

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)

АВТОРЕФЕРАТ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в Лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН).

Научный руководитель:

Борщев Олег Валентинович

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией функциональных материалов для органической электроники и фотоники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН), г. Москва

Официальные оппоненты:

Фёдорова Ольга Анатольевна, доктор химических наук, профессор, заместитель директора по научной работе, руководитель отдела элементоорганических соединений, заведующая лабораторией фотоактивных супрамолекулярных систем Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова, г. Москва

Якиманский Александр Вадимович, доктор химических наук, научный руководитель филиала ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константина НИЦ «Курчатовский институт» - Института высокомолекулярных соединений, руководитель лаборатории полимерных наноматериалов и композиций для оптических сред, г. Санкт-Петербург

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), г. Москва

Защита состоится «25» декабря 2025 года в 13:00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01) в ФГБУН Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН по адресу: 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70.

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

Автореферат разослан «___» 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01)

доктор химических наук

Борщев О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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, присущие полимерам, эти материалы являются идеальными кандидатами для использования в растворимых композициях для чернил для печатных методов нанесения полупроводниковых материалов. Ключевым параметром, определяющим электронные свойства таких полимеров, является наличие в их составе π -сопряженной системы. В этом контексте аннелированные структуры, такие как производные [1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофена (**BTBT**), тиено[3,2-*b*]тиено[2',3':4,5]тиено[2,3-*d*]тиофена (тетратиеноацена, **TTA**) 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 уменьшению 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 **BTBT** и **TTA**, остается недостаточно разработанной. Несмотря на выдающиеся полупроводниковые свойства их низкомолекулярных аналогов, демонстрирующих рекордные для органических материалов значения 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 органических полупроводников, перерабатываемых из раствора**, 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** направлены на восполнение недостающих знаний в химии высокомолекулярных соединений и вносят 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–свойство» 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 поликарбосилансиликсаны, 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, 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 значений 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, изготовленном с использованием растворных технологий, на основе смеси одного из синтезированных полимеров и 2,7-диоктил[1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофена (**C8-BTBT**), составила $0,19 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$.

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 двух типов – реакция полиприсоединения силанов к двойной связи (гидросилирирование), а для получения гребнеобразных полиметакрилатов – радикальная полимеризация с вещественным инициированием.

Синтез целевых мономеров осуществляли с применением ряда подходов: ацилирование аннелированных фрагментов по Фриделю-Крафтсу с последующим восстановлением кето-групп, гидросилирирование алкенил-производных до силоксанов, а также нуклеофильное замещение в бромированных структурах BTBT метакрилатом калия.

Строение и чистота промежуточных соединений, функциональных мономеров и целевых полимеров была подтверждена данными ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР спектроскопии, гель-проникающей хроматографии (ГПХ), элементного анализа. Термическая и термоокислительная стабильность полученных соединений была исследована методом ТГА. Фазовое поведение полимеров было исследовано методами ДСК, 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 **BTBT** или **TTA** в составе боковых заместителей, а также линейных поликарбосилансилюксанов, содержащих фрагменты **BTBT** 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 BTBT путем получения их смесей с низкомолекулярным соединением 2,7-диоктил[1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофеном.

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.

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, 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.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на 12 международных и российских научных конференциях в виде устных и стеновых 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 Международная конференция 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, входящих в базы данных «Scopus», «Web of Science» и рекомендованных ВАК, а также 12 тезисов докладов.

