиофенов в качестве донора электронов. Это объясняется тем, что жесткие, плоские и крупные сопряженные фрагменты **ВТВТ**, находящиеся в составе основной цепи, улучшают межмолекулярные π - π взаимодействия и, следовательно – перенос заряда.

В работе Ким (Kim) с соавторами [115] описан сополимер на основе DPP и **ВТВТ** для получения ОПТ на его основе. В отличие от сополимеров группы Наира, описанных ранее, Ким с соавторами провели реакцию поликонденсации по Хорнеру-Эммонсу в присутствии дикарбальдегида DPP и фосфонатного дикарбпроизводного **ВТВТ**, полученного ранее (Рисунок 20). Реакция по Хорнеру-Эммонсу включает в себя депротонирование стабилизированного карбаниона – фосфоацетата – и последующее его взаимодействие с альдегидом или кетоном, приводящее к образованию алкена и побочного продукта – диалкилфосфата (Рисунок 28).

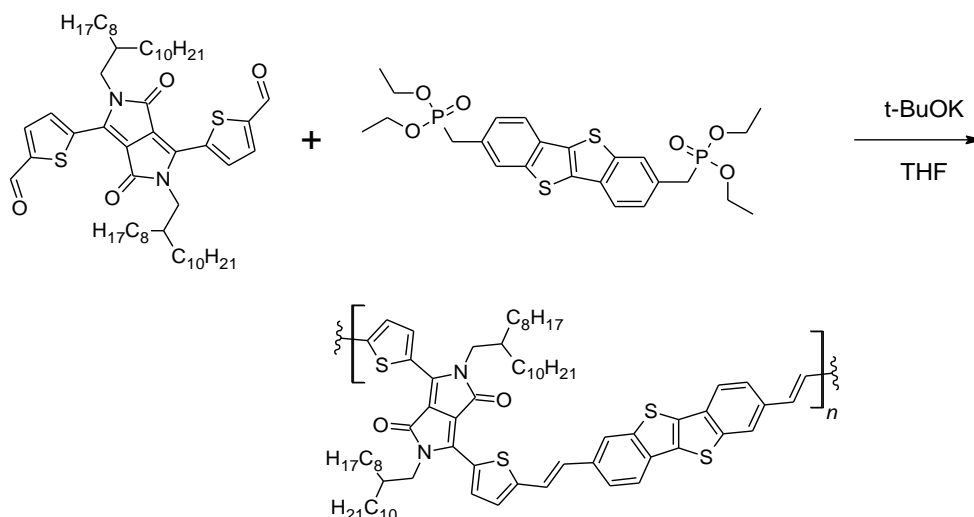


Рисунок 28 – Схема синтеза сополимера DPP-ВТВТ, содержащего дивинилпроизводное **ВТВТ** [115]

Таким образом, фрагменты **ВТВТ** и DPP соединены между собой транс-ориентированной двойной связью. Среднечисловая масса полученного полимера

составила $M_n=6700$ с полидисперсностью $D=4.61$. Полученный полимер оказался хорошо растворим в органических растворителях: хлороформ, хлорбензол, ДХМ, ксилол, ТГФ. В частности, в хлороформе растворимость составила более 5 мг/мл при комнатной температуре. Затем полимер был нанесен методом вращающейся подложки и исследован методом дифракции рентгеновских лучей до и после температурного отжига. На дифрактограмме пленки до отжига (Рисунок 29, кривая 1) виден четкий дифракционный пик, обусловленный межламеллярным расстоянием. При отжиге образца в диапазоне температур $180^{\circ}\text{C} - 220^{\circ}\text{C}$ (Рисунок 29, кривые 4-6) появляются дифракционные пики 2-го порядка. Наличие пиков при $2\theta = 5,21^{\circ}$ и $10,11^{\circ}$ подтверждает, что полимерные цепи демонстрируют хорошо организованную межмолекулярную ламеллярную упаковку, что приводит к повышенной кристалличности. С ростом степени кристалличности, увеличиваются и значения дырочных подвижностей в ОПТ. Так, у транзистора до температурного отжига подвижность составила $1,0 \times 10^{-3} \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ ($\text{Ion/off} = 10^4$, $V_{th} = -20 \text{ В}$) а после 10-минутного отжига пленки при 200°C значение подвижности увеличилось до $3.0 \times 10^{-3} \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ при этом соотношение токов включения-выключения возросло до 10^5 , а пороговое напряжение сдвинулось на 22 вольт до $V_{th} = -42 \text{ В}$). Это может быть связано с изменением межфазного контакта между активным слоем и диэлектриком в результате увеличения размера кристаллитов в активном полимерном слое.

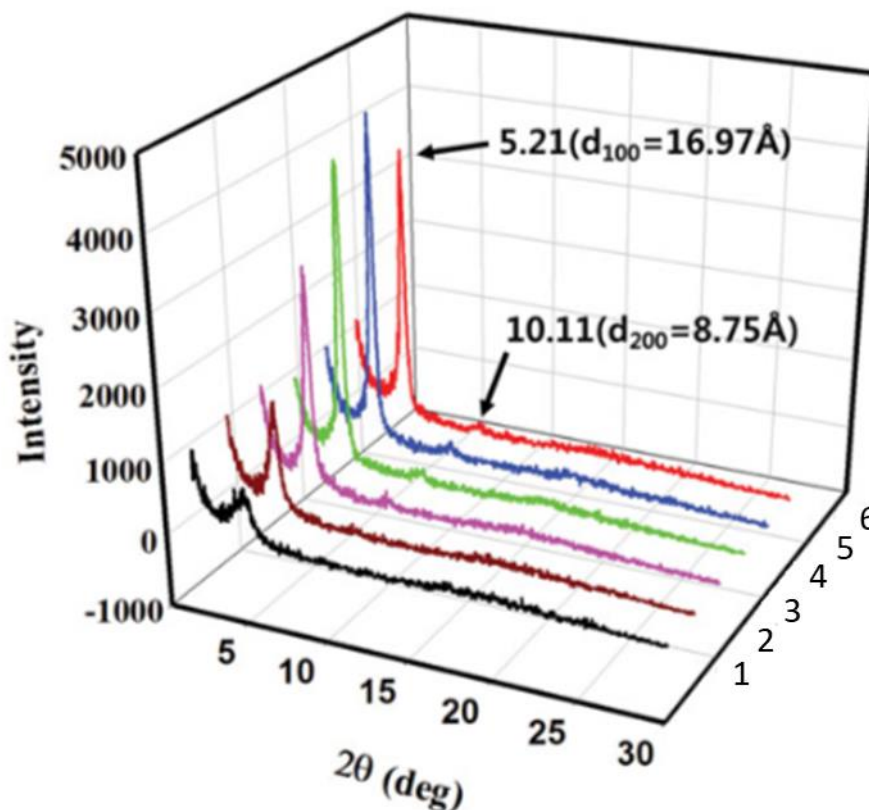


Рисунок 29 – Дифракция рентгеновских лучей пленки полимера **DPP-VTBT**: до отжига (1), после отжига при 120°C (2), 150°C (3), 180°C (4), 200°C (5) 220°C (6) [115]

Анализируя приведенные литературные данные, можно сделать вывод о том, что линейные полимеры, содержащие фрагменты VTBT в составе основной полимерной цепи, в основном представлены в форме сополимеров с другими π -сопряженными сомономерами, такими как тиофен, DPP и др. Несмотря на высокий потенциал сополимеров на основе VTBT, их применение зачастую ограничено недостаточной растворимостью в органических растворителях и сложностью контроля морфологии активного слоя. Одним из эффективных путей решения этих проблем является введение в структуру линейных полимеров, содержащих **VTBT** фрагменты, гибких спейсеров, в качестве которых могут выступать алкильные или силоксановые заместители. Варьированием длины алкильных цепей в таких полимерах возможна тонкая настройка молекулярного упорядочения полученных полимеров. Однако для этого необходимо выявить

соответствующие зависимости «структура-свойства», что и является одной из задач данной диссертационной работы.

1.5.2. Синтез привитых полимеров, содержащих фрагменты ВТВТ в боковой цепи

Синтез привитых сополимеров с заданной архитектурой осуществляется преимущественно тремя основными способами, выбор которых определяется требуемой структурой и свойствами целевого продукта. Классический подход «прививки к» (grafting-onto) заключается в полимераналогичной реакции полимеризации предварительно синтезированных и функционализированных боковых цепей с реакционноспособными группами основной цепи полимера. Главным достоинством такого подхода является возможность точного контроля молекулярных характеристик боковых ветвей, хотя эффективность процесса часто лимитируется стерическими затруднениями. Более эффективным с точки зрения плотности прививки является метод «прививки от» (grafting-from), при котором боковые цепи «выращиваются» непосредственно с макроинициатора, содержащего активные центры полимеризации. Несмотря на проблемы с характеристикой *in situ* растущих цепей, данный подход позволяет достичь высокой степени функционализации. Альтернативная стратегия синтеза «через макромономер» (grafting-through) предполагает сополимеризацию низкомолекулярного мономера с макромономером — готовой боковой цепью, несущей на конце полимеризующуюся группу. Этот метод обеспечивает хороший контроль над строением боковых фрагментов, но может быть осложнен низкой реакционной способностью макромономеров. Таким образом, каждая из методик обладает уникальным комплексом преимуществ и ограничений, регламентируя ее применение для решения конкретных задач в дизайне функциональных полимерных материалов [116].

В 2013 году Комбе (Combe) с коллегами [117] опубликовали синтез гребнеобразных сополимеров на основе норборнена с привитыми группами,

содержащими фрагмент **ВТВТ**. Синтез гребнеобразных полимеров, содержащих такие фрагменты в составе привитых групп, а не в составе основной полимерной цепи, был проведен впервые.

На первой стадии был получен мономер – норборнен-**ВТВТ**. Для этого **ВТВТ** подвергли последовательным реакциям ацилирования по Фриделю-Крафтсу и восстановления в присутствии литий алюмогидрида (ЛАГ) и хлорида алюминия с получением бромалкил производного **ВТВТ**, который был введен в реакцию нуклеофильного замещения с имидом норборнена с образованием мономера норборнен-**ВТВТ**. Полученный мономер использовали в реакции метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (Ring-Opening metathesis polymerization - ROMP) с использованием рутениевого катализатора (Рисунок 30). Авторы провели гомополимеризацию, однако, полученный полимер оказался не растворим, поэтому было решено синтезировать сополимеры с норборненом и алкил-норборненом в различных соотношениях.

Результаты анализов молекулярно-массовых характеристик показали, что сополимеры с норборненом имеют низкие значения M_n и M_w и высокую полидисперсность, в то время как у сополимеров с алкил-норборненом массы значительно больше при низкой полидисперсности. Авторы предположили, что жесткость норборненового звена снижает растворимость полимера, вызывая агрегацию и осаждение, препятствующие образованию высокомолекулярных соединений, в то время как сополимеры с алкил-норборненом, обладают достаточной растворимостью, чтобы обеспечить рост полимерной цепи.

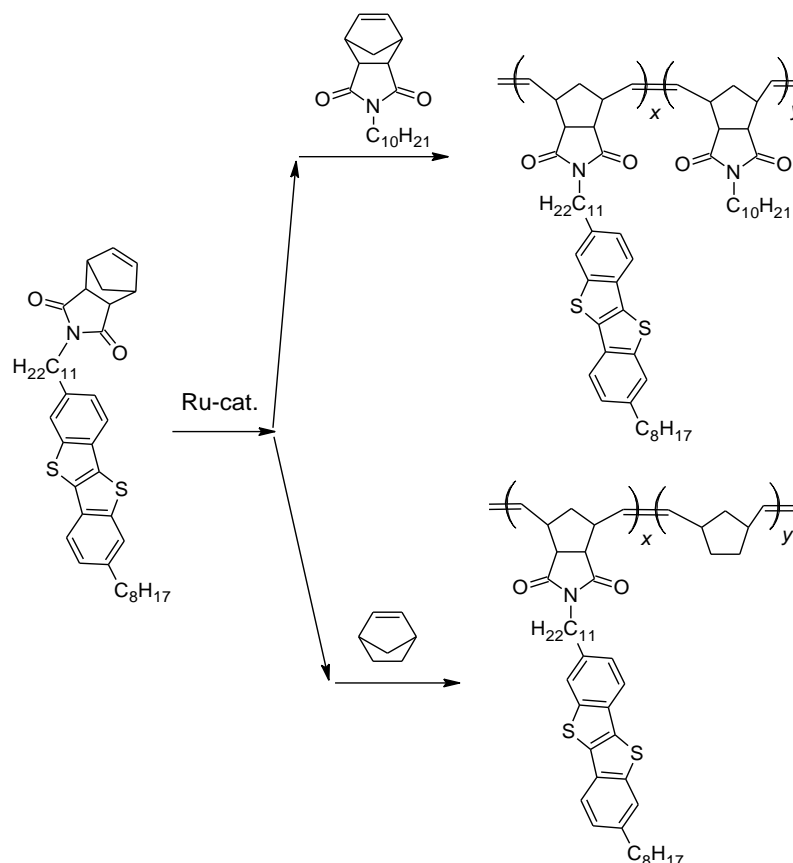


Рисунок 30 – Схема синтеза сополимеров, полученных из норборнен-**ВТВТ** [117]

Транзисторы, изготовленные с использованием этих материалов, не проявляли полупроводниковых свойств. Предполагается, что **ВТВТ** слишком сильно перегружен алифатическими полинорборненовыми и алкильными цепями, что препятствует свободному транспорту дырок в полученном материале.

Какарапарти (Kranthiraja Kakaraparthi) с коллегами [118] попытались синтезировать полимеры с привитыми группами, содержащими 2-фенил-7-децил-**ВТВТ**. В основе синтеза лежала полимеризация с раскрытием цикла мономеров, содержащих фрагменты эпокси- или 2-метилоксетана. Для получения мономеров сперва были синтезированы 2-бromo-7-децил **ВТВТ** и борорганические производные (2-оксиранилметокси)бензола и (3-метилоксетан-3-ил)метоксибензола, которые вводились в реакцию Сузуки. Полученные мономеры Ероху-Ph-VTBT и Oxetane-Ph-VTBT затем были введены в реакцию полимеризации с раскрытием цикла. Эпоксидный цикл раскрылся с образованием

полиэтиленоксида, содержащего 2-фенил-7-децил-**ВТВТ** Poly-Ph-ВТВТ, в то время как оксетановый цикл не раскрылся (Рисунок 31).

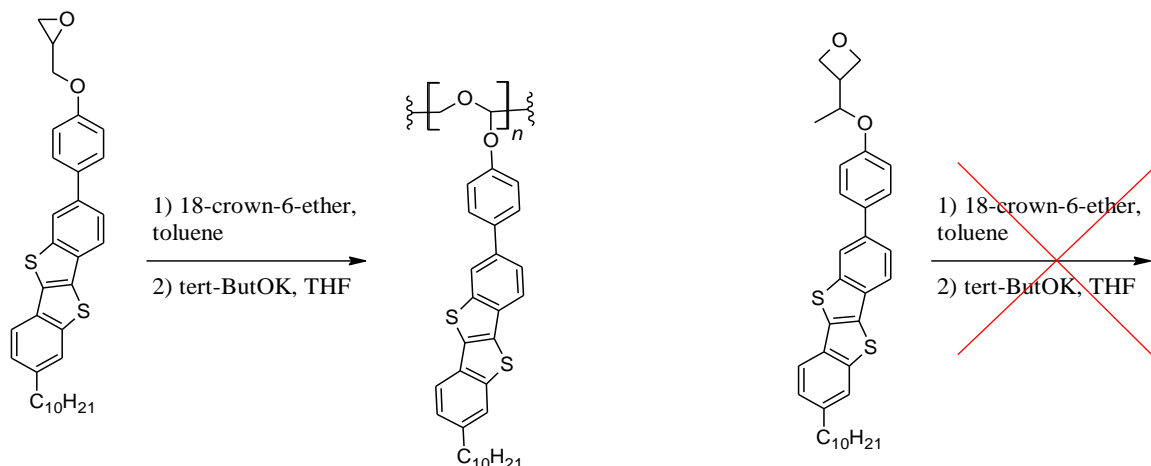


Рисунок 31 – Схема получения полимеров, содержащих **ВТВТ**, путем раскрытия цикла [118]

Полученный полимер оказался не растворим, однако методом ИК-спектроскопии авторам удалось подтвердить исчезновение сигнала эпоксигруппы в области 916 см^{-1} (Рисунок 32).

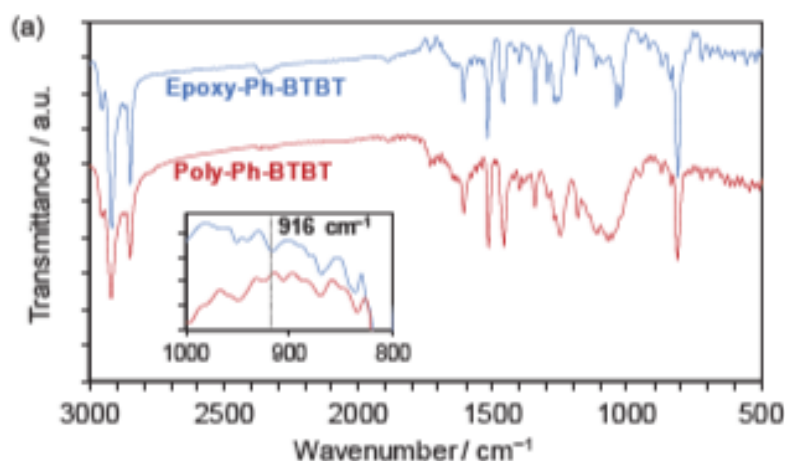


Рисунок 32 – ИК-спектр мономера Ероху-Ph-ВТВТ и полимера Poly-Ph-ВТВТ

Гулерам (Guler) с коллегами впервые были синтезированы пептиды, содержащие различные производные **ВТВТ** (Рисунок 33) [119]. На их основе были получены самоорганизующиеся в водной среде нановолокна длиной 11-13 нм, а также исследованы их электрохимические свойства. Такие нановолокна имеют

потенциал для использования в тканевой инженерии, биоэлектронике и оптоэлектронике.

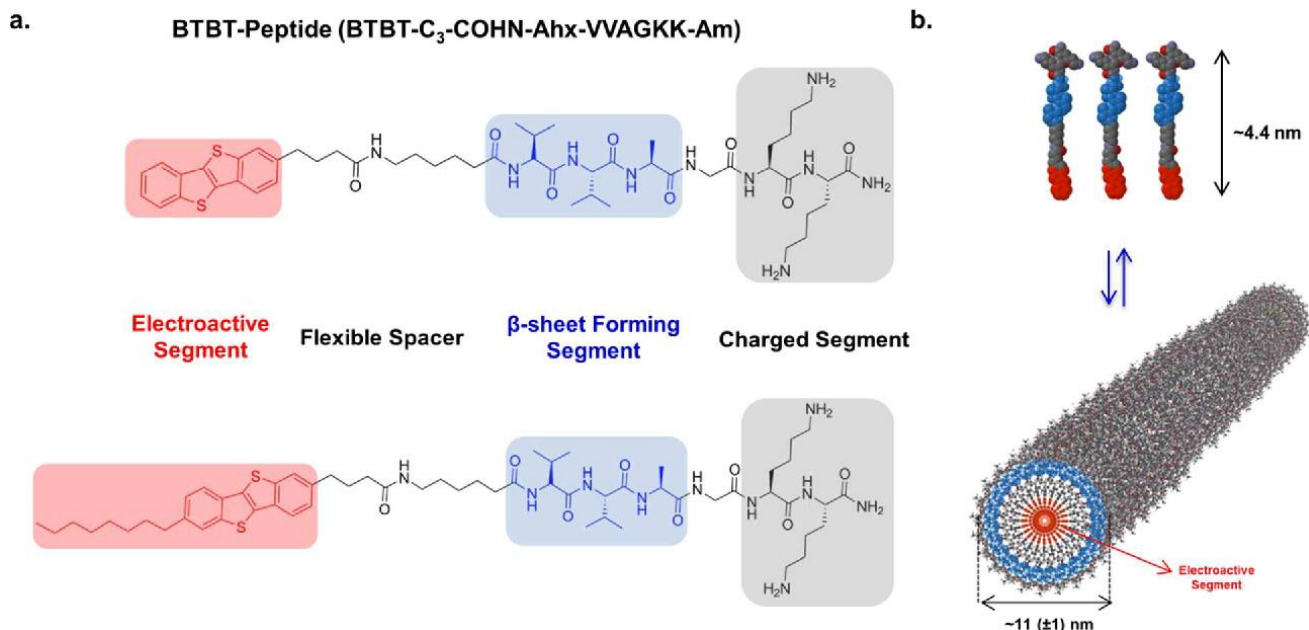


Рисунок 33 – (а) Молекулярные структуры пептидов, содержащих **BTBT**: **BTBT-peptide** (BTBT-C₃-COHN-Ahx-VVAGKK-Am), **C8-BTBT-peptide** (C₈-BTBT-C₃-COHN-Ahx-VVAGKK-Am). (b) Схематическое представление процесса самосборки амфифильного пептида BTBT, показывающего предложенную структуру нановолокон с рассчитанной молекулярной длиной (~4,4 нм) и измеренным диаметром нановолокон (~11±1 нм) [119]

Дизайн новых прекурсоров **BTBT** для присоединения к пептидам был основан на том, что электронная структура π -сопряженного ядра **BTBT** не должна изменяться при обеспечении структурной совместимости с технологией твердофазного синтеза пептидов (ТСП). Поэтому были разработаны и синтезированы два прекурсора: с октильным концевым заместителем – 7-октил-[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофен-2-ил-масляная кислота (**C8-BTBT-C₃-COOH**), и без него – [1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофен-2-ил-масляная кислота (**BTBT-C₃-COOH**) (Рисунок 34). Оба производных были функционализированы масляной кислотой (-C₃H₆COOH) во 2-м положении **BTBT** для обеспечения ковалентного присоединения к пептиду. Концевые группы карбоновых кислот обеспечивают необходимую функциональность для взаимодействия с пептидной аминогруппой при ТСП. Линейный пропиленовый (C₃) спейсер был помещен

между карбоксильной функциональной группой и π -сопряженным ядром **ВТВТ** для устранения любых индуктивных или мезомерных эффектов электроноакцепторной группы $-\text{COOH}$, а также для обеспечения структурной гибкости (повышенных степеней свободы) π -сопряженного ядра **ВТВТ** для адаптации оптимальной упаковки в одномерном наноструктурированном канале. В полученных пептидах фрагменты **ВТВТ-СЗ-СООН** и **С8-ВТВТ-СЗ-СООН** ковалентно сопряжены с гексапептидной структурой ($\text{H}_2\text{N-Ahx-VVAGKK-Am}$) (Рисунок 33), в которой фрагмент VVA способствует образованию β -слоев, способствующих агрегации, а две аминокислоты лизина (KK) обеспечивают положительно заряженные участки, обеспечивающие хорошую растворимость в водных средах.

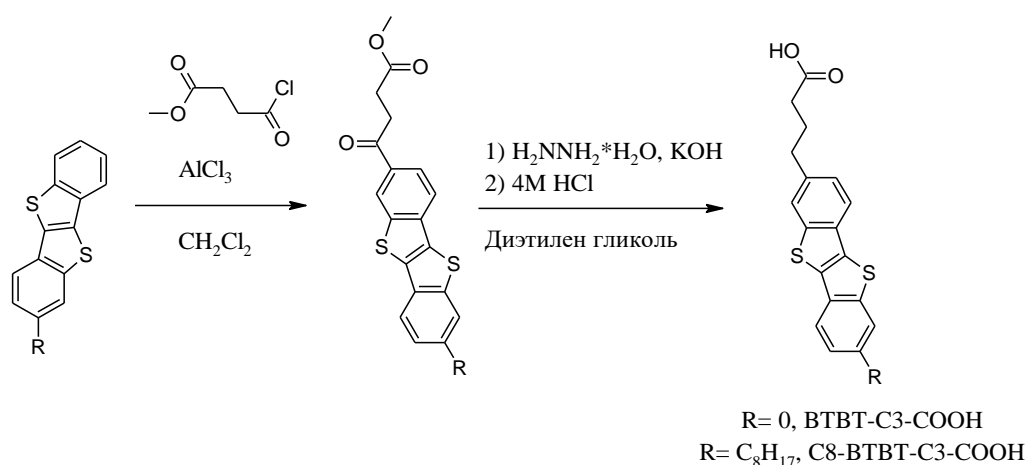


Рисунок 34 – Схема синтеза **ВТВТ**-производных масляной кислоты: **ВТВТ-СЗ-СООН** и **С8-ВТВТ-СЗ-СООН** [119]

С другой стороны, π -сопряженное ядро **ВТВТ** служит как электроактивным, так и гидрофобным сегментами, способствующими самосборке полупроводниково-пептидных амфифилов в водных средах, образующих 1D нановолокна. В дополнение к пропиленовому спейсеру, в прекурсоре **ВТВТ** между амидной группой **ВТВТ** и гексапептидной последовательностью был введен пентаметиленовый спейсер (Ahx), позволяющий полупроводниковым молекулам **ВТВТ** самоорганизовываться в благоприятную супрамолекулярную конформацию в процессе самосборки.

Синтез прекурсоров, содержащих **ВТВТ**, включал в себя несколько стадий. На первом этапе, **ВТВТ** ацилировали по Фриделю-Крафтсу метил-4-хлор-4-оксобутиратом в присутствии хлорида алюминия с образованием сложного эфира метил [1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофен-2-ил-бутирата (**ВТВТ-СО-СООМe**) с выходом 43%. Поскольку карбонильная группа хорошо известна своими акцепторными свойствами, что может существенно изменить электронную структуру **ВТВТ** (т.е. плотность π -электронов, энергии НОМО/LUMO, ширину запрещенной зоны, транспорт зарядов), на втором этапе кетон был восстановлен по реакции Кижнера-Вольфа в присутствии $\text{NH}_2\text{NH}_2/\text{KOH}$ в диэтиленгликоле до соответствующего алкила. Также благодаря наличию высокоосновной среды одновременно протекал гидролиз метилового эфира до карбоксилатной группы, которая при окислении образует карбоксильную **ВТВТ-СЗ-СООН** с выходом 35%. Аналогично был получен **С8-ВТВТ-СЗ-СООН**, с той лишь разницей, что на первом этапе были проведены последовательно реакции ацилирования **ВТВТ** октаноил хлоридом по Фриделю-Крафтсу и реакция восстановления по Кижнеру-Вольфу с суммарным выходом 57%.

Из полученных **ВТВТ**-содержащих пептидов были изготовлены тонкие пленки, методом полива на стеклянные подложки из водного раствора, которые были выдержаны в парах аммиака в течение 20 минут, а также высушены в течение 24 часов при 37°C , после чего были проведены измерения их электропроводимости. Среднее значение электропроводности для пленки **ВТВТ**-пептида составило $4,2 (\pm 1,8) \cdot 10^{-6}$ См/см, в то время как пленка **С8ВТВТ**-пептида обладала в 20 раз большим сопротивлением при средней электропроводности $2,4 (\pm 0,47) \cdot 10^{-7}$ См/см. Снижение электропроводности пленок **С8ВТВТ**-пептида по сравнению с пленками **ВТВТ**-пептида может быть объяснено наличием октильных цепей, которые состоят из большого количества изолирующих σ -связей «С-С» и «С-Н». Наличие несопряженных структур **ВТВТ** без изолирующих алкильных заместителей в гидрофобном канале пленки на основе **ВТВТ**-пептида, по-видимому, обеспечивает более эффективный транспорт заряда. Таким

образом, введение различных цепей в молекулы **ВТВТ**-пептида может быть простой стратегией для точной настройки проводимости нановолокон из **ВТВТ**-пептида.

Фортунато (Fortunato) с коллегами продолжили исследования для получения новых пептидов с **ВТВТ** фрагментами. В результате, научной группой были получены различные пептиды с фрагментами **ВТВТ**-производных, а также разработаны гидрогели на их основе.

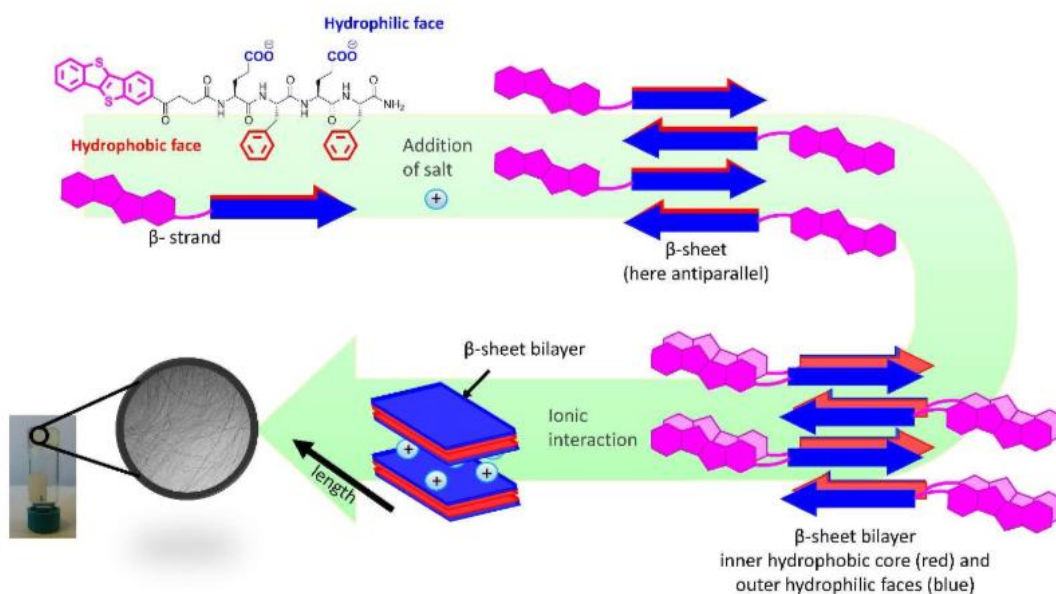


Рисунок 35 – Схематичная модель самосборки пептида с привитой **ВТВТ** группой [120]

Так, в работе [120] они сообщили о синтезе и способности к самосборке нового гибридного **ВТВТ**-пептида (Рисунок 35), а также впервые продемонстрировали образование гидрогелей с фрагментами **ВТВТ**. Подобный подход к синтезу был предложен Гулером и описан ранее (Рисунок 34). **ВТВТ** был ковалентно связан с концевой аминогруппой тетрапептида Glu-Phe-Glu-Phe. Наличие двух гидрофильных рН-чувствительных аминокислотных остатков (Glu) обеспечивает хорошую растворимость в воде и обеспечивает отклик на изменение рН. С другой стороны, известно, что чередование гидрофильных (Glu) и гидрофобных (Phe) остатков в аминокислотной последовательности придает высокую склонность к образованию β -слоистых структур в водной среде. Чтобы

обеспечить сопряжение ядра **ВТВТ** с аминогруппой в ходе твердофазного синтеза пептидов (ТСП) было синтезировано **ВТВТ**-производное карбоновой кислоты путем ацилирования **ВТВТ** янтарным ангидридом по методу Фриделя-Крафтса (выход 60%). Затем на основе амидной смолы Ринка был получен пептид, содержащий **ВТВТ** группу в соответствии со стандартными методами ТСП на основе 9-флуоренилметоксикарбонила (Fmoc). Продукт был получен в виде белого твердого порошка (выход 80% после осаждения холодным диэтиловым эфиром, центрифугирования и лиофилизации).

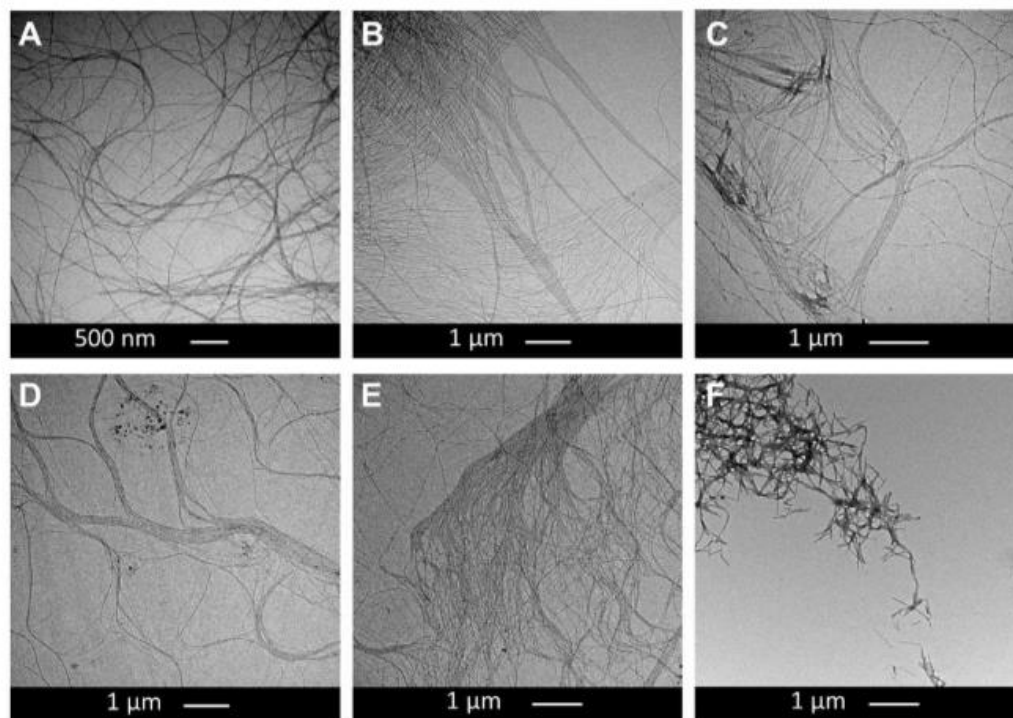


Рисунок 36 – ПЭМ-микрофотографии ксерогелей, обработанных (a) HCl, (b) NaOH, (c) NaCl, (d) LiCl, (e) KCl и (f) CaCl₂ [120]

Морфология ксерогелей была исследована с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) (Рисунок 36). В геле, обработанном HCl было обнаружено образование спиральных фибрилл длиной в несколько микрон и диаметром от 5 до 40 нм (рис. 36 а). ПЭМ-изображения NaOH-гелей показали образование фибрилл длиной до 10 мкм. Интересно, что фибриллы располагаются

параллельно на протяжении нескольких микрон и кажутся расположенными в непосредственной близости, но не сросшимися (рис. 36 b). Аналогичные структуры наблюдались для гелей, активированных LiCl, NaCl и KCl (рис. 36 c-e). Напротив, для CaCl₂-геля были обнаружены наноструктуры (Рисунок 36 f), длина которых составляла около 170-400 нм при среднем диаметре 18 нм. Авторы предполагают, что такое различие между одновалентными катионами и Ca²⁺ заключается в способности ионов Ca²⁺ образовывать комплексы с карбоксилатными группами. Это способствует образованию высокостабильного геля, но сокращает образование длинных одномерных β-листов.

Гелеобразование пептида-ВТВТ может быть инициировано изменением pH или добавлением соли, что позволяет получать гель в широком диапазоне значений pH. Гели, активированные кислотами и одновалентными солями, образуют одномерные структуры дальнего порядка. Соли с небольшими одновалентными катионами, по-видимому, более эффективно индуцируют гелеобразование и в этом ряду Li > Na > K. Соли, содержащие двухвалентные катионы (Ca²⁺), образуют наноструктуры длиной 170-400 нм при среднем диаметре 18 нм и более эффективно формируют гели. В данном случае при высоких температурах наблюдалось вытеснение растворителя. Была предложена модель упаковки, в которой формируются β-листовые бислои с внутренними гидрофобными ядрами и гидрофильными поверхностями, которые могут дополнительно взаимодействовать посредством электростатических взаимодействий.

В результате, образуются трехмерные структуры дальнего порядка, в которых фрагмент **ВТВТ** упорядочивается. Гидрофильность пептидов позволяет проводить обработку в водных растворах солей, что может способствовать биосовместимости. Такие пептиды с **ВТВТ** фрагментами потенциально могут быть использованы в оптоэлектронных и биоэлектронных применениях.

Позже другой подход к синтезу гидрогелей был предложен Фортунато (Fortunato) с коллегами [105]: **ВТВТ** был введен в качестве боковой цепи к

пептидной цепочке (Рисунок 37). Предполагалось, что такая молекулярная структура будет способствовать укладке, обусловленной π - π взаимодействиями между сопряженными ядрами **ВТВТ** и π -делокализации в самоорганизующихся архитектурах. Для функционализации боковой аминокислотной цепи с фрагментом **ВТВТ** было использовано катализируемое Cu(I) азид-алкиновое циклоприсоединение (CuAAC). Для CuAAC были синтезированы соответствующие прекурсоры: азид-содержащий **ВТВТ** и алкин-содержащий пептид.

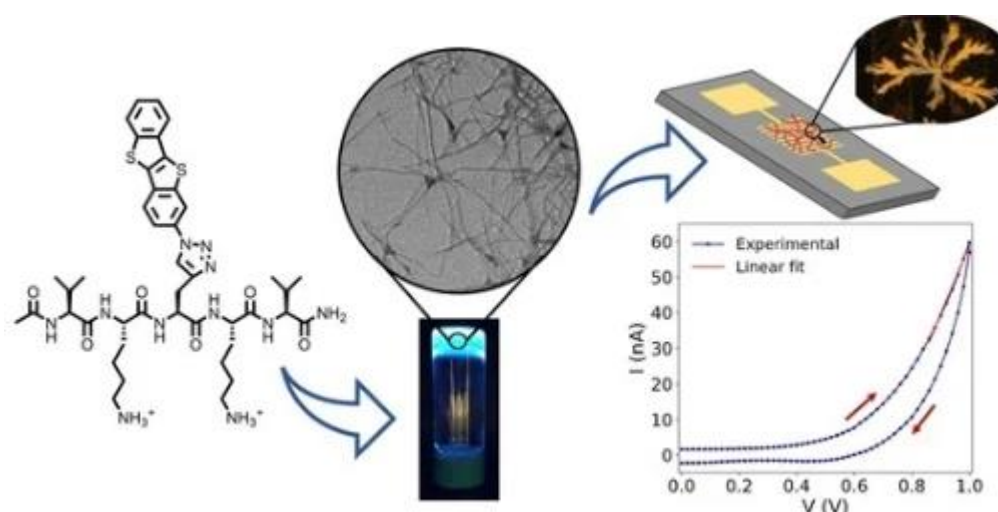


Рисунок 37 - Схема нового **ВТВТ**-пептида, микрофотография его гидрогеля и устройства на его основе [105]

Синтез 2-азид-**ВТВТ** был описан выше (см. Рисунок 17). Пептид был синтезирован с использованием стандартных методик ТСП с использованием Fmoc в качестве защитной группы с последующей реакцией CuAAC на смоле. Смолу переносили в виалу, затем добавляли раствор азид-замещенного **ВТВТ** в дегазированном ДМФА, сульфат меди, L-аскорбат натрия (NaAsc) и диизопропилэтиламин (DIPEA) (Рисунок 38). Смесь встряхивали в течение 24 ч при комнатной температуре и контролировали реакцию с помощью ВЭЖХ.

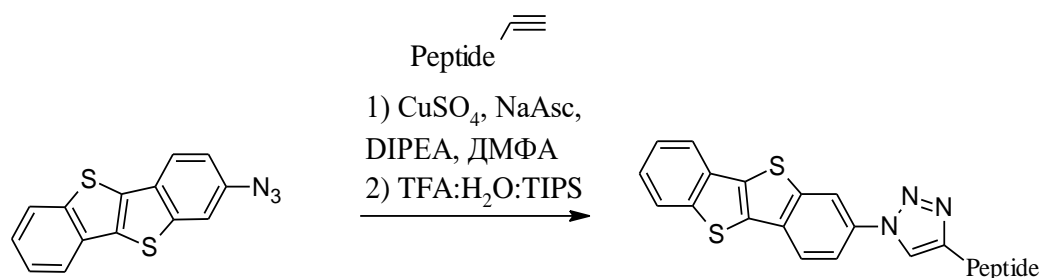


Рисунок 38 – Схема синтеза **ВТВТ**-пептида [105]

Молекулярная архитектура **ВТВТ**-пептида представляет собой чередование гидрофильных и гидрофобных остатков в его структуре, что способствует образованию β -слоистых структур, в которых боковые цепи соседних остатков направлены в противоположные стороны, образуя две различные грани: гидрофобную и гидрофильную. В водных средах два листа могут самособираться, образуя сэндвичи из двух β -листов, внутри которых находятся гидрофобные остатки, в то время как гидрофильные остатки взаимодействуют с растворителем. Такой тип самосборки может обеспечить размещение больших ароматических боковых цепей во внутренней экранированной области, тем самым увеличивая площадь ароматической поверхности, что, в свою очередь, приводит к усилению π - π взаимодействий. Структура пептида была подобрана так, что два остатка валина (Val) были расположены на N- и C-концах, гидрофильные остатки лизина (Lys) обеспечивали растворимость в воде, зависящую от pH, а центральное положение занимала аминокислота L-пропаргилглицин (Pra), функционализированная с помощью **ВТВТ**.

Полученный **ВТВТ**-пептид хорошо растворим в подкисленной воде, за счет протонирования боковых цепей Lys. При повышении pH раствора выше 10 путем добавления 0,5 н. NaOH, за несколько минут образовался устойчивый гидрогель (Рисунок 39 а).

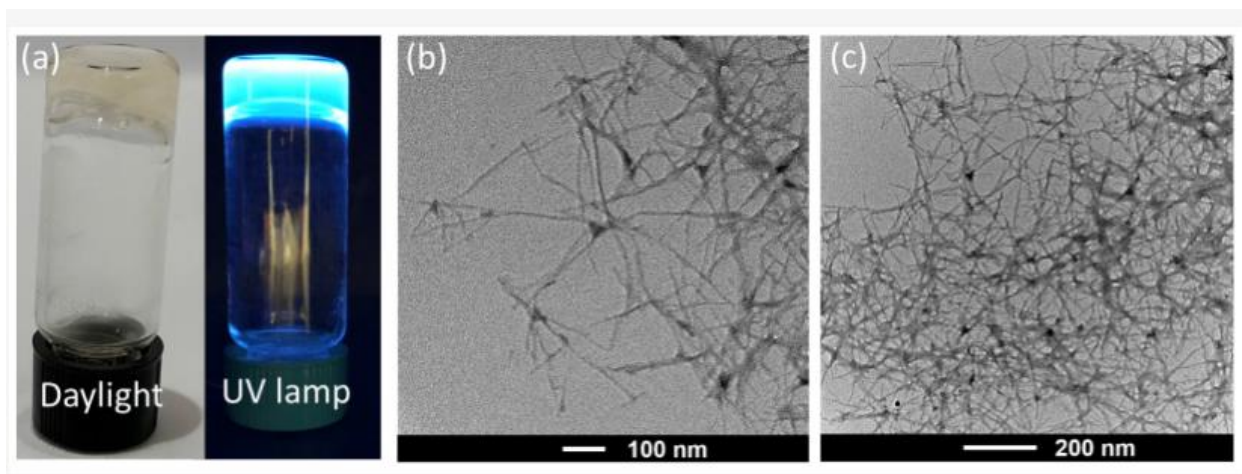


Рисунок 39 – (a) Фото гидрогеля при дневном свете (слева) и под УФ-излучением (справа), (b), (c) ПЭМ-микрофотографии ксерогелей [105]

Анализ на ПЭМ позволил получить микрофотографии ксерогеля, на которых были обнаружены протяженные микроволокна со средним диаметром $10 (\pm 2)$ нм и длиной до 500 нм (Рисунок 39 В, С). Гидрогель был успешно нанесен на золотые электроды со встречными контактами, и была измерена электропроводность, которая достигала $1,6 (\pm 0,1) \times 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. На поверхности электродов подложки сформировались дендритные структуры, как показано на фотографиях, сделанных с помощью поляризационного оптического микроскопа (ПОМ) на рис. 40 А–С. Эти особые структуры были способны соединять гребенчатые электроды. Такие фибриллярные структуры водорастворимы, поэтому их можно полностью удалить, промыв подложку водой (Рисунок 40 С, D).

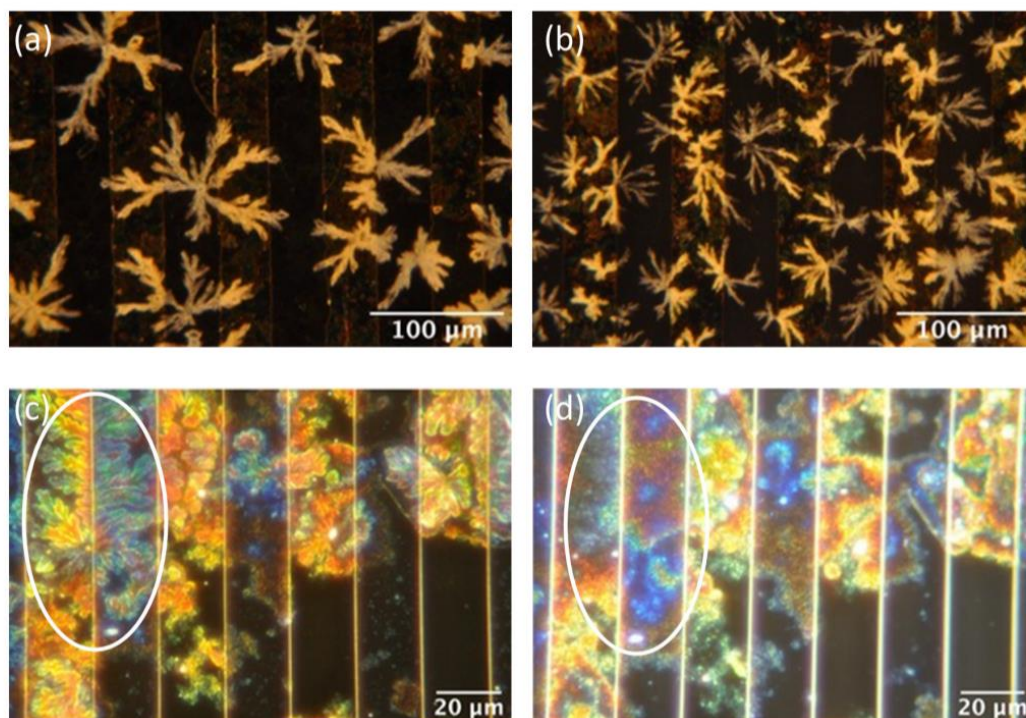


Рисунок 40 – Микрофотографии ПОМ полимера на гребнеобразных электродах в темном поле (А), (В), (С) дендритная структура и (D) фото после того, как дендритную структуру смыли водой [105]

Таким образом, в работе [105] был разработан и синтезирован самоорганизующийся пептид, содержащий **ВТВТ** фрагмент в качестве боковой группы. Пептид эффективно самоорганизовался в воде, образуя устойчивые гидрогели с фибриллярной структурой при изменении pH. Спектроскопические исследования подтвердили самосборку β -листов и выявили наличие сильных π - π взаимодействий между ядрами **ВТВТ**, которые приводят к π -делокализации. Такие гибридные пептиды показали высокие значения электропроводности, достигающие $5,3 (\pm 0,1) \times 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, при низких рабочих напряжениях (т.е. $0 < V < 1 \text{ В}$). Расширив диапазон напряжений ($-3 \text{ В} < V < +3 \text{ В}$), удалось достигнуть значения электропроводности, равного $1,6 (\pm 0,1) \times 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, что на порядок превышает современные значения, описанные в литературе, относящиеся к негелевым **ВТВТ**-пептидам. Такие многообещающие результаты открывают путь к интересным областям применения, где требуется мягкий, наноструктурированный, электрически активный и биосовместимый материал.

В работе [121] был получен сопряженный микропористый полимер (СМП), содержащий **ВТВТ** фрагменты, который затем взаимодействовал с максеном (MXene), что позволило получить двумерный электрокаталитический серосодержащий носитель заряда с сэндвич-структурой для литий-серных аккумуляторов. Максены – класс двумерных наноматериалов, состоящих из карбидов, нитридов и карбонитридов переходных металлов. Уникальный состав СМП с большим количеством участков хемосорбции позволяет улавливать частицы серы и электрокаталитически преобразовывать их.

СМП представляет собой трехмерный полимер, полученный в результате взаимодействия 2,7-дибромо-**ВТВТ** и 2,4,6-трис(4-аминофенил)-1,3,5-триазины (ТАРТ) по реакции кросс-сочетания Бухвальда-Хартвига (Рисунок 41). Реакция проводилась в диоксане, с добавлением палладиевого катализатора, трет-бутоксид натрия и лиганда XPhos, с выходом 90%.