Структура и объём диссертации

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

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательских работ в ИСПМ РАН 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** отражена актуальность темы диссертационного исследования, научная новизна результатов и их практическая значимость, сформулированы цель и задачи работы, приведены положения, выносимые на защиту, степень достоверности, полнота опубликования в печати и аprobация результатов. **Литературный обзор** содержит разделы, посвященные получению [1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофена (**BTBT**), тиено[3,2-*b*]тиено[2',3':4,5]тиено[2,3-*d*]тиофена (тетратиеноацена, **TTA**) их производным различными способами, а также синтезу полимеров и сополимеров на основе **BTBT** и **TTA** и их физико-химическим свойствам. В **экспериментальной части** подробно описывается синтез линейных полимеров на основе карбосилан-силоксановой цепи с различной длиной алкильного спейсера у фрагмента **BTBT** и трех серий гребнеобразных полимеров: полисилоксанов, содержащих заданное количество диалкилпроизводных фрагментов **BTBT** с различной длиной концевой алкильной группы; полисилоксана, содержащего диалкилпроизводные фрагменты **TTA**; полиметакрилатов, содержащих диалкилпроизводные фрагменты **BTBT** с различной длиной концевой алкильной группы и алкильного

спейсера, а также синтез соединений-предшественников. Третья глава «Обсуждение результатов» содержит три раздела. В первом разделе рассматривается получение полимеров с использованием реакций гидросилилирования, полимераналогичных превращений и радикальной полимеризации. Во втором разделе представлены термические характеристики и фазовое поведение полученных полимеров, а также их зависимости от длины алкильных фрагментов и количества BTBT-содержащих групп. Третий раздел посвящен электрическим свойствам органических полевых транзисторах (ОПТ), изготовленных на основе полученных полимеров, а также смесей полимеров с C8-BTBT в различных соотношениях. Изучены термические, рентгеноструктурные свойства полученных смесей, а также морфология пленок ОПТ.

Синтез полимеров

В работе были синтезированы новые полимеры на основе BTBT и TTA и выявлены фундаментальные закономерности, которые можно использовать при молекулярном дизайне полимеров, содержащих аннелированные структуры. Объектами исследования являются:

- 1) Линейные полимеры на основе карбосилен-силоксановой цепи с различной длиной алкильного спейсера у фрагмента BTBT (Рисунок 1а [Si-O-Si-C6-BTBT-C6]_n и [Si-O-Si-C11-BTBT-C11]_n);
- 2) Гребнеобразные полисилоксаны, содержащие заданное количество диалкилпроизводных фрагментов BTBT с различной длиной концевой алкильной группы (Рисунок 1б PDMS-C11-BTBT-C6(20), PDMS-C11-BTBT-C6(50), PDMS-C11-BTBT-C6(100), PDMS-C11-BTBT-C8(10), PDMS-C11-BTBT-C8(20), PDMS-C11-BTBT-C8(50), PDMS-C11-BTBT-C8(100));
- 3) Гребнеобразный полисилоксан, содержащий диалкилпроизводные фрагменты TTA (PDMS-C11-TTA-C6(20), Рисунок 1б);
- 4) Гребнеобразные полиметакрилаты, содержащие диалкилпроизводные фрагменты BTBT с различной длиной концевой алкильной группы и алкильного спейсера (Рисунок 2 PMA-C6-BTBT, PMA-C6-BTBT-C6, PMA-C6-BTBT-C13, PMA-C11-BTBT-C8).

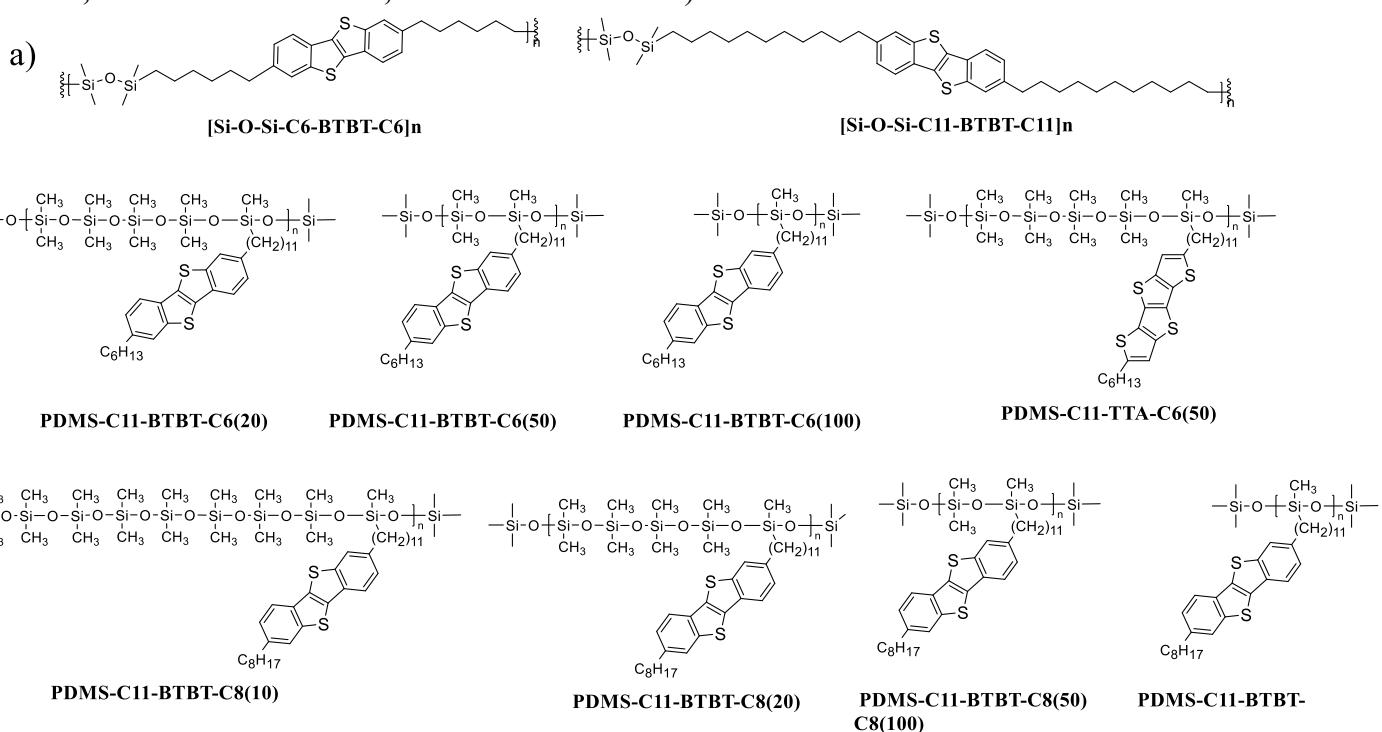


Рисунок 1 – Линейные поликарбосилен-силоксаны, содержащие фрагменты BTBT в составе основной цепи (а) и привитые полисилоксаны, содержащие BTBT в качестве боковых заместителей (б)

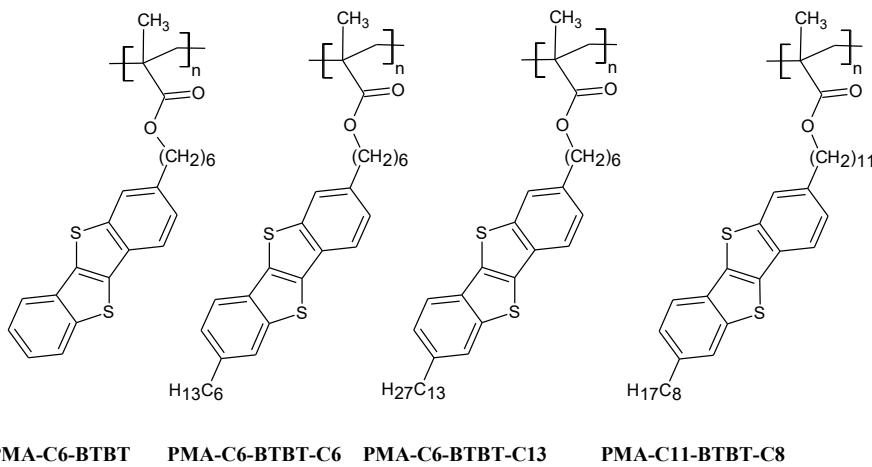


Рисунок 2 – Привитые полиметакрилаты, содержащие BTBT в качестве боковых заместителей

Синтез полимеров, содержащих фрагменты BTBT в основной цепи.