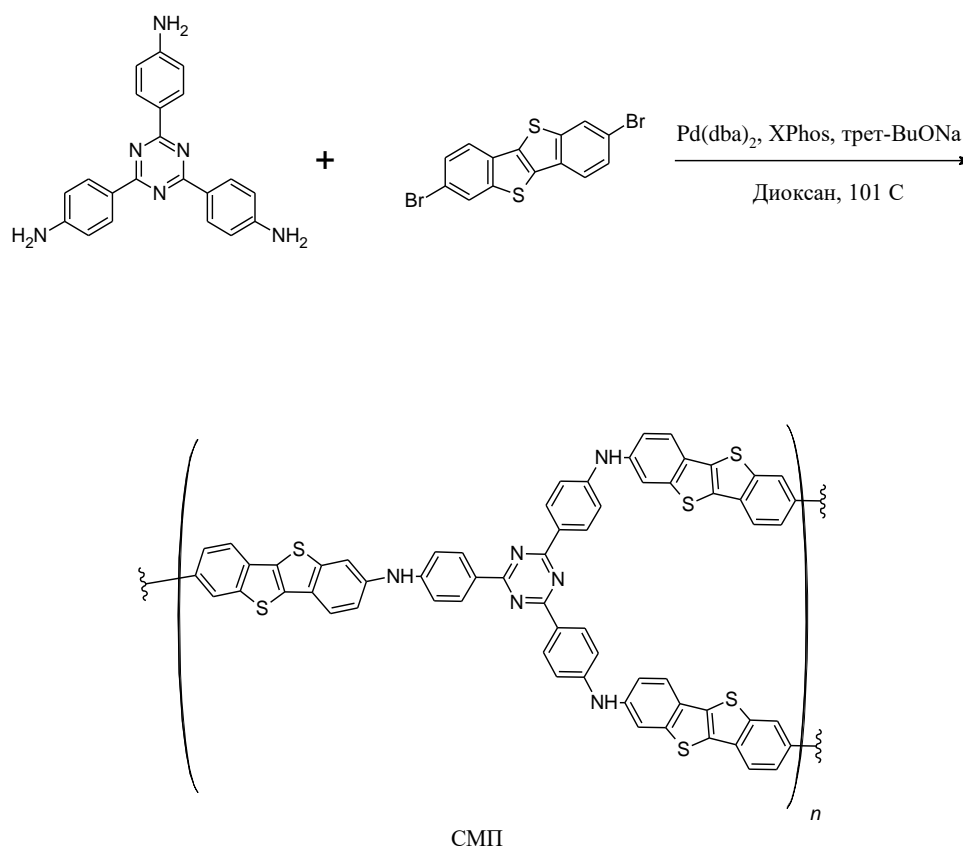


Рисунок 41 – Схема получения СМП по реакции Бухвальда-Хартвига [121]

Синтез СМП, привитого к максену – СМП-М проводился по аналогичной методике – только сперва была получены дисперсия 4-бромфенил-максена в диоксане, в которую затем добавляли триазин- и дибром- **ВТВТ** и проводили присоединение по Бухвальду-Хартвигу с выходом 85% (Рисунок 42). Полученный композит СМП-М имеет сэндвич-структуру, состоящую из проводящего внутреннего слоя (максена) и двух пористых внешних слоёв (СМП).

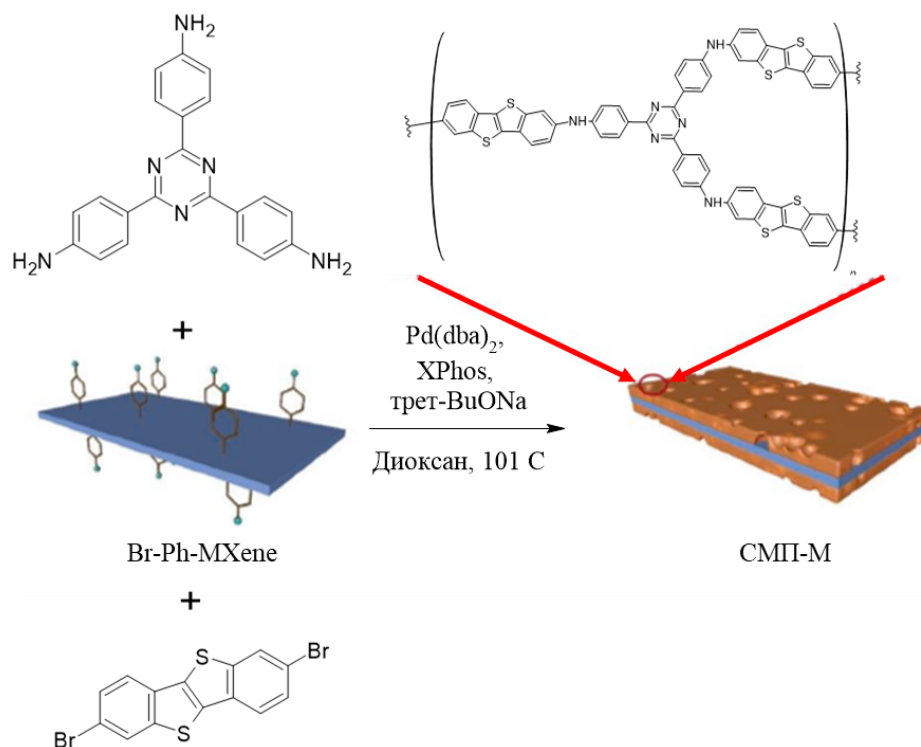


Рисунок 42 – Схема получения СМП-М по реакции Бухвальда-Хартвига [121]

Как показано на рисунке 43, скорость преобразования серы на границах раздела между максеном и СМП должна быть выше, чем в других областях, поскольку максен является не только проводником электричества, но и проявляет каталитический эффект. В то время как слои СМП содержат электроактивную серу и регулируют диффузию электролита во время реакций, происходящих на катоде, слой максена служит проводником для переноса электронов и обеспечивает электрокаталитические центры для ускорения электрохимических превращений полисульфидов. Быстрое превращение между видами серы эффективно задерживает полисульфиды внутри пор СМП и тем самым подавляет

эффект переноса полисульфидов. Для сравнения: реакции преобразования, происходящие в катодах, изготовленных из чистого СМП, протекают относительно медленно, и в результате полисульфиды имеют тенденцию диффундировать в электролит (Рисунок 43).

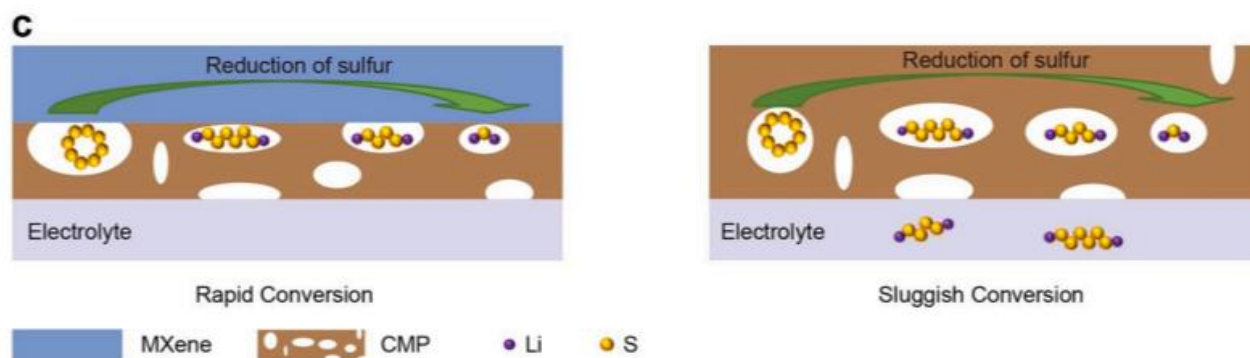


Рисунок 43 – Схематическое сравнение процессов переноса полисульфидов в СМП-М (слева) и СМП (справа) [121]

Таким образом было установлено, что литий–серные аккумуляторы, полученные с использованием СМП-М в качестве серных носителей, обладают рядом выдающихся показателей производительности, включая высокую удельную емкость (т.е. $1402 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}$ при $0,1^\circ\text{C}$), хорошую производительность (т.е. $610 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}$ при 4°C) и снижение производительности (от начального значения 730 до 550 после 1000 циклов при температуре 2°C , что соответствует $0,025\%$ за цикл).

Следовательно, **ВТВТ** можно использовать в создании электрокаталитических двумерных композитов, которые могут быть использованы не только в литий–ионных батареях, но и в других современных энергетических технологиях.

В то же время, привитые полимеры, содержащие **ВТВТ** в качестве боковых заместителей малоизучены и обладают плохими полупроводниковыми свойствами, либо не обладают совсем. Вероятно, это связано с повышенной жесткостью основной цепи, либо с недостаточно гибкими спейсерами между основной цепью и функциональным ядром **ВТВТ**. Поэтому необходимо провести

исследования по влиянию природы полимерной цепи, а также длины алкильных спейсеров и длины концевых алкильных групп для изучения зависимости «структура-свойство» у полученных полимеров.

1.6. Полимеры и сополимеры на основе ТТА

Фонг (Fong) с коллегами [122] синтезировали линейный сополимер, содержащий фрагменты β -дитридеканил производного **ТТА** и битиофена для использования в ОПТ. Реакция полимеризации была проведена по стандартной реакции кросс-сочетания Стилле. Синтез α -дибромо- β -дитридеканил производного **ТТА** проводилась по методике, описанной выше (см. Рисунок 21). *Бис*-(триметилстаннил)-битиофен был получен из битиофена путем депротонирования бутиллитием с последующим взаимодействием с хлоридом триметилолова. Полимеризация по Стилле проводилась в среде азота. К растворам дибромпроизводного **ТТА** и *бис*-(триметилстаннил)-битиофена в ХБ был добавлен палладиевый катализатор, затем реакцию проводили 12 ч при 160°C (Рисунок 44). Реакционную смесь затем вылили в раствор метанола и концентрированной соляной кислоты (20:1) и перемешивали еще 12 ч. Полученный осадок отфильтровали и экстрагировали в аппарате Сокслета ацетоном и гексаном в течение 24 ч каждый. Затем полученный полимер осаждали метанолом из ХБ, при этом выход составил 82%. Анализ молекулярно-массовых характеристик показал следующие значения: $M_n=9300$, $M_w=10700$, $D=1,15$.

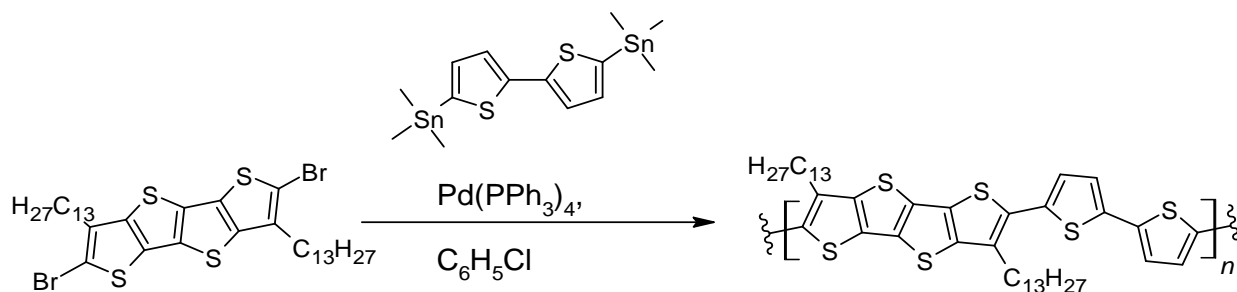


Рисунок 44 – Схема синтеза сополимера на основе **ТТА** и битиофена

Полученный полимер был нанесен методом вращающейся подложки из

раствора ХБ (концентрация 3 мг/мл) при 150°C в главбоксе и в нормальных условиях. Также образцы были нагреты от 80 до 150°C, чтобы избавиться от остатков растворителя. Дырочная подвижность при этом составила 0,33 см²В⁻¹с⁻¹, соотношение токов включения/выключения превышало 10⁵, а пороговое напряжение составило -10 В. Следует отметить, что условия нанесения, а также термическая постобработка не повлияли на значения выходных характеристик ОПТ. Также не наблюдалось никаких значительных снижений значений выходных характеристик спустя 9 месяцев хранения в помещении с 30% относительной влажностью.

Таким образом, в работе [122] был синтезирован новый сополимер, содержащий β-диалкилзамещенные фрагменты **ТТА**. Полученный полимер не обладает какими-либо фазовыми переходами до 350°C. При этом ОПТ, полученный на его основе, показал хорошие значения дырочной подвижности, и оказался устойчив к деградации в течение не менее 9 месяцев.

Еще один сополимер, содержащий фрагменты β-диалкилзамещенного **ТТА**, позже был получен группой Хе (He) [123]. В работе было изучено влияние количества сопряженных колец на полученный сополимер. Так, был получен сополимер из битиофена и 3,7-дидецил-**ТТА**, а также его аналогов из тритиеноацена (ТТТ) и пентатиеноацена (ПТА). Полимеризация протекала в условиях реакции Стилле, как описано выше, также использовалось α-дибромо-β-дидецильное производное **ТТА** (ТТТ и ПТА) и *бис*-(триметилстаннил)-битиофен с использованием палладиевого катализатора в толуоле (Рисунок 45). Выделение целевого продукта проводилось по методике, описанной выше, что позволило получить новые сополимеры и всесторонне исследовать их.

Молекулярно-массовые характеристики, а также выходы полученных полимеров представлены в таблице 2. Низкие массы для сополимера, содержащего **ТТА** фрагменты, обусловлены низкой растворимостью его мономера. Полимеры стабильны при нагревании до 400°C, при этом не было обнаружено никаких фазовых переходов.

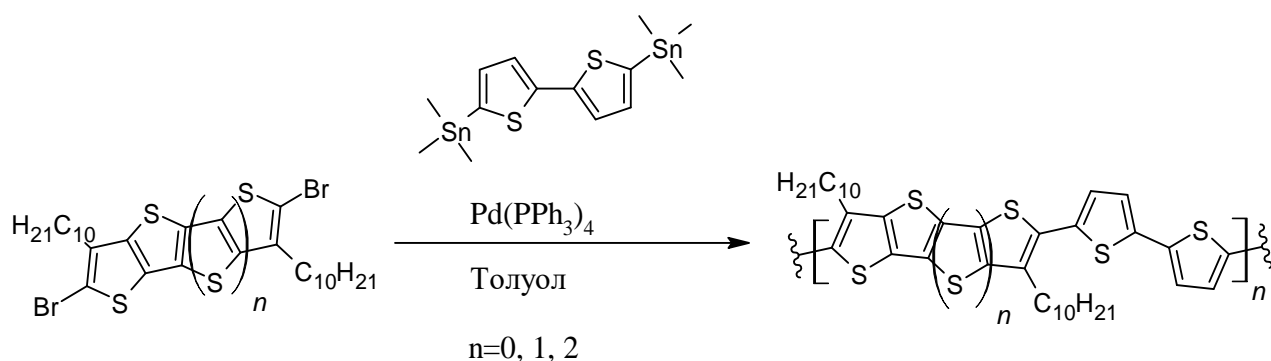


Рисунок 45 – Схема синтеза сополимеров, содержащих дидецил **ТТА** фрагменты, описанных в работе [123]

Таблица 2 – Молекулярно-массовые характеристики и выход полимеров, описанных в работе [123].

Полимер	M_n	M_w	D	Выход
P2TDC10FT3	26300	51200	1,94	87,6%
P2TDC10FT4	13100	16200	1,23	92,4%
P2TDC10FT5	23000	52400	2,28	88,5%

Из полученных полимеров были изготовлены ОПТ методом вращающейся подложки из раствора в пентахлорэтано при комнатной температуре, с использованием в качестве подзатворного диэлектрика SiO_2 , обработанного октилтрихлорсиланом (ОТС) или гексаметилдисилазаном (ГМДС). Все полученные устройства показали хорошую воспроизводимость и низкие значения отклонений, что свидетельствует об однородности тонких полимерных пленок. При этом сополимер на основе **ТТА** показал наиболее высокие значения дырочной подвижности на всех обработанных кремниевых пластинах гексаметилтрисилоксаном (ГМТС) $0,087 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ и октилтрихлорсиланом (ОТС) $0,078 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$. При этом данные значения – не самые высокие, которые были опубликованы авторами, это может быть связано с эффектом длины углеродной цепи, действием растворителя и ограниченной растворимостью полимера на основе **ТТА**. С другой стороны, полимеры на основе трех и пяти

конденсированных колец тиофена показали на один или два порядка меньшие значения подвижности, чем у **ТТА** содержащего сополимера. Как утверждают авторы, это обусловлено хорошей ламеллярной упаковкой **ТТА**.

Таким образом, в работе [123] были синтезированы сополимеры на основе **ТТА**, ТТТ и ПТА, которые по данным термогравиметрического анализа термостабильны до 400 °С. При этом по данным ДСК-анализа все три полимера не проявляют каких-либо фазовых переходов до температуры разложения. ОПТ, полученный из полимера с **ТТА** фрагментами, показал дырочную подвижность, достигающую $8,7 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ на устройстве с подзатворным диэлектриком SiO_2 , обработанным ГМДС.

В работе [124] Мэттьюс (Matthews) с коллегами были получены два других сополимера, содержащих β -диалкил замещенный **ТТА** и битиофен (Рисунок 46) и изучены их свойства. Полимеризация протекала в условиях кросс-сочетания Стилле, как описано выше. Полученные сополимеры отличались алкильными заместителями. В первом случае использовалось дибромопроизводное **ТТА** с линейными дигептадецильными заместителями, во втором – **ТТА** с разветвленными 2,4,4-триметилпентильными заместителями.

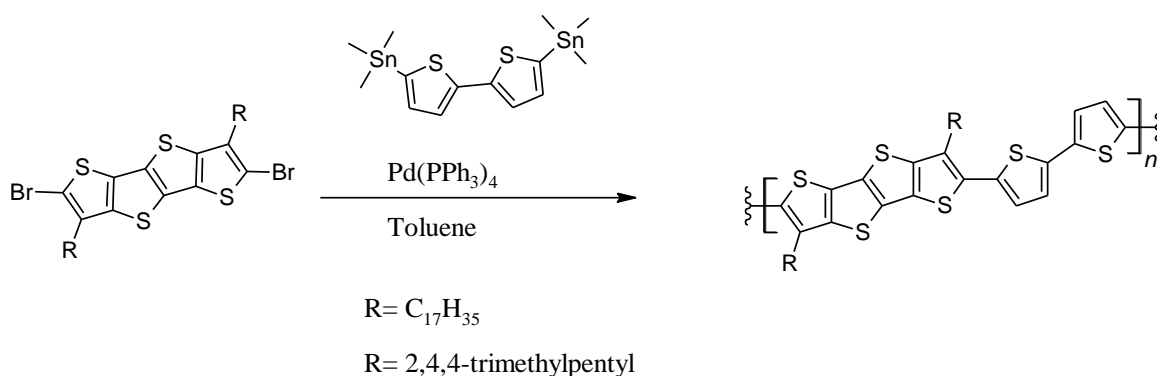


Рисунок 46 – Схема синтеза полимеров на основе битиофена и **ТТА** с линейными и разветвленными алкильными заместителями [124]

Мэттьюс (Matthews) с коллегами провели подбор условий полимеризации с использованием различных катализаторов на основе палладия, как $\text{Pd}(0)$, так и $\text{Pd}(\text{II})$. Молекулярные массы были определены методом ГПХ и, как правило,

находились в диапазоне $10000 < M_n < 20000$, с полидисперсностью около 1,4 – 1,8. Из синтезированных полимеров были получены ОПТ. Значения дырочной подвижности варьировалась в диапазоне от $0,1 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$ до $0,3 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$.

Мэтьюс (Matthews) с коллегами [112] провели синтез и характеризацию полупроводникового полимера РТDPРТFT4 на основе **ТТА**-DPP, полученного по реакции Стилле (Рисунок 47). Для этого было получено *бис*-(триметилстаннил)-**ТТА** с выходом 97% по аналогичной методике синтеза *2,7-бис*-(триметилстаннил)-**ВТВТ**, представленной на рис.16. Методика полимеризация по реакции кросс-сочетания в условиях Стилле также была ранее описана (Рисунок 26, 27). Следует отметить, что именно пара катализатора и лиганда $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 - \text{P}(\text{o-tol})_3$ позволяет получить полимер с M_n , превышающей 15 кДа. Очистка полимера была проведена путем осаждения из смеси метанола и ацетилаcetона с последующей экстракцией по методу Сокслета ацетоном, затем гексаном, прежде чем сам полимер был извлечен из раствора Сокслета хлороформом.

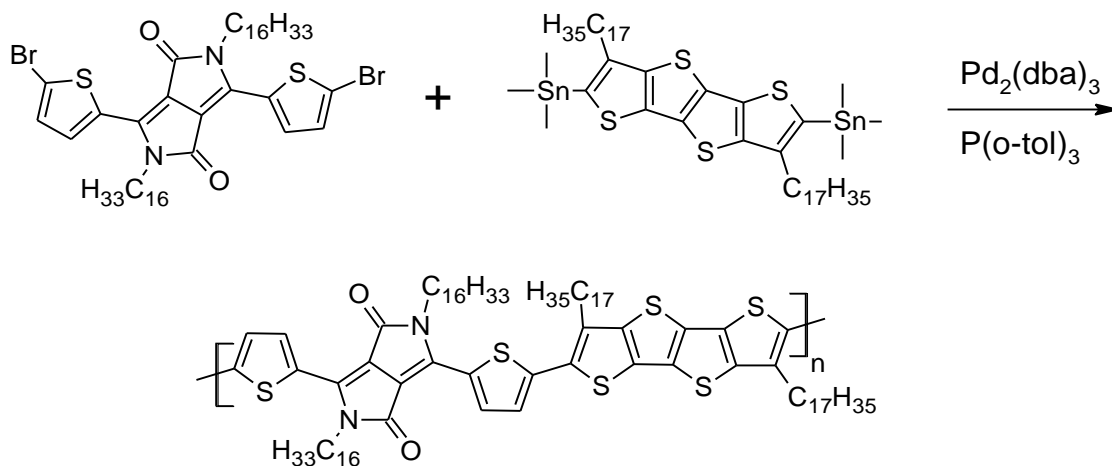


Рисунок 47 – Схема синтеза сополимера РТDPРТFT4 [112]

Исследование молекулярно-массовых характеристик методом ГПХ в диапазоне температур 150-210°C выявило тенденцию этого полимера к агрегации даже при повышенных температурах и подтвердило, что полученные значения молекулярной массы относятся к неагрегированному материалу. Зависимость

молекулярных массовых характеристик от температуры представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Зависимость молекулярно-массовых характеристик PTDPPTFT4 от температуры растворителя [122]

Температура, °C	M_n	M_w	D
140	21900	148000	6,75
150	22200	192000	8,67
160	21900	158000	7,20
170	23600	164000	6,97
180	22600	111000	4,93
190	20500	66700	3,25
200	22800	44200	1,94

ОПТ были изготовлены методом вращающейся подложки на основе раствора полученного полимера в п-ксилоле с концентрацией 5 мг/мл. Нижний затвор и верхние контакты устройства были изготовлены на подложках из кремниевых пластин с общим затвором, золотыми электродами и диэлектриком из диоксида кремния, полученного методом термического окисления толщиной 200 нм. Поверхность подложки была обработана раствором ОТС в п-ксилоле при комнатной температуре в течение 1 часа. Все ОПТ были подвергнуты отжигу при различных температурах. Было обнаружено, что более высокие температуры отжига приводят к более высоким значениям подвижности, вплоть до оптимальной температуры 190 °C, при которой дырочная подвижность составляет $>2 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ при соотношении токов включения/выключения $>10^6$. В таблице 4 представлены основные характеристики ОПТ, полученные после отжига. Также было обнаружено, что пороговое напряжение таких устройств после первоначального цикла снижается и стабилизируется на уровне 2В. Дальнейшее повышение температуры отжига не приводит к улучшению характеристик устройства.

Таблица 4 – Значения дырочной подвижности, порогового напряжения и соотношения токов включения/выключения ОПТ, измеренных после отжига при различных температурах [122]

Температура отжига, °C	Дырочная подвижность, $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	V_{th} , В	$V_{\text{on/off}}$
100	0,47	9,7	3×10^6
130	0,61	9,7	2×10^6
150	0,98	12,2	4×10^6
190	2,10	13,6	3×10^6
210	0,94	15,0	1×10^6

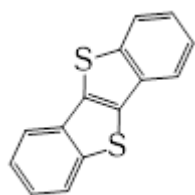
Таким образом, проведенный литературный обзор линейных полимеров, содержащих аннелированные фрагменты **ВТВТ** и **ТТА** в основной цепи, а также гребнеобразных полимеров, содержащих фрагменты **ВТВТ** в составе боковой цепи, показал, что линейные полимеры представляют собой сополимеры, состоящие из аннелированных фрагментов **ВТВТ** или **ТТА**, а также различных гетероароматических фрагментов: тиюфен, флуорен, производные диимидов, производные дикетопирролопирролов, которые образуют π -сопряженную систему. ОПТ, изготовленные на их основе обладают значениями подвижностей носителей зарядов в интервале от 10^{-5} до $10^0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. В свою очередь, описанные в литературе гребнеобразные полимеры не проявляли полевые характеристики, что может быть связано как с низкой гибкостью полимерной цепочки, так и с недостаточной длиной гибкого спейсера между основной полимерной цепью и сопряженным ядром **ВТВТ**. Поэтому для решения данных проблем была предложена идея заменить полимерные жесткие цепи на более гибкие, такие как полисилоксановая и полиметакрилатная, а также ввести более длинные алкильные заместители, для улучшения упорядоченности и растворимости полученных полимеров.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Материалы

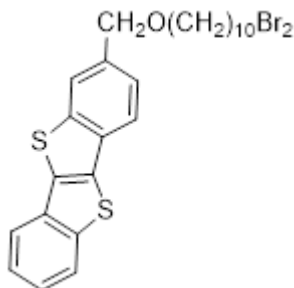
В работе использовались следующие коммерчески доступные реактивы: безводный хлорид алюминия AlCl_3 (99%, Sigma–Aldrich), литий алюминий гидрид LiAlH_4 (98%, Thermo Scientific), тетраборат натрия NaBH_4 (98%, Sigma-Aldrich), гидразин гидрат $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99%, Реахим), порошковый цинк Zn (Sigma-Aldrich, 99%), ледяная уксусная кислота (АО «База № 1 Химреактивов»), 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан платины (0) (катализатор Карстеда) («ABCR», 3-3.5% Pt), 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (Sigma-Aldrich, 97%), динитрил азобисизомасляной кислоты (AIBN), (Sigma-Aldrich), децен-1, гексен-1 (АО «ХимКрафт», 98%), KOH (чда, ЭКОС-1), 5% Pd/C (Acros Organics), сульфат натрия безводный Na_2SO_4 (хч, Ленреактив). В качестве растворителей использовались толуол (чда, Вектон), дихлорметан (чда, Вектон), тетрагидрофуран (хч, ЭКОС-1), циклогексан (чда, ЭКОС-1), диэтиловый эфир (чда, Вектон), бензол (хч, ЭКОС-1), этиленгликоль (хч, ЭКОС-1) и метанол (чх); водород (класс В, 99,99%, ООО «Линде Газ Рус»). Очистку и осушение растворителей проводили по стандартным методикам. Методы синтеза исходных полидиметилметилгидросилоксанов (ПМС), содержащих 10% (ПМС10) 20% (ПМС20) и 50% (ПМС50) Si-H групп, описана ранее [125]. В качестве полиметилгидросилоксана (ПМС100), содержащего гидридсилильную группу в каждом звене, был использован коммерчески доступный продукт марки «Пента-804» (Россия).

2.2. Методы синтеза



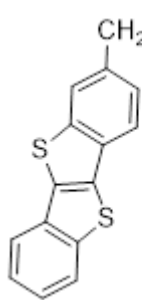
Синтез [1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофена (ВТВТ): К раствору (114,71 г, 0,82 моль) *o*-хлорбензальдегида (**1**) в 300 мл *n*-метилпирролидона добавили (91,5 г, 1,63 моль) $\text{NaHS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Реакционную смесь нагрели до 80°C и перемешивали в течение 1 ч, затем нагрели до 180°C и перемешивали в течение 3 ч. После завершения реакции реакцию смесь вылили в насыщенный раствор хлорида аммония (80 г 1,49 моль) в 500 мл дистиллированной воды. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, затем растворяли в толуоле и пропускали через слой силикагеля на фильтре Шотта. Все фракции упаривали на ротаторном испарителе. Продукт очищали перекристаллизацией из толуола. **ВТВТ** был получен в виде бледно-желтого порошка. Выход: 34,9 г (40%). ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7,87-7,97 (м, 4H), 7,32-7,57 (м, 4H).

Синтез 2-(10,11-дибромундецил-1-он)-[1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофена (2a) Раствор **ВТВТ** 4,0 г (0,016 моль) в 500 мл сухого ДХМ охладили до -10°C, добавили 2,9 г (0,021 моль) AlCl_3 и перемешивали в течение 1 ч. Реакционную смесь охладили до -78°C и добавили 7,4 г (0,02 ммоль) 10,11-дибромундеканоилхлорида и перемешивали дополнительно в течение 1 ч при -78°C. Затем температуру реакционной смеси подняли до -50°C и перемешивали в течение 2 ч. После этого в реакционную смесь добавили 200 мл ледяной дистиллированной воды. Полученный раствор промыли дистиллированной водой (3×150 мл), объединенные органические фракции осушили над безводным сульфатом натрия. Целевое соединение очищали методом колоночной хроматографии (КХ), используя в качестве элюента толуол. **2a** был получен в виде бледно-желтого порошка. Выход: 8,45 г (90%). ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3): δ 8.55 (дд, $J = 1.5, 0.6$ Гц, 1H), 8.06 (дд, $J = 8.2, 1.5$ Гц, 1H), 7.94 (м, 3H), 7.49 (м, 2H), 4.17 (м, 1H), 3.86 (дд, $J = 10.1, 4.3$ Гц, 1H), 3.64 (т, $J = 10.1$ Гц, 1H), 3.08 (т, $J = 7.3$ Гц, 2H), 2.15 (м, 1H), 1.73-1.88 (перекрывающиеся пики, 3H),



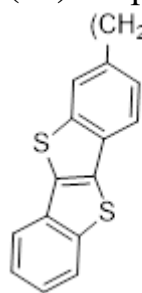
1.29-1.51 (перекрывающиеся пики, 10H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 199.48, 142.79, 142.22, 136.92, 136.23, 133.59, 132.95, 132.73, 125.82, 125.12, 124.68, 124.51, 124.13, 122.05, 121.36, 53.11, 38.74, 36.35, 36.00, 29.33, 29.30, 29.20, 28.73, 26.70, 24.45. Вычислено, % $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{OS}_2$: C, 53.01; H, 4.63; Br, 28.21; S, 11.32. Найдено, %: C, 52.92; H, 4.46; Br, 28.53; S, 11.00

Синтез 2-(5,6-дибромгексил-1-он)- [1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена



(2b): Раствор **ВТВТ** 3,0 г (0,012 моль) в 300 мл сухого ДХМ охладили до -10°C , добавили 2,16 г (0,016 моль) AlCl_3 и перемешивали в течение 1 ч. Реакционную смесь охладили до -78°C и добавили 2,16 г (0,016 моль) 5,6-дибромгексаноилхлорида и перемешивали дополнительно в течение 1 ч при -78°C . Затем температуру реакционной смеси подняли до -50°C и перемешивали в течение 2 ч. После этого в реакционную смесь добавили 200 мл ледяной дистиллированной воды. Полученный раствор промыли дистиллированной водой (3×150 мл), объединенные органические фракции осушили над безводным сульфатом натрия (Na_2SO_4), после чего растворитель упарили на роторном испарителе при пониженном давлении. Целевое соединение очищали методом КХ, используя в качестве элюента толуол. Соединение **2b** было получено в виде бледно-желтого порошка. Выход: 4,52 г (73%). ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3): δ 8.54 (д, $J = 0.92$ Гц, 1H), 8.04 (м, 1H), 7.93 (м, 3H), 7.47 (м, 2H), 4.24 (м, 1H), 3.88 (дд, $J = 10.22$, 4 Гц, 1H), 3.67 (м, 1H), 3.13 (тд, $J = 6.87$, 2.1 Гц, 2H), 2.07 (м, 4H), 1.25 (с, 1H).

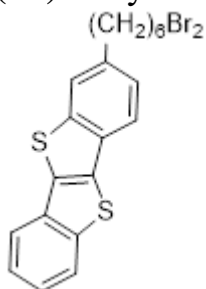
Синтез 2-(10,11-дибромундецил)- [1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена



(3a): К раствору **2a** 1,0 г (0,01 моль) в 120 мл сухого диэтилового эфира (Et_2O) добавили 0,4 г (0,01 моль) ЛАГ, 0,8 г (0,005 моль) AlCl_3 , перемешивали при кипении в течение 6 ч. После окончания реакции реакционную смесь охладили до комнатной температуры и вылили в 100 мл ледяной воды и 50 мл Et_2O . Полученную реакционную смесь промыли дистиллированной водой (3×200 мл),

объединенные органические фракции осушили над Na_2SO_4 после чего растворитель упарили на роторном испарителе при пониженном давлении. Продукт очищали методом КХ, используя в качестве элюента ЦГ. Соединение **3a** было получен в виде белого порошка. Выход 0,59 г (60%). ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ 7.9 (дд, $J = 11.3, 7.6$ Гц, 2H), 7.80 (д, $J = 8.2$ Гц, 1H), 7.73 (с, 1H), 7.43 (м, 2H), 7.30 (дд, $J = 7.9, 0.9$ Гц, 1H), 4.17 (м, 1H), 3.86 (дд, $J = 10.1, 4.3$ Гц, 1H), 3.64 (т, $J = 10.1$ Гц, 1H), 2.78 (т, $J = 7.3$ Гц, 2H), 2.15 (м, 1H), 1.66-1.86 (перекрывающиеся пики, 3H), 1.26-1.51 (перекрывающиеся пики, 12H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 142.57, 142.06, 140.31, 133.37, 133.25, 132.58, 131.02, 125.89, 124.79, 124.70, 123.98, 123.35, 121.39, 121.25, 53.14, 36.36, 36.10, 36.01, 31.63, 29.41, 29.39, 29.32, 29.21, 28.76, 26.72. Вычислен, % $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{S}_2$: С, 54.35; Н, 5.11; Br, 28.93; S, 11.61. Найдено, %: С, 54.24; Н, 5.13; Br, 28.69; S, 11.47.

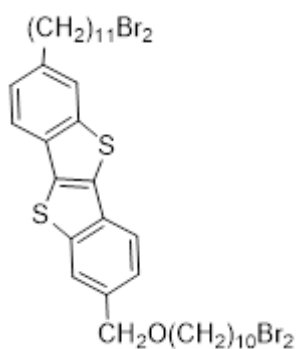
Синтез 2-(10,11-дибромгексил)- [1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (3b): К суспензии 0,75 г (0,02 моль) ЛАГ в 20 мл Et_2O прилили раствор 2,65 г (0,02 моль) хлорида алюминия в 20 мл диэтилового эфира, после чего прикапывали его к суспензии алюмогидрида лития. К полученной смеси прикапывали раствор **2b** 2,47 г (0,005 моль) в 300 мл ДХМ и перемешивали при комнатной температуре в течение 15 ч. Затем реакционную смесь вылили в 200 мл ледяной воды и 100 мл дихлорметана. Полученную реакционную смесь промыли дистиллированной водой (3×200 мл), объединенные органические фракции осушили над Na_2SO_4 после чего растворитель упарили на роторном испарителе при пониженном давлении. Продукт очищали методом КХ на силикагеле, используя ЦГ в качестве элюента. Выход составил 1,64г (68%). ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ 7.88 (м, 2H), 7.79 (д, $J = 7.94$ Гц, 1H), 7.73 (с, 1H), 7.41 (м, 2H), 7.28 (дд, $J = 8.24, 1.5$ Гц, 1H), 4.17 (м, 1H), 3.85 (дд, $J = 10.36, 4$ Гц, 1H), 3.62 (м, 1H), 2.80 (м, 2H), 2.22 (м, 1H), 1.77 (м, 4H), 1.55 (м, 2H).



Синтез

2-(10,11-дибромундецил-1-он)-7-(10,11-

дибромундецил)[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (4a): Раствор 3a 1,0 г

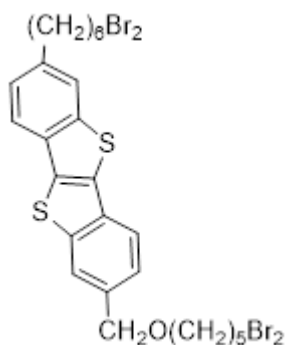


(0,002 моль) в 500 мл сухого ДХМ охладили до -10°C , добавили 0,5 г (0,004 моль) AlCl_3 и перемешивали в течение 1 ч. Реакционную смесь охладили до -78°C и добавили 1 г (0,003 моль) 10,11-дибромундеканоилхлорида и перемешивали дополнительно в течение 1 ч при -78°C . Затем температуру реакционной смеси подняли до -20°C и перемешивали в

течение 2 ч. После этого в реакционную смесь добавили 30 мл ледяной дистиллированной воды. Полученный раствор промыли дистиллированной водой (3×150 мл), объединенные органические фракции осушили над безводным сульфатом натрия (Na_2SO_4), после чего растворитель упарили на роторном испарителе при пониженном давлении. Целевое соединение очищали методом КХ, используя в качестве элюента толуол. Соединение 4a было получено в виде бледно-желтого порошка. Выход 1,53 г (86%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3) δ м.д.: 8.56 с (1H), 8.01-8.13 м (1H), 7.81-7.97 м (2H), 7.75 с (1H), 7.35 (дд, $J = 8.24, 1.53$ Гц, 1H), 4.18 (д, $J = 7.02$ Гц, 2H), 3.79-3.93 (м, 2H), 3.56-3.73 (м, 2H), 3.09 т (2H, $J = 7.17$ Гц), 2.79 (т, $J = 7.63$ Гц, 2H), 2.02-2.26 (м, 2H), 1.65-1.92 (м, 6H), 1.21-1.52 (м, 22H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3) δ м.д.: 199.49, 148.33, 142.3, 141.82, 136.21, 134.32, 132.11, 123.91, 123.10, 121.96, 121.42, 52.11, 38.73, 37.62, 36.45, 31.26, 29.61, 29.26, 28.95, 26.34, 24.42. Найдено, %: С 49.10; Н 5.31; S 7.24. $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{Br}_4\text{OS}_2$. Вычислено, %: С 49.22; Н 5.28; S 7.30.

Синтез

2-(5,6-дибромгексил-1-он)-7-(5,6-



дибромгексил)[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (4b):

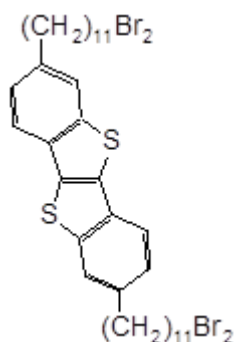
Раствор 3b 1,98 г (0,004 моль) в 320 мл сухого ДХМ охладили до -10°C , добавили 1,42 г (0,01 моль) AlCl_3 и перемешивали в течение 1 ч. Реакционную смесь охладили до -78°C и добавили 1,56 г (0,005 моль) 5,6-дибромгексаноилхлорида и перемешивали дополнительно в течение 1 ч при -78°C . Затем

температуру реакционной смеси подняли до -20°C и перемешивали в течение 2 ч. После этого в реакционную смесь добавили 30 мл ледяной дистиллированной воды. Полученный раствор промыли дистиллированной водой (3×150 мл), объединенные органические фракции осушили над безводным сульфатом натрия (Na_2SO_4), после чего растворитель упарили на роторном испарителе при пониженном давлении. Целевое соединение очищали методом КХ, используя в качестве элюента толуол. Соединение **4b** было получено в виде бледно-желтого порошка. Выход 1,21 г (40%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3) δ м.д.: 8.54 (д, $J = 0.92$ Гц, 1H), 8.04 (м, 1H), 7.88 (м, 2H), 7.74 (с, 1H), 7.31 (м, 1H), 4.18 (м, 2H), 3.87 (м, 2H), 3.64 (м, 2H), 3.14 (м, 2H), 2.81 (т, 2H, $J = 7.32$ Гц), 1.96 (м, 10H), 1.23 (д, 1H, $J = 6.41$ Гц).

Синтез

2,7-бис(10,11-дибромундецил)-[1]бензотиено[3,2-

b][1]бензотиофена (5a): В раствор 1,5 г (0,001 моль) **4a** в 150 мл сухого ТГФ



добавили 0,32 г (0,009 моль) NaBH_4 и 0,6 г (0,004 моль) AlCl_3 .

Реакционную смесь перемешивали в течение 5 ч. После этого в реакционную смесь добавили 100 мл ледяной дистиллированной

воды. Полученный раствор промыли дистиллированной водой (3×150 мл), объединенные органические фракции осушили над

безводным сульфатом натрия. Целевое соединение очищали

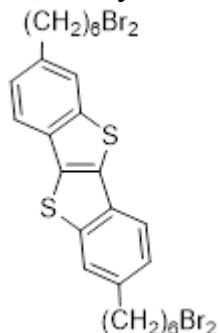
методом КХ, используя в качестве элюента ЦГ. Выход 0,35 г (32%). Спектр ЯМР

^1H (CDCl_3) δ м.д.: 7.69-7.99 м (4H), 7.29-7.56 м (3H), 4.08-4.27 м (2H), 3.85 дд (2H, $J = 0.22$, 4.4 Гц), 3.62 т (2H, $J = 10.07$ Гц), 2.69-2.84 м (4H), 2.00-2.25 м (2H), 1.61-

1.92 м (6H), 1.20-1.46 м (24H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3) δ м.д.: 139.82, 137.03, 134.32, 123.91, 123.10, 121.96, 121.42, 52.11, 37.62, 36.45, 35.34, 31.26, 29.26, 26.34,

24.42. Найдено, %: С 50.10; Н 5.53; S 7.44. $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{Br}_4\text{OS}_2$. Вычислено, %: С 50.02; Н 5.60; S 7.42.

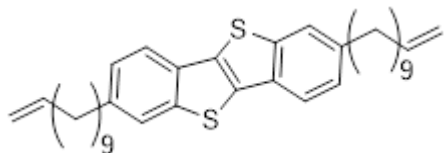
Синтез 2,7-бис(5,6-дибромгексил)-[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (5b): К суспензии 0,2 г (0,005 моль) ЛАГ в 5 мл Et₂O прилили раствор 0,69 г (0,005



моль) хлорида алюминия в 10 мл Et₂O, после чего прикапывали его к суспензии алюмогидрида лития. К полученной смеси прикапывали раствор **2b** 0,95 г (0,001 моль) в 100 мл ДХМ и перемешивали при 40°C в течение 4 ч. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и вылили в 100 мл ледяной

воды и 50 мл дихлорметана. Полученную реакционную смесь промыли дистиллированной водой (3×100 мл), объединенные органические фракции осушили над Na₂SO₄ после чего растворитель упарили на роторном испарителе при пониженном давлении. Продукт очищали методом КХ на силикагеле, используя в качестве элюента ЦГ. Выход 0,62 (67%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃) δ м.д.: 7.75 (м, 4H), 7.28 (с, 1H), 4.16 (ддд, J = 12.89, 9.23, 4.12 Гц, 2H), 3.85 (дд, 2H, J=10.22, 4.43 Гц), 3.63 (м, 2H), 2.79 (т, 4H, J = 7.17 Гц), 2.21 (м, 2H), 1.77 (м, 9H)

Синтез 2,7-бис(10-ундецен-1-ил)-[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (6a): В одnogорлую колбу с обратным холодильником добавили раствор 0,33 г

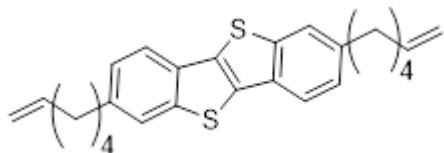


(0,006 моль) **5a** и 0,52 г (0,008 моль) порошкового цинка в 30 мл ледяной уксусной кислоты. Реакцию проводили в микроволновой системе органического

синтеза «CEM Discover» при температуре 100°C и мощности 50 Вт, в течение 15 минут. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и добавили 150 мл диэтилового эфира. Полученный раствор промыли дистиллированной водой (3×50 мл), объединенные органические фракции осушили над безводным сульфатом натрия, соединение использовали без дополнительной очистки. Выход 0.21 г (99%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃) δ м.д.: 7.67-7.83 м (4H), 7.28-7.34 (1H), 7.25-7.27 м (1H), 5.68-5.93 м (2H), 4.85-5.07 м (4H), 2.04 кв (4H, J = 6.71 Гц), 2,74 т (4H, J = 7.78 Гц), 1.71 д (4H, J = 7.94 Гц), 1.20-1.47 м (26H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃) δ м.д.: 139.80, 139.21, 137.05, 134.32, 123.92, 123.10, 121.96, 121.42, 114.90, 35.34,

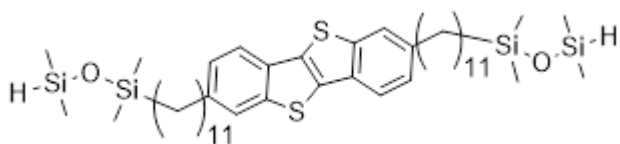
31.26, 29.26, 26.34, 24.42 Найдено, %: С 79.30; Н 8.92; S 11.84. $C_{36}H_{48}S_2$.
Вычислено, %: С 79.35; Н 8.88; S 11.77.

Синтез 2,7-бис(5-гексен-1-ил)-[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (6b):



В одnogорлую колбу с обратным холодильником добавили раствор 0,91 г (0,001 моль) **5b** и 1,07 г (0,016 моль) порошкового цинка в 40 мл ледяной уксусной кислоты. Реакцию проводили в микроволновой системе органического синтеза «CEM Discover» при температуре 100°C и мощности 50 Вт, в течение 15 минут. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и добавили 150 мл диэтилового эфира. Полученный раствор промыли дистиллированной водой (3×50 мл), объединенные органические фракции осушили над безводным сульфатом натрия, соединение использовали без дополнительной чистки. Выход 0,43 г (83%). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$) δ м.д.: 7.73 (м, 4H), 7.27 (д, 1H, $J = 1.53$ Гц), 5.81 (м, ддт $J = 17.01, 10.15, 6.71$ Гц, 2H), 4.99 (м, 4H), 2.76 (т, $J = 7.63$ Гц, 4H), 2.12 (м, 4H) 1.80 - 1.40 (м, 10H).

Синтез 2,7-бис(11-(1,1,3,3-тетраметилдисилоксан)-ундецил)-[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (7a)



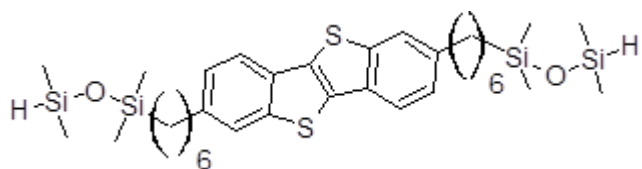
К раствору 0,07 г (0,001 моль) **6a** в 15 мл сухого толуола добавили 1 мл (0,005 моль) 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана (ТМДС) и 5 мкл (0,0092 ммоль) катализатора Карстеда. Реакционную смесь нагрели и перемешивали при температуре 70°C в течение 2.5 ч. После этого полученный раствор упарили на вакуумном роторном испарителе и высушили на масляном насосе. Полученное соединение использовали без дополнительной очистки. Выход 0,075 г (97%). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$) δ м.д.: 7.65-7.84 м (4H), 7.32 с (1H), 7.25-7.27 м (1H), 4.72 с (2H), 2.76 с (4H), 1.62-1.79 м (4H), 1.20-1.48 м (32H), 0.47-0.59 м (4H), 0.18 с (6H), 0.15-0.17 м (6H), 0.04-0.07 м (12H). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$) δ м.д.: 139.80, 137.05, 134.32, 123.92, 123.10, 121.96, 121.42, 36.09, 32.36, 29.63, 29.34, 29.27, 23.61, 18.98,

5.92, 1.66. Найдено, %: С 64.96; Н 9.42; S 7.88. $C_{44}H_{76}O_2S_2Si_4$. Вычислено, %: С 65.01; Н 9.36; S 7.81.

Синтез

2,7-бис(6-(1,1,3,3-тетраметилдисилоксан)-гексил)-

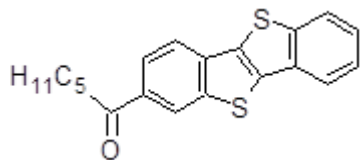
[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (7b) К раствору 0,14 г (0,35 ммоль) 6b в 30



мл сухого толуола добавили 2,04 г (15 ммоль) 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана (ТМДС) и 12 мкл (0,023 ммоль)

катализатора Карстеда. Реакционную смесь нагрели и перемешивали при температуре 70°C в течение 2.5 ч. После этого полученный раствор упарили на вакуумном роторном испарителе и высушили на масляном насосе. Полученное соединение использовали без дополнительной очистки. Выход 0,23 г (98%). δ м.д.: 7.74 (м, 4H), 7.28 (с, 1H), 4.67 (м, 2H), 2.75 (т, $J = 7.63$ Гц 4H), 1.58-1.81 (широкий с, 5H), 1.36 (широкий с, 13H), 0.11 (м, 32H)

Синтез 2-(гексил-1-он)- [1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (8a): Раствор ВТВТ 1,9 г (0,007 моль) в 300 мл сухого ДХМ охладили до -10°C, добавили 1,04 г



(0,007 моль) $AlCl_3$ и перемешивали в течении 1 ч.