Линейные полимеры, содержащие фрагменты **BTBT** в основной цепи были получены по стратегии синтеза, представленной на Рисунке 3, в основе которой лежит реакция гидросилилирования между диалкенил-производным **BTBT** и дисилоксан-производным **BTBT**.

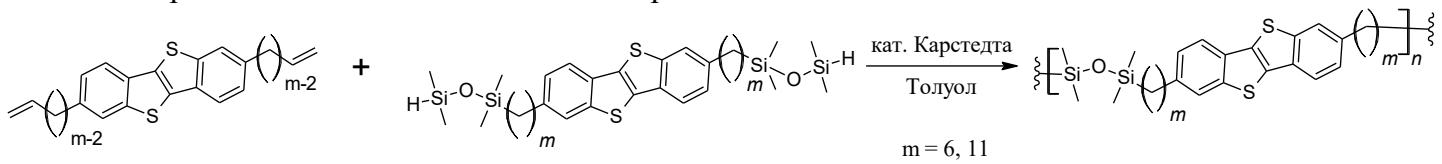


Рисунок 3 – Схема синтеза полимеров, содержащих фрагменты **BTBT** в основной цепи

Сначала взаимодействием о-хлорбензальдегида с гидросульфитом натрия в н-метилпирролидоне был получен **BTBT** с выходом 40 % (Рисунок 4). Затем путем последовательных реакций ацилирования и восстановления были получены тетрабром-диалкил-производные **BTBT** **5a, b**. Снятие бромной защиты осуществлялось в микроволновом реакторе в присутствии цинка в ледяной уксусной кислоте с образованием диалкенил-производных **BTBT** с количественным выходом. Полученные 2,7-дигексенил и 2,7-диундекенил производные (**6a, b**) **BTBT** вводили в реакцию гидросилилирования с избытком ТМДС в толуоле с образованием соответствующих дисилоксанов (**7a, b**) (Рисунок 4).

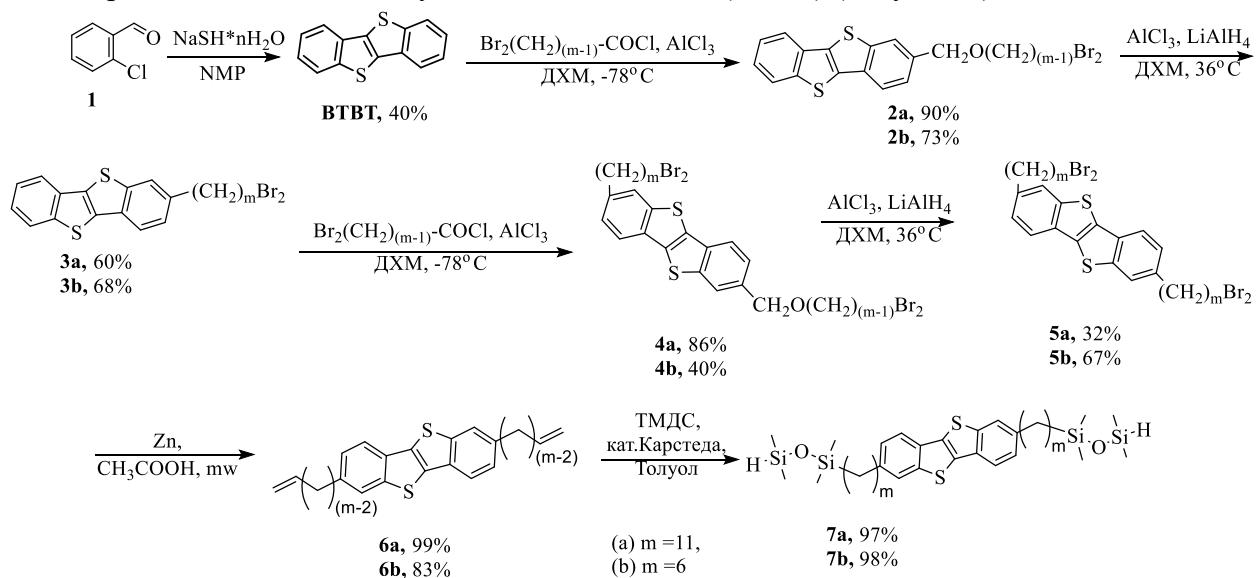


Рисунок 4 – Схема синтеза мономеров для реакции гидросилилирования

Полученные мономеры взаимодействовали по реакции гидросилилирования (Рисунок 3), контроль за протеканием которой проводили методом ГПХ. Очистка от низкомолекулярных олигомеров и других побочных соединений осуществлялась методом препаративной ГПХ. На ^1H ЯМР спектре (Рисунок 5) полимера $[\text{Si-O-Si-C11-BTBT-C11}]_n$ 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., что подтверждает полноту прохождения реакции. Молекулярно-массовые характеристики синтезированных полисилоксанов $[\text{Si-O-Si-C6-BTBT-C6}]_n$ и $[\text{Si-O-Si-C11-BTBT-C11}]_n$ были проанализированы методом ГПХ (Таблица 1).

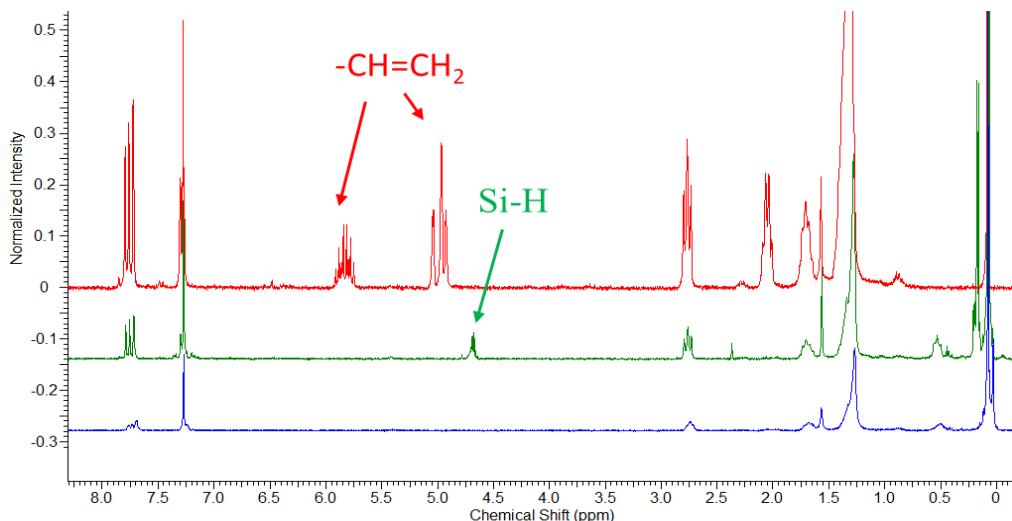


Рисунок 5 – ^1H ЯМР спектры синтезированных мономеров: 2,7-диундекенил-**BTBT 6a** (красный), 2,7-дисилоксанового производного **BTBT 7a** (зеленый), и полимера $[\text{Si-O-Si-C11-BTBT-C11}]_n$ (синий)

Таблица 1 – Молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров с фрагментами **BTBT** в составе основной цепи

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

Таким образом, по разработанной методике были синтезированы два полимера, отличающиеся длиной алифатического спейсера. Было показано, что среднечисловая молекулярная масса полимера с ундецильным спейсером ($M_n=7100$), превышает среднечисловую молекулярную массу его аналога с гексильным спейсером более чем в 1,5 раза.