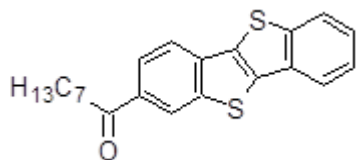
Реакционную смесь охладили до -78°C и добавили 1,05 г

(0,007 моль) гексаноилхлорида и перемешивали

дополнительно в течение 1 ч при -78°C. Затем температуру реакционной смеси подняли до -50°C и перемешивали в течение 2 ч. После этого в реакционную смесь добавили 200 мл ледяной дистиллированной воды. Полученный раствор промыли дистиллированной водой (3×150 мл), объединенные органические фракции осушили над безводным сульфатом натрия (Na_2SO_4), после чего растворитель упарили на роторном испарителе при пониженном давлении. Целевое соединение очищали методом КХ, используя в качестве элюента толуол. Соединение 8a было получено в виде бледно-желтого порошка. Выход: 1,54 г (64%) 1H ЯМР (250 МГц, $CDCl_3$) δ 8.55 (дд, $J = 1.5, 0.6$ Гц, 1H), 8.06 (дд, $J = 8.5, 1.5$ Гц, 1H), 7.94 (м, 3H), 7.48 (м, 2H), 3.07 (т, $J = 7.3$ Гц, 2H), 1.81 (м, 2H), 1.42 (м, 4H), 0.94 (т, $J = 7.0$ Гц, 3 H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ 199.47, 142.78, 142.20, 136.88, 136.18, 133.60,

132.93, 132.72, 125.78, 125.08, 124.64, 124.45, 124.10, 122.01, 121.30, 38.73, 31.58, 24.19, 22.55, 13.96. Вычислено, % $C_{20}H_{18}OS_2$: С, 70.97; Н, 5.36; S, 18.95. Найдено, %: С, 71.08; Н, 5.60; S, 18.63.

Синтез 2-(октил-1-он)- [1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (8b): Раствор **ВТВТ** 2,5 г (0,01 моль) в 300 мл сухого ДХМ охладили до $-10^{\circ}C$, добавили 1,67 г



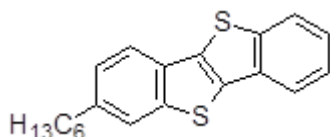
(0,012 моль) $AlCl_3$ и перемешивали в течении 1 ч.

Реакционную смесь охладили до $-78^{\circ}C$ и добавили 2,03 г

(0,012 моль) октаноилхлорида и перемешивали

дополнительно в течение 1 ч при $-78^{\circ}C$. Затем температуру реакционной смеси подняли до $-50^{\circ}C$ и перемешивали в течение 2 ч. После этого в реакционную смесь добавили 200 мл ледяной дистиллированной воды. Полученный раствор промыли дистиллированной водой (3×150 мл), объединенные органические фракции осушили над безводным сульфатом натрия (Na_2SO_4), после чего растворитель упарили на роторном испарителе при пониженном давлении. Целевое соединение очищали методом КХ, используя в качестве элюента толуол. Соединение **8b** было получено в виде бледно-желтого порошка. Выход: 3,13 г (82%) Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$) δ м.д.: 0.92-0.98 м (3H), 1.40-1.45 м (8H), 1.79-1.88 м (2H), 3.07 т (2H, $J = 7.3$ Гц), 7.43-7.53 м (2H), 7.91-7.97 м (3H), 8.04-8.08 м (1H), 8.56 д (1H, $J = 1.5$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$) δ м.д.: 199.58, 143.02, 137.30, 136.31, 135.86, 134.88, 134.76, 134.47, 132.90, 124.82, 124.15, 121.98, 121.49, 38.92, 31.81, 29.43, 29.10, 22.76, 14.11. Найдено, %: С 72.12; Н 6.09; S 17.41. $C_{22}H_{22}OS_2$. Вычислено, %: С 72.09; Н 6.05; S 17.50.

2-гексил-[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофен (9a): К раствору 1,57 г (4,63



ммоль), соединения **8a**, в 200 мл этиленгликоле добавили

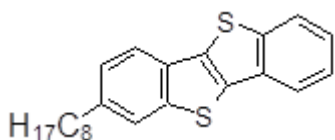
0,94 г (16,7 ммоль) КОН и 3,6 мл (0,074 моль) гидразин

гидрата 80%. Реакционную смесь кипятили при

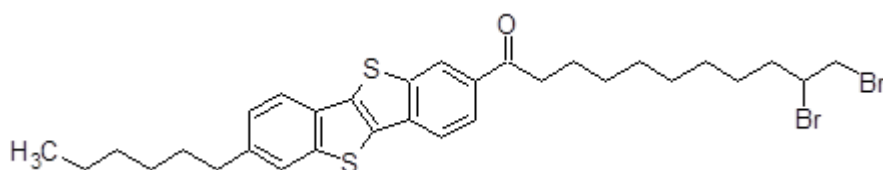
перемешивании в течение 5 часов. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и экстрагировали из смеси Et_2O/H_2O . Органическую фазу концентрировали на роторном испарителе и сушили от остатков органических

растворителей на масляном насосе. Полученное соединение чистили методом КХ в качестве элюента использовали ЦГ. Соединение **9a** было получено в виде белого порошка. Выход 1,29 г (86%). ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ 7.90 (дд, $J = 14.1, 7.5$ Гц, 2H), 7.80 (д, $J = 8.2$, 1H), 7.73 (с, 1H), 7.44 (м, 2H), 7.30 (дд, $J = 8.1, 1.3$, 1H), 2.78 (т, $J = 7.5$ Гц, 2H), 1.72 (м, 2H), 1.36 (м, 6H), 0.92 (т, $J = 6.9$ Гц, 3 H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 199.57, 142.07, 140.07, 133.88, 133.26, 132.57, 6 131.01, 125.88, 124.78, 124.68, 123.97, 123.33, 121.38, 121.23, 36.12, 31.72, 31.64, 28.97, 22.60, 14.09. Вычислено, % $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{S}_2$: C, 74.03; H, 6.21; S, 19.76. Найдено, %: C, 74.18; H, 6.44; S, 19.88.

Синтез 2-октил-[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (9b): К раствору 2,0 г (5,46 ммоль) соединения **8b** в 100 мл этиленгликоля при перемешивании добавили 0,61 г (10,9 ммоль) KOH. Реакционную смесь нагрели до температуры кипения этиленгликоля (197 °C) и прикапали пятикратный избыток 1,66 мл (34,12 ммоль) 80% раствора гидрата гидразина, после чего смесь кипятили в течение 4 ч в токе аргона. После окончания реакции полученный раствор охладили до комнатной температуры. Для выделения реакции смесь вылили в 220 мл ледяной воды с добавлением 8 мл (8,0 моль) 1М соляной кислоты и 220 мл диэтилового эфира. Полученную органическую фазу промыли дистиллированной водой (3×150 мл), объединенные органические фракции осушили над Na_2SO_4 , после чего растворитель упарили на ротационном испарителе при пониженном давлении. Продукт очищали методом КХ на силикагеле, используя в качестве элюента ЦГ. Соединение **9b** было получено в виде белого порошка. Выход 1,61 г (84%). $T_{\text{пл}} = 99-101^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3) δ м.д.: 0.87-0.93 м (3H), 1.30-1.35 м (10H), 1.66-1.74 м (2H), 2.74 т (2H, J 7.8 Гц), 7.18-7.29 м (1H), 7.37-7.47 м (2H), 7.71-7.92 м (4H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3) δ м.д.: 142.52, 142.41, 142.33, 140.04, 132.48, 125.80, 125.71, 123.30, 123.19, 122.80, 122.03, 121.95, 121.24, 121.10, 36.10, 31.90, 31.73, 29.49, 29.32, 29.26, 22.67, 14.12. Найдено, %: C 74.86; H 6.93; S 18.16. $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{S}_2$. Вычислено, %: C 74.95; H 6.86; S 18.19.



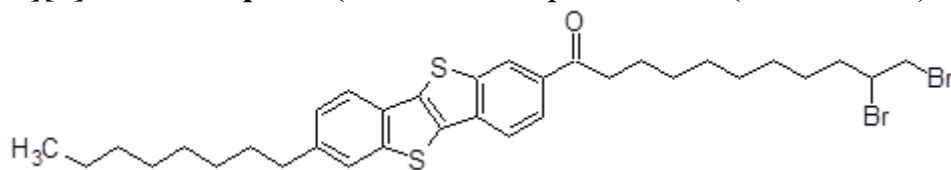
Синтез 2-(10,11-дибромундецил-1-он)-7-гексил-[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (10a): Раствор **9a** 1,0 г (0,003 моль) в 200 мл сухого ДХМ



охладили до -10°C ,
добавили 0,87 г (0,006
моль) AlCl_3 и
перемешивали в

течении 1 ч. Реакционную смесь охладили до -78°C и добавили 1,69 г (0,004 моль) 10,11-дибромундеканоилхлорида и перемешивали дополнительно в течение 1 ч при -78°C . Затем температуру реакционной смеси подняли до -20°C и перемешивали в течение 2 ч. После этого в реакционную смесь добавили 30 мл ледяной дистиллированной воды. Полученный раствор промыли дистиллированной водой (3×150 мл), объединенные органические фракции осушили над безводным сульфатом натрия (Na_2SO_4), после чего растворитель упарили на роторном испарителе при пониженном давлении. Целевое соединение очищали методом КХ, используя в качестве элюента толуол. Соединение **10a** было получено в виде бледно-желтого порошка. Выход 1,78 г (89%). ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ 8.53 (д, $J = 0.9$ Гц, 1H), 8.05 (дд, $J = 8.4, 1.5$ Гц, 1H), 7.88 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 7.83 (д, $J = 8.1$ Гц, 1H), 7.74 (с, 1H), 7.31 (дд, $J = 8.2, 1.3$ Гц, 1H), 4.18 (м, 1H), 3.86 (дд, $J = 10.3, 4.5$ Гц, 1H), 3.64 (т, $J = 10.0$ Гц, 1H), 3.06 (т, $J = 7.5$ Гц, 2H), 2.78 (т, $J = 7.5$ Гц, 2H), 2.14 (м, 1H), 1.52-1.87 (перекрывающиеся пики, 7H), 1.26-1.51 (перекрывающиеся пики, 14H), 0.91 (т, $J = 7.0$ Гц, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 199.48, 143.16, 142.03, 141.37, 136.97, 136.44, 133.34, 132.14, 130.67, 126.17, 124.65, 124.49, 123.41, 121.71, 121.13, 53.11, 38.72, 36.35, 36.16, 36.00, 31.70, 31.57, 29.33, 29.31, 29.21, 28.96, 28.73, 26.71, 24.47, 22.59, 14.08. Вычислено, % $\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{Br}_2\text{OS}_2$: C, 57.23; H, 5.89; Br, 24.56; S, 9.86. Найдено, %: C, 56.92; H, 5.65; Br, 24.76; S, 9.64.

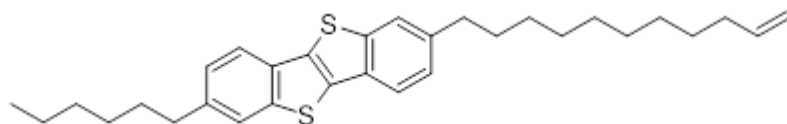
Синтез 2-(10,11-дибромундецил-1-он)-7-октил-[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (10b): Раствор **9b** 2,3 г (0,006 моль) в 450 мл сухого ДХМ



охладили до -10°C , добавили 1,79 г (0,013 моль) AlCl_3 и

перемешивали в течении 1 ч. Реакционную смесь охладили до -78°C и добавили 3,79 г (0,009 моль) 10,11-дибромундеканойлхлорида и перемешивали дополнительно в течение 1 ч при -78°C . Затем температуру реакционной смеси подняли до -20°C и перемешивали в течение 2 ч. После этого в реакционную смесь добавили 30 мл ледяной дистиллированной воды. Полученный раствор промыли дистиллированной водой (3×150 мл), объединенные органические фракции осушили над безводным сульфатом натрия (Na_2SO_4), после чего растворитель упарили на роторном испарителе при пониженном давлении. Целевое соединение очищали методом КХ, используя в качестве элюента толуол. Соединение **10b** было получено в виде бледно-желтого порошка. Выход составил 5,16 г (80%). ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ : 8.54 (с, 1H), 8.02-8.10 (дд, J 8.39, 1.37, 1H), 7.80-7.94 (м, 3H), 7.76 (м, 1H), 7.32 (м, 1H), 4.07-4.26 (м, 1H), 3.86 (дд, J 10.07, 4.27 Гц, 1H), 3.63 (м, 1H), 3.07 (т, J = 7.32 Гц, 2H), 2.77 (т, J = 7.63 Гц, 2H), 2.28-2.43 (м, 2H), 2.06-2.16 (дд, J = 8.85, 3.36 Гц, 1H) 1.51-1.96 (м, 12H), 1.24- 1.94 (м, 28H), 0,81-0.97 (м, 3H).

Синтез 2-(ундецил-10-ен)-7-гексил-[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофен (12a): 1 способ: В раствор с 1 г



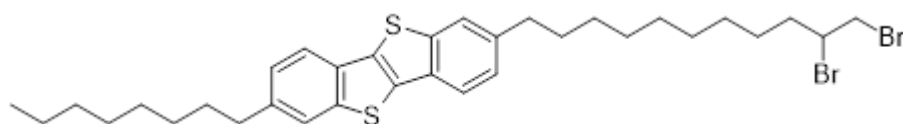
(1,53 ммоль) соединения **10a** в

80 мл Et_2O добавили 0,9 г (23,7 ммоль) ЛАГ и 0,4 г (3 ммоль) AlCl_3 . Реакционную смесь кипятили при перемешивании в течение 40 ч. По окончании реакции реакционную смесь охладили до комнатной температуры и добавили 30 мл ледяной дистиллированной воды. Полученный раствор промыли дистиллированной водой (3×150 мл), объединенные органические фракции осушили над безводным сульфатом натрия (Na_2SO_4), после чего растворитель

упарили на роторном испарителе при пониженном давлении. Полученное соединение чистили методом КХ в толуоле. Затем очищали методом КХ с использованием в качестве элюента ЦГ. После всех этапов очистки выход продукта **12a** составил 37%. В качестве побочного соединения был выделен еще **2-(10,11-дибромундецил-1-ол)-7-(гексил)[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофен (11a)** с выходом 32%.

Синтез 2-(ундецил-10-ен)-7-гексил-[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофен 12a): 2 способ: В раствор с 0,35 г (0,67 ммоль) соединения **11a** в 60 мл Et₂O добавили 0,3 г (0,007 моль) ЛАГ и 0,3 г (2,2 ммоль) AlCl₃. Реакционную смесь кипятили при перемешивании в течение 3 ч. По окончании реакции реакционную смесь охладили до комнатной температуры и добавили 30 мл ледяной дистиллированной воды. Полученный раствор промыли дистиллированной водой (3×150 мл), объединенные органические фракции осушили над безводным сульфатом натрия (Na₂SO₄), после чего растворитель упарили на роторном испарителе при пониженном давлении. Полученное соединение чистили методом КХ с использованием в качестве элюента ЦГ. Выход продукта **12a** составил 56%.
¹H ЯМР (J, Гц; CDCl₃) δ: 7.67-7.81 (м, 3H), 7.28 (с, 1H), 5.67-5.92 (ддт, J = 17.05, 10.26, 6.79 Гц, 1H), 4.85-5.05 (м, 2H), 4.87 (м, 1H), 2.67-2.82 (т, J = 7.63 Гц, 4H), 1.93-2.11 (м, 2H), 1.59-1.80 (м, 4H), 1.20-1.48 (д, J = 12.21 Гц, 18H), 0.88 (м, 4H).

Синтез 2-(10,11-дибромундецил)-7-октил-[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (11b): К суспензии 0,32 г (0,008 моль) ЛАГ в 10 мл Et₂O



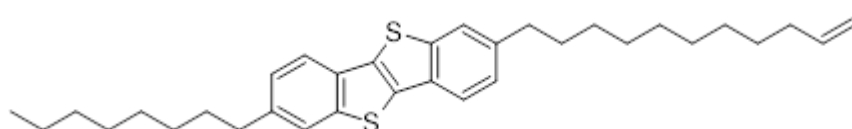
прилили раствор 1,2 г (0,009 моль) хлорида алюминия в 10 мл Et₂O.

К полученной смеси прикапывали раствор **10b** 1,35 г (0,002 моль) в 100 мл ДХМ и перемешивали при 40°C в течение 3 ч. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и вылили в 100 мл ледяной воды и 50 мл дихлорметана. Полученную реакционную смесь промыли дистиллированной водой (3×100 мл), объединенные органические фракции осушили над Na₂SO₄ после чего

растворитель упарили на роторном испарителе при пониженном давлении. Продукт очищали методом КХ на силикагеле, используя в качестве элюента ЦГ. **11b** был получен в виде белого порошка. Выход 0,92 (70%).

^1H ЯМР (J, Гц; CDCl_3) δ : 7.77 (д, КССВ, 2H), 7.71 (с, КССВ, 2H), 7.28 (дд, КССВ, 2H), 4.17 (м, 1H), 3.85 (м, 1H), 3.63 (т, КССВ, 1H), 2.76 (т, КССВ, 4H), 2.09 (м, 2H), 1.70 (с, 4H), 1.34 (м, 22H), 0.89 (м, 3H).

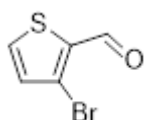
Синтез 2-(ундецил-10-ен)-7-октил-[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (12b):



(**12b**): В раствор 0,45 г (6,8 ммоль) **11b** в 20 мл ледяной уксусной

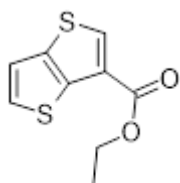
кислоты добавили 0,118 г (1,38 ммоль) порошкового цинка. Реакцию проводили в микроволновой системе органического синтеза «СЕМ Discover» при температуре 100°C и мощности 50 Вт, в течение 15 минут. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и добавили 150 мл диэтилового эфира. Полученный раствор промыли дистиллированной водой (3×50 мл), объединенные органические фракции осушили над безводным сульфатом натрия, соединение использовали без дополнительной чистки. Выход 0,34 г (96%). ^1H ЯМР (J, Гц; CDCl_3) δ : 7.73 (м, 4H), 7.23-7.32 (м, 2H), 5.68-5.95 (ддт, J = 16.98, 10.26, 6.52 Гц, 1H), 5.01 (м, 2H), 4.86-5.06 (м, 1H), 2.69-2.80 (т, J = 7.78 Гц, 4H), 1.94-2.13 (м, 2H), 1.59-1.77 (д, J = 7.02 Гц, 4H), 1.53 (с, 2H), 1.21-1.43 (м, 24H), 0.78-0.96 (м, 4H).

Синтез 3-бромтиофен-2-карбальдегид (15): Раствор 19,55 г (0,193 моль)



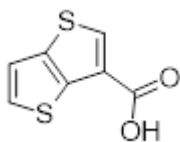
диизопропил амина в 150 мл сухого ТГФ охладили до 0°C, прилили 78 мл (0,193 моль) н-бутиллития (2,5М в гексане) и оставили перемешиваться в течение 20 минут при 0°C с образованием литий диизопропиламина. В раствор 30 г (0,184 моль) 3-бромтиофена **14** в 200 мл добавили при -10°C 150 мл раствора диизопропиламина, охладили до -78°C, перемешивали 1 час, нагрели до -30°C, снова охладили до -78°C, прилили 16 мл (0,21 моль) ДМФА, довели до комнатной температуры и перемешивали в течение

12 часов. После окончания реакции реакционную смесь сконцентрировали на ротаторном испарителе, очищали на КХ, используя в качестве элюента ЦГ, затем толуол. Выход 39,62 г (90%). ^1H ЯМР (J, Гц; CDCl_3) δ : 9.97-10.02 (д, J = 1.53 Гц, 1H), 7.70-7.75 (дд, J = 5.19, 1.53 Гц, 1H) 7.13-7.19 (д, J = 4.88 Гц, 1H).

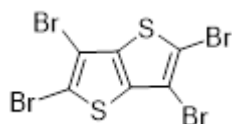


Синтез этилтиено[3,2-*b*]тиофен-2-карбоксилата (16): В раствор 39,62 г (0,207 моль) соединения **15** в 400 мл ДМФА добавили 56 г (0,414 моль) карбоната калия и 37,38 г (0,311 моль) 2-меркаптотиоацетата.

Перемешивали 15 ч. По окончании реакции в раствор прилили 50 мл раствора 1М соляной кислоты, 200 мл толуола. Органическую фазу сепарировали и промывали (3 x 50 мл) дистиллированной водой, объединенные органические фракции осушили над безводным сульфатом натрия, соединение использовали без дополнительной очистки. Выход 37,4 (85%). ^1H ЯМР (J, Гц; CDCl_3) δ : 7.98-8.01 (д, J = 0.61 Гц, 1H), 7.57-7.62 (д, J = 5.19 Гц, 1H), 7.27-7.31 (м, 1H), 1.36-1.45 (т, J = 7.02 Гц, 3H), 1.26-1.34 (м, 2H).



Синтез 2-карбокситиено[3,2-*b*]тиофена (17): Смесь из 26 г (0,122 моль) соединения **16**, 8 г (0,335 моль) гидроксида лития растворили в 350 мл смеси ТГФ/вода в соотношении 4:3 и кипятили 11 часов, затем добавили 200 мл водного раствора соляной кислоты (1:3) и перемешивали при нагревании 60°C в течение 1 часа. ТГФ отогнали на ротаторном испарителе, полученный осадок фильтровали на фильтре Шотта, промывали дистиллированной водой. Выход 18,36 г (81%). ^1H ЯМР (J, Гц; CDCl_3) δ : 8.07-8.15 (м, 1H), 7.98-7.88 (д, J = 5.49 Гц, 1H), 7.45-7.57 (м, 1H).



Синтез 2,3,5,6-тетрабромтиено[3,2-*b*]тиофена (18) К раствору 18,36 г (0,099 моль) соединения **17** в 1,3 л уксусной кислоты прикапали 5,1 мл (0,099 моль) брома и перемешивали в течение часа, затем добавили 500 мл воды и нагрели реакционную смесь до 120°C и прикапали 8 мл (0,15 моль) брома. Спустя 2 часа кипячения реакционной смеси прикапывали 20 мл брома (0,39 моль) в течение 40 минут, затем кипятили 12 часов при

перемешивании. После окончания реакции осадок отфильтровали, промывали дистиллированной водой. Очистку проводили методом перекристаллизации в толуоле. Выход 34 г (75%).

Синтез 3,6-дибромтиено[3,2-b]тиофен-2,5-дикарбальдегида (19): Раствор соединения **18** 7,5 г (0,017 моль) в 100 мл ТГФ охладили до 0°C, прикапали 24 мл (0,06 моль) н-бутиллития (2,5 М в гексане) и перемешивали в течение 1 часа. Затем к реакционной смеси добавили 7,5 мл ДМФА (0,06 моль) и перемешивали в течение 30 мин, после чего смесь нагрели до комнатной температуры и перемешивали в течение 12 часов. При 0°C добавили смесь 2 мл соляной кислоты в 50 мл дистиллированной воды. Осадок отфильтровали, промывали водой. Выход 2,38 г (39%). ¹H ЯМР (J, Гц; CDCl₃) δ: 10.10-10.13 (2H).

Синтез диэтилтиено[3,2-b]тиено[2',3':4,5]тиено[2,3-d]тиофен-2,6-дикарбоксилата (20): В раствор 1 г (0,002 моль) соединения **19** в 50 мл ДМФА добавили 1,5 г (0,011 моль) карбоната калия и 0,59 мл (0,006 моль) 2-меркаптотиоацетата. Перемешивали 12 ч при 60°C. По окончании реакции в раствор прилили 200 мл дистиллированной воды. Осадок отфильтровали, промывали водой (3 × 50 мл) и метанолом (3*20 мл). Соединение **19** представляет собой желтый порошок. Выход 0,875 г (78%). ¹H ЯМР (J, Гц; CDCl₃) δ: 8.04 (с, 1H), 7.39 (с, 1H), 4.31-4.52 (к, J = 7.09 Гц, 4H), 1.36-1.51(т, J = 7.15 Гц, 6H).

Синтез тиено[3,2-b]тиено[2',3':4,5]тиено[2,3-d]тиофен-2,6-дикарбоновой кислоты (21): Смесь **20** 0,85 г, (0,002 моль) в 100 мл диметилацетамида и 10 мл 10% водного раствора гидроксида лития (0,2 г, 0,008 моль) кипятили в течение 14 ч. После окончания реакции реакционную смесь охладили 0°C и подкисляли водным раствором соляной кислоты (6М) до значения pH <1. Осадок отфильтровали, промывали водой (3 x 40 мл) и CH₃OH (3 x 10 мл). Соединение **20** получили в виде желтого порошка. Выход 0,686 г (94%).

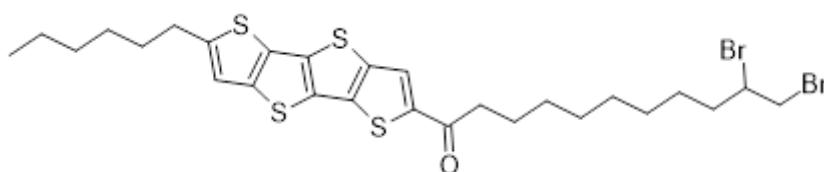
Синтез тиено[3,2-*b*]тиено[2',3':4,5]тиено[2,3-*d*]тиофен (ТТА): Смесь соединения **21** 1,06 г (0,003 моль) и меди 0,4 (0,006 моль) в 25 мл хинолина кипятили при 200 °С в течение 7 часов. После окончания реакции добавили 50 мл водного раствора HCl (1 М), затем целевое органическое соединение экстрагировали толуолом (3 × 40 мл). **ТТА** очищали перекристаллизацией в гексане и получили белое твердое вещество. Выход 0,57 г (73%). ¹H ЯМР (J, Гц; CDCl₃) δ: 7.42-7.36 (м, 2H), 7.30-7.36 (м, 2H).

Синтез 2-(гексил-1-он)-тиено[3,2-*b*]тиено[2',3':4,5]тиено[2,3-*d*]тиофена (22): Раствор **ТТА** 0,5 г (0,002 моль) в 250 мл сухого ДХМ охладили до -10°C, добавили 0,29 г (0,02 ммоль) AlCl₃ и перемешивали в течении 1 ч. Реакционную смесь охладили до -78°C и добавили 1,05 г (0,02 моль) гексаноилхлорида и перемешивали дополнительно в течение 1 ч при -78°C. Затем температуру реакционной смеси подняли до 0°C и перемешивали в течение 2 ч, а затем при комнатной температуре в течение 12 ч. После этого в реакционную смесь добавили 200 мл ледяной дистиллированной воды. Полученный раствор промыли дистиллированной водой (3×150 мл), экстрагировали из ДХМ, объединенные органические фракции осушили над безводным сульфатом натрия (Na₂SO₄), после чего растворитель упарили на роторном испарителе при пониженном давлении. Целевое соединение очищали методом КХ, используя в качестве элюента толуол. Выход: 0,397 г (57%). ¹H ЯМР (J, Гц; CDCl₃) δ: 7.94 (с, 1H), 7.42-7.54 (д, J = 5.19 Гц, 1H), 7.31-7.40 (д, J = 5.49 Гц, 1H), 2.88-3.03 (т, J = 7.48 Гц, 2H), 1.69-1.93 (м, 2H), 1.31-1.49 (м, 4H), 0.86-1.03 (м, 3H).

Синтез 2-гексил-тиено[3,2-*b*]тиено[2',3':4,5]тиено[2,3-*d*]тиофена (23): Раствор 0,39 г (0,001 моль) в 60 мл Et₂O охлаждали до 0°C, добавили 0,34 г (0,01 моль) ЛАГ и 0,22 г (0,001 моль) AlCl₃. Перемешивали 30 минут при 0°C, затем 3,5 часа при комнатной температуре. После этого в реакционную смесь добавили 100 мл ледяной дистиллированной воды и экстрагировали Et₂O. Органические фракции осушили

над безводным сульфатом натрия (Na_2SO_4), после чего растворитель упарили на ротормном испарителе при пониженном давлении. Вещество использовали без очистки. Выход 0,374 (97%). ^1H ЯМР (J, Гц; CDCl_3) δ : 7.30 (дд, $J=5.19, 10.68$ Гц, 2H), 6.98 (с, 1H), 2.90 (т, $J = 7.02$ Гц, 2H), 1.73 (м, 2H), 1.1701.46 (м, 4H), 0.87 (м, 3H)

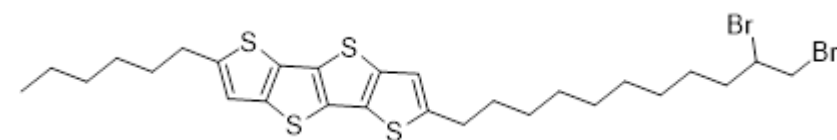
Синтез 2-(10,11-дибромундецил-1-он)-7-гексил-тиено[3,2-b]тиено[2',3':4,5]тиено[2,3-d]тиофена (23): Раствор **22** 0,37 г (0,001 моль) в 50 мл сухого



ДХМ охладили до -10°C , добавили 0,4 г (0,003 моль) AlCl_3 и перемешивали в

течении 1 ч. Реакционную смесь охладили до -30°C и добавили 0,6 г (0,001 моль) 10,11-дибромундеканоилхлорида и перемешивали дополнительно в течение 2 ч при -30°C . После этого в реакционную смесь добавили 30 мл ледяной дистиллированной воды. Полученный раствор промыли дистиллированной водой (3×150 мл), экстрагировали из ДХМ, объединенные органические фракции осушили над безводным сульфатом натрия (Na_2SO_4), после чего растворитель упарили на ротормном испарителе при пониженном давлении. Целевое соединение очищали методом КХ, используя в качестве элюента толуол. Выход составил 0,25 г (34%). ^1H ЯМР (J, Гц; CDCl_3) δ : 7.92 (с, 1H), 7.04 (с, 1H), 4.10-4.27 (м, 1H), 3.79-3.95 (дд, $J = 10.22, 4.43$ Гц, 1H), 3.57-3.72 (т, $J = 9.92, 9.92$ Гц, 1H), 2.87-3.03 (т, $J = 7.02$ Гц, 4H), 2.03-2.26 (с, 1H), 1.67-1.90 (с, 5H) 1.21-1.52 (м, 16H) 0.91 (м, 3H).

Синтез 2-(10,11-дибромундецил)-7-гексил-тиено[3,2-b]тиено[2',3':4,5]тиено[2,3-d]тиофена (23): Раствор 0,24 г (3,6 ммоль) в 60 мл Et_2O

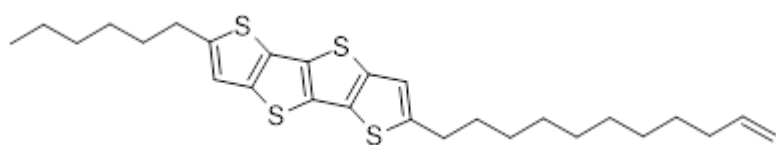


охлаждали до 0°C , добавили 0,138 г (36,3 ммоль) ЛАГ и 0,048 г (3,6 ммоль) AlCl_3 .

Перемешивали 30 минут при 0°C , затем 3,5 часа при комнатной температуре. После этого в реакционную смесь добавили 100 мл ледяной дистиллированной воды и экстрагировали Et_2O . Органические фракции осушили над безводным

сульфатом натрия (Na_2SO_4), после чего растворитель упарили на роторном испарителе при пониженном давлении. Вещество использовали без очистки. Выход 0,176 (75%). ^1H ЯМР (J, Гц; CDCl_3) δ : 6.98 (с, 2H), 4.08-4.29 (ддд, J = 12.74, 8.93, 3.97 Гц, 1H), 3.79-3.94 (дд, J = 10.07, 4.58 Гц, 1H), 3.56-3.72 (т, J = 9.92, 9.92 Гц, 1H), 2.87-3.00 (т, J = 7.48 Гц, 4H), 1.93-2.29 (м, 1H), 1.64-1.93 (м, 5H) 1.23-1.39 (м, 18H), 0.91 (м, 3H).

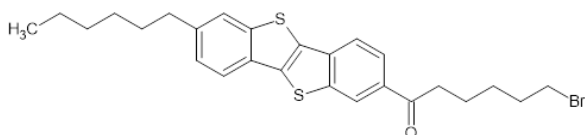
Синтез 2-(дибромундецил-10-ен)-7-гексил-тиено[3,2-b]тиено [2',3':4,5]тиено[2,3-d]тиофена (13): В раствор 0,23 г (0,3 ммоль) **23** в смеси 10 мл



метанола и 25 мл ТГФ добавили 0,09 г (1,4 ммоль) порошкового цинка. Реакцию

проводили в микроволновой системе органического синтеза «CEM Discover» при температуре 100°C и мощности 50 Вт, в течение 15 минут. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и добавили 150 мл диэтилового эфира. Полученный раствор промыли дистиллированной водой (3×50 мл), экстрагировали из Et_2O , объединенные органические фракции осушили над безводным сульфатом натрия, соединение использовали без дополнительной очистки. Выход 0,13 г (74%). ^1H ЯМР (J, Гц; CDCl_3) δ : 6.98 (с, 2H), 5.7-5.97 (тд, J = 17.01, 6.56 Гц, 1H), 4.82-5.09 (м, 2H), 2.82-3.00 (т, J = 7.48 Гц, 4H), 1.95-2.14 (м, 2H), 1.63-1.85 (м, 4H) 1.17-1.32 (м, 18H), 0.91 (м, 3H).

Синтез 2-(6-бромгексил-1-он)-7-гексил-[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (27a) Раствор **9a** 1,04 г (0,002 моль) в 40 мл сухого ДХМ

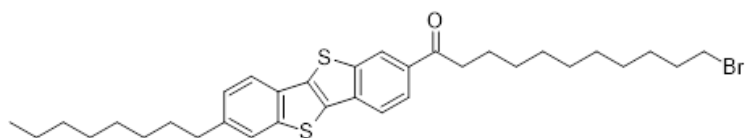


охладили до -10°C , добавили 0,9 г (0,006 моль) AlCl_3 и перемешивали в течении 1 ч.

Реакционную смесь охладили до -78°C и добавили 0,67 г (0,05 моль) 6-бромгексаноилхлорида и перемешивали дополнительно в течение 1 ч при -78°C . Затем температуру реакционной смеси подняли до -10°C и перемешивали в течение 3 ч. После этого в реакционную смесь добавили 200 мл ледяной дистиллированной воды. Полученный раствор промыли

дистиллированной водой (3×150 мл), экстрагировали из ДХМ, объединенные органические фракции осушили над безводным сульфатом натрия (Na₂SO₄), после чего растворитель упарили на роторном испарителе при пониженном давлении. Целевое соединение очищали методом КХ, используя в качестве элюента толуол. Выход 0,88 г (57%). ¹H ЯМР (250 МГц, CDCl₃) δ м.д. 8.55 (с, 1H), 8.06 (м, 1H), 7.70-7.98 (м, 3H), 7.29-7.37 (д, J = 6.71 Гц, 1H), 3.34-3.46 (т, J = 6.71 Гц, 2H), 2.66-2.83 (м, 4H), 1.63-1.97 (м, 6H), 1.18-1.51 (м, 1H), 0.78-0.98 (м, 3H).

Синтез 2-(11-бромундецил-1-он)-7-октил-[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (27b): Раствор **9b** 3,85 г (0,008 моль) в 350 мл сухого ДХМ



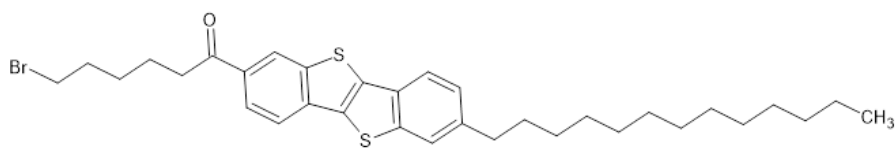
охладили до -10°C, добавили 1,25 г (0,009 моль) AlCl₃ и перемешивали в течении 1 ч.

Реакционную смесь охладили до -78°C и добавили 2,64 г (0,009 моль) 11-бромундеканоилхлорида и перемешивали дополнительно в течение 1 ч при -78°C. Затем температуру реакционной смеси подняли до -10°C и перемешивали в течение 3 ч. После этого в реакционную смесь добавили 200 мл ледяной дистиллированной воды. Полученный раствор промыли дистиллированной водой (3×200 мл), экстрагировали из ДХМ, объединенные органические фракции осушили над безводным сульфатом натрия (Na₂SO₄), после чего растворитель упарили на роторном испарителе при пониженном давлении. Целевое соединение очищали методом КХ, используя в качестве элюента толуол. Выход 1,56 г (32%). ¹H ЯМР (250 МГц, CDCl₃) δ м.д. 8.52 (с, 1H), 8.04 (дд, J 8.39, 1.37 Гц, 1H), 7.79-7.91 (м, 2H), 7.73 (с, 1H), 7.27-7.33 (м, 1H), 3.40 (т, J = 6.87 Гц, 2H), 3.06 (т, J = 7.32 Гц, 2H), 2.76 (т, J = 7.63 Гц, 4 H), 1.62-1.90 (м, 6H), 1.28 (д, J = 8.85 Гц, 2H), 0.82-0.92 (м, 3H).

Синтез

2-(6-бромгексил-1-он)-7-тридецил-[1]бензотиено[3,2-

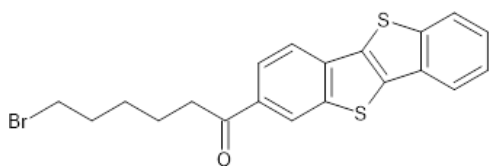
b][1]бензотиофена (27с): Раствор С13-ВТВТ 1,47 г (0,003 моль) в 120 мл сухого



ДХМ охладили до -
10°C, добавили 0,7 г
(0,005 моль) AlCl_3 и

перемешивали в течении 1 ч. Реакционную смесь охладили до -78°C и добавили 0,78 г (0,005 моль) 6-бромгексаноилхлорида и перемешивали дополнительно в течение 1 ч при -78°C. Затем температуру реакционной смеси подняли до 0°C и перемешивали в течение 1 ч. После этого в реакционную смесь добавили 200 мл ледяной дистиллированной воды. Полученный раствор промыли дистиллированной водой (3×150 мл), экстрагировали из ДХМ, объединенные органические фракции осушили над безводным сульфатом натрия (Na_2SO_4), после чего растворитель упарили на роторном испарителе при пониженном давлении. Целевое соединение очищали методом КХ, используя в качестве элюента толуол. Выход 0,47 г (24%). ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ м.д. 8.55 (с, 1H), 8.06 (м, 1H), 7.70-7.98 (м, 3H), 7.29-7.37 (д, $J = 6.71$ Гц, 1H), 3.37-3.54 (т, $J = 6.71$ Гц, 2H), 3.05-3.20 (т, $J = 7.17$ Гц, 2H), 2.71-2.86 (м, 2H) 1.58-2.05 (м, 8H), 1.17-1.39 (20H) 0.80-0.97 (м, 3H).

Синтез 2-(6-бромгексил-1-он)-[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (27d):

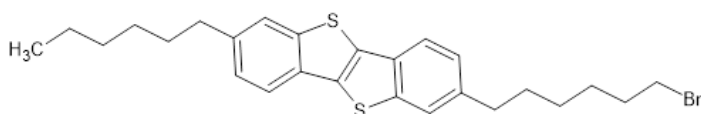


Раствор ВТВТ 3,12 г (0,012 моль) в 500 мл сухого ДХМ охладили до -10°C, добавили 1,04 г (0,007 моль) AlCl_3 и перемешивали в течении 1

ч. Реакционную смесь охладили до -78°C и добавили 3,33 г (0,015 моль) 6-бромгексаноилхлорида и перемешивали дополнительно в течение 1 ч при -78°C. Затем температуру реакционной смеси подняли до 0°C и перемешивали в течение 1 ч. После этого в реакционную смесь добавили 200 мл ледяной дистиллированной воды. Полученный раствор промыли дистиллированной водой (3×150 мл), экстрагировали из ДХМ, объединенные органические фракции осушили над безводным сульфатом натрия (Na_2SO_4), после чего растворитель

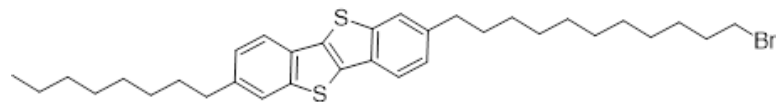
упарили на роторном испарителе при пониженном давлении. Целевое соединение очищали методом КХ, используя в качестве элюента толуол. Выход 3,58 г (66%). ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ 8.55 (дд, $J = 1.5, 0.6$ Гц, 1H), 8.06 (дд, $J = 8.5, 1.5$ Гц, 1H), 7.94 (м, 3H), 7.48 (м, 2H), 3.38-3.46 (т, $J = 6.71$ Гц, 2H), 2.70-2.84 (т, $J = 7.63$ Гц, 2H), 1.81-1.96 (м, 2H), 1.65 - 1.81 (м, 2H), 1.34-1.52 (м, 4H) 1.26 (с, 3H).

Синтез 2-(6-бромгексил)-7-гексил- [1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (28a) К суспензии 0,22 г (0,006 моль) ЛАГ в 10 мл Et_2O прилили раствор 0,78 г (0,006 моль) хлорида алюминия в 10



мл Et_2O , после чего прикапывали его к суспензии алюмогидрида лития. К полученной смеси прикапывали раствор **27a** 0,73 г (0,001 моль) в 100 мл ДХМ и перемешивали при 40°C в течение 3 ч. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и вылили в 100 мл ледяной воды и 50 мл ДХМ. Полученную реакционную смесь промыли дистиллированной водой (3×100 мл), экстрагировали из ДХМ объединенные органические фракции осушили над Na_2SO_4 после чего растворитель упарили на роторном испарителе при пониженном давлении. Продукт очищали методом КХ на силикагеле, используя в качестве элюента ЦГ. Выход 0,53 г (75%). ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ м.д. 7.65-7.82 (м, 4H), 7.28 (с, 1H), 7.23-7.25 (м, 1H), 3.34-3.46 (т, $J = 6.71$ Гц, 2H), 2.66-2.83 (м, 4H), 1.63-1.97 (м, 6H), 1.18-1.51 (м, 1H), 0.78-0.98 (м, 3H).

Синтез 2-(11-бромундецил)-7-октил- [1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (28b): К суспензии 0,45 г (0,012 моль) ЛАГ в 10 мл Et_2O прилили раствор 1,56 г (0,012 моль) хлорида алюминия в 10



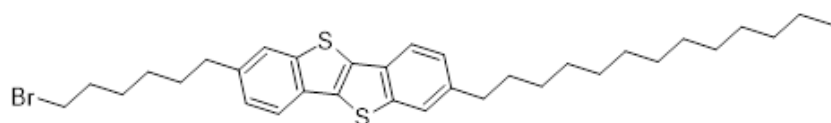
мл Et_2O . К полученной смеси прикапывали раствор **27b** 1,56 г (0,002 моль) в 100 мл ДХМ и перемешивали при 40°C в течение 3 ч. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и вылили в 100 мл ледяной воды и 50 мл ДХМ. Полученную реакционную смесь промыли дистиллированной водой (3×100 мл), экстрагировали из ДХМ объединенные органические фракции осушили над

Na_2SO_4 после чего растворитель упарили на роторном испарителе при пониженном давлении. Продукт очищали методом КХ на силикагеле, используя в качестве элюента ЦГ. Выход 1,26 г (81%). ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ м.д. 7.68-7.78 (м, 4H), 7.28 (с, 1H), 7.23-7.25 (м, 1H), 3.39 (т, J 6.87 Гц, 2H), 2.74 (т, J 7.48 Гц, 4H), 1.77-1.90 (м, 2H), 1.67 (д, J 7.94 Гц, 4H), 1.18-1.44 (м, 24H), 0.81-0.92 (м, 3H).

Синтез

2-(6-бромгексил)-7-тридецил-[1]бензотиено[3,2-

b][1]бензотиофена (28с): К суспензии 0,2 г (52 ммоль) ЛАГ в 10 мл Et_2O прилили



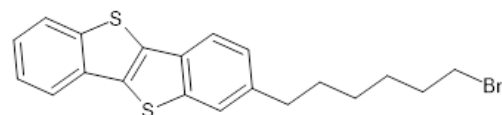
раствор 0,2 г (15,6 ммоль)

хлорида алюминия в 10 мл

Et_2O . К полученной смеси

прикапывали раствор **27с** 0,47 г (7,8 ммоль) в 100 мл ДХМ и перемешивали при 40°C в течение 3 ч. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и вылили в 100 мл ледяной воды и 50 мл ДХМ. Полученную реакционную смесь промыли дистиллированной водой (3×100 мл), экстрагировали из ДХМ. Объединенные органические фракции осушили над Na_2SO_4 после чего растворитель упарили на роторном испарителе при пониженном давлении. Продукт очищали методом КХ на силикагеле, используя в качестве элюента ЦГ. Выход 0,27 г (60%). ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ м.д. 7.65-7.81 (м, 4H), 7.27 (с, 1H), 7.23-7.25 (м, 1H), 3.34-3.46 (т, J = 6.71 Гц, 2H), 2.67-2.82 (м, 4H), 1.77-1.93 (м, 2H), 1.18-1.51 (м, 28H), 0.78-0.96 (м, 3H).

Синтез 2-(6-бромгексил)-[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (28d):



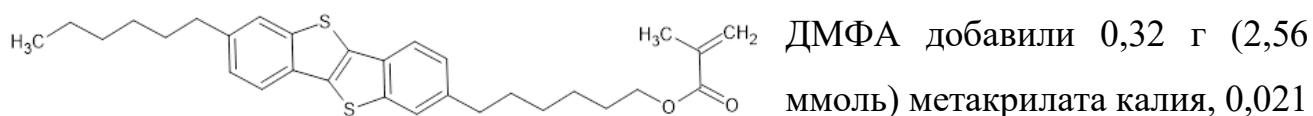
суспензии 0,66 г (0,017 моль) ЛАГ в 20 мл Et_2O

прилили раствор 2,32 г (0,017 моль) хлорида

алюминия в 20 мл Et_2O . К полученной смеси прикапывали раствор **27d** 3,58 г (0,008 моль) в 100 мл ДХМ и перемешивали при 40°C в течение 3 ч. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и вылили в 100 мл ледяной воды и 50 мл ДХМ. Полученную реакционную смесь промыли

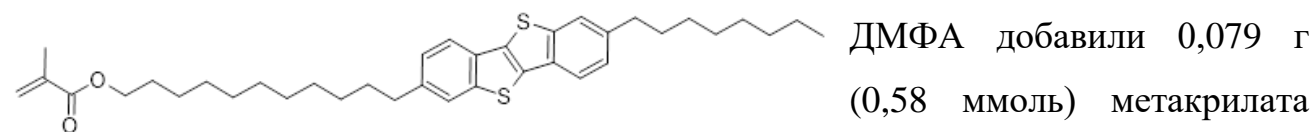
дистиллированной водой (3×100 мл), экстрагировали из ДХМ. Объединенные органические фракции осушили над Na₂SO₄ после чего растворитель упарили на роторном испарителе при пониженном давлении. Продукт очищали методом КХ на силикагеле, используя в качестве элюента ЦГ. Выход 1,64 г (47%). ¹H ЯМР (250 МГц, CDCl₃) δ м.д. 7.68-7.97 (м, 4H), 7.29-7.53 (м, 3H), 3.38-3.46 (т, J = 6.71 Гц, 2H), 2.70-2.84 (т, J = 7.63 Гц, 2H), 1.81-1.96 (м, 2H), 1.65 - 1.81 (м, 2H), 1.34-1.52 (м, 4H) 1.26 (с, 3H).

Синтез 2-(6-метакрилгексил)-7-гексил-[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (28a): В раствор 0,96 г (1,97 ммоль) соединения **27a** в 10 мл



г (0,19 ммоль) гидрохинона, перемешивали при температуре 100 °С в течение 5 ч. После окончания реакции добавили 20 мл дистиллированной воды, осадок отфильтровали, промывали водой (3 x 10 мл). Очистка соединения проводилась методом КХ с толуолом в качестве элюента. Выход: 0,8 г (83%). ¹H ЯМР (250 МГц, CDCl₃) δ м.д. 7.67-7.82 (м, 4H), 7.23-7.32 (м, 2H), 6.07-6.15 (м, 1H), 5.50-5.59 (т, J = 1.53 Гц, 1H), 4.09-4.22 (т, J = 6.71 Гц, 2H), 2.70-2.84 (м, 4H), 1.91-1.98 (дд, J = 1.53, 0.92 Гц, 3H), 1.13-1.80 (м, 6H), 1.30-1.51 (м, 10H), 0.83-0.98 (м, 3H).

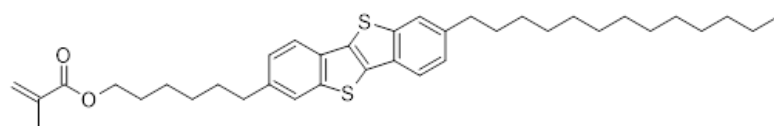
Синтез 2-(11-метакрилундецил)-7-октил-[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (28b): В раствор 0,264 г (0,45 ммоль) соединения **27b** в 10 мл



калия, 0,005 г (0,045 ммоль) гидрохинона, перемешивали при температуре 100 °С в течение 3 ч. После окончания реакции добавили 20 мл дистиллированной воды, осадок отфильтровали, промывали водой (3 x 10 мл). Очистка соединения проводилась методом КХ сперва с ЦГ, затем с толуолом в качестве элюента. Выход: 0,142 г (53%). ¹H ЯМР (250 МГц, CDCl₃) δ м.д. 7.65-7.80 (м, 4H), 7.23-7.30 (м, 2H), 6.02-6.11 (д, J = 0.61 Гц, 1H), 5.48-5.57 (м, 1H), 4.07-4.21 (т, J = 6.56 Гц,

2H), 2.68-2.82 (м, 4H), 1.89-1.97 (м, 3H), 1.37-1.49 (т, $J = 3.66$ Гц 6H), 1.17-1.37 (м, 20H), 0.78-0.96 (м, 3H).

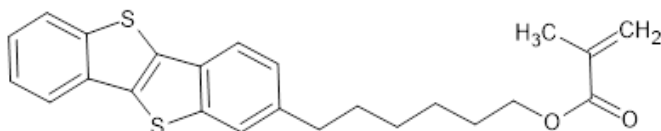
Синтез 2-(6-метакрилгексил)-7-тридецил-[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (28с): В раствор 0,258 г (0,44 ммоль) соединения **27с** в 10 мл



ДМФА добавили 0,071 г (0,57 ммоль) метакрилата калия,

0,005 г (0,045 ммоль) гидрохинона, перемешивали при температуре 100 °С в течение 3 ч. После окончания реакции добавили 20 мл дистиллированной воды, осадок отфильтровали, промывали водой (3 x 10 мл). Очистка соединения проводилась методом КХ сперва с ЦГ, затем с толуолом в качестве элюента. Выход: 0,088 г (33%). ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ м.д. 7.65-7.81 (м, 4H), 7.23-7.30 (м, 2H), 6.04-6.11 (с, 1H), 5.48-5.58 (с, 1H), 4.06-4.19 (т, $J = 6.71$ Гц, 2H), 2.67-2.80 (т, $J = 7.63$, 4H), 1.86-1.98 (м, 3H), 1.58-1.78 (м, 6H), 1.13-1.44 (м, 26H), 0.77-0.99 (м, 3H).

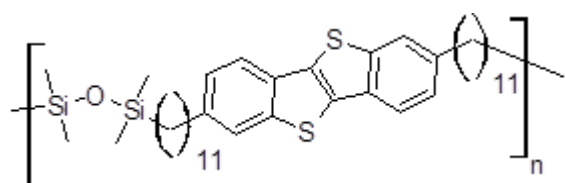
Синтез 2-(6-метакрилгексил)-[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (28d):



В раствор 1,03 г (2,56 ммоль) соединения **27d** в 10 мл ДМФА добавили 0,413 г (3,32 ммоль)

метакрилата калия, 0,028 г (0,25 ммоль) гидрохинона, перемешивали при температуре 100 °С в течение 3 ч. После окончания реакции добавили 20 мл дистиллированной воды, осадок отфильтровали, промывали водой (3 x 10 мл). Очистка соединения проводилась методом КХ сперва с ЦГ, затем с толуолом в качестве элюента. Выход: 1 г (96%). ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ м.д. 7.69-7.99 (м, 4H), 7.28-7.53 (м, 3H), 6.1 (с, 1H), 5.55 (с, 1H), 4.07-4.23 (т, $J = 6.56$ Гц, 2H), 2.63-2.86 (т, $J = 7.63$ Гц, 4H), 1.91-2.00 (с, 3H), 1.60-1.84 (д, $J = 6.71$ Гц, 5H), 1.35-1.51 (м, 1H).

Синтез кремнийорганического полимера [Si-O-Si-C11-BTBT-C11]_n: В



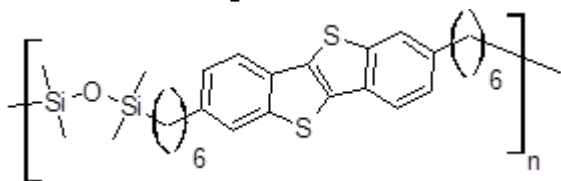
раствор 0,044 г (0,08 ммоль) мономера **6a** и

0,065 г (0,08 ммоль) мономера **7a** в 10 мл

сухого толуола добавили 20 мкл (0,04 ммоль)

катализатора Карстедта. Реакционную смесь перемешивали при температуре 70°C в течение 7 ч. После окончания реакции полиприсоединения в реакционную смесь добавили раствор 0,03 г (0,19 ммоль) 1-децена в 1 мл толуола и продолжили перемешивание при температуре 70°C еще 1.5 ч. Полученный раствор пропустили через слой силикагеля, используя в качестве элюента сначала толуол, а затем горячий ТГФ. Полученную смесь упарили на вакуумном роторном испарителе и высушили на масляном насосе. Высокомолекулярную фракцию выделяли методом препаративной хроматографии, используя в качестве элюента ТГФ. Выход 0,075 г (69%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃) δ м.д.: 7.67-7.75 м (4H), 7.22-7.26 м (2H), 2.69-2.75 м (4H), 1.63-1.67 м (2H), 1.55 с (2H), 1.25-1.31 м (32H), 0.44-0.55 м (4H), 0.06-0.01 м (38H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃) δ м.д.: 142.33, 139.99, 132.47, 131.12, 125.75, 123.25, 121.00, 36.09, 33.42, 31.70, 29.69, 29.59, 29.53, 29.39, 29.33, 23.26, 18.38, 0.99, 0.37, 0.17. ММР: M_w = 19100, M_n = 7100, D = 2.69.

Синтез [Si-O-Si-C6-BTBT-C6]_n: В раствор 0,13 г (0,33 ммоль) мономера **6b**



и 0,22 г (0,33 ммоль) мономера **7b** в 12 мл

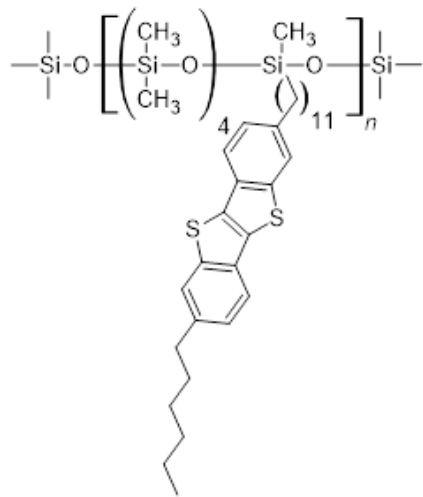
сухого толуола добавили 60 мкл (0,04 ммоль)

катализатора Карстедта. Реакционную смесь

перемешивали при температуре 70°C в течение 7 ч. После окончания реакции полиприсоединения в реакционную смесь добавили раствор 0,03 г (0,19 ммоль) 1-гексена в 1 мл толуола и продолжили перемешивание при температуре 70°C еще 1.5 ч. Очистку целевого полимера осуществляли методом флэш-хроматографии, элюент горячий толуол (85°C). Высокомолекулярную фракцию выделяли методом препаративной хроматографии, используя в качестве элюента ТГФ. Выход составил 0.083 г (46 %). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃) δ м.д.: 7.60-7.80 (м, 4H),

7.17-7.23 (м, 2H), 2.56-2.83 (с, 4H), 1.74-2.19 (м 5H), 1.45-1.76 (м, 8H), 1.16-1.44 (м, 8H), 0.33-0.60 (м, J 8.55 Гц, 4H), 0.04-0.05 (м, 24H).

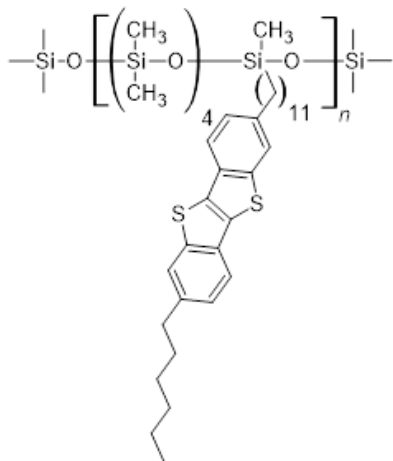
Синтез PDMS-C11-PDMS-C6(20): К раствору ПМС20 148 мг в 10 мл сухого



толуола добавили раствор соединения **12a** 220 мг (0,46 ммоль) в 10 мл сухого толуола, нагрели до 90°C и прикапали 25 мкл катализатора Карстедта. После 13 часов реакционную смесь пропустили через слой силикагеля в толуоле. Затем смесь концентрировали на роторном испарителе и сушили на масляном насосе. Полученный полимер **PDMS-C11-PDMS-C6(20)** очищали на препаративном хроматографе с

ТГФ в качестве элюента. Выход 58 мг (20%). ¹H ЯМР (250 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 0,09 (м, 52H), 0,49 (м, 3H), 0,89 (с, 4H), 1,31 (д, 26 H, J = 18,34 Гц), 1,68 (м, 5H), 2,74 (м, 4H), 7,23 (м, 2H), 7,72 (м, 4H). MMP: M_n=12300, M_w=33600, D=2,73.

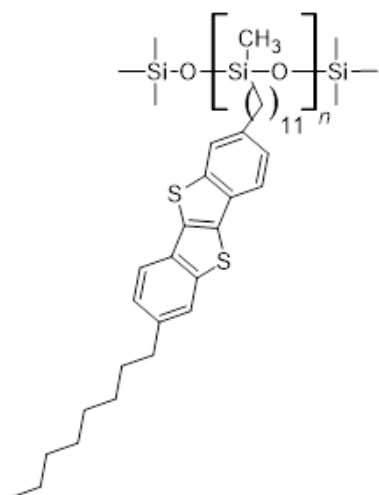
Синтез PDMS-C11-PDMS-C6(50): К раствору ПМС50 80 мг в 10 мл сухого



толуола добавили раствор соединения **12a** 270 мг (0,56 ммоль) в 10 мл сухого толуола, нагрели до 90°C и прикапали 25 мкл катализатора Карстедта. После 3 часов реакционную смесь пропустили через слой силикагеля в толуоле. Затем смесь концентрировали на роторном испарителе и сушили на масляном насосе. Полученный полимер **PDMS-C11-PDMS-C6(50)** очищали на препаративном хроматографе с ТГФ в качестве элюента.

Выход 59 мг (15%). ¹H ЯМР (250 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 0,05 (м, 20H), 0,49 (м, 3H), 0,86 (с, 4H), 1,25 (д, 24H, J = 10,99 Гц), 1,67 (м, 4H), 2,68 (м, 4H), 7,14 (м, 2H), 7,64 (м, 4H). MMP: M_n=21100, M_w=42200, D=2,00.

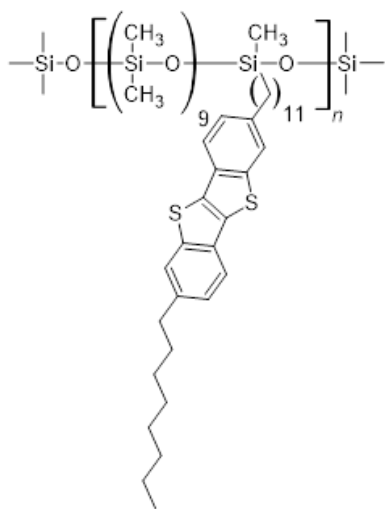
Синтез PDMS-C11-PDMS-C6(100): В раствор ПМС100 31 мг в 10 мл сухого



толуола добавили раствор соединения **12a** 260 мг (0,55 ммоль) в 10 мл сухого толуола, реакционную смесь нагрели до 90°C, затем прикапали 25 мкл катализатора Карстедта. После 2 часов перемешивания реакционную смесь пропустили через слой силикагеля в горячем толуоле. Затем смесь концентрировали на роторном испарителе и сушили на масляном насосе. Полученный полимер **PDMS-C11-PDMS-C6(100)** был очищен

методом гель-проникающей препаративной хроматографии с ТГФ в качестве элюента. Выход 26 мг (11%). ^1H NMR (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0,06 (м, 10H), 0,5 (м, 2H), 0,84 (с, 10H), 1,24 (с, 34H), 1,56 (с, 10H), 2,6 (м, 4H), 7,01 (с, 2H), 7,54 (м, 4H).

Синтез PDMS-C11-ВТВТ-C8(10): В раствор 0,594 г (0,001 моль) соединения

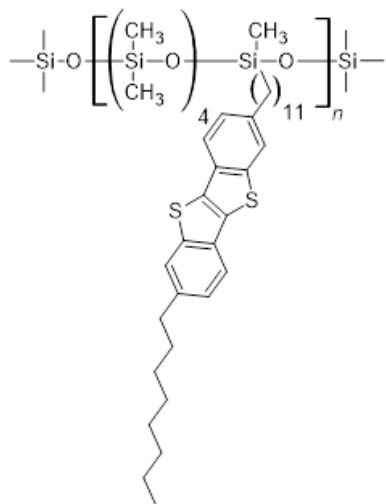


12b и 0,98 г ПМС10 в 10 мл сухого толуола добавили 30 мкл (0,037 ммоль) катализатора Карстеда. Реакционную смесь перемешивали при температуре 60°C в течение 4 ч. Полученную смесь упарили на вакуумном роторном испарителе, высушили на масляном насосе. Высокомолекулярную фракцию выделяли методом гель-проникающей препаративной хроматографии с использованием в качестве элюента ТГФ. Выход составил

1,48 г (95%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3) δ м.д.: 7.62-7.84 (м, 4H), 7.20-7.31 (м, 2H), 2.6-2.83 (м, 4H), 1.61-1.80 (м, 4H), 1.31-1.49 (м, 13H), 1.19-1.31 (м, 14H), 0,82-0,96 (м, 4H), 0,45-0,60 (м, 2H) -0,05-0,19 (м, 78H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3) δ м.д.: 142.35, 140.00, 132.48, 131.14, 125.76, 123.25, 121.00, 36.09, 33.34, 31.85, 31.68, 29.72, 29.63, 29.45, 29.29, 29.23, 22.95, 22.63, 17.46, 14.06, 1.00, 0.2. Спектр ЯМР ^{29}Si (CDCl_3) δ м.д.: -20.52, -20.80, -21.47, -21.36, -21.91, -22.20, -22.26. Найдено, %:

C 47.17, H 8.35, S 4.82, Si 26.25. C₅₂H₁₀₂O₁₀S₂Si₁₀ Вычислено, %: C 50.68, H 8.34, O 12.98, S 5.20, Si 22.79. MMP: M_n=9900, M_w=14500, D=1,48.

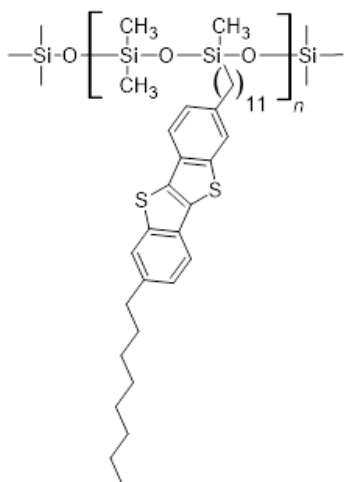
Синтез PDMS-C11-ВТВТ-C8(20): В раствор 0,877 г (0,001 моль) соединения



12b и 0,7 г ПМС20 в 10 мл сухого толуола добавили 30 мкл (0,037 ммоль) катализатора Карстеда. Реакционную смесь перемешивали при температуре 60°C в течение 4 ч. Полученную смесь упарили на вакуумном роторном испарителе, высушили на масляном насосе. Высокомолекулярную фракцию выделяли методом гель-проникающей препаративной хроматографии с использованием в качестве элюента ТГФ. Выход

составил 0,99 г (66%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃) δ м.д.: 7.63-7.81 (м, 4H), 7.20-7.25 (м, 2H), 2.64-2.82 (м, 4H), 1.60-1.79 (м, 4H), 1.13-1.51 (м, 26H), 0.80-0.96 (м, 3H), 0.40-0.60 (м, 2H) 0.02-0.19 (м, 39H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃) δ м.д.: 142.34, 139.98, 132.8, 131.13, 125.74, 123.24, 120.99, 36.09, 33.34, 31.68, 31.43, 29.64, 29.45, 29.30, 29.23, 22.96, 22.63, 17.51, 14.07, 1.01, 0.51. Спектр ЯМР ²⁹Si (CDCl₃) δ м.д.: -20.52, -20.82, -21.18, -21.38, -21.91, -22.21. Найдено, %: C 54.97, H 8.78, S 6.97, Si 20.39. C₄₂H₇₂O₅S₂Si₅ Вычислено, %: C 58.55, H 8.42, O 9.28, S 7.44, Si 16.30. MMP: M_n=11100, M_w=19800, D=1,78.

Синтез PDMS-C11-ВТВТ-C8(50-1): В раствор 0,333 г



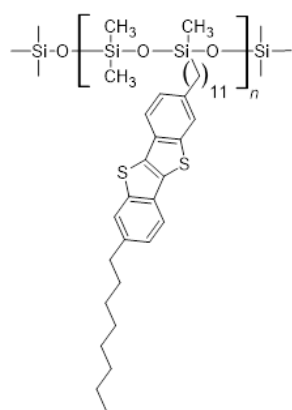
(0,66 ммоль) соединения **12b** и 0,226 г ПМС50 в 10 мл сухого толуола добавили 30 мкл (0,037 ммоль) катализатора Карстеда. Реакционную смесь перемешивали при температуре 70°C в течение 2,5 ч. Полученную смесь упарили на вакуумном роторном испарителе, высушили на масляном насосе. Высокомолекулярную фракцию выделяли методом гель-проникающей препаративной хроматографии с ТГФ в качестве элюента и фракционировали на 2 фракции.

Выход **PDMS-C11-ВТВТ-C8(50-1a)** 0,046 г (11%) Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃) δ м.д.:

7.54-7.79 (м, 4H), 7.08-7.25 (м, 2H), 2.57-2.79 (м, 4H), 1.12-1.43 (м, 31H), 0.77-0.97 (с, 5H), 0,40-0,63 (м, 2H), 0.02-0.19 (м, 14H). ММР: $M_n=30000$, $M_w=46000$, $D=1,53$.

Выход **PDMS-C11-ВТВТ-C8(50-1b)** составил 0,126 г (29%). ММР: $M_n=12400$, $M_w=21000$, $D=1,69$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3) δ м.д.: 7.53-7.84 (м, 4H), 7.11-7.25 (м, 2H), 2.57-2.81 (м, 4H), 1.6-1.77 (м, 4H), 1.15-1.46 (м, 27H), 0,79-0,95 (м, 3H), 0.42-0.59 (м, 2H), 0-0,02 (м, 14H).

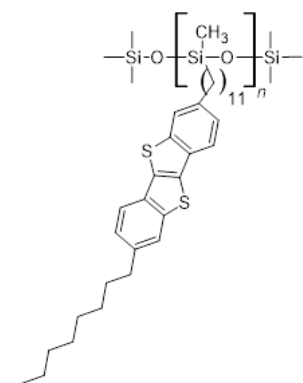
Синтез PDMS-C11-ВТВТ-C8(50-2): В раствор 0,747 г (0,001 моль)



соединения **12b** и 0,226 г **ПМС50** в 10 мл сухого толуола добавили 30 мкл (0,037 ммоль) катализатора Карстеда. Реакционную смесь перемешивали при температуре 60°C в течение 4 ч. Полученную смесь упарили на вакуумном роторном испарителе, высушили на масляном насосе. Высокомолекулярную фракцию выделяли методом гель-проникающей препаративной хроматографии. Выход 0,618 г

(65%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3) δ м.д.: 7.52-7.75 (м, 4H), 7.10-7.25 (м, 2H), 2.60-2.75 (м, 4H), 1.57-1.69 (м, 4H), 1.20-1.35 (м, 30H), 0.80-0.90 (м, 3H), 0,45-0,55 (м, 2H), 0,13 (с, 1H), 0.01-0.10 (м, 13H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3) δ м.д.: 142.46, 139.90, 132.53, 131.23, 125.63, 123.12, 120.89, 36.01, 33.26, 31.75, 31.43, 29.57, 29.45, 29.34, 29.22, 29.09, 22.94, 22.48, 17.58, 13.62, 0.93, 0.51. Спектр ЯМР ^{29}Si (CDCl_3) δ м.д.: -21.20, -22.29, -22.59, -22.84. Найдено, %: С 63.65, Н 8.55, S 9.47, Si 12.38. $\text{C}_{36}\text{H}_{53}\text{O}_2\text{S}_2\text{Si}_2$ Вычислено, %: С 67.65, Н 8.52, О 5.01, S 10.03, Si 4.97. ММР: $M_n=15800$, $M_w=27900$, $D=1,76$.

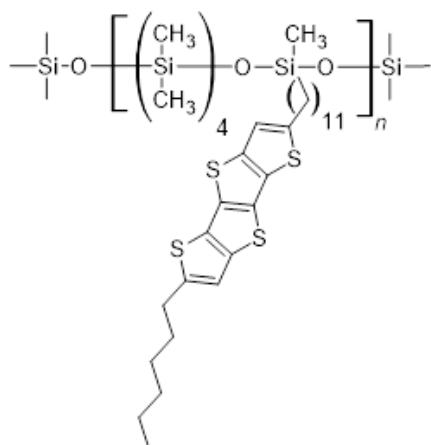
Синтез PDMS-C11-ВТВТ-C8(100): В раствор 0,51 г (0,001 моль) соединения



12b и 0,056 г **ПМС100** в 20 мл сухого толуола добавили 30 мкл (0,037 ммоль) катализатора Карстеда. Реакционную смесь перемешивали при температуре 80°C в течение 2 ч. После окончания реакции осадок отфильтровали. Выход 0,41 г (81%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3) δ м.д.: 7.49-7.68 (м, 4H), 7.03-7.22 (м, 2H), 2.56-2.74 (м, 4H), 1.45-1.72 (с, 5H), 1.16-1.45 (с,

29H), 0.82-0.94 (с, 3H), 0.49-0.61 (с, 2H), 0.13 (с, 1H), -0.06-0.24 (м, 8H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3) δ м.д.: 142.44, 139.79, 132.51, 131.20, 125.56, 123.05, 120.84, 36.00, 33.39, 31.75, 31.44, 29.67, 29.43, 29.34, 29.26, 29.11, 23.04, 22.49, 17.76, 13.82, 0.31. Спектр ЯМР ^{29}Si (CDCl_3) δ м.д.: -21.54, -22.45, -22.80, -23.16. Найдено, %: С 69.76, Н 8.67. S 10.95. Si 7.15. $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{OS}_2\text{Si}$ Вычислено, % : С 72.28, Н 8.56. S 11.35. Si 4.97.

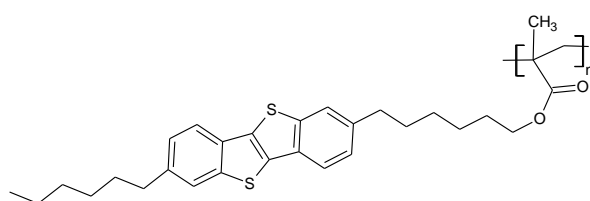
Синтез PDMS-C11-TTA-C6(20): К раствору ПМС20 83 мг в 5 мл сухого



толуола добавили раствор соединения **13** 118 мг (0,24 ммоль) в 10 мл сухого толуола, нагрели до 90°C и прикапали 25 мкл катализатора Карстеда. После 2 часов реакцию смесь пропустили через слой силикагеля в толуоле. Затем смесь концентрировали на ротаторном испарителе и сушили на масляном насосе. Полученный полимер **PDMS-C11-PDMS-**

C6(20) очищали на препаративном хроматографе с ТГФ в качестве элюента. Выход 180 мг (90%). ММР: $M_n=9900$, $M_w=21700$, $D=2,19$. ^1H ЯМР (J, Гц; CDCl_3) δ : 6.89-7.01 (м, 2H), 2.77-2.95(м, 4H), 1.14-1.49 (м 23H), 0.83-0.99 (м, 3H), 0.46-0.56 (м, 2H), 0.21-0.25 (м, 1H), 0.1-0.24 (м, 50).

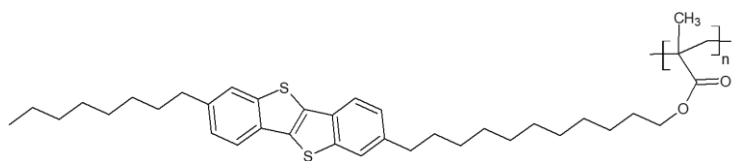
Синтез PMA-C6-ВТВТ-C6: Раствор 0,222 г (0,45 ммоль) **28a** в 0,3 мл сухого



бензола дегазировали с заморозкой трижды, затем добавили 5 мг (0,03 ммоль) AIBN. Реакционную смесь перемешивали при 80°C в течение 10 ч. После окончания

реакции полимер **PMA-C6-ВТВТ-C6** не очищали. Выход 0,216 г (97%). ММР: $M_n=17000$, $M_w=41000$, $D=2,4$. Вязкость раствора (толуол, 3 г/л) $\eta=0,6035$ мПа*с. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ м.д. 7.43-7.76 (м, 4H), 6.92-7.22 (м, 2H), 3.70-4.08 (м, 2H), 2.40-2.82 (м, 4H), 1.91-1.98 (дд, $J = 1.53, 0.92$ Гц, 3H), 1.13-1.80 (м, 6H), 1.30-1.51 (м, 10H), 0.83-0.98 (м, 3H). 1.35-1.71 (м, 5H), 1.59-1.71 (с, 23H), 0.7-1.0 (д, $J = 7.94$ Гц, 10H).

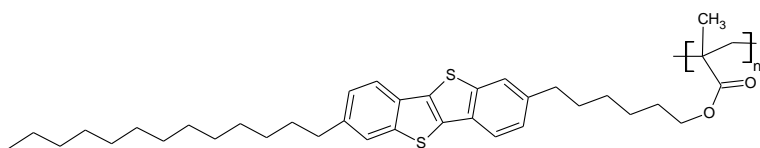
Синтез PMA-C11-BTBT-C8: Раствор 0,136 г (0,23 ммоль) **28b** в 0,5 мл



сухого бензола дегазировали с заморозкой трижды, затем добавили 1,6 мг (0,01 ммоль)

AIBN. Реакционную смесь перемешивали при 80°C в течение 0,5 ч. После окончания реакции полимер **PMA-C11-BTBT-C8** промывали горячим ТГФ 20 мл. Выход 0,109 г (80%).

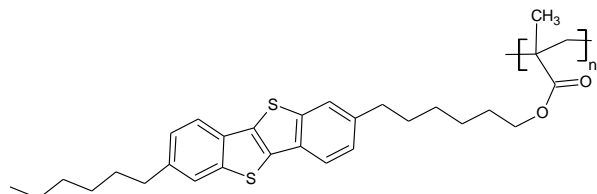
Синтез PMA-C6-BTBT-C13: Раствор 0,083 г (0,14 ммоль) **28c** в 0,5 мл сухого



бензола дегазировали с заморозкой трижды, затем добавили 1,6 мг (0,01 ммоль)

AIBN. Реакционную смесь перемешивали при 80°C в течение 1,5 ч. После окончания реакции полимер **PMA-C11-BTBT-C8** промывали горячим гексаном 20 мл. Выход 0,042 г (50%). ММР: $M_n=70600$, $M_w=182400$, $D=2,58$. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ м.д. 7.40-7.79 (м, 4H), 6.94-7.23 (м, 2H), 3.72-4.13 (м, 2H), 2.37-2.91 (м, 4H), 1.41-1.71 (м, 12H), 1.10-1.41 (м, 28H), 0,86 (т, $J = 6.26$, 6H).

Синтез PMA-C6-BTBT: Раствор 0,37 г (0,9 ммоль) **28d** в 0,3 мл сухого



бензола дегазировали с заморозкой трижды, затем добавил 3 мг (0,018 ммоль)

AIBN. Реакционную смесь перемешивали при 80°C в течение 3 ч. После окончания реакции полимер **PMA-C6-BTBT** промывали горячим ТГФ 20 мл. Выход 215 мг (58%).

2.3. Методы исследования

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре «Bruker WP-250 SY» на частоте 250 МГц с использованием сигнала CDCl_3 (7.25 м.д.) в качестве внутреннего стандарта. Спектры ЯМР ^{13}C записаны на спектрометре «Bruker Avance II 300» на частоте 75 МГц. В случае спектроскопии ЯМР ^1H анализируемые соединения брали в виде 1%-ных растворов в CDCl_3 . В случае

спектроскопии ЯМР ^{13}C и ^{29}Si анализируемые соединения брали в виде 5%-ных растворов в CDCl_3 . Затем спектры обрабатывались на компьютере с использованием программного обеспечения «ACD Labs».

Термогравиметрический анализ образцов проводили в динамическом режиме в диапазоне от 20 до 700°C с использованием системы «TG50 Mettler Toledo» с точностью определения веса образца до 1 мкг. Скорость нагревания составляла 10 град/мин в атмосфере воздуха и аргона.

Методом ДСК образцы исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре «Mettler Toledo DSC30» (США) со скоростью нагревания или охлаждения 20 град/мин в атмосфере аргона. Детальные исследования ДСК проводили на дифференциальном сканирующем калориметре Perkin-Elmer DSC7 (США) в потоке гелия (30 мл/мин) со скоростью нагревания или охлаждения 20 град/мин в атмосфере аргона. Масса навески образца с точностью до 10^{-5} г.

Рентгеноструктурные исследования были выполнены на установке Hecus S3 MicroPix ($\text{CuK}\alpha$ -излучение - $\lambda=1.542 \text{ \AA}$) с использованием двухмерного детектора Dectris Pilatus для измерения картин малоуглового рассеяния и линейного детектора PSD-50 для регистрации широкоуглового диапазона. Диапазон доступных векторов рассеяния составлял $0.01 - 5.6 \text{ nm}^{-1}$ и $12.7 - 18.9 \text{ nm}^{-1}$. Напряжение источника и ток на рентгеновской трубке Xepocs Genix составляли 50 кВ и 1 мА, соответственно. Для формирования рентгеновского пучка использовалась рентгеновская оптика Fox 3D, диаметры формирующих щелей в коллиматоре Кратки: 0,1 и 0,2 мм соответственно. Для устранения рассеяния рентгеновских лучей на воздухе, блок рентгеновских зеркал и камеру вакуумировали до $\approx (2\div3) \times 10^{-2} \text{ мм. рт. ст.}$ Время накопления составляло 3000 с. Для температурных измерений использовали джоулевский нагреватель с проточным теплоотводом и рабочим диапазоном 20 – 300 °C.

Микроволновая система органического синтеза «CEM Discover» использовалась для синтеза при температуре 100°C и мощности 50 Вт, в течение 15 минут.

Анализ методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) проводили на хроматографической системе Shimadzu с рефрактометром RID10A^{VP}, диодной матрицей SPD-M10A^{VP}, колонкой длиной 300 мм и диаметром 7,8 мм (300 × 7,8 мм) (Phenomenex, США), заполненной сорбентом Phenogel (Phenomenex, США), размер пор 500 Å, температура термостатирования – 40°C ± 0,1°C, элюент – ТГФ. Анализ остальных веществ методом ГПХ проводили в системе, состоящей из насоса высокого давления, СТАЙЕР серия 2 (Аквион, Россия), рефрактометрического детектора SmartlineRI 2300 (KNAUER, Германия) и термостата колонок JETSTREAM 2 PLUS (KNAUER, Германия). Температура термостатирования 40°C ± 0,1°C, элюент – ТГФ, скорость потока – 1,0 мл/мин, колонки длиной 300 мм и диаметром 7,8 мм (300 × 7,8 мм), заполненной сорбентом Phenogel (Phenomenex, США), размер частиц – 5 мкм, размер пор 10⁴ Å. Обработку результатов анализа проводили с помощью программы МультиХром 1.6 ГПХ (Амперсенд, Россия) с использованием полистирольных стандартов. Для препаративного разделения методом ГПХ использовалась система: жидкостной хроматограф Shimadzu с рефрактометром RID20A, диодной матрицей SPD-M20A, колонка размером 300 × 21,2 мм (Phenomenex, США), заполненной сорбентом Phenogel (Phenomenex, США), размер пор 10⁴ Å, температура термостатирования – 40°C ± 0,1°C, элюент – ТГФ.

Фазовое поведение было изучено с помощью поляризационного оптического микроскопа (ПОМ) Carl Zeiss Axioscop A40Pol (Германия) в скрещенных поляроидах с нагревательным столиком Linkam THMS600 (Германия).

Органические полевые транзисторы (ОПТ) были изготовлены со структурой «нижний контакт, нижний затвор» (bottom contact bottom gate, BCBG). В качестве подложек использовались пластины Si/SiO₂ размером 20 мм × 15 мм из легированного кремния с выращенным методом термического окисления слоем диоксида кремния толщиной 300 нм, которые образовывали затворный электрод и подзатворный диэлектрик (диэлектрическая ёмкость затвора 11,5 нФ/см²)

Нижние электроды «исток» и «сток» (Au, 35 нм) с длиной канала 30 мкм и

шириной 1000 мкм были нанесены методом термического испарения через трафаретную маску. После этого электроды обрабатывались плазмой в течение 5 секунд, а затем модифицировались путем погружения устройства на 15 минут в раствор 15 мМоль 2,3,4,5,6-пентафтортиофенол (PFBT) (Sigma Aldrich, США) в изопропанол, в соответствии с методикой, описанной в работе [126].

Устройства ОПТ на основе синтезированных полимеров были изготовлены методом центрифугирования (спин-коатер WS-650Mz-8NPP-UD3, Laurell, США). Во всех случаях использовались растворы полимеров в хлорбензоле с концентрациями 2,5 г/л. Раствор был нанесен объемом 100 мкл через шприц в двухстадийном режиме: 1) 1000 об/мин в течение 30 сек, 2) 1500 об/мин в течение 90 сек.

Также ОПТ были изготовлены методом Лэнгмюра-Блоджетта в растворе толуола с концентрацией 0,33 и 0,5 г/л. Раствор был нанесен шприцем на поверхность деионизированной воды площадью 900 см² и поверхностным натяжением 72,4 мН, полученной из деионизатора Akvilon D-301 (Россия), при комнатной температуре, затем спустя 5 минут после достижения равномерного распределения по пленке с помощью системы Nima 712BAM тефлоновых барьеров площадь была сжата до 82 см².

Морфология поверхности пленок синтезированных полимеров в ОПТ была исследована методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) NT-MDT SOLVER NEXT (Россия) в полуконтактном режиме, используя кремниевый кантилевер Bruker FESPA с частотой 70 кГц. Оптические микрофотографии были получены с использованием поляризационного оптического микроскопа Axioscop A40Pol (Carl Zeiss, Германия).

Вольтамперные характеристики измеряли в воздушной среде на полуавтоматической зондовой станции ProbeStation 100 (ООО «Принтэлтех», Россия) с использованием источника-измерителя Keithley 2634B (Tektronix, Inc, США). Чтобы избежать утечку тока, периметр активной зоны устройства был тщательно процарапан. Подвижность носителей заряда и пороговые напряжения

оценивались в соответствии с моделью Шокли [127] в насыщенном режиме в соответствии с уравнением (1):

$$I_{DS} = \frac{W}{2L} \mu_{sat} C_i (V_G - V_{th})^2 \quad (1)$$

где I_{DS} – ток стока, μ_{sat} – подвижность носителей заряда в режиме насыщения, W и L – ширина и длина канала, V_G – напряжение на затворе, V_{th} – пороговое напряжение, а $C_i = 11,5 \text{ нФ см}^{-2}$ – диэлектрическая емкость, рассчитанная исходя из толщины слоя SiO_2 (300 нм) и его диэлектрической проницаемости (3.9). Эффективная подвижность μ_{eff} была рассчитана на основе коэффициента надежности r_{sat} , введенного В. Подзоровым и др. [128, 129].

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как было показано в литературном обзоре, полимеров, содержащих аннелированные фрагменты в основной цепи или в составе боковых заместителей очень мало, и, в основном, они представлены в составе сополимеров. Вполне возможно, что у гомополимеров, состоящих только из аннелированных фрагментов **ВТВТ** или **ТТА**, будет очень жесткая полимерная цепь, которая не растворима в органических растворителях.

Для решения этой проблемы была предложена стратегия синтеза полимеров, содержащих диалкил-производные аннелированных фрагментов. Внедрение в структуру гибких алкильных фрагментов теоретически позволит улучшить упаковку полимеров, а значит, улучшить электрические свойства ОПТ, изготовленных на их основе, а также повысить растворимость полимерных цепей. Для повышения подвижности основной полимерной цепи было предложено ввести более гибкие полиметакрилатные и полисилоксановые фрагменты. Вместе с решением поставленных синтетических задач появляется необходимость в изучении зависимостей структура-свойства у синтезированных полимеров, а именно: влияние природы структуры полимерной цепи и длины алкильных заместителей у аннелированного ядра на свойства полимеров.

Таким образом, в работе были синтезированы новые полимеры на основе **ВТВТ** и **ТТА** и выявлены фундаментальные закономерности, которые можно использовать при молекулярном дизайне новых полимеров, содержащих аннелированные структуры. В работе были синтезированы и исследованы следующие группы полимеров с аннелированными фрагментами:

1) Линейные полимеры на основе карбосилан-силоксановой цепи с различной длиной алкильного спейсера у фрагмента **ВТВТ** ($[\text{Si-O-Si-C}_6\text{-ВТВТ-C}_6]_n$ и $[\text{Si-O-Si-C}_{11}\text{-ВТВТ-C}_{11}]_n$) (Рисунок 48 а).

2) Гребнеобразные полисилоксаны, содержащие заданное количество диалкилпроизводных фрагментов **ВТВТ** с различной длиной терминального алкила (**PDMS-C₁₁-ВТВТ-C₆(20)**, **PDMS-C₁₁-ВТВТ-C₆(50)**, **PDMS-C₁₁-ВТВТ-**

C6(100), PDMS-C11-BTBT-C8(10), PDMS-C11-BTBT-C8(20), PDMS-C11-BTBT-C8(50), PDMS-C11-BTBT-C8(100), Рисунок 48, б)

3) Гребнеобразный полисилоксан, содержащий диалкилпроизводные фрагменты **ТТА** (**PDMS-C11-ТТА-C6(20)**, Рисунок 48, б)

4) Гребнеобразные полиметакрилаты, содержащие диалкилпроизводные фрагменты **BTBT** с различной длиной терминального алкила и алкильного спейсера (**PMA-C6-BTBT, PMA-C6-BTBT-C6, PMA-C6-BTBT-C13, PMA-C11-BTBT-C8**, Рисунок 49).

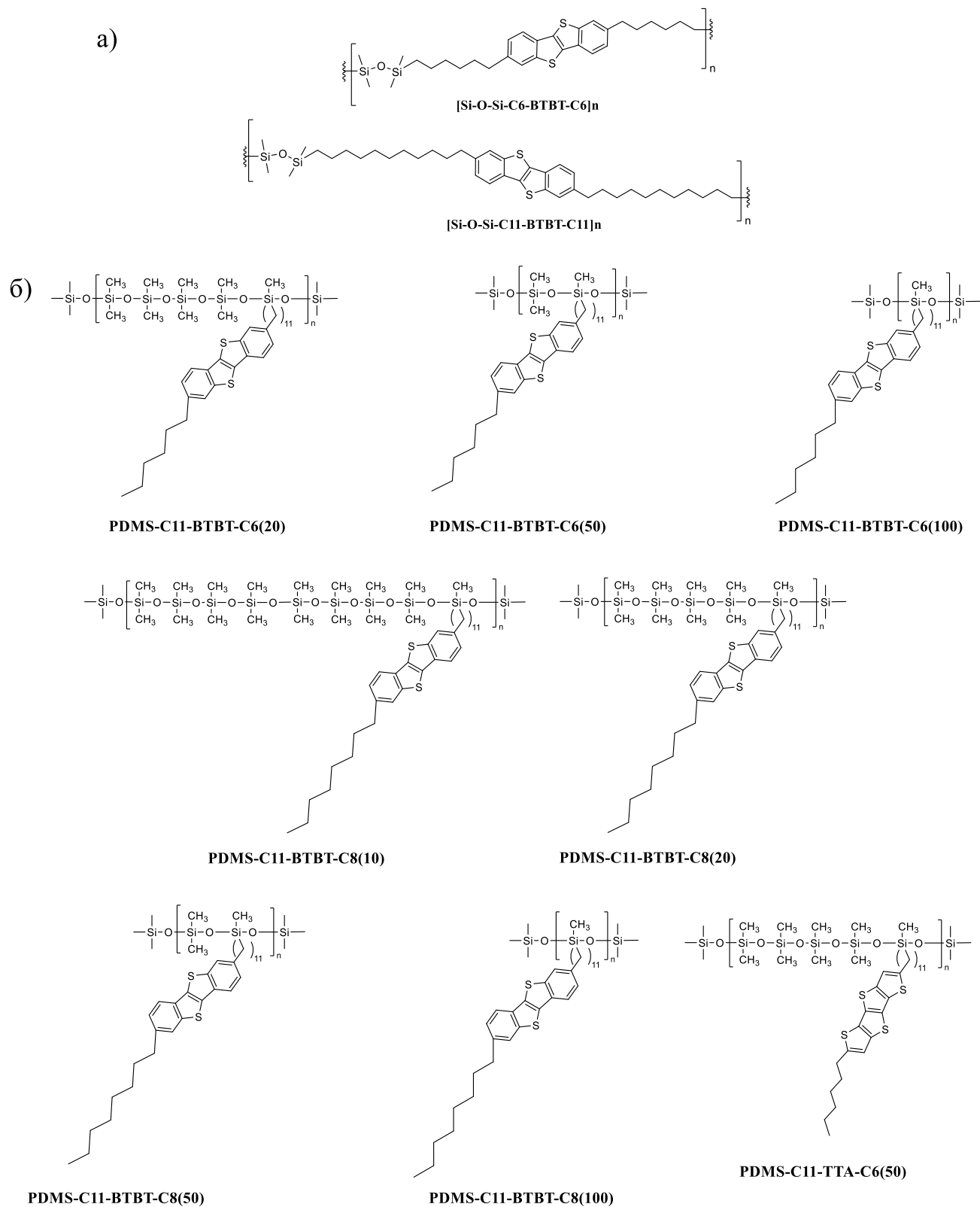


Рисунок 48 – Линейные поликарбосилан-силоксаны, содержащие ВТВТ в составе основной цепи (а) и привитые полисилоксаны, содержащие ВТВТ в качестве боковых заместителей (б)

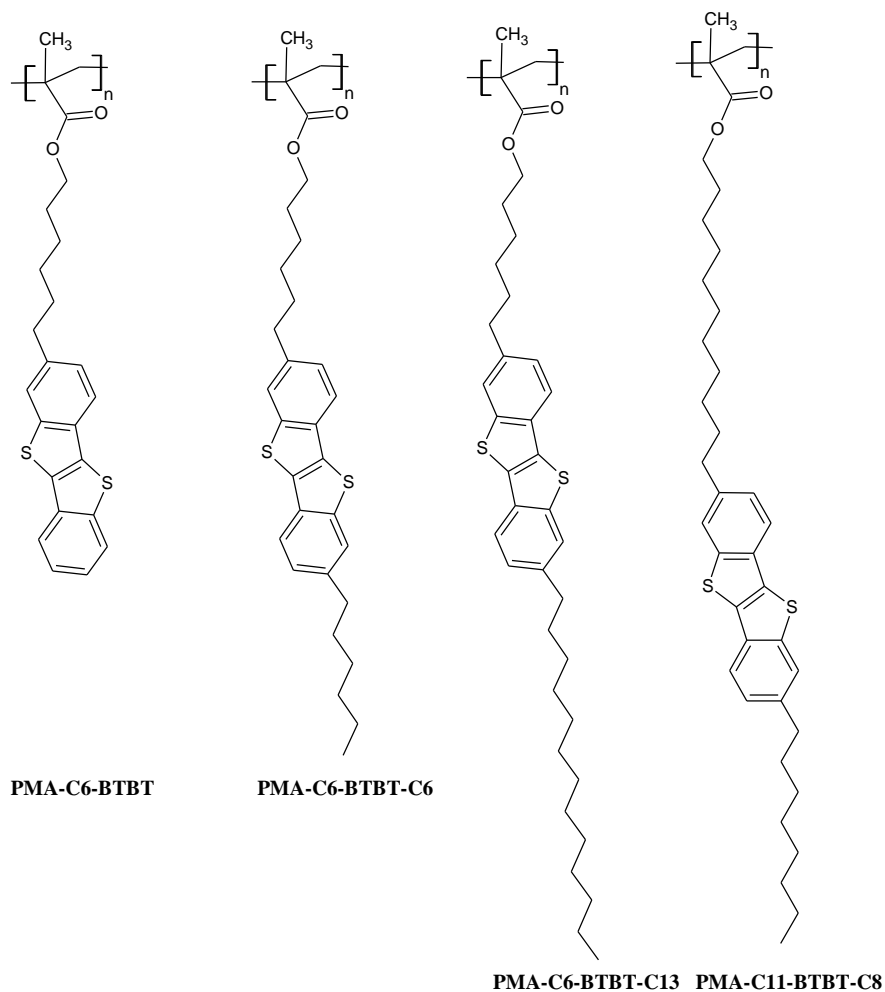


Рисунок 49 - Привитые полиметакрилаты, содержащие ВТВТ в качестве боковых заместителей

3.1. Синтез полимеров

3.1.1. Синтез полимеров, содержащих ВТВТ в основной цепи.

Одной из целей работы является синтез полимеров, содержащих фрагменты **ВТВТ** в основной цепи. Для решения этой задачи была предложена стратегия синтеза, представленная на Рисунок 50. В основе стратегии лежит реакция гидросилилирования между диалкенил-производным **ВТВТ** и дисилоксан-производным **ВТВТ**. Такой подход позволяет увеличить гибкость цепи за счёт подвижности алкильных и силоксановых фрагментов, и, таким образом, решить проблему растворимости полученных полимеров.

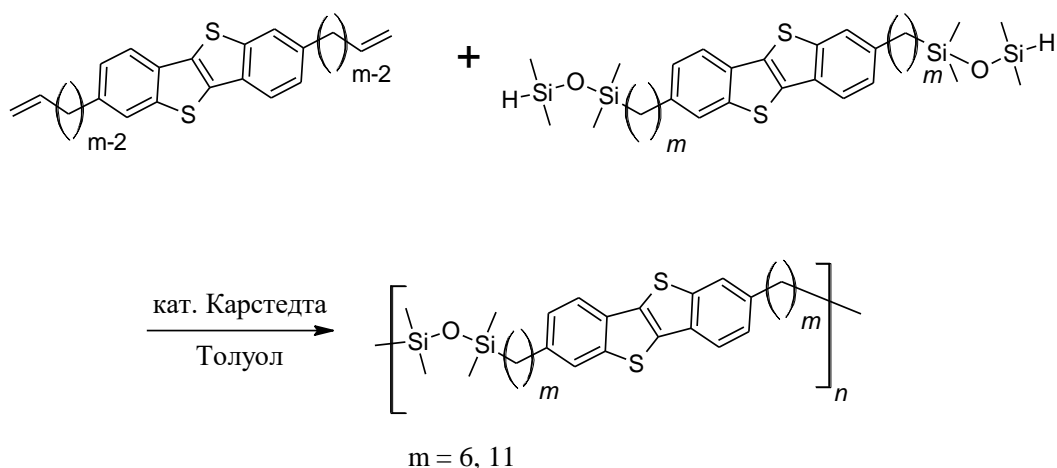


Рисунок 50 - Схема синтеза полимеров, содержащих **ВТВТ** в основной цепи

Для синтеза мономеров была использована стратегия синтеза, представленная ранее на рисунке 19, а именно – последовательные реакции ацилирования и восстановления с образованием алкил-производных **ВТВТ**. Однако, хлорангидрид с концевой кратной связью не вступает в реакцию ацилирования [107], поэтому была введена бромная защита путем реакции бромирования в ДХМ с образованием дибромопроизводного хлорангидрида. Таким образом, были получены 5,6-дибромогексаноил и 10,11-дибромоундеcanoил хлориды, которые вводились в реакцию ацилирования **ВТВТ** в ДХМ с хлоридом алюминия с образованием соответствующих кето-производных (Рисунок 51). Полученные соединения восстанавливали смесью литий алюмогидрида и хлорида алюминия в ДХМ с образованием моноалкил производных **ВТВТ 3a, b**. Затем полученные алкил-производные вводились последовательно в реакции ацилирования и восстановления в тех же условиях с образованием 2,7-диалкил производных **ВТВТ 5a, b**. Снятие бромной защиты осуществлялось в микроволновом реакторе в присутствии цинка и сухой уксусной кислоты с образованием диалкенил-производных **ВТВТ** с количественным выходом. Полученные 2,7-дигексенил и 2,7-диундеценил производные **ВТВТ** вводили в реакцию гидросилилирования с избытком ТМДС в толуоле с образованием соответствующих дисилоксанов (Рисунок 51).

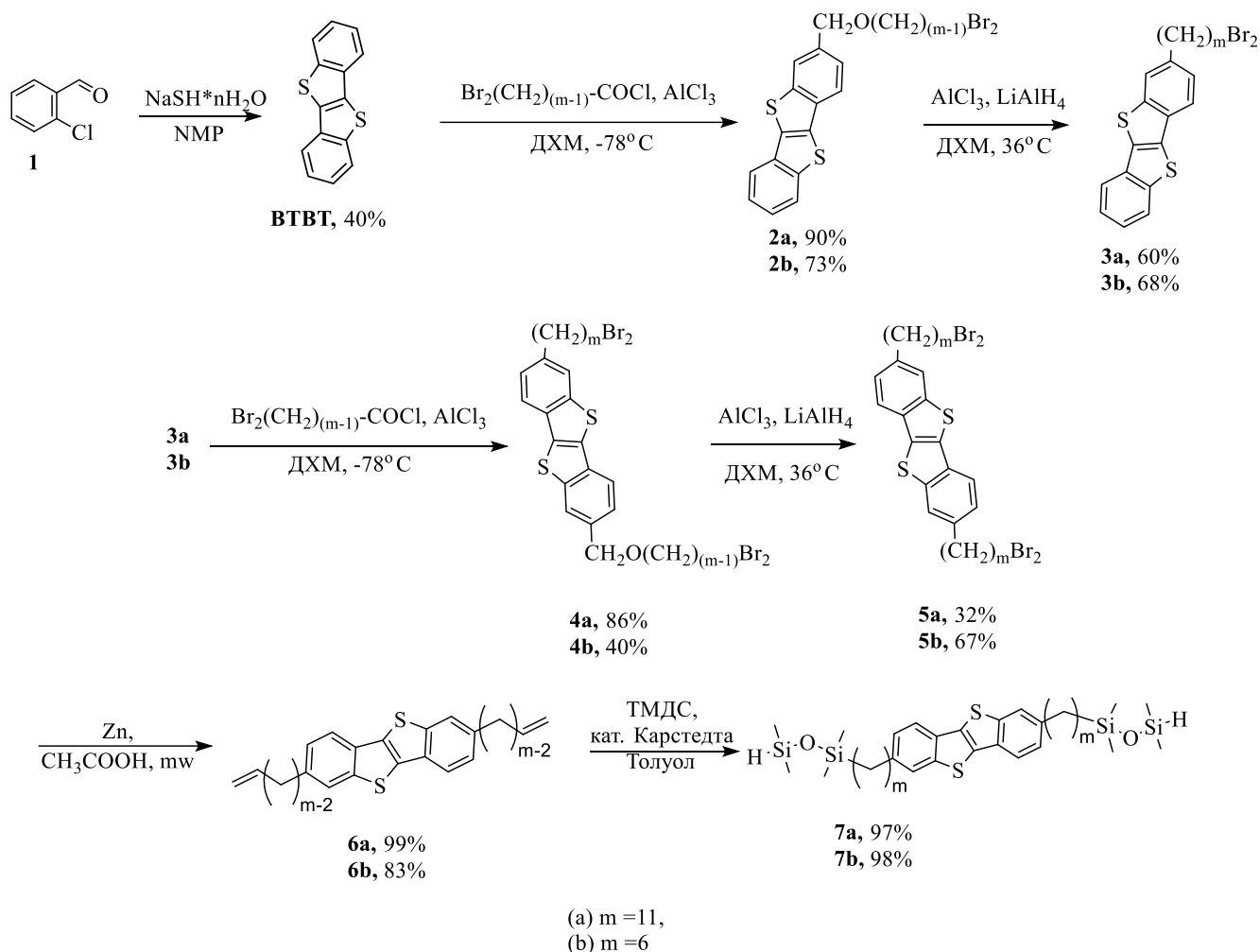


Рисунок 51 - Схема синтеза мономеров для реакции гидросилилирования

Полученные мономеры были введены в реакцию гидросилилирования (Рисунок 50), контроль за протеканием которой проводили методом ГПХ. После окончания процесса полиприсоединения, в систему был введен монофункциональный алкен (децен-1, гексен-1) для замещения остаточных активных концевых гидридсилильных групп. Очистка от низкомолекулярных олигомеров и других побочных соединений осуществлялась методом препаративной ГПХ (Рисунок 52).

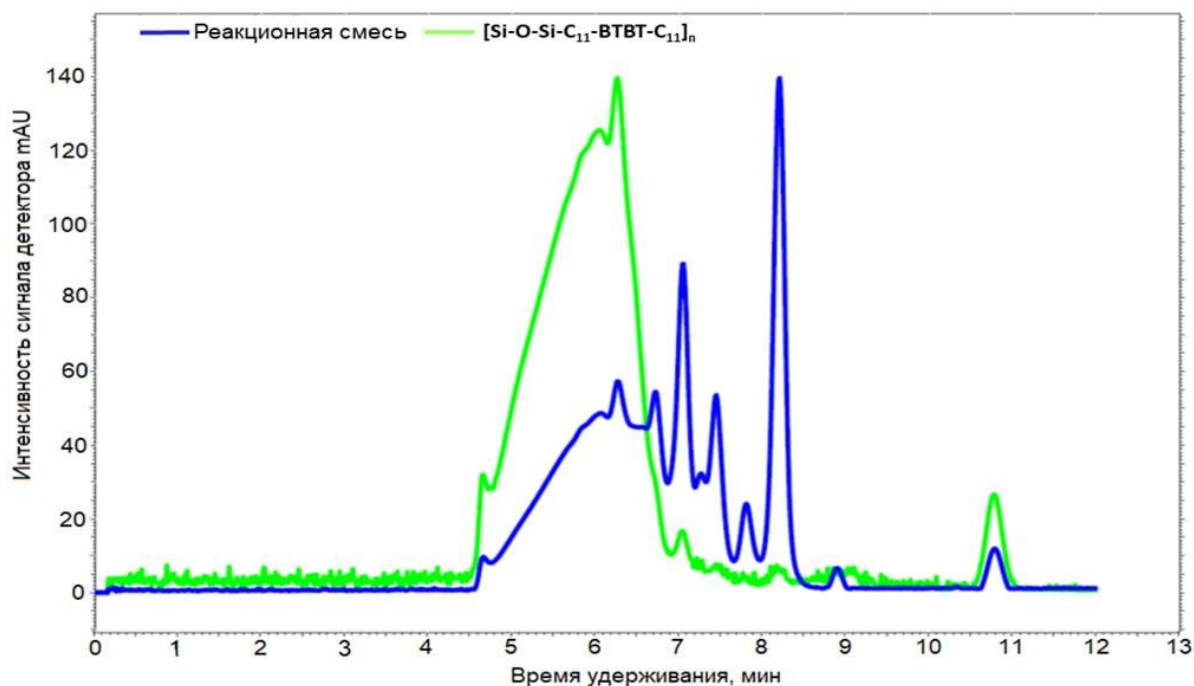


Рисунок 52 - ГПХ кривые реакционной смеси после окончания реакции (синяя кривая) и полимера **[Si-O-Si-C₁₁-BTBT-C₁₁]_n** (зеленая кривая) после очистки

О полноте протекания реакции можно судить по сигналам протонов характерных групп на ^1H ЯМР спектре (Рисунок 53). Так, на ЯМР спектре полимера **[Si-O-Si-C₁₁-BTBT-C₁₁]_n** отсутствуют сигналы протонов, характерные для концевых двойных связей диалкенил-производного **BTBT 6a** в области 5.00 и 6.00 м.д., а также сигналы протонов гидридсилильных групп у дисилоксан-производного **BTBT 7a** в области 4,75 м.д. Молекулярно-массовые характеристики синтезированных полисилоксанов **[Si-O-Si-C₆-BTBT-C₆]_n** и **[Si-O-Si-C₁₁-BTBT-C₁₁]_n** были проанализированы методом ГПХ (Таблица 5). Как и следовало ожидать, молекулярная масса закономерно увеличивается с увеличением длины алкильных спейсеров.

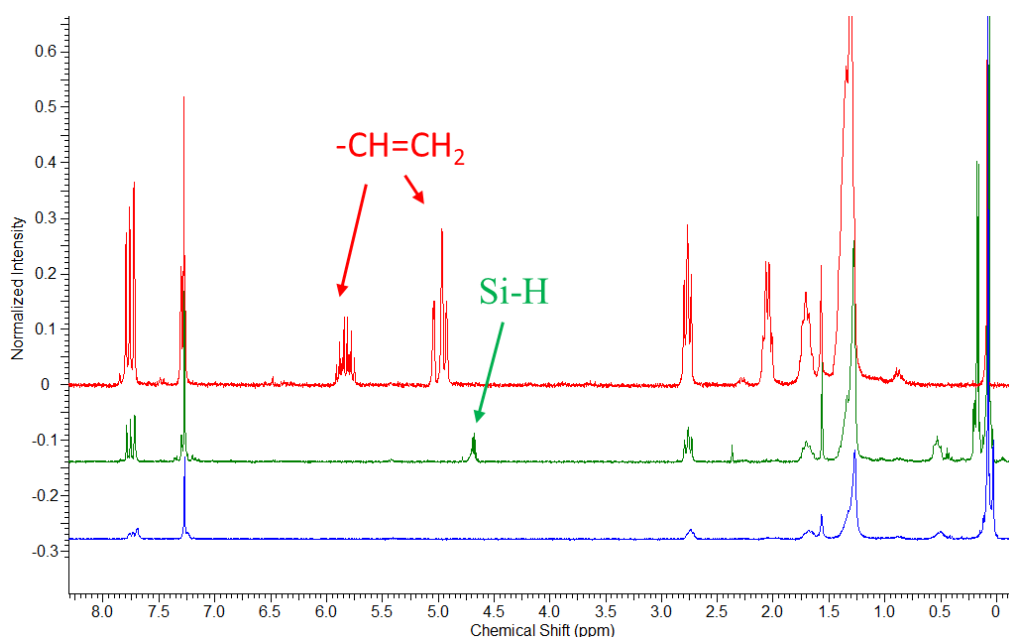


Рисунок 53 - ^1H ЯМР спектры синтезированных мономеров: 2,7-диундецил-**ВТВТ 6a** (красный), 2,7-дисилоксан производный **ВТВТ 7a** (зеленый), и полимера **[Si-O-Si-C11-BTBT-C11] $_n$** (синий)

Таблица 5. Молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров с фрагментами **ВТВТ** в составе основной цепи

Полимер	M_n	M_w	D
[Si-O-Si-C6-BTBT-C6]$_n$	4000	6200	1,55
[Si-O-Si-C11-BTBT-C11]$_n$	7100	19100	2,69

Таким образом, по реакции гидросилилирования между диалкенил производным ВТВТ и дисилоксан производным ВТВТ были синтезированы два полимера отличающиеся длиной алифатического спейсера: гексил и ундецил, соответственно. Очистка от низкомолекулярных олигомеров осуществлялась методом препаративной гель-проникающей хроматографии. Молекулярно-массовые характеристики синтезированных поликарбосилансилоксанов были изучены методом ГПХ, было показано, что среднечисловая молекулярная масса полимера с ундецильным спейсером ($M_n=7100$), превышает среднечисловую молекулярную массу своего аналога с гексильным спейсером более чем в 1,5 раза, а также показано, что с ростом длины алкильных заместителей растут и степени полимеризации. Вероятно, это связано с тем, что у полимера с более длинными

алкильными спейсерами меньше стерических затруднений, а следовательно, он активнее участвует в реакции полиприсоединения.

3.1.2. Синтез привитых полимеров, содержащих фрагменты ВТВТ в составе боковых заместителей

Исходя из анализа литературных данных по привитым полимерам, содержащим фрагменты **ВТВТ** в составе боковой цепи, можно сделать вывод о том, что подобные гребнеобразные полимеры мало изучены, и синтез таких структур позволяет внести фундаментальный вклад в химию гребнеобразных полимеров, содержащих **ВТВТ**.

Поэтому было решено синтезировать новые кремнийорганические полимеры на основе полисилоксанов с привитыми диалкилзамещенными **ВТВТ** фрагментами, по реакции гидросилилирования между реакционноспособными алкенил-производными **ВТВТ** с различными концевыми алкильными заместителями и полиметилсилоксановыми (ПМС) матрицами с различным соотношением функциональных метилсилоксановых и нефункциональных диметилсилоксановых фрагментов для изучения зависимостей «структура-свойство» (Рисунок 54).

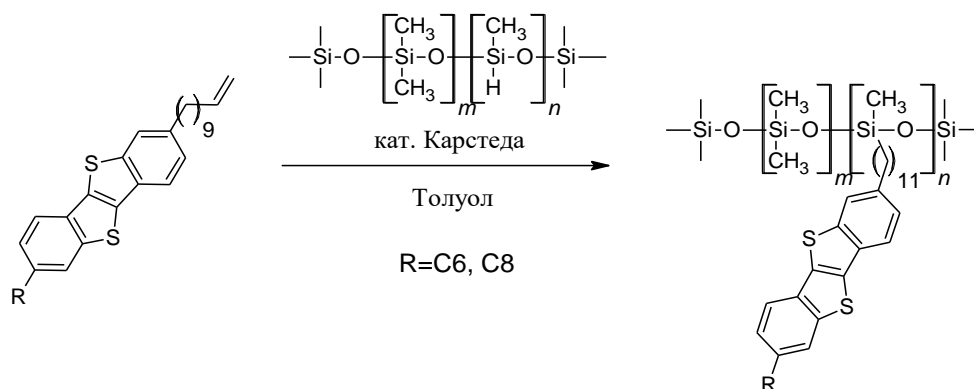


Рисунок 54 – Схема синтеза привитых полисилоксанов, содержащих **ВТВТ** в боковой цепи.

Для синтеза алкенил-производных **ВТВТ** была использована стратегия синтеза, описанная ранее (Рисунок 19). Сперва было получено моноалкил

производное **ВТВТ**: для этого на первой стадии ацилировали **ВТВТ** различными хлорангидридами (гексаноил или октаноил хлоридом) по реакции Фриделя-Крафтса с образованием соответствующих кето-производных с достаточно высокими выходами 64 и 82% (Рисунок 55). Затем полученные кето-производные вводились в реакцию восстановления до соответствующих 2-гексил и 2-октил замещенных **ВТВТ** с различными восстанавливающими агентами: а) боргидридом натрия в присутствии хлорида алюминия в кипящем ТГФ, б) литий алюмогидридом в присутствии хлорида алюминия в диэтиловом эфире без нагрева, в) гидразин гидратом в присутствии щелочи в кипящем этиленгликоле (по Кижнеру-Вольфа) г) литий алюмогидридом в присутствии хлорида алюминия в кипящем ДХМ (Рисунок 55) [130]. Наиболее высокие выходы были достигнуты в условиях реакции Кижнера-Вольфа за 4 часа реакции (Рисунок 55 в): 2-гексил **ВТВТ** – 86%, 2-октил **ВТВТ** – 84%. Также было установлено, что соединение **8b** восстанавливается за 2 часа с выходом 82% при использовании литий алюмогидрида и хлорида алюминия в диэтиловом эфире и кипящем ДХМ (Рисунок 55 г), в то время как в других условиях (Рисунок 55 а, б) реакцию необходимо было проводить от 7 до 24 ч.

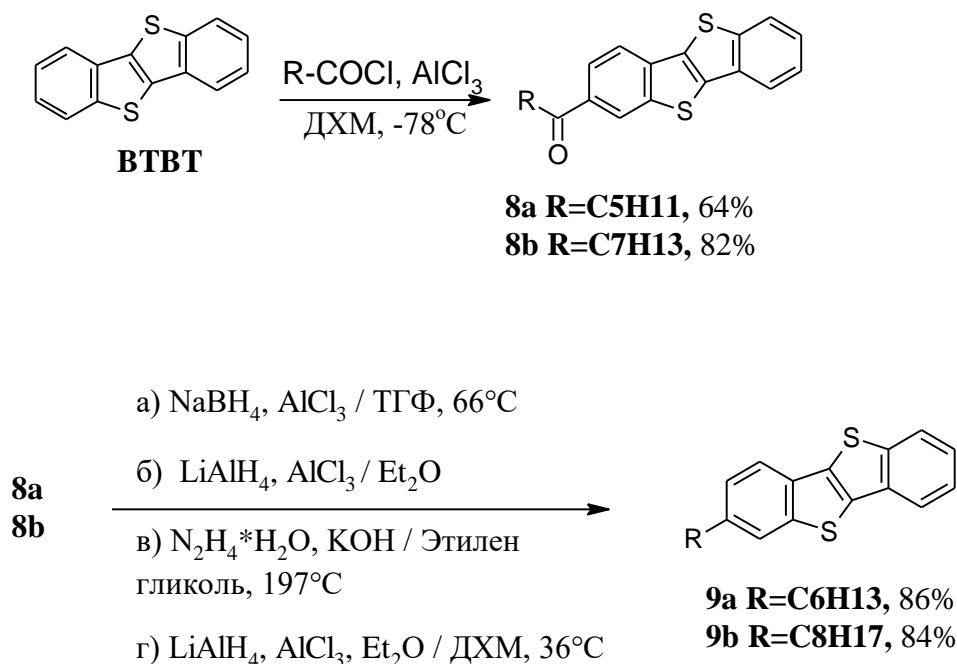


Рисунок 55 – Схема синтеза алкилпроизводных **ВТВТ**. Ацилирование **ВТВТ** по Фриделю-Крафтсу и восстановление кетопроизводных **ВТВТ** в различных восстанавливающих системах

Полученным ранее (Рисунок 19) 10,11-дибромоундеканоил хлоридом ацилировали алкил производные **ВТВТ** **9a**, **9b** по Фриделю-Крафтсу с образованием соответствующих 10,11-дибромундекан-2-он-производных алкил **ВТВТ** (Рисунок 56, **10a**, **10b**). Далее полученные кетопроизводные также вводились в реакцию восстановления литий алюмогидридом в присутствии хлорида алюминия в кипящем дихлорметане. Следует отметить, что при 15-кратном избытке ЛАГ протекает реакция снятия бромной защиты с образованием алкенил производного **12a** и спирта с концевой кратной связью **11a**, который можно так же восстановить с 65%-ным выходом. При уменьшении избытка ЛАГ до 4-кратного образуется алкил-производное с концевыми бромными радикалами **11b** с 70% выходом, которые снимаются в условиях микроволнового реактора в

присутствии цинка и уксусной кислоты с образованием алкенил-производного **ВТВТ**.

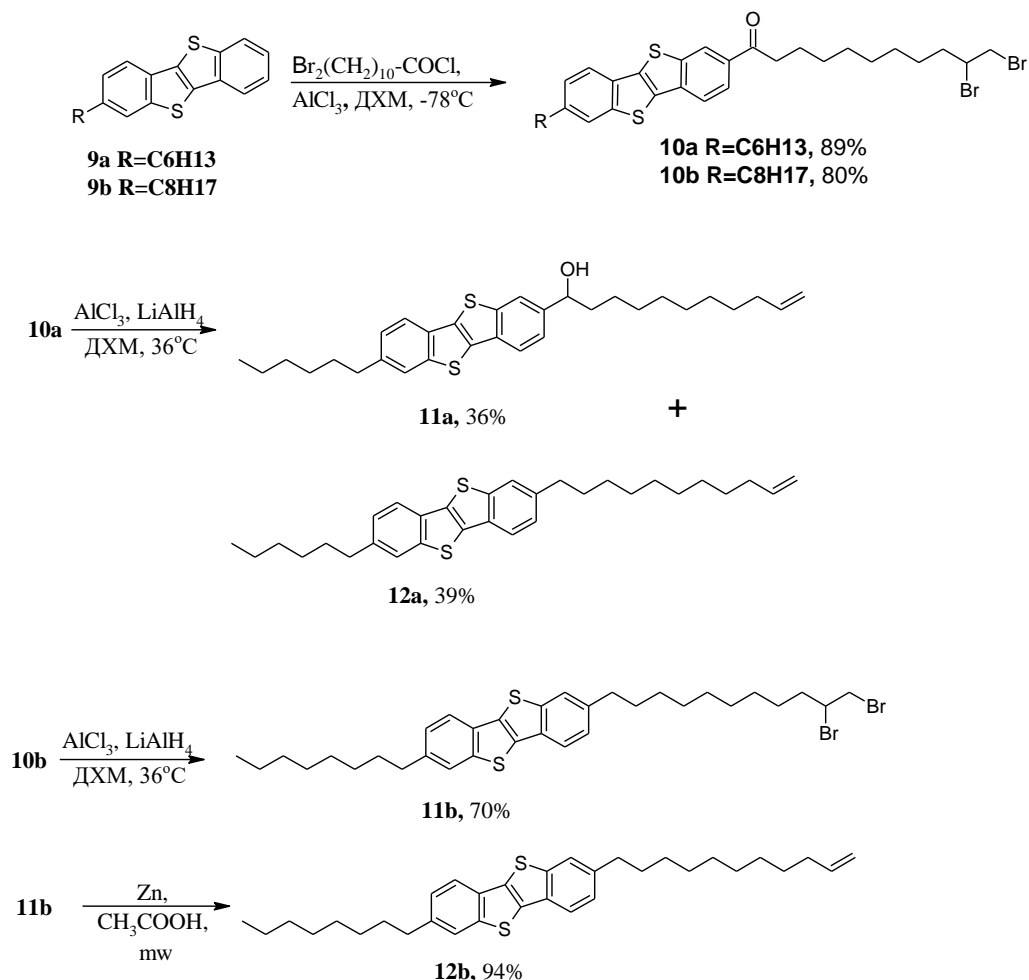


Рисунок 56 - Схема получения мономеров для привитых полимеров, содержащих **ВТВТ** в боковой цепи

Затем алкенил- производные **12a**, **12b** были введены в реакцию гидросилилирования в сухом толуоле в присутствии катализатора Карстеда при 60°C с полиметилсилоксанами, с различным содержанием реакционноспособных Si-H групп, 10%, 20%, 50% и 100% (**ПМС10**, **ПМС20** и **ПМС50**, **ПМС100**, соответственно). Контроль за протеканием реакции осуществлялся методом ^1H -ЯМР спектроскопии по исчезновению сигналов протонов от фрагментов $-\text{CH}=\text{CH}_2$ алкенил производных **ВТВТ** (характерные мультиплеты при 4.96 и 5.8 м.д., Рисунок 57, красная линия) и фрагментов Si-H полиметилсилоксанов (мультиплет при 4.7 м.д. Рисунок 57, зеленая линия). Таким образом, были синтезированы

полисилоксаны с варьируемым содержанием диалкил производных **ВТВТ** с различными концевыми группами.

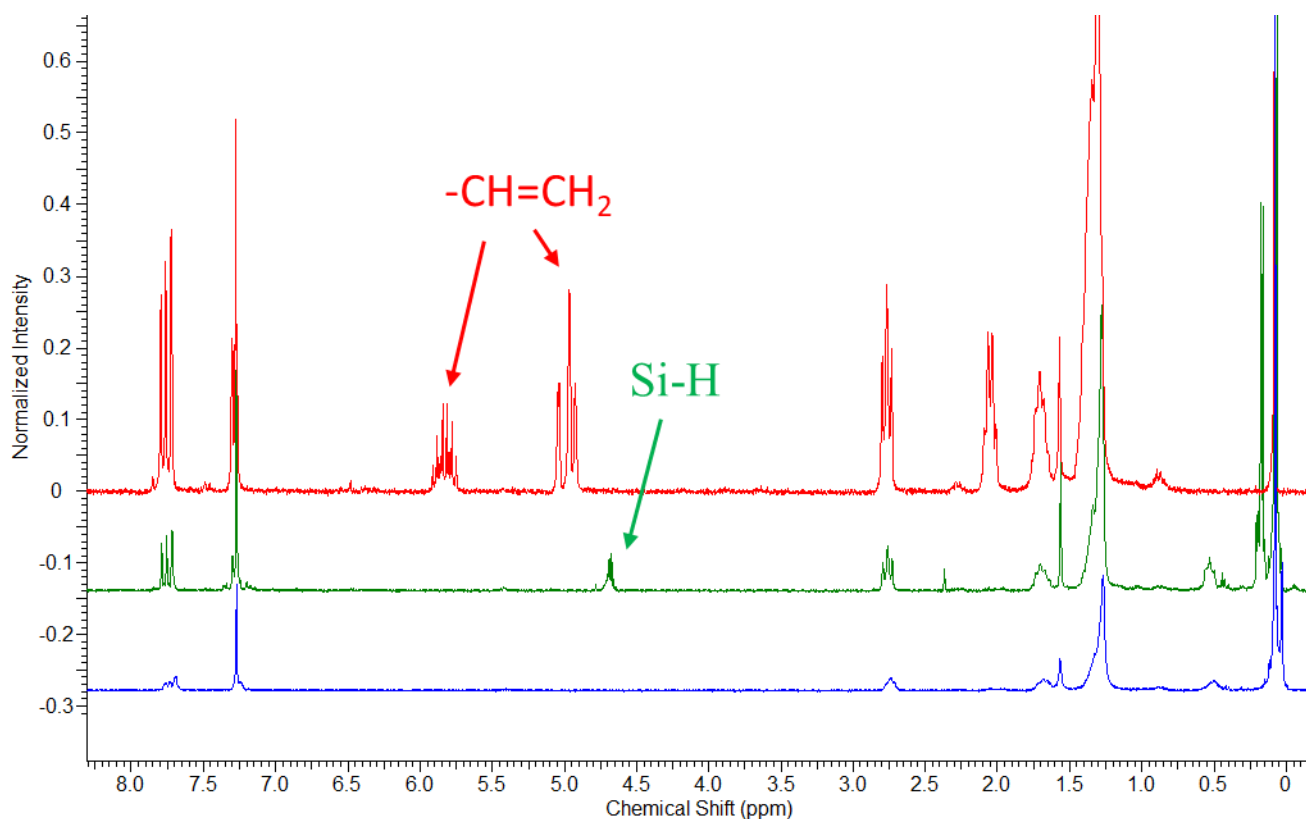


Рисунок 57 – ^1H ЯМР спектры: алкенил-производного **ВТВТ** (**12a**) (красный), **ПМС50** (зеленый) и **PDMS-C11-BTBT-C6(50)** (синий)

После окончания реакции полимеры были очищены методом препаративной гель-проникающей хроматографии (Рисунок 58). Полимер, содержащий 50% 2-ундецил-7-октильных **ВТВТ** групп, был фракционирован с образованием двух полимеров различных молекулярных масс **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1a)**, **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1b)**, соответственно (Рисунок 58 в, г). Полимер **PDMS-C11-BTBT-C8(50-2)**, содержащий 50% 2-ундецил-7-октильных **ВТВТ** групп, был синтезирован повторно, и очищен методом препаративной ГПХ без фракционирования, при этом значения молекулярно-массовых характеристик оказались близки к значениям **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1b)**.

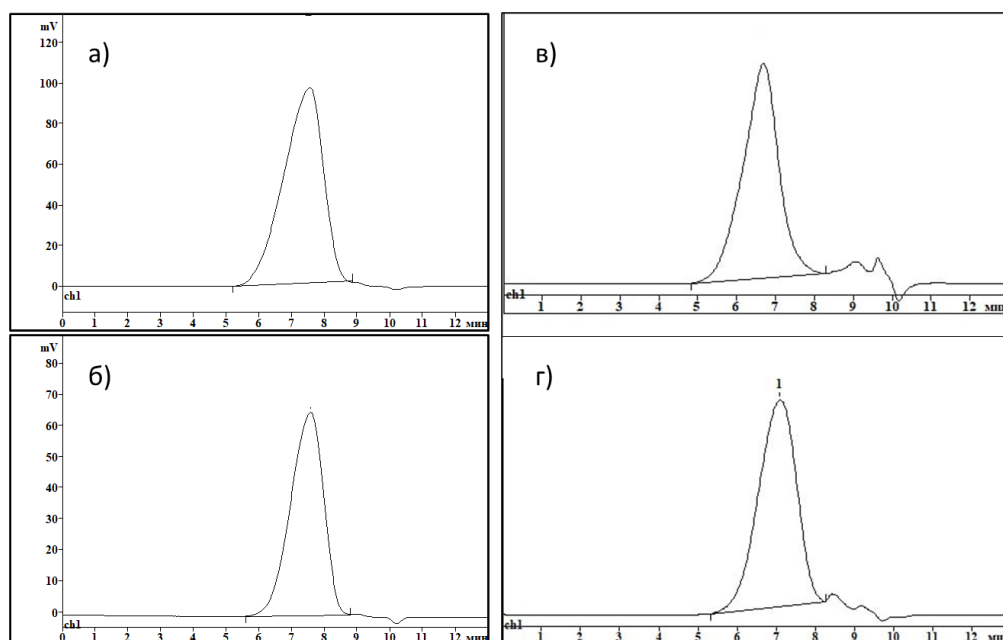


Рисунок 58 – ГПХ кривые полимеров после очистки методом препаративной ГПХ: (а) **PDMS-C11-BTBT-C8(10)**, (б) **PDMS-C11-BTBT-C8(20)** и после фракционирования: (в) **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1a)**, (г) **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1b)-BTBT-C8(50-1a)**, (г) **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1b)**

Полимер, содержащий 100% 2-ундецил-7-октильных **BTBT** групп, оказался не растворим в ТГФ и толуоле, что ограничило возможность измерить его молекулярно-массовые характеристики. Анализ полученных полимеров методом аналитической ГПХ с использованием полистирольных стандартов (Таблица 6) показал, что в рамках одной серии с увеличением содержания **BTBT** фрагментов увеличиваются молекулярные массы полимеров, что согласуется с увеличением содержания в полимере мономерных звеньев с большей молекулярной массой.

Таким образом, по реакции гидросилилирования между алкил-алкенильными производными с различной длиной алкильных заместителей **BTBT** – гексильными и октильными – и полидиметилсилоксановыми матрицами с различным содержанием гидридсилильных групп (10%, 20%, 50% и 100%) были синтезированы два ряда функциональных гребнеобразных полисилоксанов, отличающиеся длиной алифатического заместителя у **BTBT** и количеством фрагментов **BTBT** в качестве боковых заместителей. Очистка от непрореагировавших мономеров осуществлялась методом препаративной ГПХ.

Молекулярно-массовые характеристики синтезированных полисилоксанов были изучены методом ГПХ (Таблица 6).

Таблица 6 – Молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров **PDMS-C11-BTBT-C6** и **PDMS-C11-BTBT-C8**

Полимер	M_n	M_w	D
PDMS-C11-BTBT-C6(20)	12300	33600	2,73
PDMS-C11-BTBT-C6(50)	21100	42200	2,00
PDMS-C11-BTBT-C6(100)	43100	120000	2,79
PDMS-C11-BTBT-C8(10)	9900	14500	1,48
PDMS-C11-BTBT-C8(20)	11100	19800	1,78
PDMS-C11-BTBT-C8(50-1a)	30000	46000	1,53
PDMS-C11-BTBT-C8(50-1b)	12400	21000	1,69
PDMS-C11-BTBT-C8(50-2)	15800	27900	1.76

3.1.3. Синтез привитого полимера, содержащего фрагменты **ТТА** в составе боковых заместителей

Анализ литературных данных показал, что синтез и исследование свойств привитых полимеров, содержащих фрагменты **ТТА** в боковой цепи, не проводились. Поэтому одной из задач данной работы является разработка подходов к получению и синтезу такого полимера. Для этого была использована аналогичная стратегия синтеза, как и в случае с **BTBT** производными, основанная на реакции гидросилилирования, в которой взаимодействуют гидридсиланы полиметилсилоксана **ПМС20** и кратные связи алкенил-производного **ТТА 13** (Рисунок 59).

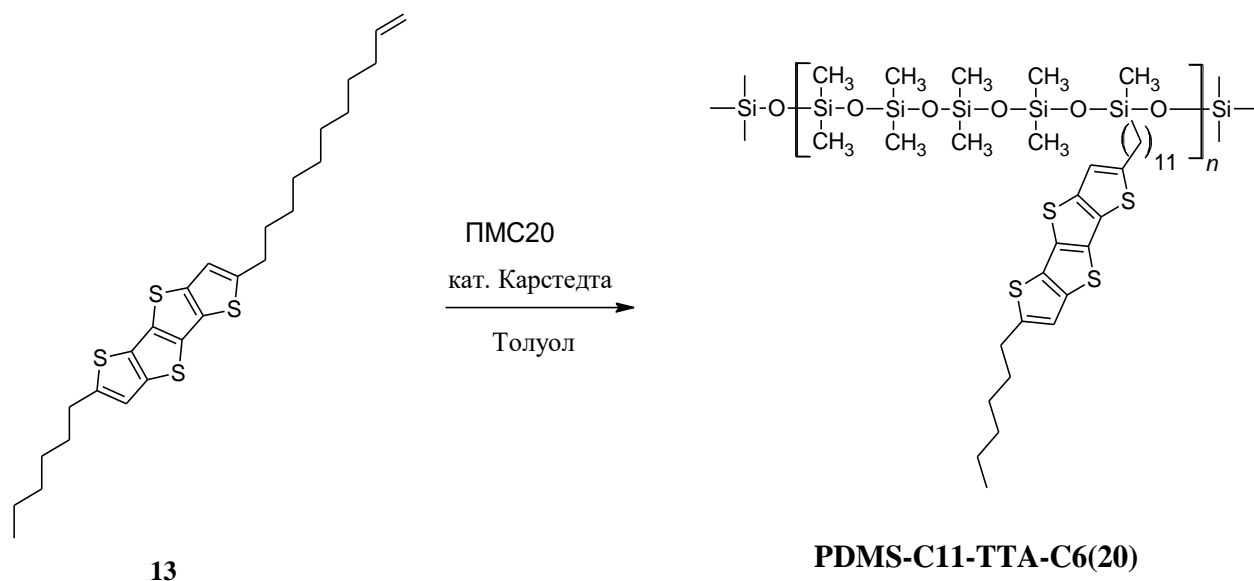
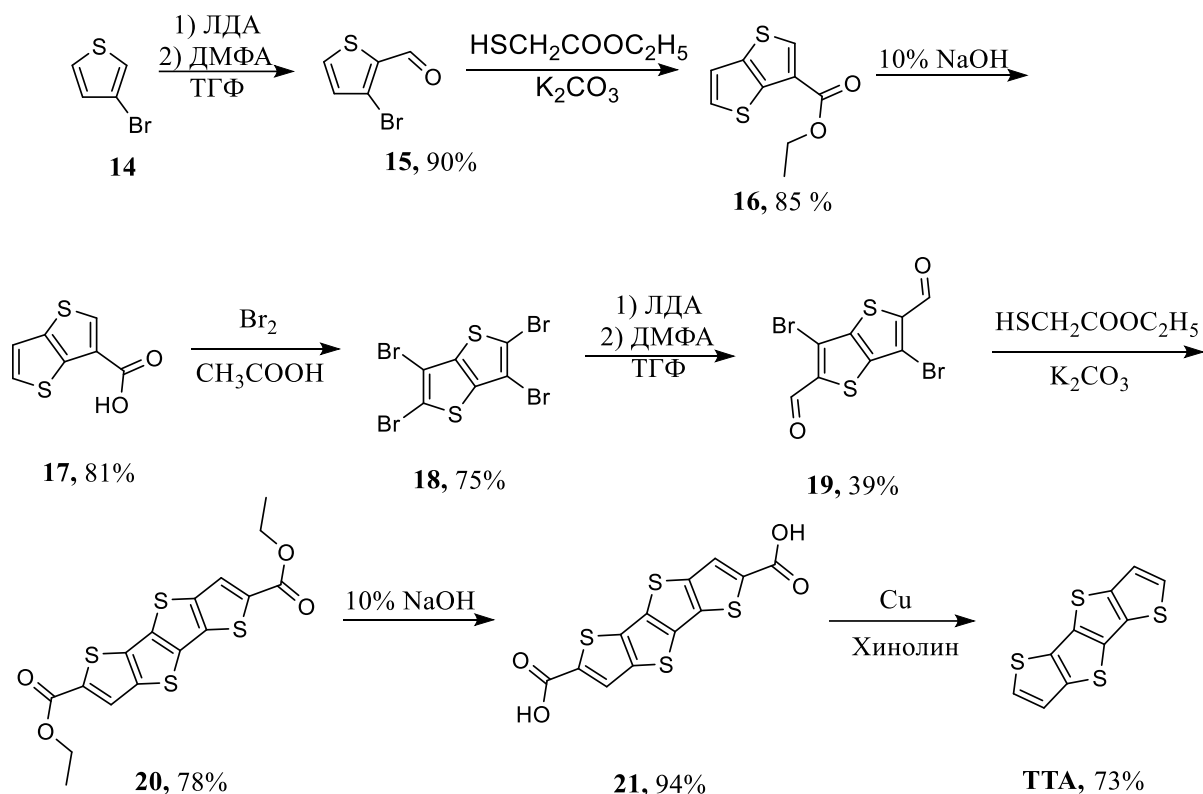
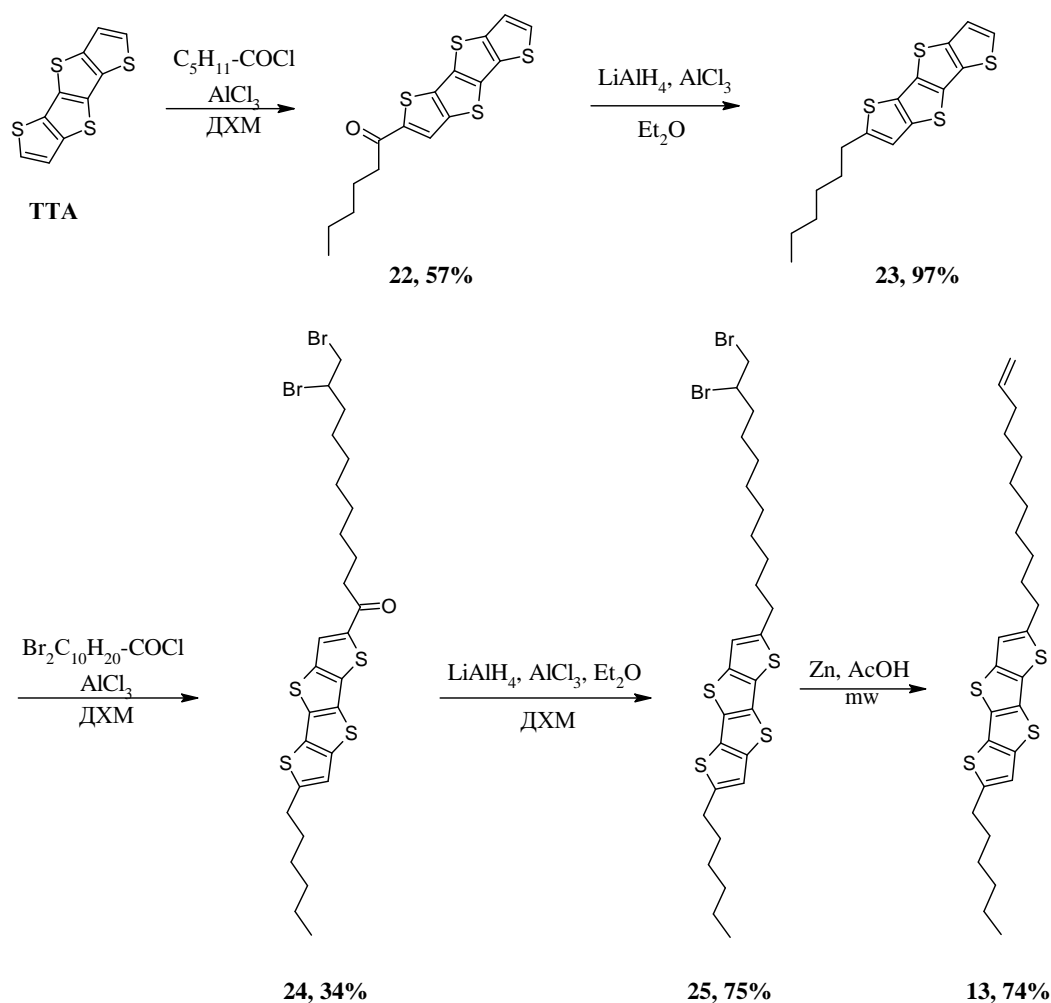


Рисунок 59 – Схема синтеза полимера, содержащего **ТТА** производный в составе боковой цепи

Для получения соединения **13**, необходимо было синтезировать основной прекурсор – **ТТА**. Основываясь на анализе литературных данных, была разработана методика, по которой **ТТА** был синтезирован в 8 стадий. Для этого сначала коммерчески доступный 3-бромтиофен **14** (Рисунок 60) последовательно обрабатывали литий диизопропиламидом (ЛДА) и ДМФА с образованием 2-формил-3-бромтиофена **15** с выходом 90%. Далее проводилась реакция циклизации в присутствии 2-этилмеркаптоацетата и карбоната калия с выходом 85% и образованием сложного эфира тиенотиофена **16**. Взаимодействием соединения **16** с щелочью была получена карбоксикислота тиенотиофена **17** с выходом 81%, которая затем вводилась в реакцию бромирования в уксусной кислоте с образованием тетрабромированного тиенотиофена **18** с выходом 75%. Далее повторяются первые 3 стадии: два брома замещаются на карбонильные группы, затем протекает реакция сдвигания с образованием сложного эфира **ТТА** и переход к карбоксильному производному **ТТА 21** с суммарным выходом 26%. Обработкой медью в хиолине был получен **ТТА** с выходом 73%.

Рисунок 60 – Схема синтеза **ТТА**

Следует отметить, что реакция ацилирования **ТТА** по методу Фриделя–Крафтса с последующим восстановлением кетогрупп была использована впервые [131]. Так, моноалкил производное **ТТА** **23** (Рисунок 61) было получено в результате реакции ацилирования **ТТА** гексаноил хлоридом по реакции Фриделя–Крафтса с образованием соответствующего кетопроизводного **22** с выходом 57%. Затем полученное кетопроизводное было восстановлено литий алюминогидридом в присутствии хлорида алюминия в диэтиловом эфире с охлаждением до 0°C, что позволило получить гексил-**ТТА** **23** с количественным выходом. Последующее ацилирование 10,11-дибромоундеканоил хлоридом позволило получить соответствующий кетон **24** с выходом 34%. Затем в результате реакции восстановления и снятия бромной защиты с суммарным выходом за две стадии 56% был получен реакционноспособный 2-(10-ундецилен)-7-гексил-**ТТА** **13**, который был введен в реакцию гидросилирования с **ПМС20** с использованием катализатора Карстеда (Рисунок 59).

Рисунок 61 – Синтез алкенил производного **ТТА**

Контроль за протеканием реакции гидросилилирования осуществлялся методом ^1H -ЯМР спектроскопии по исчезновению сигналов протонов от фрагментов $-\text{CH}=\text{CH}_2$ алкенил-производных **ТТА** (характерные мультиплеты при 4.96 и 5.80 м.д., Рисунок 62, красная линия) и фрагментов Si-H полиметилсилоксанов (мультиплет при 4.70 м.д., Рисунок 62, зеленая линия). В результате анализа методом ГПХ были получены молекулярно-массовые характеристики синтезированного полимера: среднечисловая масса $M_n=9900$, средневесовая масса $M_w=21700$ и полидисперсность $D=2,19$. Сравнивая молекулярно-массовые характеристики полимера **PDMS-C11-ТТА-C6(20)** с его **ВТВТ** аналогом – **PDMS-C11-ВТВТ-C6(20)**, можно предположить, что меньшая молекулярная масса полимера, содержащего **ТТА** фрагменты, связана с неполным

замещением гидридсилильных фрагментов основной цепи (Таблица 7). Это подтверждается и наличием остаточного сигнала протона гидридсилильной группы при 4.70 м.д. на ^1H ЯМР спектре полимера (Рисунок 62, синяя линия).

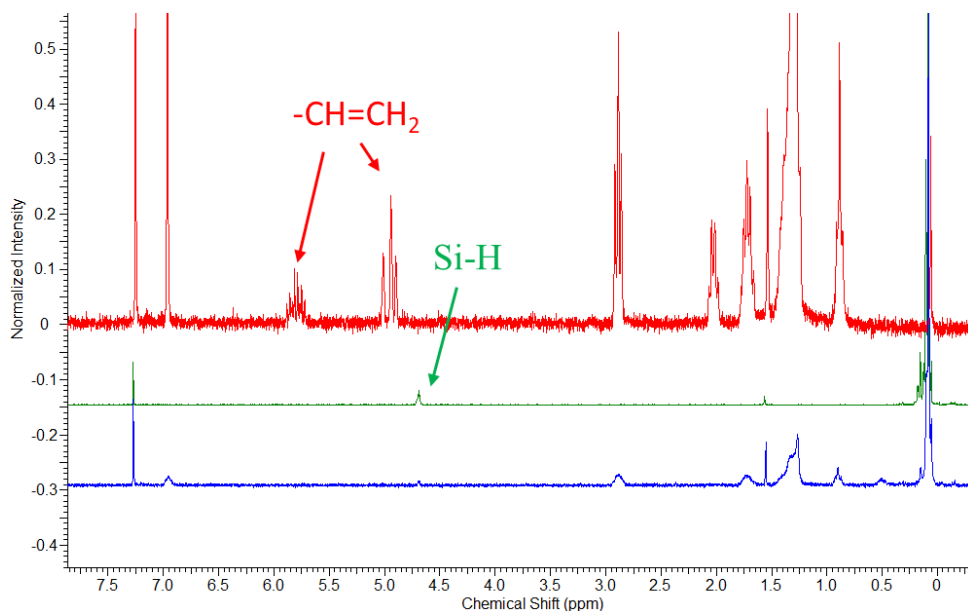


Рисунок 62 – ^1H ЯМР спектры: алкенил-производного **ТТА (13)** (красный), **ПМС20** (зеленый) и **PDMS-C11-BTBT-C6(50)** (синий)

Таблица 7 – Молекулярно-массовые характеристики **PDMS-C11-ТТА-C6(20)** и **PDMS-C11-BTBT-C6(20)**

Полимер	M_n	M_w	D
PDMS-C11-ТТА-C6(20)	9900	21700	2,19
PDMS-C11-BTBT-C6(20)	12300	33600	2,73

Таким образом, по реакции гидросилилирования между диалкенил производным ТТА и ПДМС с 20%-ным содержанием гидридсилильных групп был синтезирован привитой полисилоксан, содержащий фрагменты **ТТА** в составе боковых заместителей. Синтез полимеров с большим числом привитых фрагментов, содержащих **ТТА**, не проводился ввиду низкой стабильности в ОПТ, синтезированного полимера (см. раздел электрические свойства полимеров). Очистка от непрореагировавших мономеров осуществлялась методом препаративной гель-проникающей хроматографии. Молекулярно-массовые

характеристики синтезированного полисилоксана были изучены методом ГПХ.

Бло3.1.4. Синтез привитых полиметакрилатов, содержащих фрагменты ВТВТ в составе боковых заместителей

Для изучения влияния природы полимерной цепочки было решено заменить полисилоксановую основу на полиметакрилатную. Для синтеза полиметакрилатов, содержащих **ВТВТ** в боковой цепи, необходимо было синтезировать соответствующие метакриловые мономеры, содержащие фрагмент **ВТВТ** (Рисунок 63). Для этого были получены бромалкил-производные **ВТВТ** по описанной выше методике: ацилирование по Фриделю-Крафтсу с последующим восстановлением литий алюмогидридом, хлоридом алюминия в сухом кипящем дихлорметане с образованием соответствующих бромалкил производных. Полученные бромалкил производные **ВТВТ 27a-d** вводились в реакцию с метакрилатом калия в ДМФА при 100°C с добавлением гидрохинона как ингибитора полимеризации с выходами: 83% (**28a**), 53% (**28b**), 33% (**28c**), 96% (**28d**) (Рисунок 63). Контроль за протеканием реакции осуществлялся методом тонкослойной хроматографии, используя циклогексан в качестве элюента и ГПХ. Очистка целевых метакрилатов осуществлялась методом колоночной хроматографии на силикагеле, в качестве элюента использовался циклогексан.

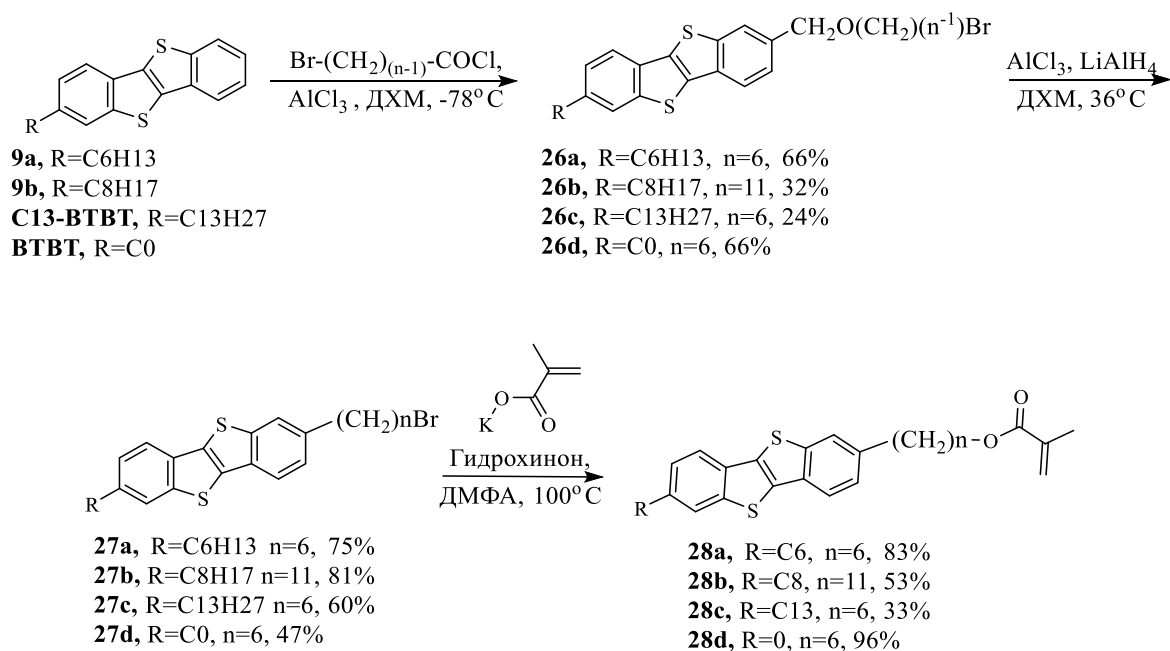


Рисунок 63 – Схема получения метакриловых мономеров, содержащих **BTBT**

На ¹H ЯМР спектре полученного бромалкил производного **27a** (Рисунок 64 синяя кривая) присутствуют характерные сигналы протонов -CH₂-Br группы в области 3,50 м.д., а на спектре метакрил-производного **28a** (Рисунок 64 красная кривая) этот сигнал отсутствует, при этом присутствуют характерные сигналы метакрилового фрагмента: кратной связи -C=CH₂ в областях 5,50 м.д., 6.20 м.д., концевой метила -CH₃ в области 2,40 м.д., а также сигнал метилена при кислороде -CH₂-O- в области 4,23 м.д., что подтверждает полноту протекания реакции и чистоты полученного мономера

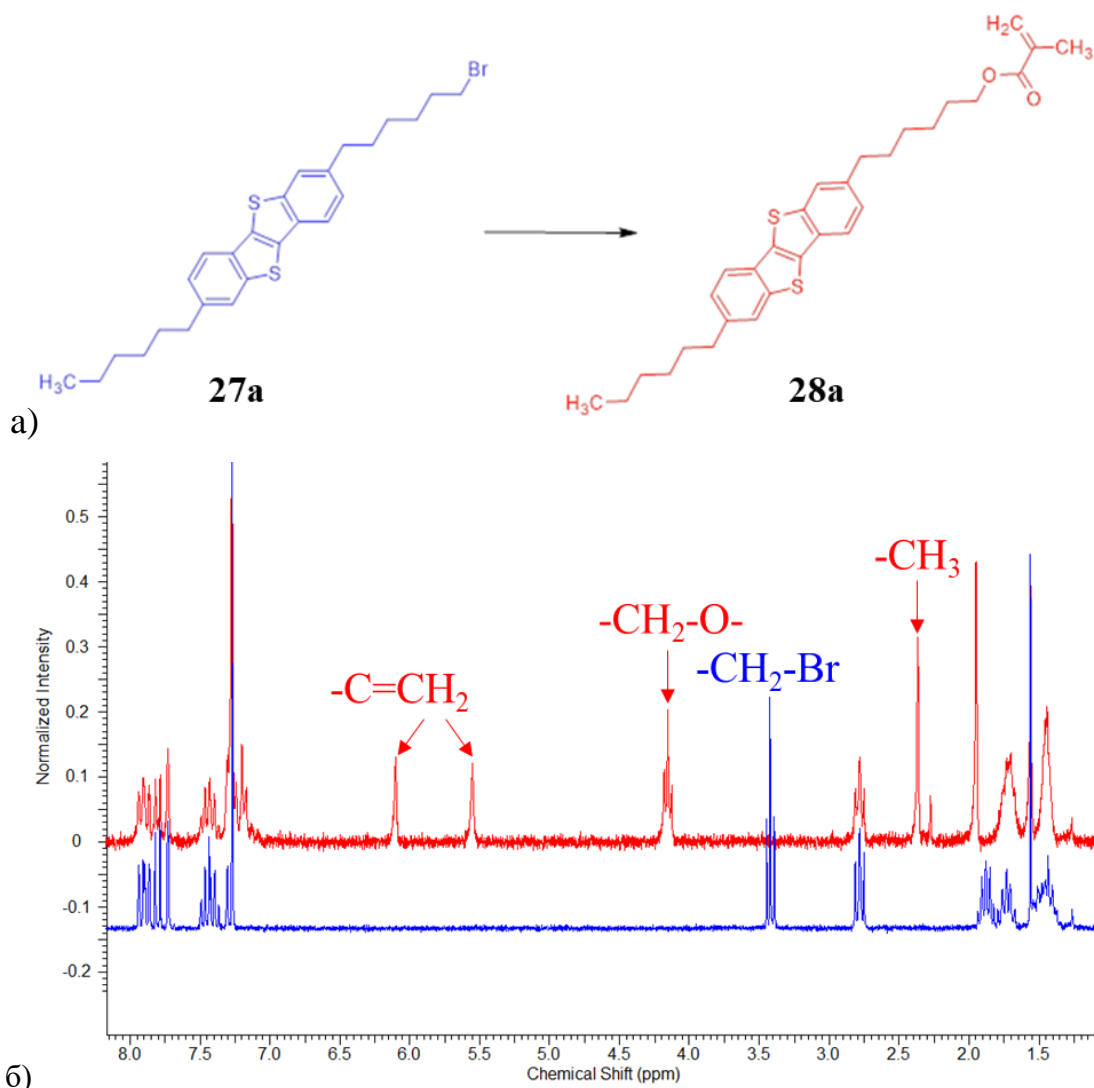


Рисунок 64 – (а) Схема получения метакрилового производного **ВТВТ (28a)** из бромалкил-производного **ВТВТ (27a)**; (б) ¹H ЯМР кривые бромалкил-производного **ВТВТ (27a)** (синяя кривая) и метакрилового производного **ВТВТ (28a)** (красная кривая)

Затем полученные мономеры были введены в реакцию радикальной полимеризации с использованием AIBN в качестве инициатора в кипящем бензоле, а реакционную смесь предварительно дегазировали с заморозкой (Рисунок 65).

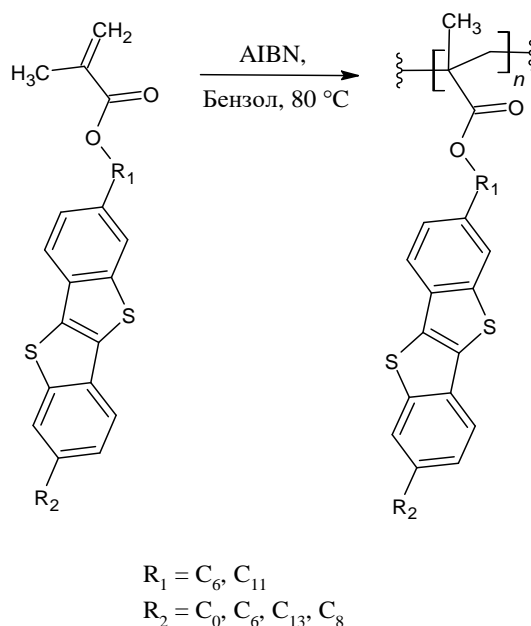


Рисунок 65 – Схема синтеза полиметакрилатов, содержащих **ВТВТ** фрагменты в боковой цепи

Из 4-х метакриловых мономеров **28a-d** с различными **ВТВТ** содержащими группами: 2-гексил-**ВТВТ** метакрилат, 2-7-дигексил-**ВТВТ** метакрилат, 2-гексил-7-тридецил-**ВТВТ** метакрилат, а также 2-ундецил-7-октил-**ВТВТ** метакрилат были получены соответствующие полиметакрилаты: **РМА-С6-ВТВТ**, **РМА-С6-ВТВТ-С6**, **РМА-С6-ВТВТ-С13**, **РМА-С11-ВТВТ-С8**. При этом полимеры **РМА-С6-ВТВТ** и **РМА-С11-ВТВТ-С8** оказались нерастворимы в толуоле и ТГФ для исследования молекулярно-массовых характеристик. Массы полимеров **РМА-С6-ВТВТ-С6** и **РМА-С6-ВТВТ-С13** были измерены методом ГПХ. Было показано, что с увеличением длины концевой алкильной группы, молекулярные массы растут (Таблица 8).

Таблица 8. Молекулярно-массовые характеристики полиметакрилатов, содержащих диалкил **ВТВТ** фрагменты в боковой цепи.

Полимер	M_n	M_w	D
РМА-С6-ВТВТ-С6	17000	41000	2,41
РМА-С6-ВТВТ-С13	70600	182400	2,58

На ^1H ЯМР спектре полимера **PMA-C6-BTBT-C13** (Рисунок 66 синяя кривая) отсутствуют характерные сигналы протонов метакрилового производного **29с** в областях: 2,40 м.д., 5,50 м.д. и 6.20 м.д., что чистоту полученного полимера.

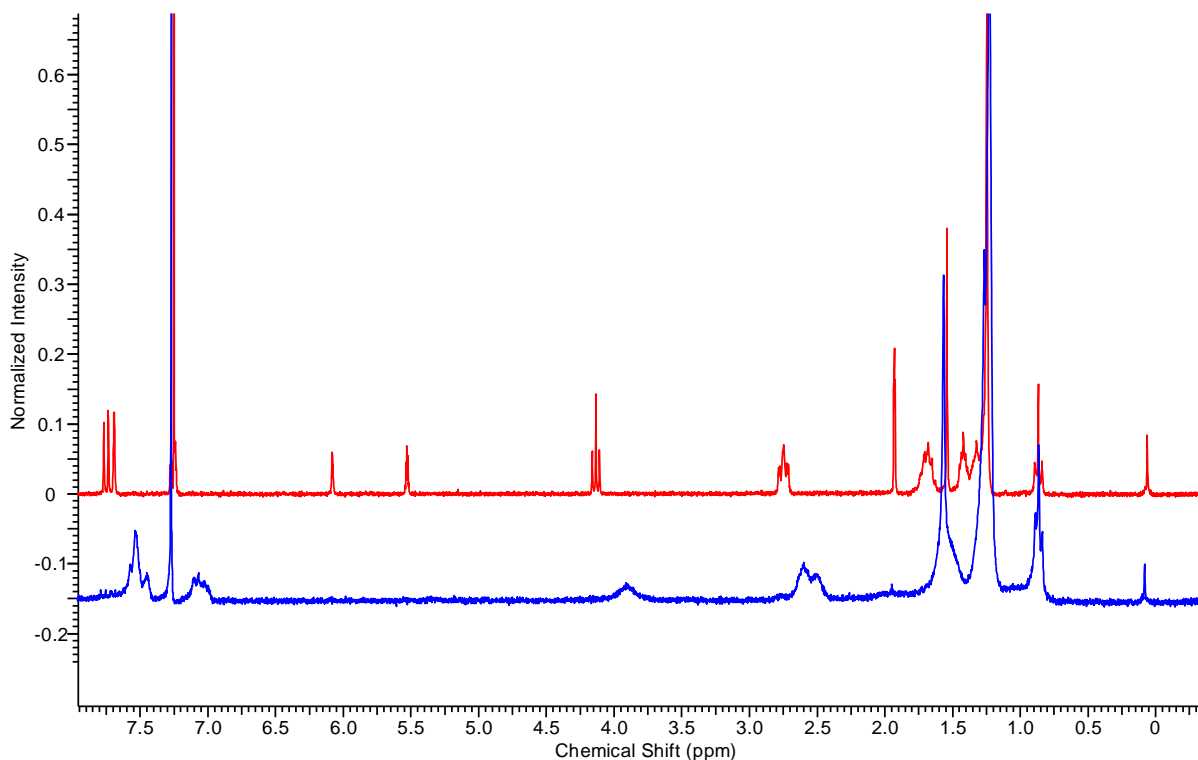


Рисунок 66 – ^1H ЯМР спектры метакрилпроизводного **28с** (красная кривая) полимера **PMA-C6-BTBT-C13** (синяя кривая)

Таким образом, получены 14 новых полимеров, один из которых – **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1)** - был фракционирован на два с разными молекулярными массами, **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1a)** и **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1b)**, а также синтезирован его аналог **PDMS-C11-BTBT-C8(50-2)**. Очистку всех полученных полимеров проводили методом препаративной гель-проникающей хроматографии в ТГФ. Исследование молекулярно-массовых характеристик синтезированных полимеров методом аналитической ГПХ позволило выявить следующие закономерности:

1) С увеличением длины алкильных спейсеров у линейных полимеров, содержащих **BTBT** фрагменты в основной цепи, увеличиваются молекулярные массы полимеров;

2) С увеличением количества привитых фрагментов, содержащих **ВТВТ**, происходит возрастание молекулярной массы привитых полисилоксанов, получаемых методом полимераналогичных превращений.

3) С увеличением длины концевого алкильного заместителя у **ВТВТ** фрагмента, происходит возрастание молекулярной массы привитых полиакрилатов, синтезированных методом радикальной полимеризации из **ВТВТ**-содержащих мономеров.

3.2. Термические свойства и фазовое поведение синтезированных полимеров.

Для изучения термических свойств новых материалов и выявления закономерностей «структура-свойство» все синтезированные полимеры были изучены методами ДСК и ТГА. Для подробного изучения их фазового поведения были проведены исследования синтезированных полимеров методами ПОМ, МУРР и ШУРР.

3.2.1. Термические свойства

Анализ термических свойств линейных полимеров (Рисунок 67) методом ДСК показал, что у полимера с гексильными спейсерами **[Si-O-Si-C6-ВТВТ-C6]_n** на кривой первого нагрева в диапазоне температур от -150°C до 150°C наблюдается двойной эндотермический пик с максимумами при -48°C и -39°C (2 Дж/г) (Рисунок 68). На кривой охлаждения наблюдается экзотермический фазовый переход при -77°C с энтальпией -1 Дж/г. На кривой второго нагрева повторяется двойной максимум фазовых переходов с меньшими значениями

ЭНТАЛЬПИЙ.

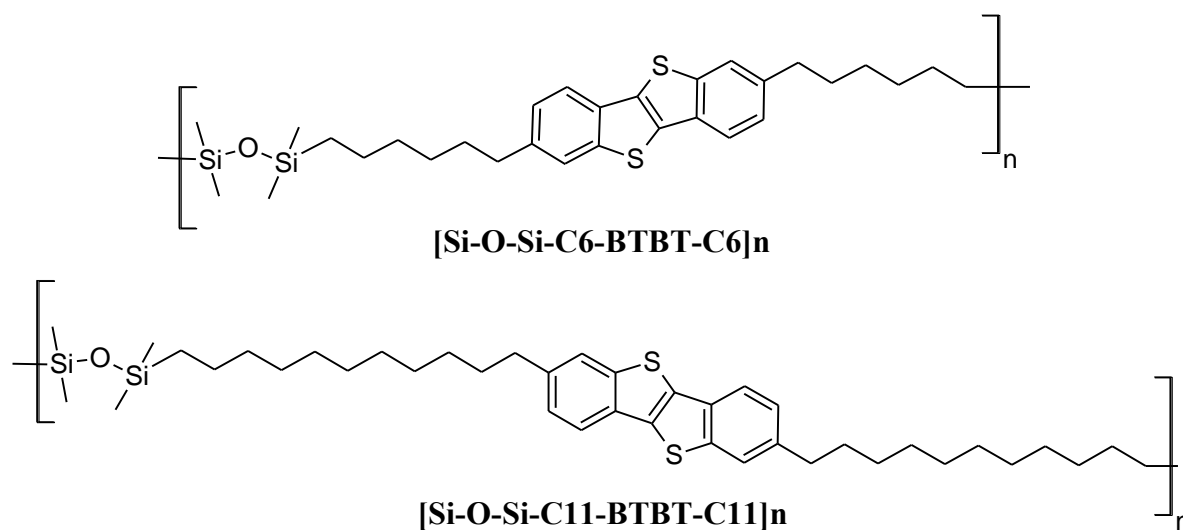


Рисунок 67 – Структурные формулы линейных полимеров, содержащих **BTBT** в основной цепи

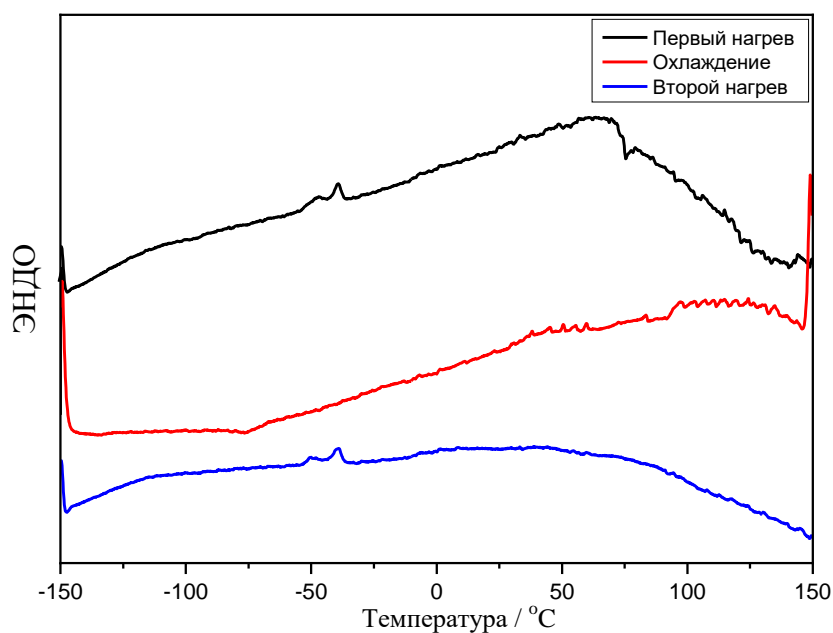


Рисунок 68 - ДСК кривые полимера **[Si-O-Si-C6-BTBT-C6]n**

У полимера **[Si-O-Si-C11-BTBT-C11]n** на кривой первого нагрева (Рисунок 69 а) наблюдается перегиб, соответствующий стеклованию при -125°C , экзотермический пик при -85°C (6.8 Дж/г), двойной эндотермический пик с максимумами при -47°C и -35°C (9 Дж/г), а также два широких эндотермических

пика при температурах 71°C (14 Дж/г) и 97°C (3 Дж/г). На кривых второго нагрева повторяются фазовые переходы с меньшими значениями энтальпий.

Можно предположить, что теплофизические эффекты при низких температурах соответствуют стеклованию силоксановых фрагментов, кристаллизации и плавлению гибких алкильных спейсеров в то время, как переходы в области 70°C и 100°C отвечают разупорядочению жестких фрагментов **ВТВТ**. Методом ПОМ в скрещенных поляроидах для полимера **[Si-O-Si-C11-ВТВТ-C11]_n** при нагревании от комнатной температуры до 150°C (Рисунок 69 б, в) было обнаружено, что материал характеризуется наличием двулучепреломления при комнатной температуре, интенсивность которого возрастает в диапазоне температур 50°C-107°C; последующий нагрев приводит к изотропизации полимера.

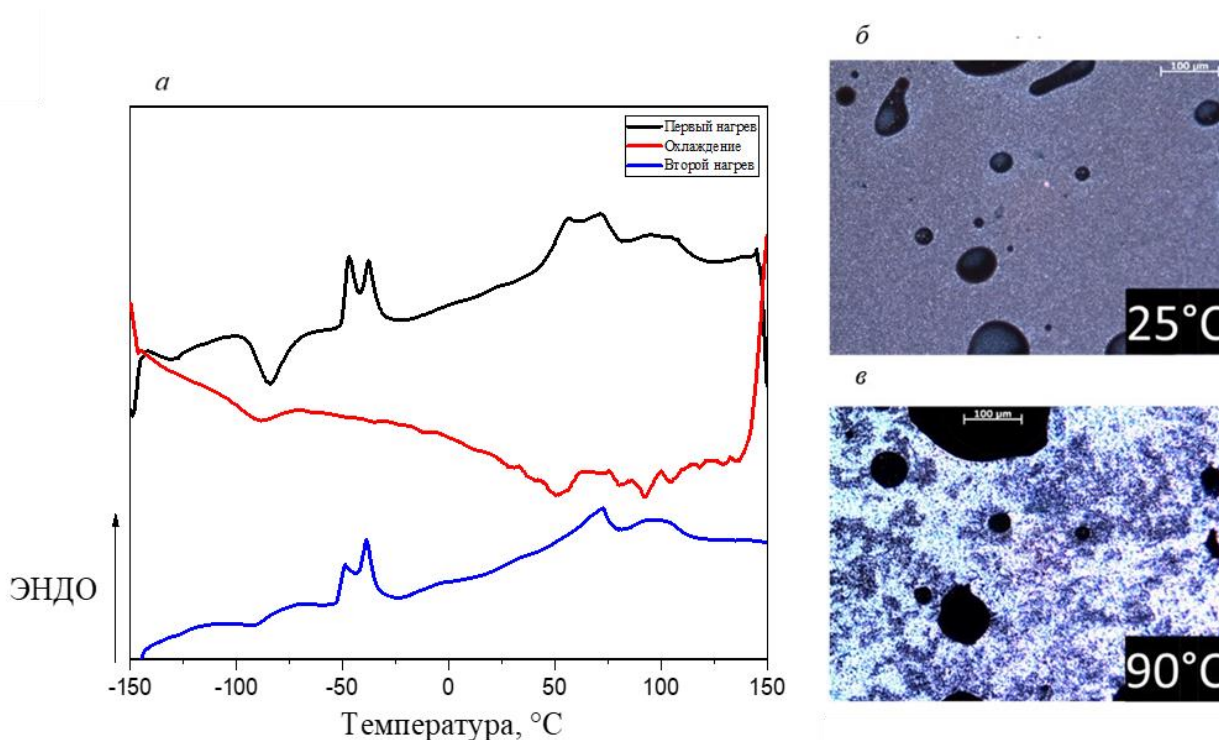


Рисунок 69 - ДСК кривые полимера **[Si-O-Si-C11-ВТВТ-C11]_n** (а) и фотографии, сделанные на поляризационном оптическом микроскопе (ПОМ) в скрещенных поляроидах при комнатной температура (б) и при нагревании (в)

Термическую и термоокислительную стабильность полученных полимеров, содержащих фрагменты **ВТВТ** в основной цепи, исследовали методом термогравиметрического анализа (ТГА) в потоке аргона и на воздухе, соответственно (Рисунок 70).

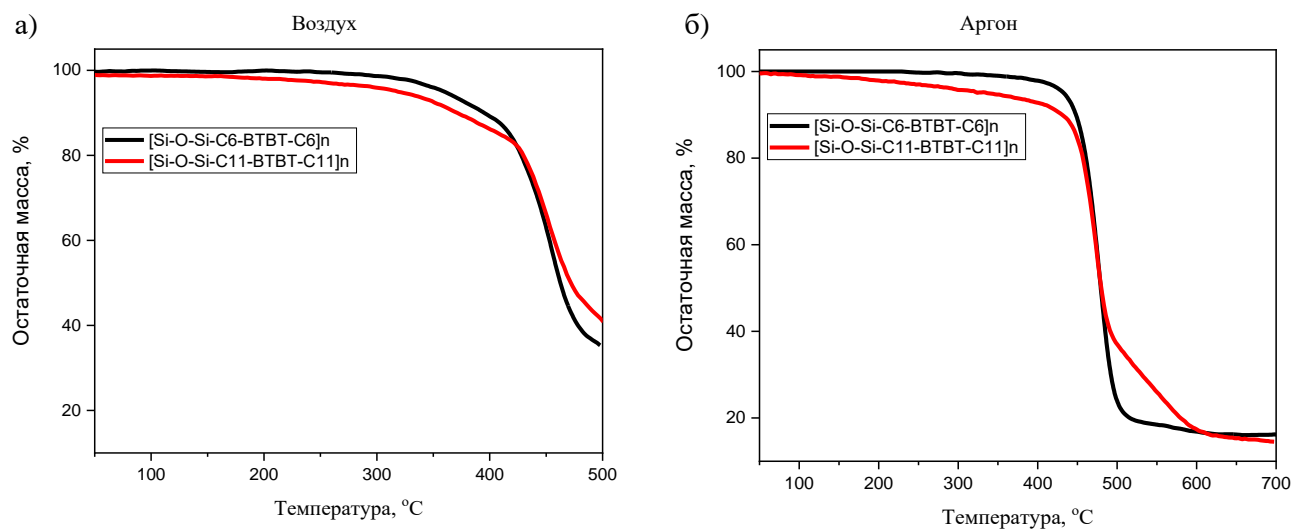


Рисунок 70 – ТГА кривые полимеров, содержащих фрагменты **ВТВТ** в основной цепи, на воздухе (а) и в потоке аргона (б).

Полимер $[\text{Si-O-Si-C6-BTBT-C6}]_n$ стабилен в инертной среде до 433°C, при этом на воздухе стабильность снижается до 359°C, у полимера с более длинными алкильными спейсерами $[\text{Si-O-Si-C11-BTBT-C11}]_n$ температуры потери 5% массы значительно ниже: в инертной среде 336°C, на воздухе - 320°C.

Таким образом, полученные линейные полимеры, содержащие **ВТВТ** в основной цепи, были проанализированы методами ДСК, ТГА и ПОМ и выявлены следующие закономерности:

- 1) При переходе от гексильных к ундецильным алкильным спейсерам у линейных полимеров увеличивается количество фазовых переходов, а также их температуры и теплоты, при этом уменьшаются температуры потери 5% масс.
- 2) Полимер $[\text{Si-O-Si-C11-BTBT-C11}]_n$ характеризуется наличием двулучепреломления при комнатной температуре, интенсивность которого

возрастает в диапазоне температур 50°C-107°C; последующий нагрев приводит к изотропизации полимера в то время, как полимер с гексильными алкильными спейсерами **Si-O-Si-C6-BTBT-C6** $_n$ не обладает характерными фазовыми переходами, что свидетельствует о разупорядоченности жестких фрагментов BTBT.

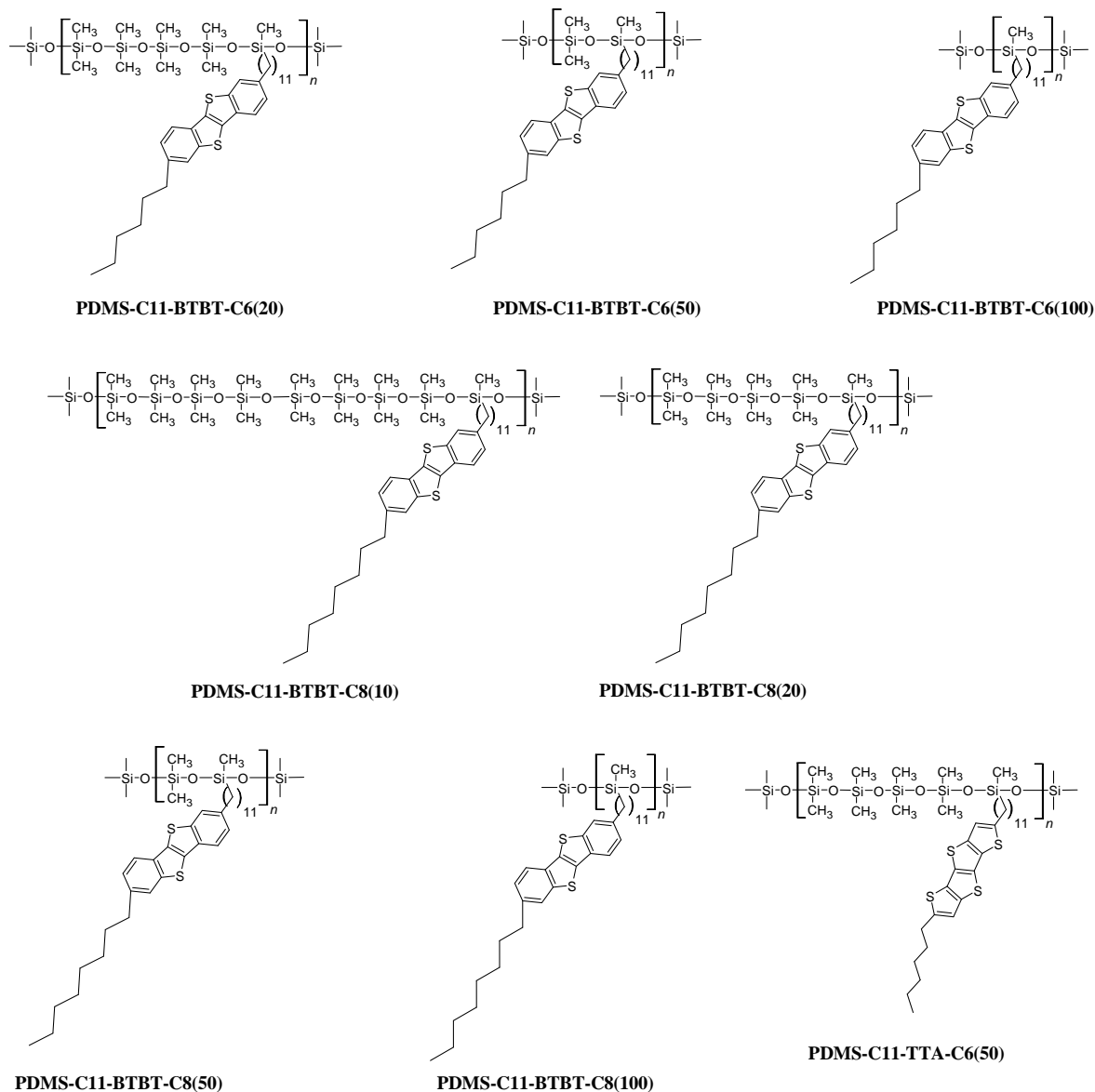


Рисунок 71 –Привитые полисилоксаны, содержащие фрагменты **BTBT** и **TTA** в боковых заместителях.

Анализ привитых полимеров, содержащих фрагменты **BTBT** и **TTA** в боковых заместителях (Рисунок 71), методом ДСК позволил сделать вывод, что с увеличением количества аннелированных фрагментов, растет значение

температуры фазовых переходов (Рисунок 72). Так, в ряду привитых полимеров с концевой гексильной группой эти значения для двух максимумов на кривой второго нагрева изменяются следующим образом: 52°C, 110°C → 95°C, 156°C → 118°C, 201°C (Рисунок 72, а – в). В ряду полимеров с октильной концевой группой температуры меняются также пропорционально увеличению содержания фрагментов ВТБТ в полимере: 70°C, 107°C → 88°C, 149°C → 113°C, 197°C (Рисунок 72, г – е).

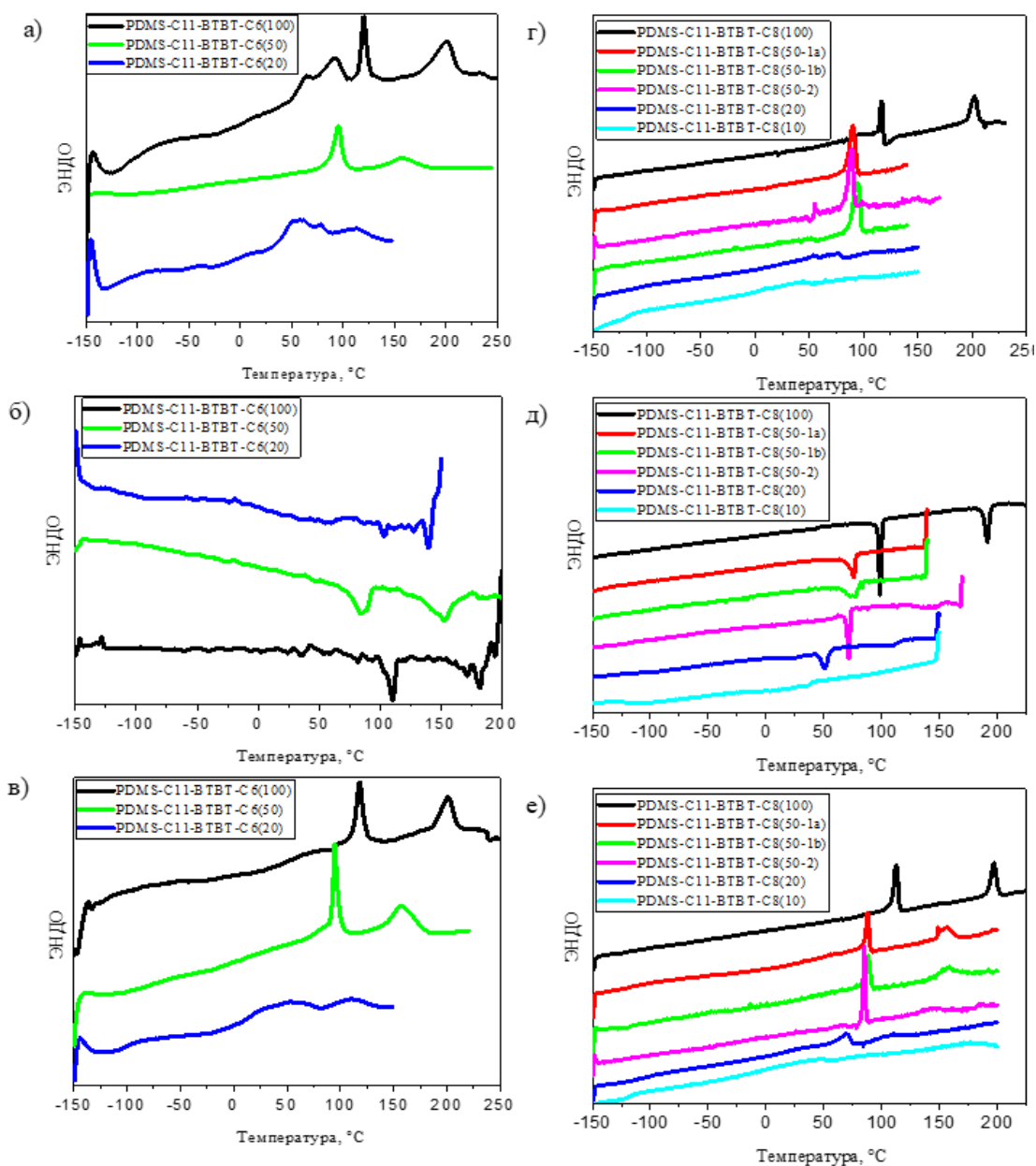


Рисунок 72 – ДСК кривые 1-го нагрева, охлаждения и 2-го нагрева полисилоксанов с гексильными (а, б, в) и октильными (г, д, е) концевыми группами у фрагментов ВТБТ

Сравнив данные ДСК и ТГА пар полимеров с одинаковым содержанием фрагментов **ВТВТ**, но разными концевыми группами, было обнаружено, что при переходе от гексильной концевой группы к октильной температуры обоих фазовых переходов снижаются, при этом их теплоты переходов растут, причем в некоторых случаях в 1,5-2 раза (Таблица 9). Так, в ряду полимеров со 100%-ным заполнением фрагментов **ВТВТ** при переходе к более длинному алкильному заместителю от **PDMS-C11-ВТВТ-C6(100)** к **PDMS-C11-ВТВТ-C8(100)** происходит снижение температуры фазовых переходов второго нагрева: от 118°C и 201°C (C6) до 113°C и 197°C (C8), а значения теплот растут: от 8 Дж/г и 10 Дж/г (C6) до 16 Дж/г и 14 Дж/г (C8). При охлаждении наблюдается похожая ситуация – температуры фазовых переходов снижаются от 109°C и 198°C (C6) до 99°C и 191°C, а теплоты фазовых переходов возрастают – от 9 Дж/г и 10 Дж/г до 16 Дж/г и 12 Дж/г для первого и второго фазового перехода соответственно. Сравнивая кривые ТГА полученных полимеров с полным заполнением групп, можно сделать вывод, что увеличение длины концевого алкильного заместителя увеличивает температуры потери 5% массы: с 279°C до 380°C на воздухе и 274°C до 438°C (Рисунок 73).

Таблица 9 – Температурные характеристики привитых полисилоксанов, содержащих фрагменты **ВТВТ** и **ТТА** в качестве боковых заместителей, по данным ТГА и ДСК

Полимер	Т 5% потеря массы, °С		Температуры фазовых переходов, °С / (Энтальпия, Дж/г)		
	на воздухе	в аргоне	1-й нагрев	Охлаждение	2-й нагрев
PDMS-C11-ТТА-С6(20)	381	413	97(15)	83(9)	94(8)
PDMS-C11-ВТВТ-С6(20)	344	390	50(12), 110(5)	-	52(18), 110(6)
PDMS-C11-ВТВТ-С6(50)	343	413	95(24), 156(11)	84(10), 153(11)	95(10), 156(11)
PDMS-C11-ВТВТ-С6(100)	279	274	61(12), 90(12), 120(5), 201(10)	109(9), 198(10)	118(8), 201(10)
PDMS-C11-ВТВТ-С8(10)	342	427	-	-	-
PDMS-C11-ВТВТ-С8(20)	348	432	36(21), 112(6)	51(18), 104(5)	70(18), 107(9)
PDMS-C11-ВТВТ-С8(50-1a)	343	434	90(27)	76(11)	88(15), 149(12)
PDMS-C11-ВТВТ-С8(50-1b)	371	436	94 (27)	77 (13)	88(17), 159(11)
PDMS-C11-ВТВТ-С8(50-2)	321	427	89(29), 149(6)	72(22), 144(6)	85(13), 145(6)
PDMS-C11-ВТВТ-С8(100)	380	438	117(23), 202(23)	99(16), 191(12)	113(16), 197(14)

Примечание: Температуры стеклования для различных полимеров:

PDMS-C11-ВТВТ-С6(20): $T_{ст} = -128^{\circ}\text{C}$ и -96°C , $\Delta c_p = 0.219$ и 0.127 Дж/(г*К) при 1-м и 2-м нагреве;

PDMS-C11-ВТВТ-С8(10): $T_{ст} = -117^{\circ}\text{C}$, $\Delta c_p = 0.29$ и 0.28 Дж/(г*К) при 1-м и 2-м нагреве а также -120°C $0,21$ Дж/(г*К) при охлаждении;

PDMS-C11-ВТВТ-С8(20): $T_{ст} = -103^{\circ}\text{C}$ и -99°C , $\Delta c_p = 0,09$ и 0.13 Дж/(г*К) при 1-м и 2-м нагреве, а также -105°C $0,08$ Дж/(г*К) при охлаждении.

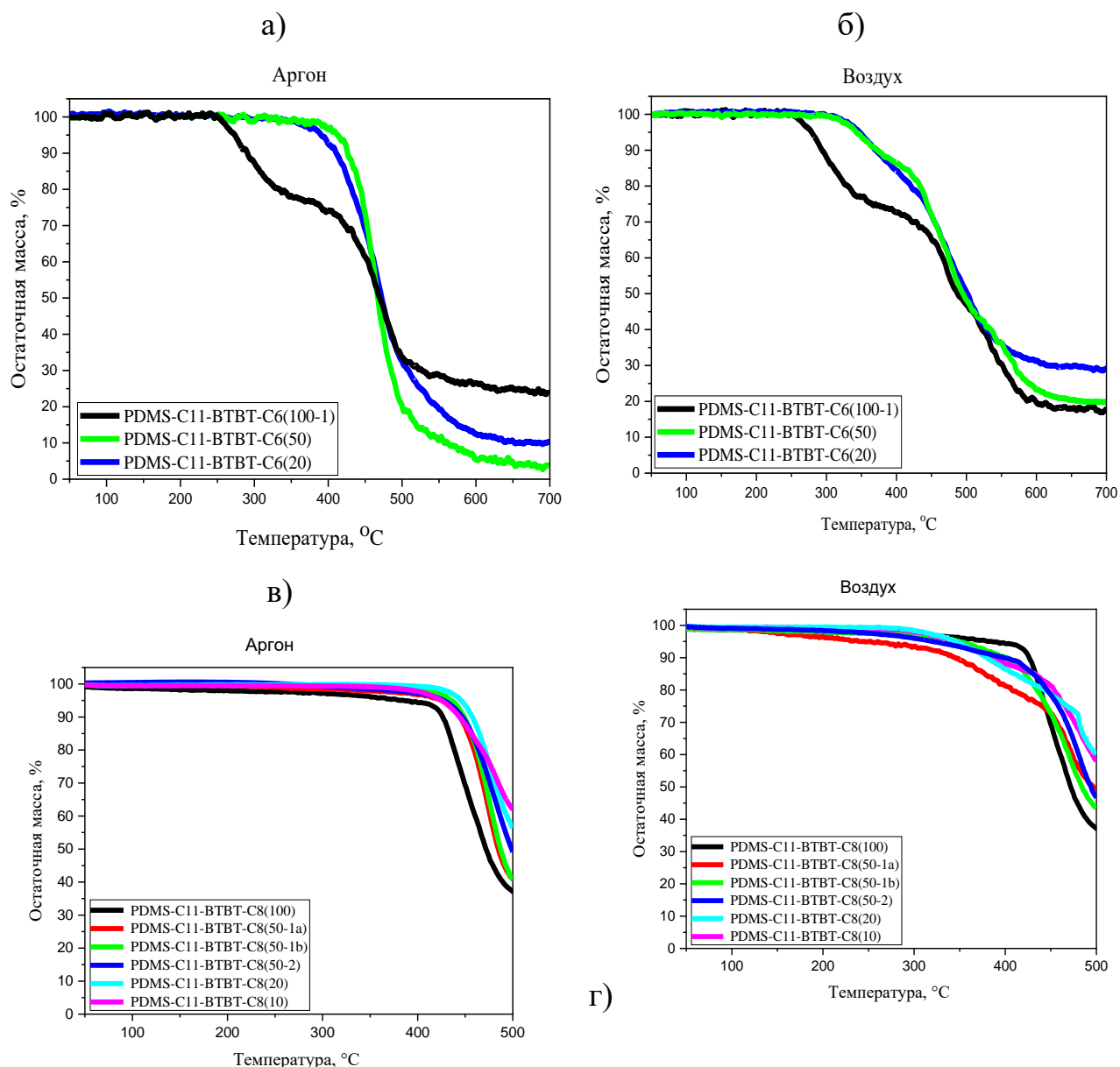


Рисунок 73 – ТГА кривые полисилоксанов с гексильными (а, б) и октильными (в, г) концевыми группами у фрагментов ВТВТ в потоке аргона и воздуха

Для изучения влияния природы аннелированного ядра на термические свойства привитых полисилоксанов, был проведен анализ ДСК **PDMS-C11-ТТА-С6(20)**, и было обнаружено, что на кривых первого и второго нагрева у **ТТА** содержащего полимера присутствует один пик с температурами 97°C и 94°C и с теплотами 15 и 8 Дж/г, соответственно, на кривой охлаждения присутствует пик при 83°C с теплотой 9 Дж/г (Рисунок 74а).

У его **ВТВТ** аналога – **PDMS-C11-ВТВТ-С6(20)**, наблюдается 2 фазовых

перехода с характеристиками 50°C (12 Дж/г), 110°C (5 Дж/г) для первого нагрева и 52°C (18 Дж/г), 110°C (6 Дж/г) для второго нагрева. Суммарные теплоты составляют 17 и 24 Дж/г для первого и второго нагрева, из чего можно сделать вывод, что при переходе от **ВТВТ** к **ТТА** содержащим функциональным группам происходит снижение количества фазовых переходов и их теплот. В результате ТГА анализа **PDMS-C11-ТТА-C6(20)** (Рисунок 74 б) было выявлено, что переход от **ВТВТ** ядра к **ТТА** увеличивает значения температур потерь 5%-нов от 344°C до 381°C на воздухе и от 390°C до 413°C в токе аргона.

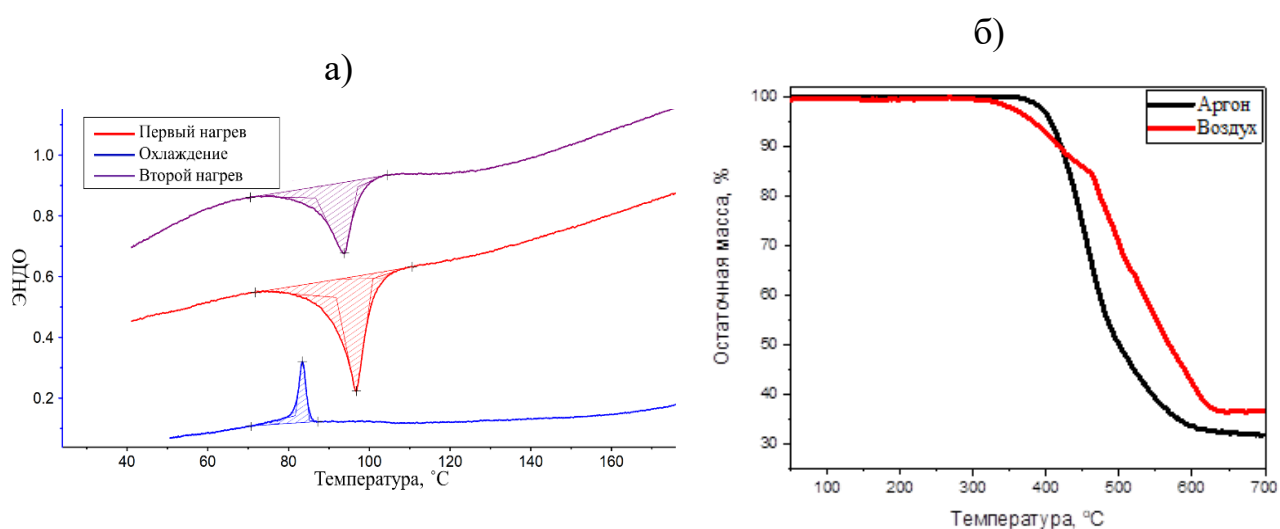


Рисунок 74 – Кривые ДСК (а) и ТГА (б) кривые **PDMS-C11-ТТА-C6(20)**

Для изучения влияния полимерной цепочки у привитых полимеров, содержащих фрагменты ВТВТ в составе боковых заместителей, были проанализированы полиметакрилаты методами ДСК и ТГА (Рисунок 75).

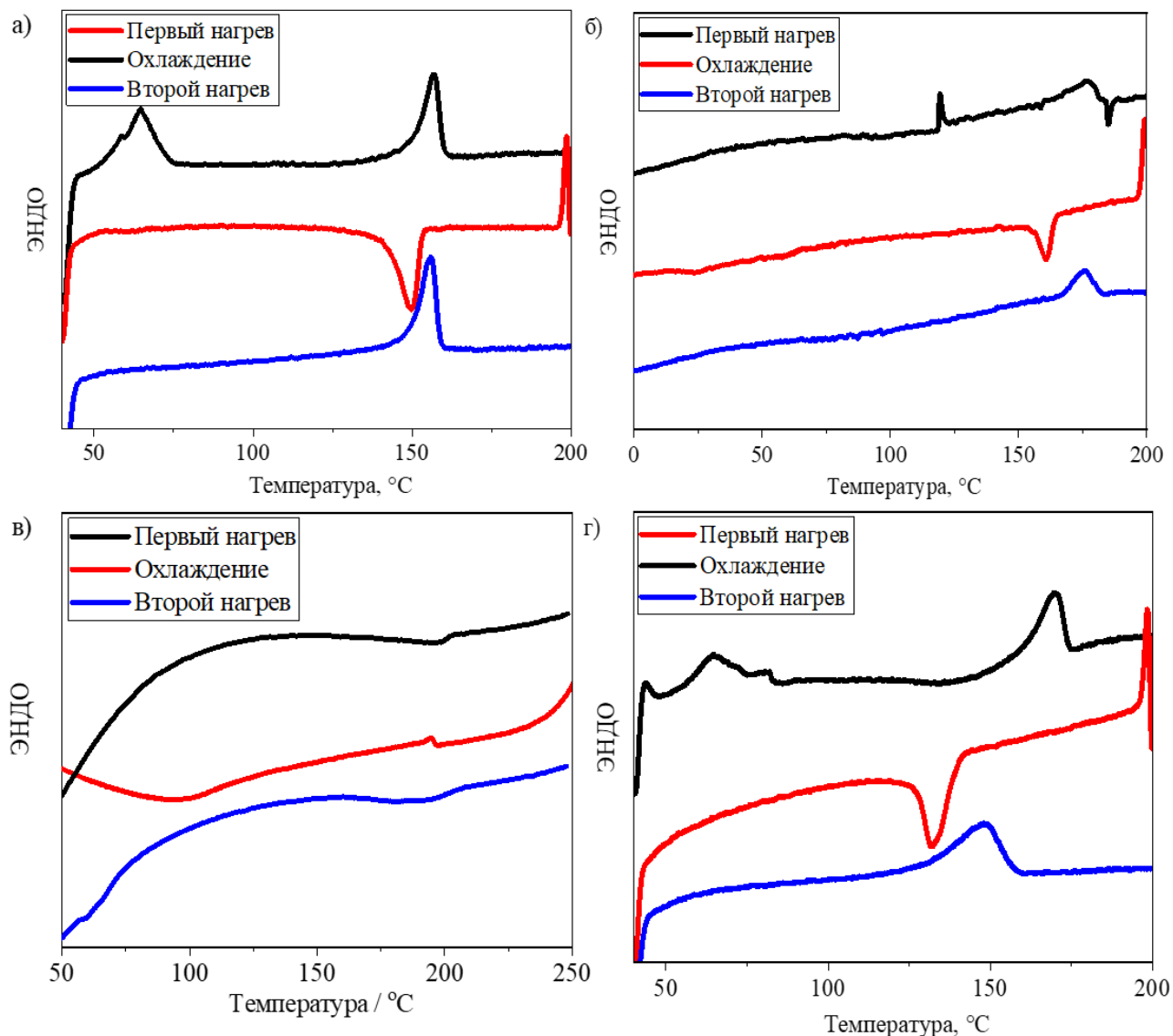


Рисунок 75 – ДСК кривые синтезированных полиметакрилатов: а) **РМА-С6-ВТВТ**, б) **РМ-С6-ВТВТ-С6**, в) **РМА-С6-ВТВТ-С13**, г) **РМА-С11-ВТВТ-С8**

Исследование температурных характеристик синтезированных полиметакрилатов методом ДСК показало, что у полимеров **РМА-С6-ВТВТ** и **РМА-С11-ВТВТ-С8** – нерастворимых в ТГФ и толуоле – очень похожие кривые фазовых переходов: на первом нагреве у **РМА-С6-ВТВТ** наблюдается полимодальный широкий пик с максимумом 65 °C (7 Дж/г) и мономодальный пик при 170 °C (6 Дж/г) в то время, как у **РМА-С11-ВТВТ-С8** полимодальный широкий пик с максимумом 64 °C (9 Дж/г) и мономодальный пик при 157 °C (7 Дж/г). В процессе охлаждения наблюдается один экзотермический пик: 132 °C (10

Дж/г) у **РМА-С6-ВТВТ** и 150°C (9 Дж/г) у **РМА-С11-ВТВТ-С8**, который согласуется с пиком плавления, регистрируемый при втором нагревании: 148°C (11 Дж/г) и 156°C (9 Дж/г), соответственно. Вероятно, при первом нагреве разрушаются структуры, образованные в процессе синтеза.

У полимера **РМА-С6-ВТВТ-С6** наблюдается иная картина – два пика прослеживается на всех кривых: на кривой ДСК при первом нагреве при 40°C (23 Дж/г) и 176°C (7 Дж/г), на кривой охлаждения – пик при 176°C (6 Дж/г) и широкий бимодальный пик с двумя максимумами 23°C и 59°C с суммарной теплотой 7 Дж/г, а также 2 пика на кривой второго нагревания 35°C (14 Дж/г) и 176°C (6 Дж/г).

У полимера **РМА-С6-ВТВТ-С13** четкие фазовые переходы не прослеживаются, пики широкие, значения теплот фазовых переходов – низкие: 204°C (5 Дж/г) и 196°C (1,9 Дж/г) для первого и второго нагревов, 195°C (1,7 Дж/г) для охлаждения.

Таблица 10 – Температурные характеристики новых полиметакриловых полимеров

Полимер	Т 5% потеря массы, °C		Температуры фазовых переходов, (°C) / (Энтальпия, (Дж/г))		
	На воздухе	Аргон	1-й нагрев	охлаждение	2-й нагрев
РМА-С6-ВТВТ	250	323	65(7), 170(6)	132(10)	148(11)
РМА-С6-ВТВТ-С6	253	262	40(23), 176(7)	59(7), 161(6)	35(14), 176(6)
РМА-С6-ВТВТ-С13	232	271	204 (5)	195(1,7)	196(1,9)
РМА-С11-ВТВТ-С8	345	400	64(9), 157(7)	150(9)	156(9)

Таким образом, из полученных данных можно сделать следующие выводы:

1) При переходе от гексильных к ундецильным алкильным спейсерам у линейных полимеров, содержащих **ВТВТ** в основной цепи, увеличивается

количество фазовых переходов, температуры и теплоты фазовых переходов, при этом уменьшаются температуры потери 5% масс.

2) У привитых полимеров, содержащих **ВТВТ** в составе боковых заместителей, с увеличением количества фрагментов **ВТВТ**, повышаются теплоты и температуры фазовых переходов.

3) У привитых полимеров, содержащих **ВТВТ** в составе боковых заместителей, при переходе от гексильного концевой заместителя к октильному теплоты фазовых переходов полимеров значительно возрастают, при этом температура фазового перехода в большинстве случаев снижается незначительно. Одновременно растут температуры потери 5% масс, т.е. повышается их термостабильность.

4) У привитых полимеров при переходе от **ВТВТ** к **ТТА**, содержащим функциональные группы, происходит снижение количества фазовых переходов и значения их теплоты, при этом растут температуры потери 5% масс, т.е. повышается их термостабильность.

5) При переходе от полисилоксановой полимерной цепочки в полимере **PDMS-C11-ВТВТ-C8(100)** к полиметакрилатной в полимере **PMA-C11-ВТВТ-C8** наблюдается снижение температур и энтальпий фазовых переходов, а также снижение значений температур потери 5% масс. Вероятно, это объясняется большей гибкостью силоксановой полимерной цепочки, которая облегчает упорядочение аннелированных фрагментов.

3.2.2. Фазовое поведение

Фазовое поведение, а также молекулярная структура полимера **[Si-O-Si-C11-ВТВТ-C11]_n** были исследованы методами МУРР и ШУРР при различных температурах. При комнатной температуре в области малых углов наблюдался интенсивный рефлекс и несколько слабовыраженных максимумов в большеугловой области (Рисунок 76 а). Межплоскостное расстояние, соответствующее малоугловому рефлексу, составило 43.1 Å, при этом оно

практически равно длине выпрямленной конформации мономерного звена, которое составляет 43,3 Å (Рисунок 76 б). Это позволяет утверждать, что полимер обладает структурой смектического упорядочения типа Е без наклона оси молекулы относительно нормали слоя [132, 133]. В области больших углов присутствует максимум в районе 19 нм^{-1} , характерный для упорядоченной упаковки фрагментов **ВТВТ**. Этот рефлекс 120 соответствует пику кристаллической решетки **ВТВТ**, что позволяет сделать вывод о влиянии упаковки жестких **ВТВТ** фрагментов на структурирование материала [106]. При нагревании до 70°C малоугловой и большеугловые рефлексy смещаются навстречу друг другу из-за температурного расширения упаковки сегментов **ВТВТ** и разориентации гибких алкильных спейсеров. При нагревании свыше 70°C большеугловой рефлекс исчезает, что соответствует разупорядочению упаковки **ВТВТ** фрагментов и согласуется с данными ДСК. При этом малоугловой рефлекс продолжает смещаться в большие углы, так как новая неупорядоченная смектическая фаза обладает отрицательным значением линейного температурного расширения. Поскольку параметр этой фазы заметно меньше выпрямленной длины мономера, можно предположить появление наклонной структуры неупорядоченного смектика типа С наряду со свернутой конформацией алифатических фрагментов. Альтернативным объяснением может служить модель структуры с перекрыванием концевых групп. Брэгговские пики исчезают при 100°C, что свидетельствует о переходе полимера в изотропный расплав. Затем при охлаждении из изотропного расплава восстанавливаются рефлексy. Так, уже при 80°C можно разделить малоугловой рефлекс на два составляющих: d_1 с межплоскостным расстоянием 40,5 Å, соответствующий неупорядоченной SmC фазе, и d_2 с расстоянием 42,5 Å, соответствующий упорядоченной SmE фазе (Рисунок 76 в). Смектический параметр остается неизменным при дальнейшем охлаждении, при этом у рефлекса при $q = 2.9 \text{ нм}^{-1}$ образуется второй порядок, уменьшается полуширина самого рефлекса, что свидетельствует о совершенствовании структуры. Большеугловой рефлекс также

восстанавливается, начиная с 60°C со сдвигом в большие углы [134].

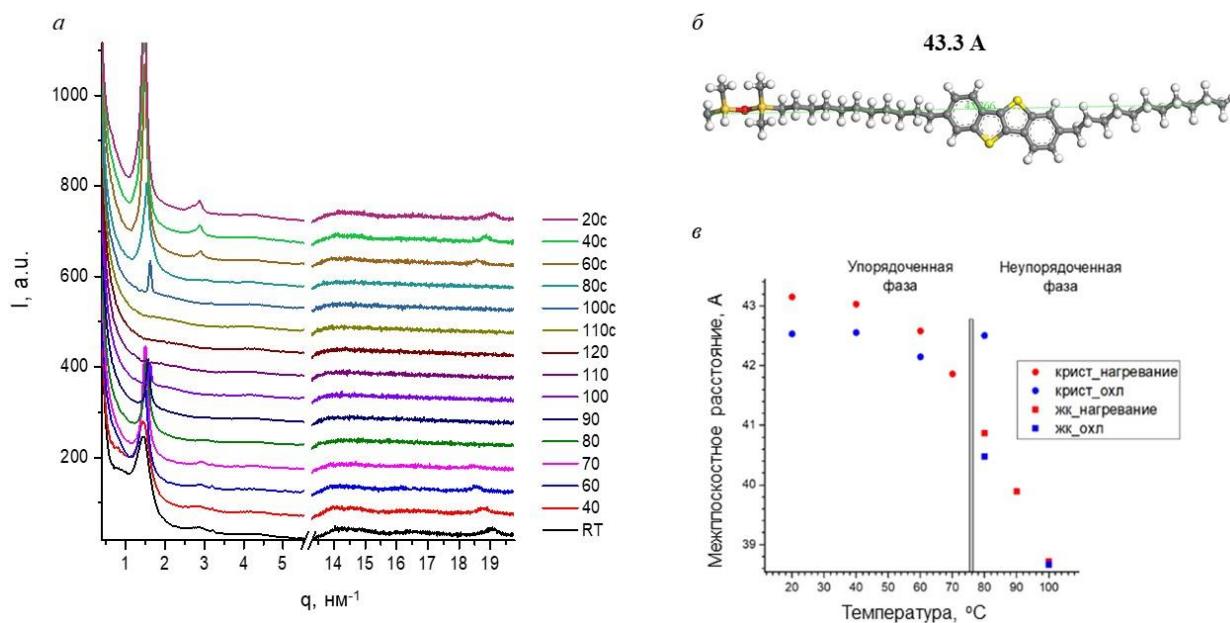


Рисунок 76 – Результаты рентгенофазового исследования полимера **[Si-O-Si-C11-BTBT-C11] $_n$** : а – кривые мало- и широкоугольного рентгеновского рассеяния при различных температурах: нагревание от комнатной температуры до 120°C и последующего охлаждения (кривые сдвинуты по вертикали); б – молекулярная модель повторяющегося звена **-Si-O-Si-C11-BTBT-C11-** в полностью выпрямленной конформации с указанной длиной; в — зависимость влияния температуры на межплоскостное расстояние

Для изучения структурных особенностей и фазовых переходов привитых полимеров, содержащих **BTBT** в составе боковых заместителей, был проведен рентгеноструктурный анализ МУРР и ШУРР при различных температурах (Рисунок 77). Как известно, диалкилзамещенные производные **BTBT** ($\text{C}_n\text{-BTBT-C}_m$) кристаллизуются в моноклинную решетку [106], при этом ось располагается под углом к алифатическим и сопряженным фрагментам, что приводит к появлению набора 001-рефлексов в малоугловой области. Наличие $hk0$ -рефлексов в широкоугольной области указывает на плотную упаковку ароматических фрагментов по типу «herring-bone».

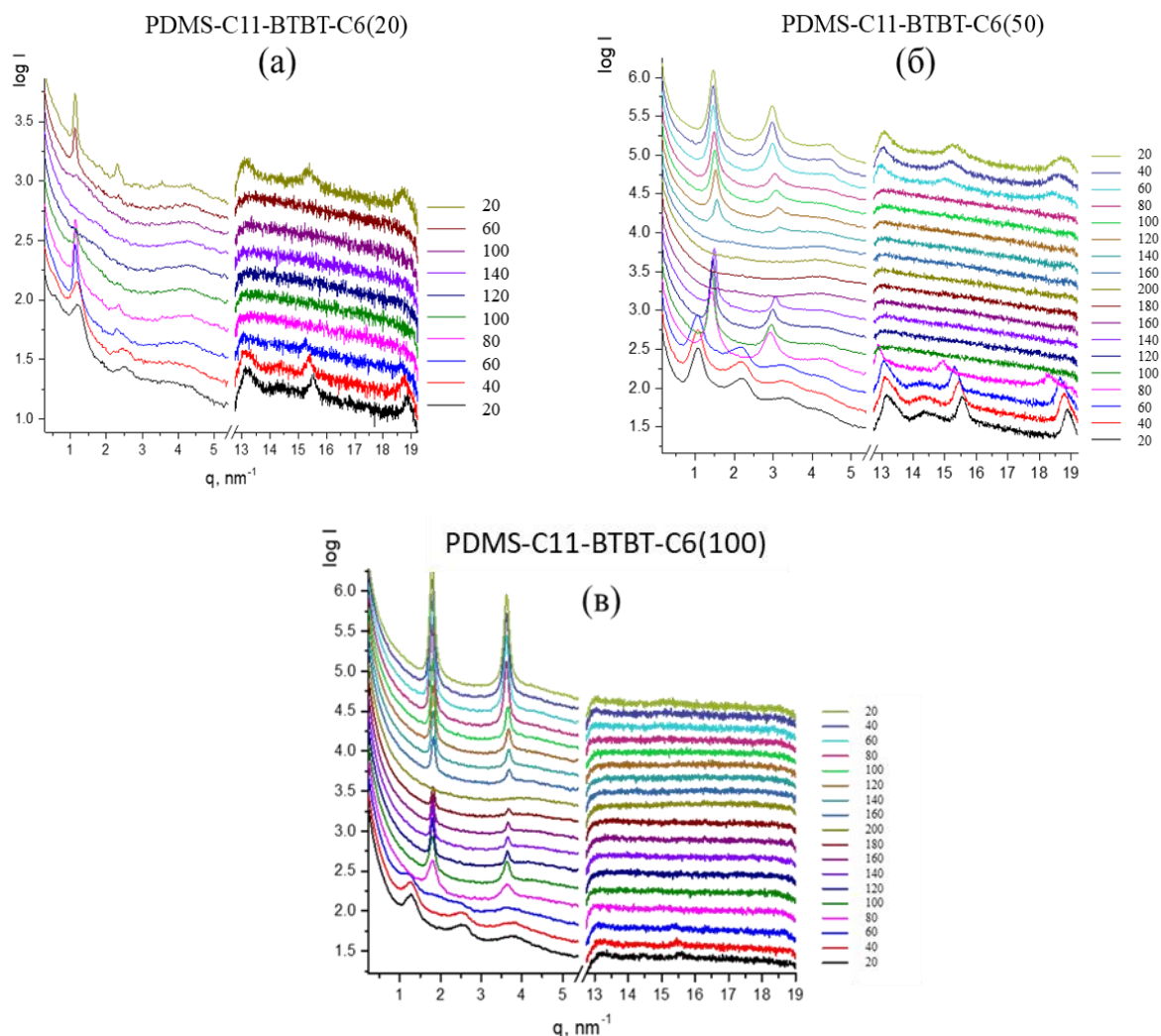


Рисунок 77 – Мало- и большеугловые рентгеновские дифрактограммы для полимеров с гексильными концевыми заместителями **PDMS-C11-BTBT-C6(20,50,100)** (а)-(в) при нагревании от комнатной температуры до 200°C и последующем охлаждении. Интенсивность указана в логарифмическом масштабе, кривые сдвинуты по вертикали

При комнатной температуре у **PDMS-C11-BTBT-C6(20)** (Рисунок 77 а) зафиксированы два малоугловых рефлекса (001 и 002), характерные для слоевой упаковки, а также три слабоинтенсивных широкоугольных рефлекса при $q = 13,3$, $15,5$ и $18,8 \text{ nm}^{-1}$. Нагрев до 60°C вызвал исчезновение широкоугольных рефлексов и уменьшение полуширины малоугловых сигналов, что свидетельствует о переходе в смектическую фазу с увеличением размера доменов. При этом межслоевое расстояние возросло с 5,2 до 5,6 нм. Дальнейший нагрев до 120°C привел к переходу в изотропное состояние, а при охлаждении исходная фаза

полностью восстановилась.

Дифрактограммы **PDMS-C11-BTBT-C6(50)** (Рисунок 77 б) при комнатной температуре показали наличие малоугловых рефлексов, соответствующих периоду 5,8 нм, а также четких широкоугольных рефлексов с межплоскостными расстояниями, аналогичными **PDMS-C11-BTBT-C6(20)**. Нагрев выше 60°C вызвал переход в смектическую фазу с периодом 4,4 нм и исчезновение широкоугольных рефлексов. При температуре выше 140°C наблюдался переход в изотропное состояние, а при охлаждении происходит восстановление смектической фазы. Широугольные рефлексы появлялись вновь ниже 80°C, однако исходная кристаллическая фаза не восстановилась.

Для **PDMS-C11-BTBT-C6(100)** (Рисунок 77 в) в малоугловой области наблюдались широкие рефлекс с периодом 4,9 нм. При этом у высокомолекулярного образца **PDMS-C11-BTBT-C6(100)** широкоугольные рефлекс отсутствовали, в отличие от **PDMS-C11-BTBT-C6(50)**, что указывает на подавление кристаллической упаковки с ростом количества фрагментов **BTBT** в полимерной цепи. Нагрев выше 60°C приводил к необратимому переходу в смектическую фазу с периодом 3,5 нм. Обратимый переход в изотропное состояние наблюдался выше 180°C, а при охлаждении восстанавливалась смектическая фаза (3,5 нм).

Предполагаемые модели упаковки описанных выше полимеров представлены на Рисунок 78, где наглядно проиллюстрировано изменение глубины взаимопроникновения боковых заместителей при увеличении их концентрации. Так, для **PDMS-C11-BTBT-C6(20)**, исходя из значений межслоевого расстояния, можно предположить перекрывание только гексильных фрагментов. Для **PDMS-C11-BTBT-C6(50)** межслоевое расстояние существенно уменьшается, что указывает на сближение ароматических групп от соседних цепей. Для **PDMS-C11-BTBT-C6(100)** межслоевое расстояние близко к полной длине заместителя, не учитывая наклона алкильных и сопряженных групп к оси *c*, что соответствует полному взаимопроникновению боковых фрагментов. Для

образца силоксанового димера аналогичного строения **O(Si-Und-BTBT-Hex)₂** [107] значение межслоевого расстояния в конденсированном состоянии составляет 3,58 нм [135], что весьма близко к упаковке у **PDMS-C11-BTBT-C6(100)** и является близким к оптимальному для диалкилзамещенных производных **BTBT**. Например, для дизамещенного C11-BTBT это значение составляет 3,59 нм [106].

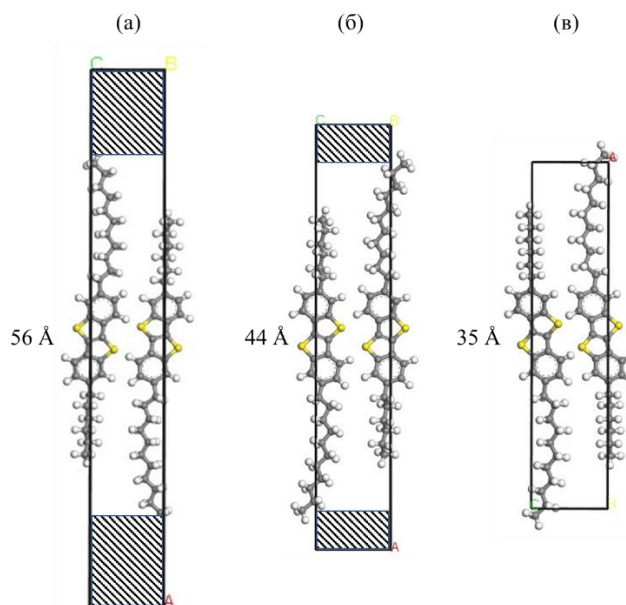


Рисунок 78 – Предполагаемые изменения типа упаковки **BTBT** фрагментов для полимеров у **PDMS-C11-BTBT-C6(20)**, **PDMS-C11-BTBT-C6(50)**, **PDMS-C11-BTBT-C6(100)** (а – в) в охлажденном состоянии. Указаны параметры c смектической фазы, латеральные параметры приняты $a = 5.86$, $b = 7.74$, что является характерными значениями для упаковки диалкилзамещенных **BTBT**. Заштрихованные области заняты полисилоксанами

В результате рентгенофазового анализа привитых полимеров с концевой октильной группой было выявлено, что образец **PDMS-C11-BTBT-C8(100)** при комнатной температуре обладает набором рефлексов, как в малых, так в больших углах, однозначно указывающих на тип упорядочения – смектик Е (Рисунок 79). Широкоугловые рефлексы относятся к орторомбической решетке **BTBT** фрагментов и индексируются как 110, 020 и 120. Малоугловой пик позволяет установить слоевой период, равный 32.9 Å, близкий к полностью распрямленной конформации боковой цепи, как и для **PDMS-C11-BTBT-C6(100)**. Нагревание до

83°C, приводит к исчезновению широкоугольных рефлексов, что соответствует переходу в смектическое состояние типа А с периодом 26.8 Å. Уменьшение периода при потере порядка характерно для большинства частично-кристаллических полимерных систем. Переход в изотропный расплав наблюдается при 186°C.

Образец **PDMS-C11-BTBT-C8(50-2)** также демонстрирует насцентое упорядочение типа смектик Е. Однако положение малоуглового пика сдвигается в большеугловую область, что соответствует увеличению смектического периода до 37.6 Å. Такое изменение, скорее всего, можно связать с увеличением способности к взаимопроникновению боковых цепей вследствие их разрежения. При нагревании до 74°C, как и в случае с **PDMS-C11-BTBT-C8(100)**, происходит исчезновение большеугловых рефлексов и переход в смектик А с параметром 29.8 Å. Новая слабоупорядоченная мезофаза плавится при 155°C, что указывает на снижение ее стабильности по мере сокращения массовой доли **BTBT** кристаллов.

На дифрактограмме образца **PDMS-C11-BTBT-C8(20)** при комнатной температуре также наблюдается набор рефлексов, указывающих на тип упорядочения смектик Е. Малоугловой пик позволяет установить слоевой период, равный 52.4 Å. Примечательно, что период значительно возрастает, вследствие, вероятно повышения плотности боковых цепей. Нагревание выше 78°C, как и для предыдущих образцов, приводит к исчезновению большеугловых рефлексов, что соответствует переходу в смектическое состояние типа А, при этом значительного изменения периода не происходит, только увеличение до 54.2 Å вследствие температурного распрямления при плавлении субрешетки **BTBT**. Изотропизация материала наблюдается при 109°C. Значение периода близко к **PDMS-C11-BTBT-C6(20)** и указывает на аналогичную молекулярную упаковку в образце.

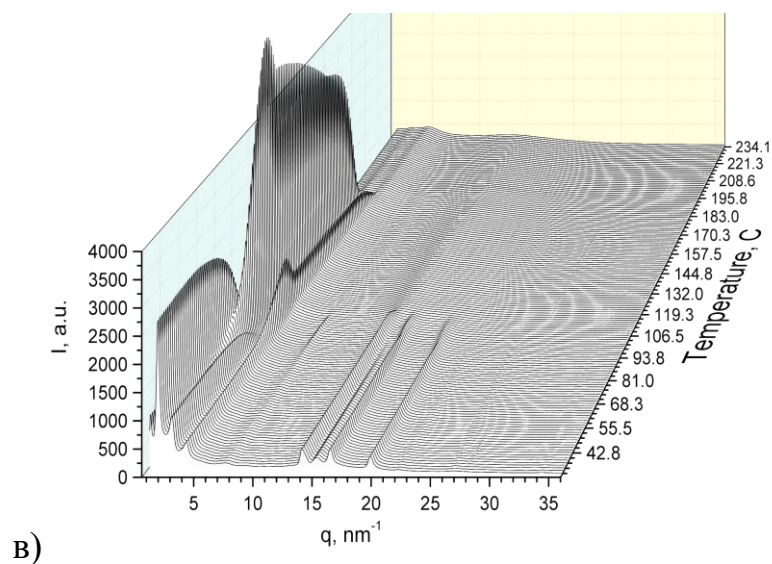
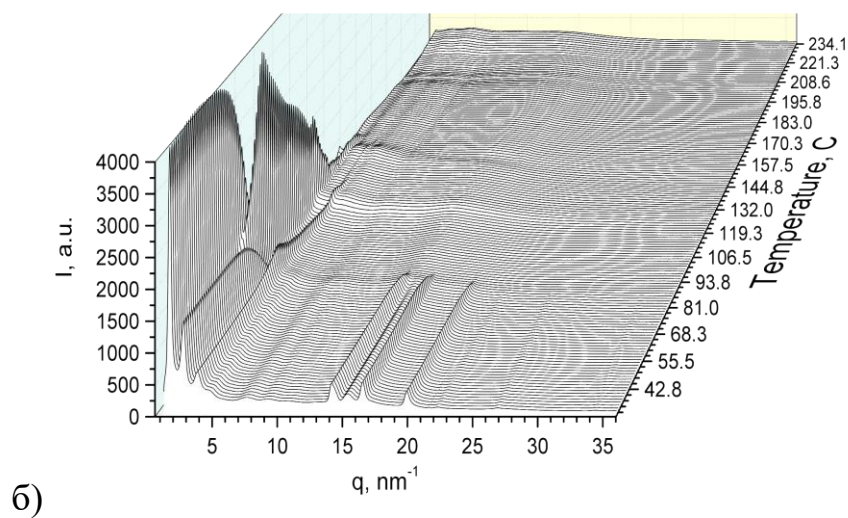
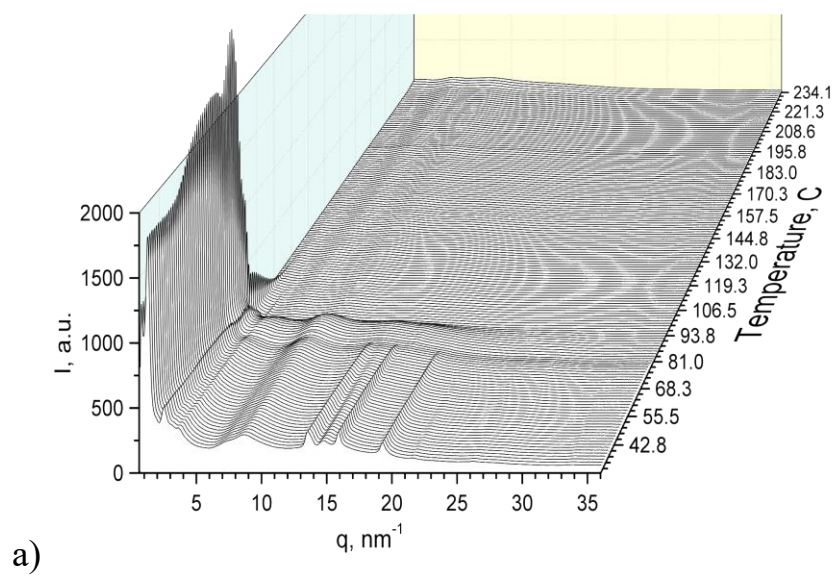


Рисунок 79 – Результаты мало- и большеуглового рентгеновского рассеяния для полимеров с октильными концевыми заместителями **PDMS-C11-BTBT-C8(20,50,100)** (а) **PDMS-C11C11-BTBT-C8(20)**, (б) **PDMS-C11-BTBT-C8(50-2)** и (в) **PDMS-C11-BTBT-C8(100)**

Таким образом, можно сделать основные выводы:

- 1) Влияние содержания **ВТВТ**-фрагментов: при содержании **ВТВТ** $\geq 50\%$ формируется насцентная фаза, не восстанавливаемая при охлаждении. Поэтому для корректного анализа фазового поведения наиболее информативны данные, полученные после охлаждения.
- 2) Несмотря на сохранение типа упаковки, рост содержания **ВТВТ**-фрагментов существенно изменяет межслоевое расстояние.
- 3) Исследованные полимеры образуют как упорядоченную, так и неупорядоченную смектические фазы, интервал существования которых определяется химическим строением изученных образцов: природой полимерной цепи, количеством и строением привитых аннелированных звеньев, а также длиной алифатических заместителей при аннелированных фрагментах.

3.3. Электрические свойства синтезированных полимеров

3.3.1. ОПТ на основе синтезированных полимеров

Для исследования возможности применения полученных полимеров в качестве активного слоя были изготовлены ОПТ со структурой VCBG на кремниевых подложках со слоем оксида кремния в качестве подзатворного диэлектрика, кремния в качестве нижнего затвора с напыленными золотыми электродами (Рисунок 80 а).

На первом этапе были изготовлены ОПТ методом Ленгмюра-Блоджетт (Рисунок 80 б): для этого были получены растворы полимеров **PDMS-C11-ВТВТ-C6(100)** и **PDMS-C11-ТТА-C6(20)** с концентрацией 0,33 и 0,5 г/л в толуоле и равномерно нанесены на поверхность ванны с деонизированной водой площадью поверхности 900 см². Затем спустя 5 минут тефлоновые барьеры были сжаты до площади поверхности 82 см², и на кремниевые подложки с диоксидом кремния в качестве диэлектрика и золотыми электродами были нанесены пленки полимера.

Затем полученные устройства были изучены на измерительной установке, и было выявлено, что ОПТ, изготовленные из **PDMS-C11-TTA-C6(20)** обладали подвижностью дырок $10^{-5} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, однако, такие ОПТ быстро деградировали на воздухе, что делало непригодным полимер **PDMS-C11-TTA-C6(20)** для изготовления устройств на его основе, а ОПТ, изготовленные из **PDMS-C11-ВТВТ-C6(100)** не проявили полупроводниковых свойств.

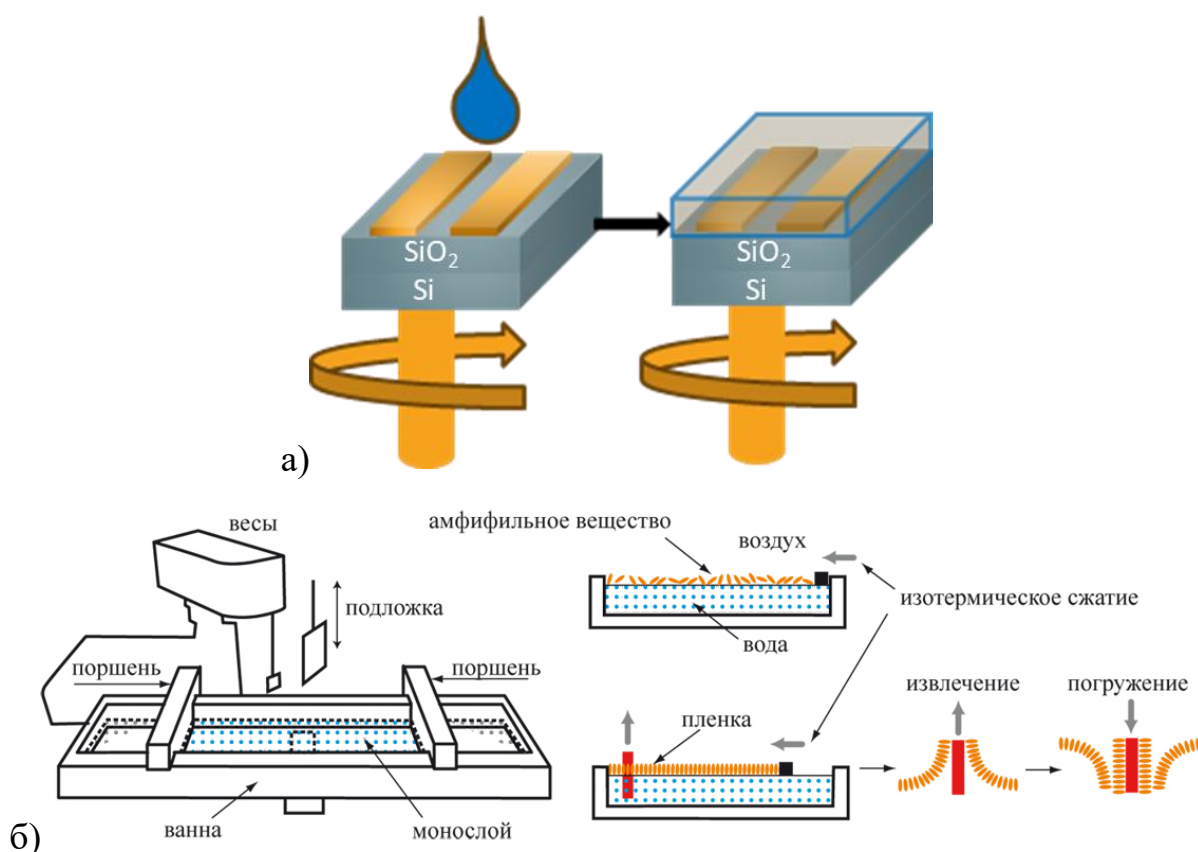


Рисунок 80 – Схема устройства органического полевого транзистора типа ВСВГ со слоем полимерного полупроводника, нанесённого методом центрифугирования (а), принципиальная схема получения плёнок Ленгмюра — Блоджетт (б)

Для изучения влияния метода нанесения, а также влияния количества **ВТВТ** фрагментов у привитых **ВТВТ**-содержащих на электрические свойства были изготовлены ОПТ методом вращающейся подложки. Для этого растворы полимеров в хлорбензоле с концентрацией 2,5 г/л, предварительно

термостатированные на ультразвуковой бане при температуре 60°C в течение часа, объемом 100 мкл были нанесены на вращающуюся подложку в двухэтапном режиме: 1) 1000 об\мин в течение 30 сек, 2) 1500 об\мин в течение 90 сек. Электрические свойства изготовленных ОПТ были измерены в воздушной среде на зондовой станции (Таблица 11). Наиболее высокие значения подвижностей носителей зарядов были получены у привитых полимеров с 50%-ным содержанием фрагментов **ВТВТ**: $1 \times 10^{-2} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$ для **PDMS-C11-ВТВТ-C8(50-1b)** и $5 \times 10^{-3} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$ для **PDMS-C11-ВТВТ-C8(50-2)**. При этом у полимера **PDMS-C11-ВТВТ-C8(50-1a)** значения оказались ниже на 2-3 порядка - $2 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$. Возможно, это связано с высокими значениями молекулярной массы, что приводит к худшей растворимости: $M_w=46000$ у **PDMS-C11-ВТВТ-C8(50-1a)** и $M_w=21000$, $M_w=27900$ у **PDMS-C11-ВТВТ-C8(50-1b)**, **PDMS-C11-ВТВТ-C8(50-2)**, соответственно. Снижение значения дырочной подвижности у **PDMS-C11-ВТВТ-C8(100)**, вероятно, также связано со снижением растворимости. При переходе к привитым полимерам с 20% содержанием фрагментов **ВТВТ** наблюдается значительное снижение дырочной подвижности, а у полимера с 10%-ным содержанием фрагментов **ВТВТ** полевых характеристик обнаружено не было. Вероятно, это связано с недостаточным содержанием аннелированных фрагментов в макромолекулах такого полимера. Значения дырочной подвижности также были исследованы спустя месяц хранения при нормальных условиях. В случае полимера со 100%-ным содержанием **ВТВТ** фрагментов не наблюдалось снижения значений дырочной подвижности, а у полимеров **PDMS-C11-ВТВТ-C8(50-1a)**, **PDMS-C11-ВТВТ-C8(50-1b)**, **PDMS-C11-ВТВТ-C8(50-2)** наблюдалось снижение в 10, 5 и 1,5 раза соответственно.

Таблица 11 – Электрические свойства ОПТ, изготовленных методом вращающейся подложки

Полимер	Максимальная подвижность μ_{eff} , $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$	Максимальная подвижность спустя 30 дней μ_{eff} , $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$
PDMS-C11-BTBT-C8(100)	1×10^{-4}	1×10^{-4}
PDMS-C11-BTBT-C8(50-1a)	2×10^{-4}	2×10^{-5}
PDMS-C11-BTBT-C8(50-1b)	1×10^{-2}	2×10^{-3}
PDMS-C11-BTBT-C8(50-2)	5×10^{-3}	3×10^{-3}
PDMS-C11-BTBT-C8(20)	4×10^{-5}	Не работает
PDMS-C11-BTBT-C8(10)	Не работает	Не работает

Морфология пленок полученных устройств была исследованы методом АСМ (Рисунок 81), и было обнаружено, что среднеквадратичная шероховатость поверхности всех полимеров лежит в диапазоне от 0,91 нм (**PDMS-C11-BTBT-C8(50-1b)**) до 1,69 нм (**PDMS-C11-BTBT-C8(50-1a)**), кроме полимера со 100%-ным содержанием **BTBT** фрагментов. Его поверхность пленки оказалась неоднородной с шероховатостью 12,52 нм, что обусловлено низкой растворимостью (Рисунок 81 б).

Достигнутые результаты подвижностей ОПТ, изготовленных на основе синтезированных привитых полимеров, оказались сравнимыми с литературными данными для π -сопряженных линейных сополимеров. Следует отметить, что в работе впервые удалось обнаружить полупроводниковые свойства у привитых полимеров, содержащих **BTBT** фрагменты в боковых заместителях.

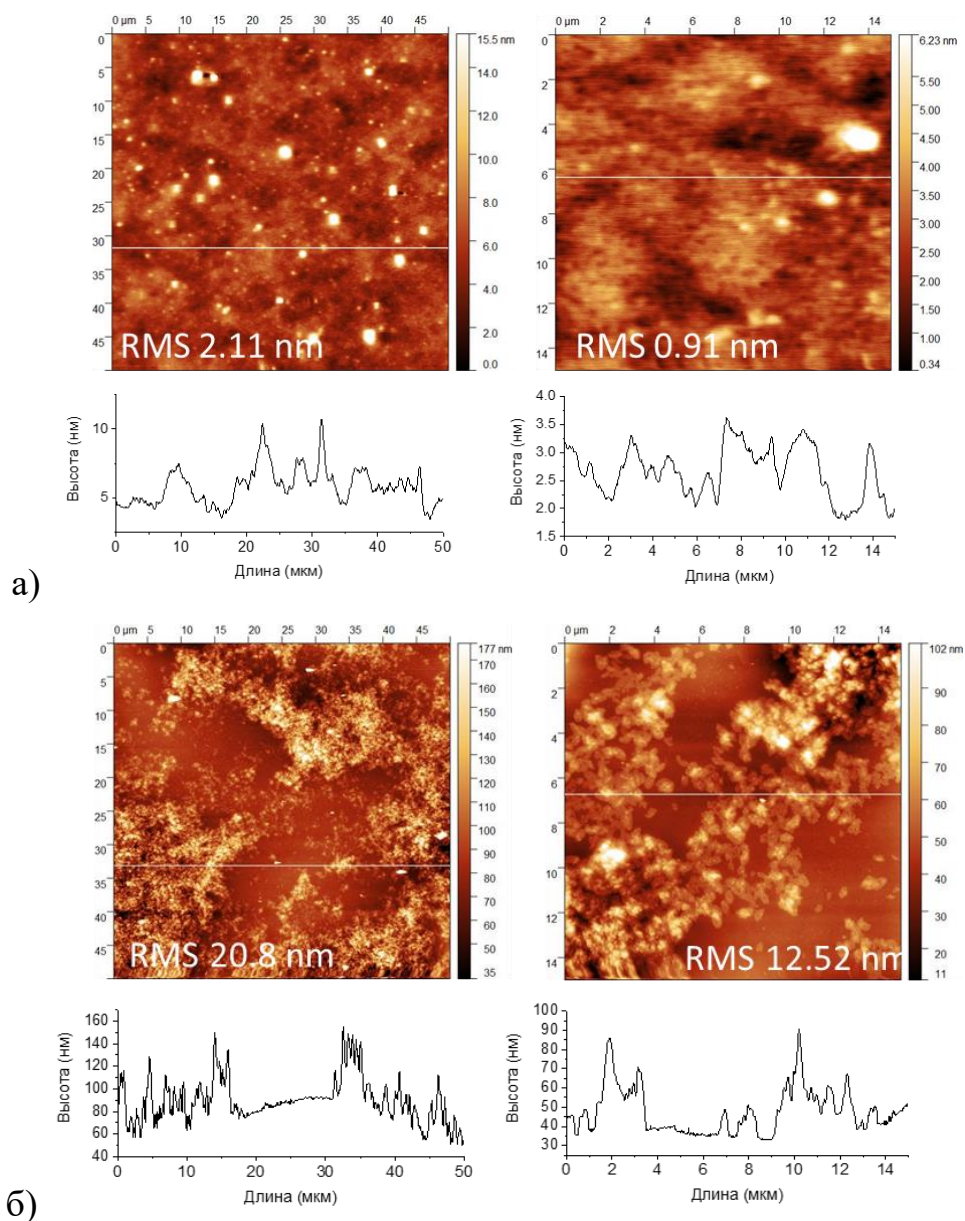


Рисунок 81 – Морфология пленок ОПТ, изготовленных из (а) **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1b)** и (б) **PDMS-C11-BTBT-C8(100)** и измеренных методом АСМ

Таким образом, анализ электрических свойств ОПТ, изготовленных из привитых полимеров растворными методами (Ленгмюра-Блоджетт и вращающейся подложки) показал:

- 1) Наибольшие значения дырочной подвижности удалось измерить в устройствах ОПТ, изготовленных методом вращающейся подложки.
- 2) Стабильность устройств значительно выше в случае полимеров, содержащих **ВТВТ** фрагменты. Для **ТТА** производных наблюдается быстрая деградация на воздухе.

3) Было обнаружено, что со снижением содержания привитых **ВТВТ** фрагментов в полимерной цепи снижаются значения подвижностей носителей зарядов.

4) Дырочная подвижность для синтезированных полимеров изменялась в широких пределах от $10^{-5} \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ до $10^{-2} \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$. Наибольшая дырочная подвижность была измерена для полимера **PDMS-C11-ВТВТ-C8(50-1b)** и достигла $0,01 \pm 0,005 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$

5) Изготовленные ОПТ на основе привитых полимеров, содержащих **ВТВТ** фрагменты, оказались стабильными спустя 30 дней хранения при нормальных условиях.

Известно, что смеси из полупроводниковых полимеров с малыми молекулами, такими как **С8-ВТВТ**, используются для синергии свойств различных классов соединений [136]. Поэтому следующим этапом диссертационной работы было изготовление смесей привитых полимеров с **С8-ВТВТ** и изучение свойств полученных композиций.

3.3.2. ОПТ на основе смесей полимеров с **С8-ВТВТ**

Полупроводники на основе малых молекул демонстрируют превосходные электрические свойства благодаря высокой степени кристалличности и плотному π - π -перекрыванию между молекулами. Однако их сложно наносить из раствора, и они склонны к агрегации, вместо пленок образуя микроскопические кристаллы, которые не формируют контакт с металлическим электродом. В свою очередь, сопряженные полупроводниковые полимеры обладают преимуществами с точки зрения возможности нанесения их из раствора и контроля морфологии, однако их электрические свойства зачастую ограничены из-за меньшей упорядоченности материала. Объединение характерных свойств каждого типа материалов — присущей малым молекулам высокой кристалличности и качеств полимерного связующего, связанных с переработкой из раствора и формированием пленок, — создает уникальную полупроводящую композицию.

При использовании таких смесей в ОПТ ожидается, что измеренные подвижности будут демонстрировать улучшенные характеристики транспорта заряда за счет повышенной молекулярной упорядоченности, при условии, что в пленке, полученной из раствора, в основном формируется связанная сеть путей перколяции для носителей заряда [137]. Что еще интереснее, может быть установлена взаимосвязь между морфологией и транспортом заряда в смесевой системе полупроводника: малая молекула/сопряженный полимер.

Поскольку полимер **PDMS-C11-VTBT-C8(50-1b)** обладал лучшими значениями подвижности носителей зарядов, из него были изготовлены смеси с **C8-VTBT** в массовых соотношениях: 1:1, 1:5, 1:9. Для изучения влияния содержания полимера на свойства полученных материалов, чистый полимер и полимерные композиции были исследованы методами малоуглового (МУРР) и широкоуглового (ШУРР) рентгеновского рассеяния (Рисунок 82). По данным МУРР полимера **PDMS-C11-VTBT-C8(50-1b)** при комнатной температуре наблюдались 2 порядка 001 пика при $q = 1,27$ и $2,53 \text{ нм}^{-1}$, что соответствует межслоевому расстоянию $4,96 \text{ нм}$ (Рисунок 80 а). По данным ШУРР наблюдался набор характерных рефлексов, типичных для производных **VTBT**: 13.3 , 14.5 , 15.6 и 18.7 нм^{-1} . Данные по **PDMS-C11-VTBT-C8(50-1b)** согласуются с бислойным расположением боковых цепей **VTBT**, которые переплетаются с неупорядоченными областями, в которых располагаются полимерные цепочки (Рисунок 83 а).

Смесь **PDMS-C11-VTBT-C8(50-1b)** с **C8-VTBT** в соотношении 1:1 обладает структурой при комнатной температуре, отличной от структуры чистого **PDMS-C11-VTBT-C8(50-1b)** (Рисунок 82 в). На картине МУРР появляются два основных пика: $1,7$ и $2,16 \text{ нм}^{-1}$. Первый пик соответствует ламеллярной упаковке в смеси, тогда как второй соответствует упаковке чистого **C8-VTBT**. После охлаждения исходная структура пиков не восстанавливается (Рисунок 82 г).

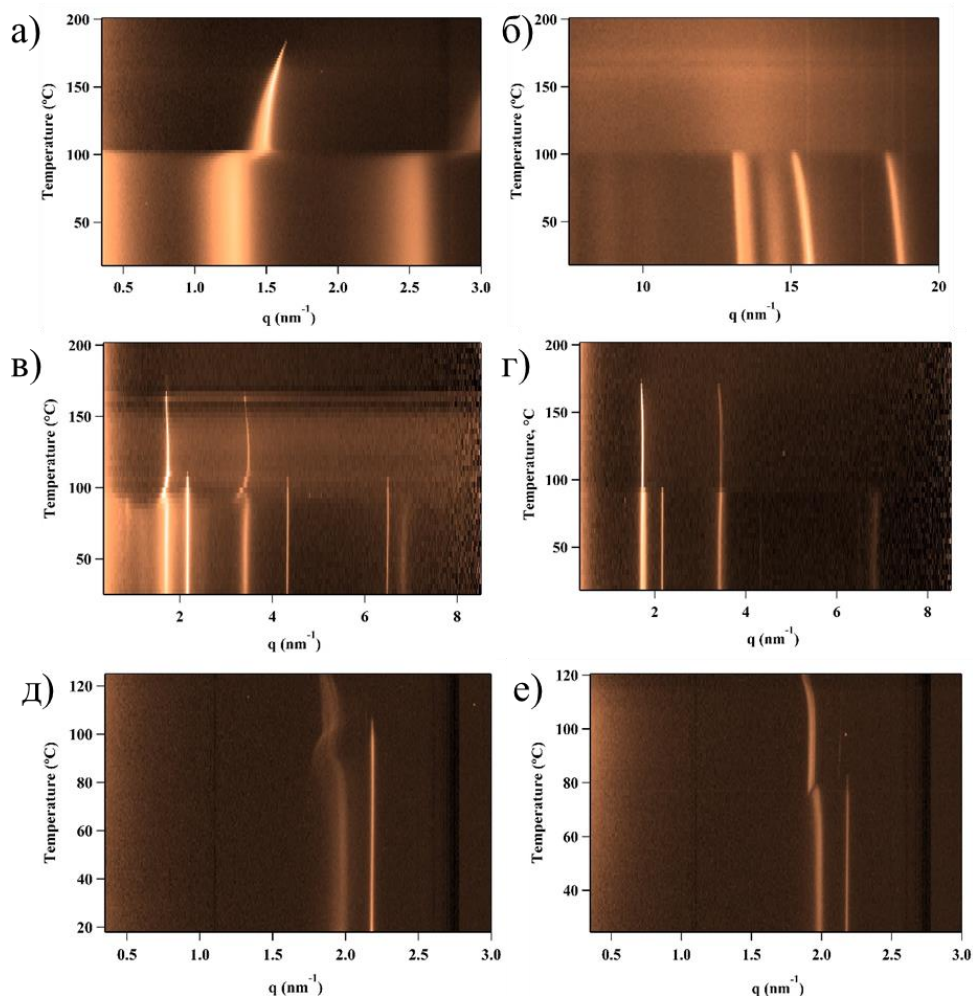


Рисунок 82 – Данные МУРР (а) и ШУРР (б) для полимера **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1b)**, данные МУРР при нагревании и охлаждении смесей **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1b)** и **C8-BTBT** в соотношении 1:1 (в, г) и в соотношении 1:5 (д, е)

На основе данных рентгеновского рассеяния была предложена модель ламеллярной упаковки смеси 1:1. Эта модель предполагает совместную кристаллизацию боковых цепей **C11-BTBT-C8** и добавленного **C8-BTBT**. В результате формируется монослойная упаковка (Рисунок 83 б). При этом толщина кристаллического подслоя в ней немного меньше, чем у чистого **BTBT**, следовательно, в кристаллическую решетку включено меньше восьми метильных звеньев $-CH_2-$ от алкильных сегментов, присоединенных к фрагменту **BTBT**. Оставшиеся участки цепей, вероятно, локализованы в аморфном подслое.

Картина ШУРР смеси 1:5 (Рисунок 82 в) очень похожа на картину смеси 1:1,

однако ламеллярный период смеси уменьшается. Пик **ВТВТ** имеет большую интенсивность, что указывает на то, что большая доля мономера остается в обогащенных мономером доменах. Картина ШУРР смеси 1:9 показывает только рефлексы упаковки молекул **С8-ВТВТ**.

Анализируя данные ДСК изготовленных смесей синтезированного полимера с **С8-ВТВТ**, можно утверждать, что начиная со смеси в соотношении 1:5 наблюдаемые суммарные энтропии фазовых переходов близки к значениям, характерным для чистого **С8-ВТВТ** (Рисунок 84). Таким образом, можно предположить, что такое соотношение полимера с малой молекулой наиболее перспективно в ОПТ.

Из полученных смесей были изготовлены ОПТ методом вращающейся подложки, исследована морфология полученных пленок методом АСМ и электрические свойства после изготовления и спустя 3 недели хранения (Рисунок 85). Как видно на АСМ изображениях, поверхность пленки полимера достаточно гладкая, а при увеличении доли **С8-ВТВТ** в смеси увеличиваются размеры кристаллитов на поверхности полученной пленки. Также с увеличением содержания **С8-ВТВТ** растут и размеры агрегированных доменов спустя 3 недели хранения: поверхность пленки чистого полимера не меняется, в соотношении 1:1 наблюдается незначительная агрегация доменов, которая продолжает расти с увеличением доли добавки вплоть до соотношения 1:9. В соотношении 1:9 наблюдается агрегация, которая визуальна близка к агрегации пленок из **С8-ВТВТ**. Эти данные коррелируют с показателями значений подвижностей зарядов, измеренных сразу и после хранения: значения подвижности полимера не снижаются, у смесей – снижаются в 2-3 раза, у **С8-ВТВТ** в 40 раз (Таблица 12).

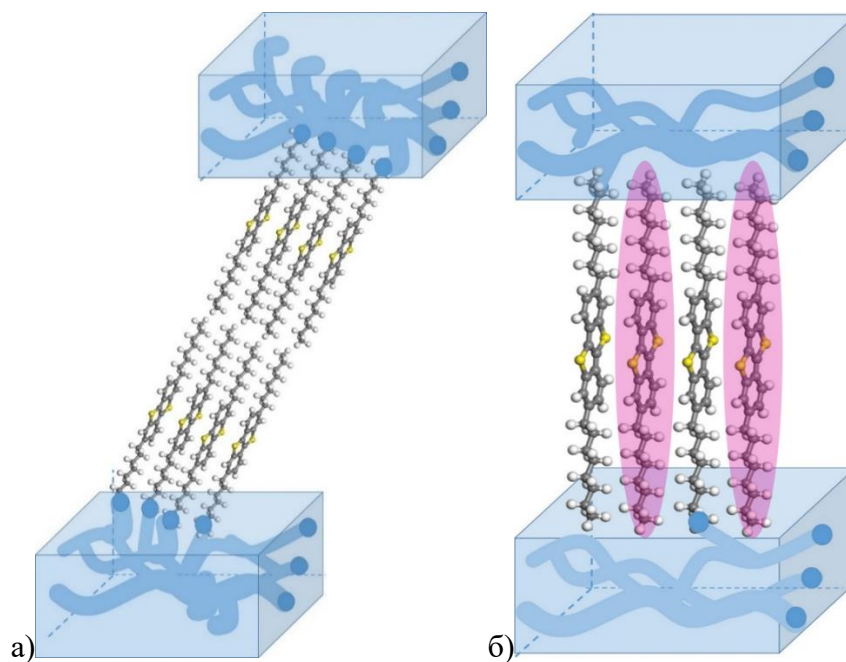


Рисунок 83 – Модели упаковки: (а) полимера **PDMS-C11-BTBT-C8(50)**, (б) смеси полимера **PDMS-C11-BTBT-C8(50)** с **C8-BTBT**

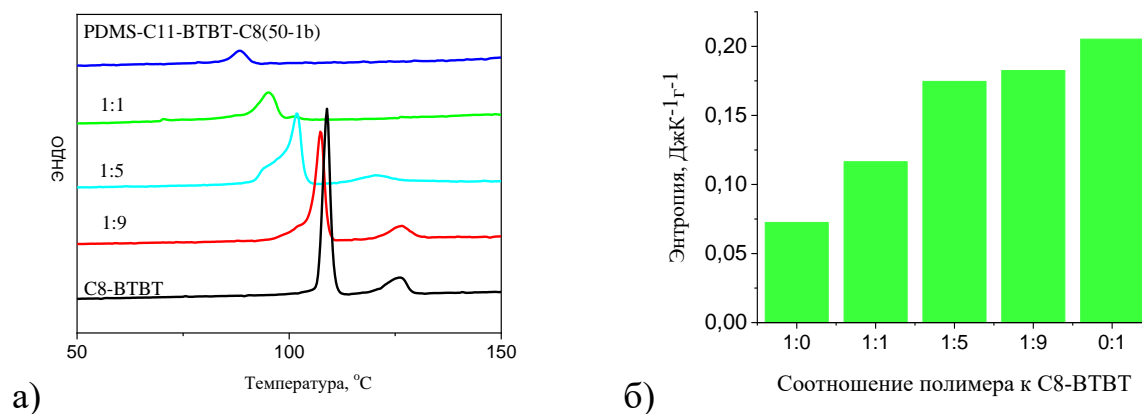


Рисунок 84 – (а) ДСК кривые **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1b)**, **C8-BTBT** и их смесей, (б) график зависимости суммарной энтропии фазовых переходов от соотношения компонентов в смеси

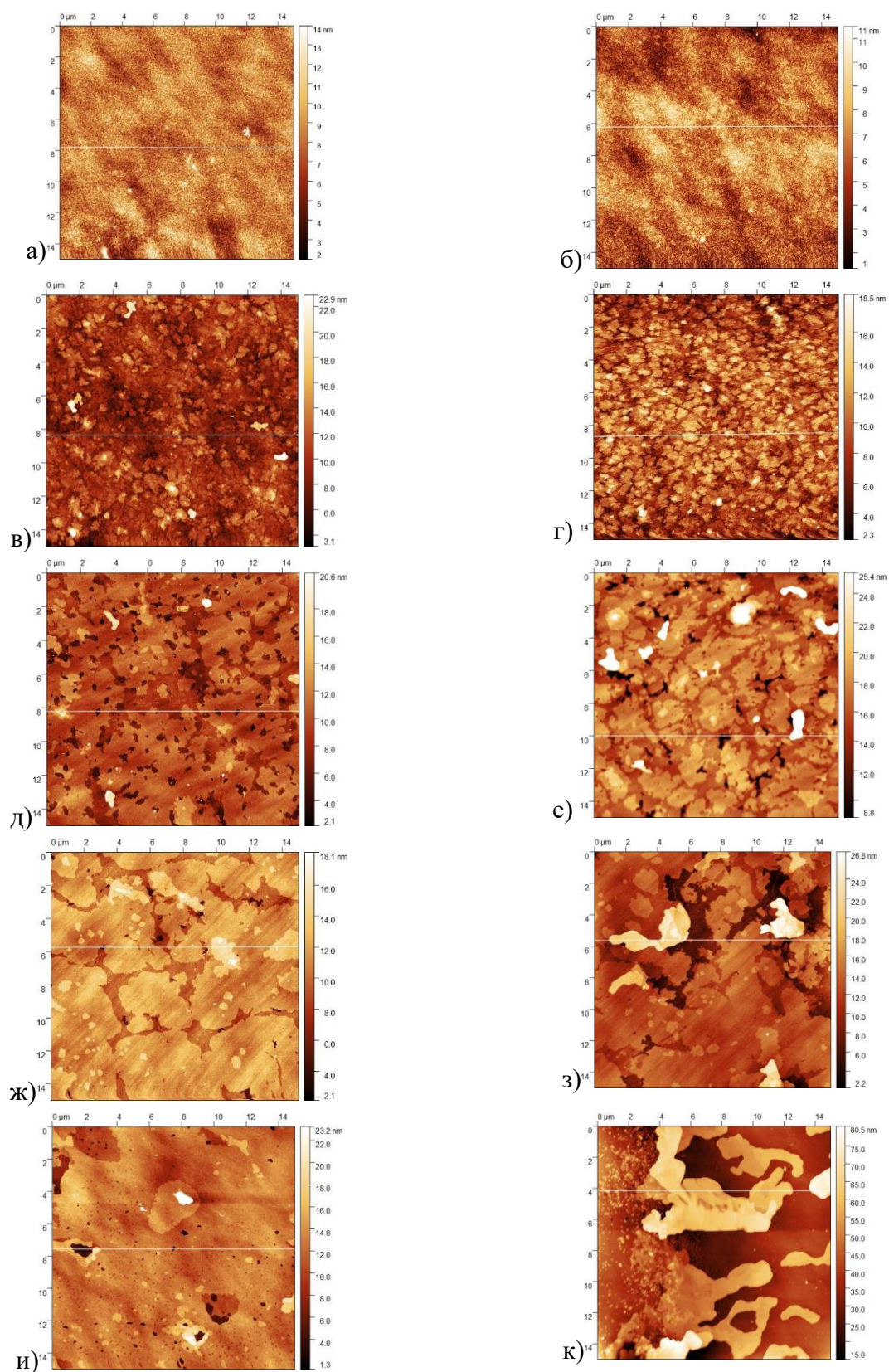


Рисунок 85 – АСМ морфология пленок смесей **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1b)** и **C8-BTBT** измеренная после изготовления и спустя месяц в соотношении 1:1 (в, г), 1:5 (д, е), 1:9 (ж, з), полимера (а, б) и **C8-BTBT** (и, к)

Таблица 12 – Среднее (максимальное) значения дырочных подвижностей ОПТ изготовленных из **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1b)**, **C8-BTBT**, их смесей сразу после нанесения и спустя 3 недели хранения

Соотношение	μ , $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$	μ через 3 недели хранения, $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$
PDMS-C11-BTBT-C8(50-1b)	0,006 (0,02)	0,007 (0,02)
1:1	0,12 (0,18)	0,04 (0,07)
1:5	0,17 (0,45)	0,09 (0,20)
1:9	0,19 (0,33)	0,10 (0,16)
C8-BTBT	0,24 (0,33)	0,006 (0,02)

Также были получены смеси полимеров с различным содержанием фрагментов **BTBT**: **PDMS-C11-BTBT-C8(50-2)**, **PDMS-C11-BTBT-C8(20)** и **PDMS-C11-BTBT-C8(10)** и **C8-BTBT** в массовых соотношениях: 1:1, 1:3, 1:5, 1:9 и были изготовлены ОПТ на их основе методом вращающейся подложки, электрические свойства изготовленных ОПТ были измерены при нормальных условиях на зондовой станции (Таблица 13). Полученные данные подтверждают, что ОПТ, изготовленные из смеси полимеров с **C8-BTBT**, обладают значениями подвижностей, близкими к подвижностям у ОПТ изготовленных из **C8-BTBT** в этих же условиях. При этом устройства на основе смесей полимеров не деградируют спустя 1 месяц хранения, наблюдается незначительное снижение значений подвижностей носителей зарядов от двух 2 до 10,5 раз.

Таблица 13. Показатели подвижностей смесей полимеров сразу и спустя месяц хранения

Соотношение	μ , $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$	1 месяц хранения μ , $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$	Коэффициент снижения
PDMS-C11-BTBT-C8(50-2) + C8-BTBT			
1:1	0,01	0,002	5
1:3	0,02	0,005	4
1:5	0,02	0,005	4
1:9	0,04	0,005	8
C8-BTBT	0,09	-	-
PDMS-C11-BTBT-C8(20) + C8-BTBT			
1:1	0,03	0,005	6,0
1:3	0,03	0,007	4,3
1:5	0,02	0,007	2,9
1:9	0,02	0,002	10,0
C8-BTBT	0,02	-	
PDMS-C11-BTBT-C8(10) + C8-BTBT			
1:1	0,08	0,01	8,0
1:3	0,21	0,02	10,5
1:5	0,23	0,03	7,7
1:9	0,15	0,02	7,5
C8-BTBT	0,19	-	

Таким образом, исследование полимера **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1b)** методом мало- и широкоугольного рентгеновского рассеяния показало, что он демонстрирует бислойное расположение боковых цепей BTBT, которые переплетаются с неупорядоченными областями. При добавлении к полимеру низкомолекулярного аналога его привитого фрагмента **C8-BTBT**, согласно

рентгеновским данным, происходит совместная кристаллизация боковых фрагментов **C11-ВТВТ-C8** полимера и добавленного **C8-ВТВТ**. По мере увеличения содержания **C8-ВТВТ** в смеси, он формирует отдельную фазу. Анализ морфологии тонких пленок методом АСМ показал, что эта фаза кристаллизуется в верхней части пленки и образует плоские кристаллы, типичные для чистого **C8-ВТВТ**.

Изготовленные ОПТ из смесей полимеров с 50%, 20%, 10% с содержанием фрагментов **ВТВТ** в различных соотношениях позволили выяснить, что значения подвижностей ОПТ на основе смесей сравнимы с ОПТ на основе чистого **C8-ВТВТ**, полученных в аналогичных условиях. Показано, что наиболее эффективными являются смеси из полимера **PDMS-C11-ВТВТ-C8(50-1b)**, средние подвижности носителей заряда которого находятся в диапазоне 0,12–0,19 см²/В·с.

Показано, что добавление к **C8-ВТВТ** синтезированных привитых полимеров, содержащих **ВТВТ** фрагменты в боковых заместителях, значительно повышает стабильность устройств при хранении. ОПТ на основе смесей полимеров и **C8-ВТВТ** стабильны спустя 1 месяц хранения в то время, как устройство на основе чистого **C8-ВТВТ**, деградирует за тот же период из-за разрушения пленки в результате образования более крупных трехмерных агрегатов **C8-ВТВТ**.

ВЫВОДЫ

1) Разработаны методы синтеза и получены новые гребнеобразные полисилоксаны и полиметакрилаты, содержащие аннелированные фрагменты **ВТВТ** и **ТТА** в составе боковых заместителей, а также линейные поликарбосилансилоксаны, содержащие фрагменты **ВТВТ** в составе основной полимерной цепи. Чистота и химическое строение промежуточных функциональных соединений и целевых полимеров подтверждены современными физико-химическими методами анализа, включающими ЯМР, ГПХ и элементный анализ.

2) Исследование термических свойств и фазового поведения синтезированных полимеров методами ДСК, ТГА, поляризационной оптической микроскопии и мало- и широкоуглового рентгеновского рассеяния показало, что большинство из полученных полимеров образует насцентную кристаллическую, а также упорядоченную и неупорядоченную смектические фазы, интервал существования которых определяется химическим строением изученных образцов: природой полимерной цепи, количеством и строением привитых аннелированных звеньев, а также длиной алифатических заместителей при аннелированных фрагментах.

3) Обнаружено, что замена метакрилатной полимерной цепи на силоксановую в гребнеобразных полимерах с фрагментами **ВТВТ** приводит к повышению температур и энтальпий фазовых переходов. Вероятно, это объясняется большей гибкостью силоксановой полимерной цепи, которая облегчает упорядочение аннелированных фрагментов.

4) Для гребнеобразных силоксановых сополимеров выявлено, что увеличение числа звеньев, содержащих аннелированные фрагменты от 20 до 100%, приводит к повышению температур и энтальпий фазовых переходов, при этом увеличение длины алкильного концевой фрагмента незначительно понижает температуры, но существенно повышает энтальпии фазовых переходов.

5) Показано, что увеличение длины алифатического спейсера между

аннелированными и силоксановыми фрагментами в основной цепи кремнийорганических полимеров приводит к повышению температур и энтальпий фазовых переходов. Аналогичный эффект наблюдается для метакрилатных полимеров, содержащих привитые фрагменты **ВТВТ** с различной длиной алкильного спейсера.

6) Изучение полупроводниковых свойств синтезированных полимеров в органических полевых транзисторах позволило выявить оптимальное химическое строение и состав функционального полимерного материала для достижения высокой подвижности носителей зарядов. Максимальная дырочная подвижность составила $1 \times 10^{-2} \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ для полисилоксана, содержащего 50% фрагментов **ВТВТ** с концевыми октильными заместителями.

7) Показано, что добавление синтезированных привитых полимеров, содержащих **ВТВТ** фрагменты в боковых заместителях, к **С8-ВТВТ** значительно повышает стабильность ОПТ при хранении и увеличивает подвижность носителей зарядов в полученных полупроводниковых композициях до $0,19 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ВТВТ – [1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофен

ТТА – тиено[3,2-*b*]тиено[2',3':4,5]тиено[2,3-*d*]тиофен (тетратиеноацен)

С8-ВТВТ – 2,7-диоктил-[1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофен

ОПТ – органические полевые транзисторы

ОСД – органические светоизлучающие диоды

ОСБ – органические солнечные батареи

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ТГА – термогравиметрический анализ

ПОМ – поляризационно-оптическая микроскопия

МУРР – малоугловое рентгеновское рассеяние

ШУРР – широкоугловое рентгеновское рассеяние

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ГПХ – гель-проникающая хроматография

ТГФ – тетрагидрофуран

NMP – N-метилпирролидон

ДМФА – диметилформамид

ДХМ – дихлорметан

ХБ – хлорбензол

ЛАГ – литий алюмогидрид

ТМДС – 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан

PDI – перилендиимид

NDI – нафталиндиимид

DPP – дикетопирролопиррол

ROMP – метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (англ. Ring-Opening Metathesis Polymerization)

ТСП – твердофазный синтез пептидов

CuAAC – азид-алкиновое циклоприсоединение, катализируемое медью (англ.

Copper-catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition)

СМП – сопряженный микропористый полимер

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

RMS – среднеквадратичная шероховатость (англ. Root Mean Square)

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь

PCE – эффективность преобразования энергии (англ. Power Conversion Efficiency)

V_{th} – пороговое напряжение (англ. Threshold Voltage)

M_n – среднечисленная молекулярная масса

M_w – среднемассовая молекулярная масса

D – полидисперсность

AIBN – динитрил азобисизомасляной кислоты

BCBG – нижний контакт, нижний затвор (англ. Bottom Contact Bottom Gate)

ТСХ – тонкослойная хроматография

БЛАГОДАРНОСТИ

Искренне благодарю научного руководителя, зав. Лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники, д.х.н. Борщева Олега Валентиновича за чуткое руководство на всех этапах диссертационной работы, грамотную постановку цели и задач исследования,

Особую благодарность выражаю директору ИСПМ РАН, член-корр. РАН, д.х.н. Пономаренко Сергею Анатольевичу за ценные консультации и рекомендации в ходе выполнения работы.

Благодарю Городова В.В. за организацию работы центра коллективного пользования «Центр исследований полимеров» ИСПМ РАН, Черкаева Г.В. и Мозолеву А.П. (ИСПМ РАН) за проведение анализа полученных соединений методом ЯМР, Якушина Н.Г. и Демченко Н.В. (ИСПМ РАН) за исследование молекулярно-массовых характеристик полученных полимеров, Дмитрикова П.В. (НИЦ «Курчатовский институт») и Кучкину И.О. (ИСПМ РАН) за проведение анализа полученных соединений методом ДСК и ТГА, Бузина А.И. (ИСПМ РАН) за детальные исследования полученных соединений методом ДСК, Чвалуна С.Н. (ИСПМ РАН), Бакирова А.В. (НИЦ «Курчатовский институт») Иванова Д.И. (МГУ им. Ломоносова) за проведение рентгеноструктурного анализа.

Выражаю признательность Скоротецкому М.С. за обучение выполнению химических синтезов на первых этапах работы, Гайдаржи В.П. за обучение выполнению методик нанесения ОПТ на первых этапах работы, Шапошник П.С. за изготовление ОПТ и исследование их электрических свойств и свойств пленок, Гудкову И.О. за содействие в интерпретации полученных результатов исследований. Благодарю весь коллектив Лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники.

Особая благодарность моей семье за терпение, поддержку и веру в меня на протяжении всей жизни.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 The Nobel Prize in Chemistry 2000 [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/summary/> (дата обращения: 15.03.2025).
- 2 Recent Progress in Organic Electronics: Materials, Devices, and Processes / T. W. Kelley [et al.] // Chemistry of Materials. – 2004. – Vol. 16, № 23. – P. 4413–4422.
- 3 Advances in organic field-effect transistors / Y. Sun, Y. Liu, D. Zhu // Journal of Materials Chemistry. – 2004. – Vol. 15. – P. 53–65.
- 4 Doping approaches for organic semiconductors / A. D. Scaccabarozzi [et al.] // Chemical Reviews. – 2021. – Vol. 122, № 4. – P. 4420–4492.
- 5 Recent advances in n-type and ambipolar organic semiconductors and their multifunctional applications / Y. Zhang [et al.] // Chemical Society Reviews. – 2023. – Vol. 52, № 4. – P. 1331–1381.
- 6 Flexible Electronics Based on Organic Semiconductors: from Patterned Assembly to Integrated Applications / H. Liu [et al.] // Small. – 2023. – Vol. 19, № 11. – Article 2205756.
- 7 Transition metal-catalysed molecular n-doping of organic semiconductors / H. Guo [et al.] // Nature. – 2021. – Vol. 599, № 7883. – P. 67–73.
- 8 The energy level conundrum of organic semiconductors in solar cells / J. Bertrandie [et al.] // Advanced Materials. – 2022. – Vol. 34, № 35. – Article 2202575.
- 9 Charge Transport in Organic Semiconductors: The Perspective from Nonadiabatic Molecular Dynamics / S. Giannini, J. Blumberger // Accounts of Chemical Research. – 2022. – Vol. 55, № 6. – P. 819–830.

10 Wearable electronics based on stretchable organic semiconductors / X. Xu, Y. Zhao, Y. Liu // *Small*. – 2023. – Vol. 19, № 20. – Article 2207500.

11 Efficient and air-stable n-type doping in organic semiconductors / D. Yuan, W. Liu, X. Zhu // *Chemical Society Reviews*. – 2023. – Vol. 52, № 11. – P. 3842–3872.

12 Unraveling the crucial role of trace oxygen in organic semiconductors / Y. Huang [et al.] // *Nature Communications*. – 2024. – Vol. 15, № 1. – Article 2286.

13 Active discovery of organic semiconductors / C. Kunkel [et al.] // *Nature Communications*. – 2021. – Vol. 12, № 1. – Article 2422.

14 Novel solution-processed 2D organic semiconductor crystals for high-performance OFETs / Z. Chen [et al.] // *Materials Chemistry Frontiers*. – 2024. – Vol. 8, № 10. – P. 2227–2272.

15 Diketopyrrolopyrrole based organic semiconductor materials for Field-Effect transistors / X. Zou [et al.] // *Frontiers in Chemistry*. – 2021. – Vol. 9. – Article 729030.

16 Organic small molecule semiconductor materials for OFET-based biosensors / J. Tao, W. Sun, L. Lu // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2022. – Vol. 216. – Article 114667.

17 Light-responsive self-strained organic semiconductor for large flexible OFET sensing array / M. Li [et al.] // *Nature Communications*. – 2022. – Vol. 13, № 1. – Article 2162.

18 Protonated organic semiconductors: Origin of Water-Induced Charge-Trap generation / S. Park [et al.] // *Advanced Materials*. – 2023. – Vol. 35, № 42. – Article 2302685.

19 Large-Language-Model-Based AI agent for organic Semiconductor device research / Q. Zhang [et al.] // *Advanced Materials*. – 2024. – Vol. 36, № 32. – Article 2401794.

20 Engineered solid-state aggregates in brickwork stacks of n-type organic semiconductors: a way to achieve high electron mobility / I. Giri [et al.] // *Chemical Science*. – 2024. – Vol. 15, № 25. – P. 9630–9640.

21 Organic Field-Effect Transistor-Based Sensors; recent progress, challenges and future outlook / T. Ozturk, B. A. Hussain // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2025. – Vol. 13. – P. 8354–8424.

22 Organic Semiconductors: Exploring Principles and Advancements in OPV and OLED - a review / M. N. A., S. P. // *International Journal of Electrical and Electronics Engineering*. – 2024. – Vol. 11, № 5. – P. 60–76.

23 Organic semiconductors: commercialization and market / X. Yang, L. Ding // *Journal of Semiconductors*. – 2021. – Vol. 42, № 9. – P. 090201.

24 Dewetting-Assisted Patterning of Organic Semiconductors for Micro-OLED Arrays with a Pixel Size of 1 μm / X. Zhou [et al.] // *Small Methods*. – 2022. – Vol. 6, № 4. – Article 2101345.

25 Electrically driven organic laser using integrated OLED pumping / K. Yoshida [et al.] // *Nature*. – 2023. – Vol. 621, № 7980. – P. 746–752.

26 Hyperbranched polymers for organic semiconductors / Z. Zhou [et al.] // *ChemPlusChem*. – 2023. – Vol. 88, № 7. – Article e202300150.

27 Dihydroindenofluorenes as building units in organic semiconductors for organic electronics / C. Poriel, J. Rault-Berthelot // *Chemical Society Reviews*. – 2023. – Vol. 52, № 19. – P. 6754–6805.

28 Improvement in the Efficiency of Organic Semiconductors via Molecular Doping for OLEDs Applications / Sunil Kumar, Pankaj Kumar Chaurasia, Sandeep K. S. Patel // *Organic Light Emitting Diode (OLED) Toward Smart Lighting and Displays Technologies*. – 1st Edition. – Boca Raton : CRC Press, 2023. – P. 215-232.

29 Surface equilibration mechanism controls the stability of a model codeposited glass mixture of organic semiconductors / S. Cheng [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2023. – Vol. 14, № 18. – P. 4297–4303.

30 Boron- and Nitrogen-Embedded polycyclic arenes as an emerging class of organic semiconductors / C. Chen [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2023. – Vol. 35, № 24. – P. 10277–10294.

31 Theoretical background on semiconducting polymers and their applications to OSCs and OLEDs / C. K. Luscombe [et al.] // *Chemistry Teacher International*. – 2021. – Vol. 3, № 2. – P. 169–183.

32 A brief history of OLEDs—Emitter development and industry milestones / G. Hong [et al.] // *Advanced Materials*. – 2021. – V Slip-Stacked J-Aggregate materials for organic solar cells and photodetectors / J. H. Kim [et al.] // *Advanced Materials*. – 2021. – Vol. 34, № 22. – Article 2104678. ol. 33, № 9. – Art. 2005630.

33 Slip-Stacked J-Aggregate materials for organic solar cells and photodetectors / J. H. Kim [et al.] // *Advanced Materials*. – 2021. – Vol. 34, № 22. – Article 2104678.

34 Morphology optimization of photoactive layers in organic solar cells / C. Cui, Y. Li // *Aggregate*. – 2021. – Vol. 2, № 2. – Article e32.

35 Unsymmetrically chlorinated Non-Fused electron acceptor leads to High-Efficiency and stable organic solar cells / D. Ma, Q. Zhang, C. Li // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2022. – Vol. 62, № 5. – Article e202214931.

36 Dependence of exciton binding energy on bandgap of organic semiconductors / A. Sugie [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2023. – Vol. 14, № 50. – P. 11412–11420.

37 Suppressing Exciton-Vibration coupling to prolong exciton lifetime of nonfullerene acceptors enables High-Efficiency organic solar cells / Y. Zhu [et al.] //

Angewandte Chemie International Edition. – 2024. – Vol. 63, № 8. – Article e202316673.

38 A Polycrystalline Polymer Donor as Pre-Aggregate toward Ordered Molecular Aggregation for 19.3% Efficiency Binary Organic Solar Cells / C. Guo [et al.] // Advanced Materials. – 2023. – Vol. 35, № 41. – Article 2304233.

39 Origin, nature, and location of defects in PM6:Y6 organic solar cells / T. P. A. Van Der Pol [et al.] // Advanced Energy Materials. – 2023. – Vol. 13, № 12. – Article 2203695.

40 Organic solar cells with near-unity charge generation yield / W. Li [et al.] // Energy & Environmental Science. – 2021. – Vol. 14, № 12. – P. 6484–6493.

41 Effects of energetic disorder in bulk heterojunction organic solar cells / J. Yuan [et al.] // Energy & Environmental Science. – 2022. – Vol. 15, № 7. – P. 2806–2818.

42 Reducing trap density in organic solar cells via extending the fused ring donor unit of an A–D–A-Type nonfullerene acceptor for over 17% efficiency / J. Zhou [et al.] // Advanced Materials. – 2022. – Vol. 35, № 3. – Article 2206263.

43 Volatilizable Solid Additive-Assisted Treatment Enables Organic Solar Cells with Efficiency over 18.8% and Fill Factor Exceeding 80% / S. Bao [et al.] // Advanced Materials. – 2021. – Vol. 33, № 48. – Article 2105301.

44 Advantages, challenges and molecular design of different material types used in organic solar cells / J. Yi [et al.] // Nature Reviews Materials. – 2023. – Vol. 9, № 1. – P. 46–62.

45 High mobility emissive excimer organic semiconductor towards Color-Tunable Light-Emitting transistors / Z. Xie [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 2024. – Vol. 63, № 11. – Article e202318583.

-
- 46 Dibenzothiophene Sulfone-Based Ambipolar-Transporting Blue-Emissive organic semiconductors towards Simple-Structured organic Light-Emitting transistors / Q. Li [et al.] // *Angewandte Chemie*. – 2023. – Vol. 135, № 42. – Article e202310236.
- 47 High mobility emissive organic semiconductors for optoelectronic devices / Z. Xie [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2025. – Vol. 147, № 1. – P. 1–10.
- 48 High-Mobility Organic Light-Emitting semiconductors and its optoelectronic devices / Y. Liu, Y. Guo, Y. Liu // *Small Structures*. – 2020. – Vol. 2, № 1. – Article 2000054.
- 49 Dibenzothiophene sulfone-based n-type emissive organic semiconductor / X. Chen [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2025. – Vol. 13. – P. 123–134.
- 50 Organic Light-Emitting Transistors entering a new development stage / Z. Qin [et al.] // *Advanced Materials*. – 2021. – Vol. 33, № 31. – Article 2007149.
- 51 Harvesting triplet excitons in high mobility emissive organic semiconductor for efficiency enhancement of Light-Emitting transistors / C. Gao [et al.] // *Advanced Materials*. – 2023. – Vol. 35, № 13. – Article 2209512.
- 52 Organic Semiconductor Single-Crystal Light-Emitting Transistors / Z. Qin [et al.] // *Advanced Optical Materials*. – 2022. – Vol. 11, № 13. – Article 2202765.
- 53 The effect of organic semiconductor electron affinity on preventing parasitic oxidation reactions limiting performance of N-Type organic electrochemical transistors / M. Alsufyani [et al.] // *Advanced Materials*. – 2024. – Vol. 36, № 44. – Article 2403265.
- 54 Ion sensors based on organic semiconductors acting as quasi-reference electrodes / Y. Yamashita [et al.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2024. – Vol. 121, № 40. – Article e2404031121.

55 Organic Synaptic Transistors: The Evolutionary Path from Memory Cells to the Application of Artificial Neural Networks / L. Shao, Y. Zhao, Y. Liu // *Advanced Functional Materials*. – 2021. – Vol. 31, № 28. – Article 2101954.

56 Advances in morphology control of organic semiconductor enabled organic transistor-based chemical sensors / D. Zhi [et al.] // *Molecular Systems Design & Engineering*. – 2022. – Vol. 7, № 6. – P. 553–568.

57 Electrical and mechanical stability of flexible, organic electrolyte-gated transistors based on iongel and hydrogels / M. Azimi [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2023. – Vol. 11, № 14. – P. 4623–4633.

58 Dielectric materials for electrolyte gated transistor applications / W. Huang [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2021. – Vol. 9, № 30. – P. 9348–9376.

59 Understanding effects of ion diffusion on charge carrier mobility of Electrolyte-Gated organic transistor using ionic Liquid-Embedded poly(3-hexylthiophene) / B. Nketia-Yawson, H. Ahn, J. W. Jo // *Advanced Functional Materials*. – 2021. – Vol. 32, № 2. – Article 2107185.

60 A n-type, Stable Electrolyte Gated Organic Transistor Based on a Printed Polymer / F. A. Viola [et al.] // *Advanced Electronic Materials*. – 2022. – Vol. 9, № 1. – Article 2200547.

61 Design and Simulation Analysis of Electrolyte Gated Aluminum Oxide Organic Thin Film Transistor bio- Sensor for High Sensitivity / G. Wadhwa [et al.] // *IEEE Sensors Journal*. – 2025. – Vol. 25, № 1. – P. 1–10.

62 Advances in Organic Transistor-Based Biosensors / J. Wang [et al.] // *Advanced Materials Technologies*. – 2020. – Vol. 5, № 7. – Art. 2000218.

63 A flexible, transparent chemosensor integrating an Inkjet-Printed organic Field-Effect transistor and a Non-Covalently functionalized graphene electrode / S. Lai [et al.] // *Advanced Materials Technologies*. – 2021. – Vol. 6, № 12. – Article 2100378.

64 A ratiometric photoelectrochemical microsensor based on a small-molecule organic semiconductor for reliable in vivo analysis / Y. Xiang [et al.] // *Chemical Science*. – 2021. – Vol. 12, № 39. – P. 12977–12984.

65 Ultrahigh-Gain organic electrochemical transistor chemosensors based on Self-Curled nanomembranes / L. M. M. Ferro [et al.] // *Advanced Materials*. – 2021. – Vol. 33, № 29. – Article 2101068.

66 Heterocyclic Organic Compounds as a Fluorescent Chemosensor for Cell Imaging / M. Abu-Taweel [et al.] // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. – 2023. – Vol. 54, № 7. – P. 2538–2553.

67 Interfaces in organic electronics / M. Fahlman [et al.] // *Nature Reviews Materials*. – 2019. – Vol. 4. – P. 627–650..

68 Hoffmann R. A Theoretical Study of Crystallochromy. Quantum Interference Effects in the Spectra of Perylene Pigments / R. Hoffmann, P. M. Kazmaier // *Journal of the American Chemical Society*. – 1994. – Vol. 116, № 21. – P. 9684–9691.

69 Transfer of π -Conjugated Columnar Stacks from Solution to Surfaces / P. Jonkheijm [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – Vol. 125, № 51. – P. 15941–15949.

70 What determines the mobility of charge carriers in conjugated polymers? / F. Laquai, G. Wegner, H. Bässler // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 2007. – Vol. 365, № 1855. – P. 1473–1487.

71 Charge carrier transport in conjugated polymers / D. Hertel, H. Bässler // *The Journal of Chemical Physics*. – 1999. – Vol. 110, № 18. – P. 9214–9222.

72 The role of chemical design in the performance of organic semiconductors / H. Bronstein, C. B. Nielsen, B. C. Schroeder [et al.] // *Nature Reviews Chemistry*. – 2020. – Vol. 4. – P. 66–77.

-
- 73 Organic thin-film transistors / H. Klauk // Chemical Society Reviews. – 2010. – Vol. 39. – P. 2643–2666.
- 74 High-performance five-ring-fused organic semiconductors for field-effect transistors / H. Jiang [et al.] // Chemical Society Reviews. – 2022. – Vol. 51, № 8. – P. 3071–3122.
- 75 π -Conjugated molecules with fused rings for organic field-effect transistors: design, synthesis and applications / W. Wu [et al.] // Chemical Society Reviews. – 2010. – Vol. 39. – P. 1489–1502.
- 76 Self-assembled semiconducting monolayers in organic electronics / A. S. Sizov [et al.] // Russian Chemical Reviews. – 2018. – Vol. 87, № 12. – P. 1226–1264.
- 77 Characterization of [1]Benzothieno[3,2-b]benzothiophene (BTBT) Derivatives with End-Capping Groups as Solution-Processable Organic Semiconductors for Organic Field-Effect Transistors / S. Ryu [et al.] // Coatings. – 2023. – Vol. 13, № 1. – Art. 181.
- 78 A study on the luminescence properties of high-performance benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene based organic semiconductors / D. Zhang [et al.] // Dyes and Pigments. – 2023. – Vol. 216. – Art. 111359.
- 79 Organic Visible-Blind ultraviolet photodiodes and Pixel-Array imagers based on [1]Benzothieno[3,2-b]Benzothiophene (BTBT) derivatives / W. Wang [et al.] // Advanced Electronic Materials. – 2024. – Vol. 10, № 10. – Art. 2300856.
80. Modern bio and chemical sensors and neuromorphic devices based on organic semiconductors / P. A. Shaposhnik [et al.] // Russian Chemical Reviews. – 2020. – Vol. 89, № 12. – P. 1483–1506.
- 81 Gas Sensors Based on Conjugated Oligomers and Polymers as Promising Sensitive Elements for Toxic Gases Monitoring in the Atmosphere / A. A. Trul, E. V.

Agina, S. A. Ponomarenko // Polymer Science, Series B. – 2021. – Vol. 63. – P. 443–458.

82 Investigation of charge transport properties of [1]Benzothieno[3,2-b][1]-benzothiophene single-crystals in field-effect transistor configuration / X. Liu [et al.] // Organic Electronics. – 2020. – Vol. 78. – Art. 105605.

83 Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-centre spin-coating method / Y. Yuan [et al.] // Nature Communications. – 2014. – Vol. 5. – Art. 3005.

84 Very High Mobility in Solution-Processed Organic Thin-Film Transistors of Highly Ordered [1]Benzothieno[3,2-b]benzothiophene derivatives / T. Uemura [et al.] // Applied Physics Express. – 2009. – Vol. 2, № 11. – Art. 111501.

85 Inkjet printing of single-crystal films / H. Minemawari [et al.] // Nature. – 2011. – Vol. 475, № 7356. – P. 364–367.

86 Solution-Processable Organic Single Crystals with Bandlike Transport in Field-Effect Transistors / C. Liu [et al.] // Advanced Materials. – 2010. – Vol. 23. – P. 523–526.

87 Horton A. W. The mechanism of the reactions of hydrocarbons with sulfur / A. W. Horton // The Journal of Organic Chemistry. – 1949. – Vol. 14, № 5. – P. 761–770.

88 New methods of synthesis for tetraphenylthiophene, 2-phenyl-3-chlorothionaphthene and thionaphtheno[3,2-b]thionaphthene / M. G. Voronkov, V. E. Udre // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1965. – Vol. 1, № 1. – P. 102–103.

89 Reactivity of [1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene – electrophilic and metallation reactions / B. Kořata, V. Kozmík, J. Svoboda // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. – 2002. – Vol. 67. – P. 645–664.

90 A simple one-pot synthesis of [1]benzotelluro[3,2-b][1]-benzotellurophenes and its selenium and sulfur analogues from 2,2'-dibromodiphenylacetylene / H. Sashida, S. Yasuike // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 1998. – Vol. 35, № 3. – P. 725–726.

91 Facile synthesis of [1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene from o-dihalostilbenes / M. Saito [et al.] // *Tetrahedron Letters*. – 2010. – Vol. 51, № 40. – P. 5277–5280.

92 One-step synthesis of [1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene from o-chlorobenzaldehyde / M. Saito [et al.] // *Tetrahedron Letters*. – 2011. – Vol. 52, № 2. – P. 285–288.

93 Synthesis and reactions of 2,7-disubstituted benzothieno[3,2-b]benzothiophenes / S. Zherdeva [et al.] // *Zhurnal Organicheskoi Khimii*. – 1980. – Vol. 16, № 2. – P. 430–438.

94 Consecutive Thiophene-Annulation Approach to π -Extended Thienoacene-Based Organic Semiconductors with [1]Benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (BTBT) Substructure / T. Mori [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – Vol. 135, № 37. – P. 13900–13913.

95 Synthesis of [1]benzothiopheno[2,3-b][1]benzothiophene derivatives through iodine-mediated sulfuration reaction of 1,1-diarylethylenes / S. Sakai [et al.] // *Tetrahedron Letters*. – 2019. – Vol. 61, № 6. – Art. 151476.

96 Tandem Radical Cyclisation in the Flash Vacuum Pyrolysis of 2-Methoxyphenyl and 2-Methylthiophenyl Substituted Phosphorus Ylides / R. A. Aitken [et al.] // *Synlett*. – 1995. – Vol. 1995, № 01. – P. 53–54.

97 A simple one-pot synthesis of [1]benzotelluro[3,2-b][1]-benzotellurophenes and its selenium and sulfur analogues from 2,2'-dibromodiphenylacetylene / H. Sashida, S. Yasuike // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 1998. – Vol. 35, № 3. – P. 725–726.

-
- 98 Synthesis of tetrathieno-acene and pentathieno-acene: UV-spectral trend in a homologous series of thieno-acenes / Y. Mazaki, K. Kobayashi // *Tetrahedron Letters*. – 1989. – Vol. 30, № 25. – P. 3315–3318.
- 99 Linearly condensed polythiophenes: characteristic molecular aggregation of thieno[2'',3'':4',5']thieno[2',3'-d]thieno[3,2-b]thiophene crystals revealed by ultraviolet photoelectron spectroscopy / N. Sato [et al.] // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. – 1992. – № 5. – P. 765–770.
- 100 Synthesis, Characterization, and Field-Effect Transistor Performance of Thieno[3,2-b]thieno[2',3':4,5]thieno[2,3-d]thiophene Derivatives / Y. Liu [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2009. – Vol. 19, № 5. – P. 772–778.
- 101 Versatile α,ω -Disubstituted Tetrathienoacene Semiconductors for High Performance Organic Thin-Film Transistors / J. Youn [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2012. – Vol. 22, № 1. – P. 48–60.
- 102 Improved tetrathienoacene synthesis / M. S. Skorotetcky, O. V. Borshchev, S. A. Ponomarenko // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2019. – Vol. 525. – Art. 012007.
- 103 2,6-Dibromogallates as a new building block for controlling π -stacking, network formation and mirror symmetry breaking / O. Kwon [et al.] // *Chemical Communications*. – 2021. – Vol. 57, № 53. – P. 6491–6494.
- 104 Organic N-Channel transistors based on [1]Benzothieno[3,2-b]benzothiophene–Rylene diimide Donor–Acceptor conjugated polymers / S. K. Samanta [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2018. – Vol. 10, № 38. – P. 32444–32453.
- 105 Self-Assembly and Electrical Conductivity of a New [1]benzothieno[3,2-b][1]-benzothiophene (BTBT)-Peptide Hydrogel / A. Fortunato [et al.] // *Molecules*. – 2023. – Vol. 28, № 7. – Art. 2917.

106 Highly Soluble [1]Benzothieno[3,2-b]benzothiophene (BTBT) Derivatives for High-Performance, Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors / H. Ebata [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2007. – Vol. 129, № 51. – P. 15732–15733.

107 Synthesis of organosilicon derivatives of [1]benzothieno[3,2-b][1]-benzothiophene for efficient monolayer Langmuir–Blodgett organic field effect transistors / O. V. Borshchev [et al.] // Chemical Communications. – 2016. – Vol. 53, № 5. – P. 885–888.

108 High-performance organic semiconductors for thin-film transistors based on 2,7-divinyl[1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene / M.-C. Um [et al.] // Journal of Materials Chemistry. – 2008. – Vol. 18, № 39. – P. 4698–4703.

109 Synthesis and properties of diethyl 5,10-dihetera-5,10-dihydroindeno[2,1-a]indene-2,7-dicarboxylates / P. Kaszynski, D. A. Dougherty // The Journal of Organic Chemistry. – 1993. – Vol. 58, № 19. – P. 5209–5220.

110 Synthesis and structure of Alkyl-Substituted fused thiophenes containing up to seven rings / M. He, F. Zhang // The Journal of Organic Chemistry. – 2006. – Vol. 72, № 2. – P. 442–451.

111 Tetrathienoacene copolymers as high mobility, soluble organic semiconductors / H. H. Fong [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2008. – Vol. 130, № 40. – P. 13202–13203.

112 Scalable Synthesis of Fused Thiophene-Diketopyrrolopyrrole Semiconducting Polymers Processed from Nonchlorinated Solvents into High Performance Thin Film Transistors / J. R. Matthews [et al.] // Chemistry of Materials. – 2013. – Vol. 25, № 5. – P. 782–789.

113 Improvement of efficiency of polymer solar cell by incorporation of the planar shaped monomer in low band gap polymer / W. Shin [et al.] // Synthetic Metals. – 2012. – Vol. 162, № 9–10. – P. 768–774.

-
- 114 Conjugated Random Donor–Acceptor Copolymers of [1]Benzothieno[3,2-b]benzothiophene and Diketopyrrolopyrrole Units for High Performance Polymeric Semiconductor Applications / V. S. Nair [et al.] // *Macromolecules*. – 2016. – Vol. 49, № 17. – P. 6334–6342.
- 115 2,5-Bis(2-octyldodecyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-(2H,5H)-dione-Based Donor-Acceptor Alternating Copolymer Bearing Benzothieno[3,2-b] benzothiophene as an Organic Semiconductor and Its Application to Thin Film Transistors / J. H. Kim [et al.] // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2013. – Vol. 581, № 1. – P. 38–44.
- 116 Polymer Grafting and its chemical reactions / P. Purohit [et al.] // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. – 2023. – Vol. 10. – Art. 1041247.
- 117 Synthesis of [1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene pendant and norbornene random co-polymers via ring opening metathesis / C. M. S. Combe [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2013. – Vol. 2, № 3. – P. 538–541.
- 118 Synthesis and Characterization of a Non-Conjugated Backbone Polymer Bearing [1]Benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene with a Herringbone Packing Motif / K. Kranthiraja [et al.] // *Journal of Photopolymer Science and Technology*. – 2022. – Vol. 35, № 3. – P. 205–211.
- 119 The design and fabrication of supramolecular semiconductor nanowires formed by benzothienobenzothiophene (BTBT)-conjugated peptides / M. O. Guler [et al.] // *Nanoscale*. – 2018. – Vol. 10, № 21. – P. 9987–9995.
- 120 The pH- and salt-controlled self-assembly of [1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene–peptide conjugates in supramolecular hydrogels / A. Fortunato [et al.] // *New Journal of Chemistry*. – 2021. – Vol. 45, № 30. – P. 13389–13398.
- 121 Covalently grafting conjugated porous polymers to MXene offers a two-dimensional sandwich-structured electrocatalytic sulfur host for lithium–sulfur batteries / Yawen Cao и др. // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – Т. 446. – № 4. – С. 137365.

122 Tetrathienoacene copolymers as high mobility, soluble organic semiconductors / H. H. Fong [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2008. – Vol. 130, № 40. – P. 13202–13203.

123 Alkylsubstituted thienothiophene semiconducting Materials: Structure–Property relationships / M. He [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2009. – Vol. 131, № 33. – P. 11930–11938.

124 Synthesis of 3,7-Dialkylthieno[2',3':4,5]thieno[3,2-b]thieno[2,3-d]thiophenes (DCnFT4) and their Application in Semi-conducting Polymers / J. Hu, J. R. Matthews, M. He // MRS Online Proceedings Library. – 2012. – Vol. 1402. – Art. 10.

125 Synthesis and thermal and rheological properties of carboxyl-containing polydimethylsiloxanes / V. V. Gorodov [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2017. – Vol. 66, № 7. – P. 1290–1299.

126 High performing solution-coated electrolyte-gated organic field-effect transistors for aqueous media operation / Q. Zhang [et al.] // Scientific Reports. – 2016. – Vol. 6. – Art. 39623.

127 Calculating the trap density of states in organic field-effect transistors from experiment: A comparison of different methods / W. L. Kalb, B. Batlogg // Physical Review B. – 2010. – Vol. 81, № 3. – Art. 035327.

128 Critical assessment of charge mobility extraction in FETs / H. H. Choi [et al.] // Nature Materials. – 2018. – Vol. 17, № 1. – P. 2–7.

129 Three Isomeric Dioctyl Derivatives of 2,7-Dithienyl[1]benzo-thieno[3,2-b][1]benzothiophene: Synthesis, Optical, Thermal, and Semiconductor Properties / L. L. Levkov [et al.] // Materials. – 2025. – Vol. 18, № 4. – Art. 743.

130 Особенности восстановления кетогруппы в синтезе моно- и диалкилзамещенных производных бензо[b]бензо[4,5]тиено[2,3-d]тиофена / И. О. Гудкова [и др.] // Журнал органической химии. – 2024. – Т. 60, № 7. – С. 825–837.

131 Simple synthesis of alkyl derivatives of tetrathienoacene and their application in organic field-effect transistors / M. S. Skorotetcky [et al.] // Journal of Materials Chemistry C. – 2021. – Vol. 9, № 32. – P. 10216–10221.

132 Reassessment of structure of smectic phases: Nano-segregation in smectic E phase in 4-n-alkyl-4'-isothiocyanato-1,1'-biphenyls / K. Saito [et al.] // The Journal of Chemical Physics. – 2013. – Vol. 139, № 11. – Art. 114905.

133 X-ray studies on the crystalline E phase of the 4-n-alkyl-4'-isothiocyanatobiphenyl homologous series (nBT, n = 2–10) / M. Jasiurkowska [et al.] // Liquid Crystals. – 2008. – Vol. 35, № 4. – P. 513–518.

134 Синтез и фазовое поведение нового кремнийорганического полимера с фрагментами [1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена в основной цепи / И. О. Гудкова [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия С. – 2024. – Т. 66, № 1. – С. 82–92.

135 Synthesis and Thermal and Phase Behavior of Polysiloxanes with Grafted Dialkyl-Substituted [1]Benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene Groups / E. A. Zaborin [et al.] // Polymer Science, Series B. – 2022. – Vol. 64. – P. 841–854.

136 Solution-Processable multifused thiophene small molecules and conjugated polymer semiconducting blend for organic field effect transistor application / S. N. Afraj [et al.] // Advanced Materials Technologies. – 2021. – Vol. 6, № 3. – Art. 2000888..

137 Enhanced mobility and effective control of threshold voltage in P3HT-Based Field-Effect transistors via inclusion of oligothiophenes / P.-H. Chu [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2015. – Vol. 7, № 12. – P. 6652–6660.