Синтез привитых полимеров, содержащих фрагменты **BTBT** в составе боковых заместителей

Новые кремнийорганические полимеры на основе полисилоксанов с привитыми диалкилзамещенными **BTBT** фрагментами были получены по реакции гидросилилирования между реакционноспособными алкенил-производными **BTBT** с различными концевыми алкильными заместителями и полиметилсилоксановыми (ПМС) матрицами с различным соотношением функциональных метилсилоксановых и нефункциональных диметилсилоксановых фрагментов (Рисунок 6).

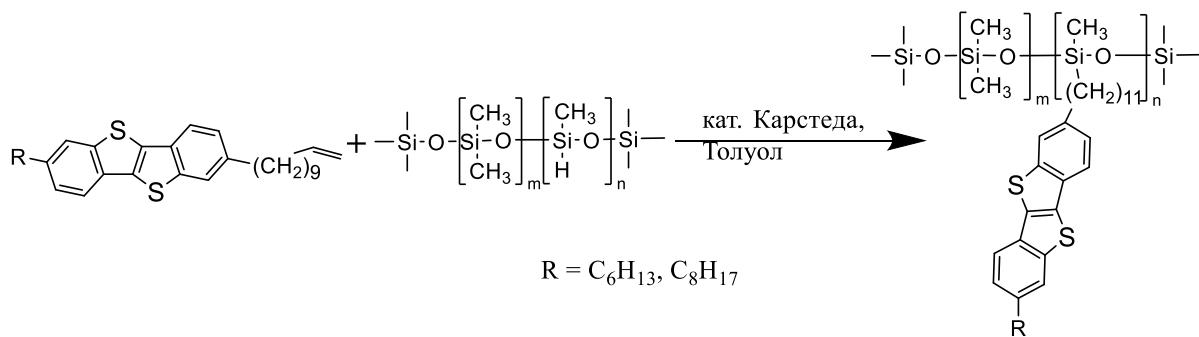


Рисунок 6 – Схема синтеза привитых полисилоксанов, содержащих **BTBT** в боковых цепях.

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

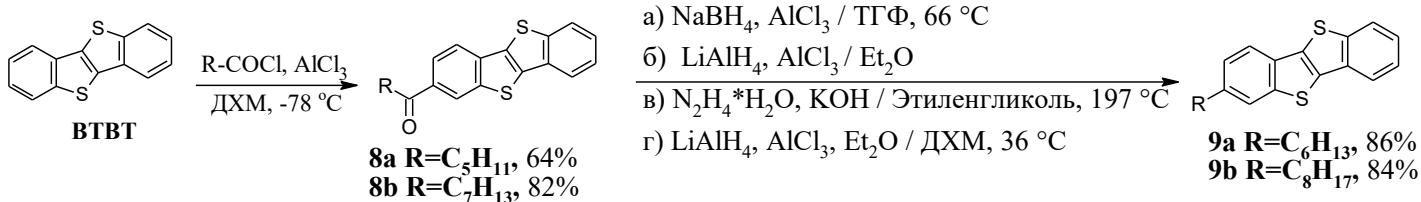


Рисунок 7 – Схема синтеза алкилпроизводных **BTBT**. Ацилирование **BTBT** по Фриделю-Крафтсу и восстановление кетопроизводных **BTBT** в различных восстанавливающих системах

Алкил-производные **BTBT** ацилировали 10,11-дибромоундеканоил хлоридом **9a**, **9b** по Фриделю-Крафтсу с образованием соответствующих 10,11-дибромундекан-2-он-производных алкил **BTBT** **10a** и **10b** (Рисунок 8). Далее полученные кетопроизводные также вводились в реакцию восстановления ЛАГ в присутствии хлорида алюминия в кипящем дихлорметане. Следует отметить, что при 15-кратном избытке ЛАГ одновременно протекает реакция снятия бромной защиты с образованием алкенил производного **11a** с выходом 39 %. При уменьшении избытка ЛАГ до 4-кратного образуется алкил-производное с концевыми бромнидными группами **11b** с 70 % выходом, которые снимаются в условиях микроволнового реактора в присутствии цинка и уксусной кислоты с образованием алкенил-производного **12b** (Рисунок 8).

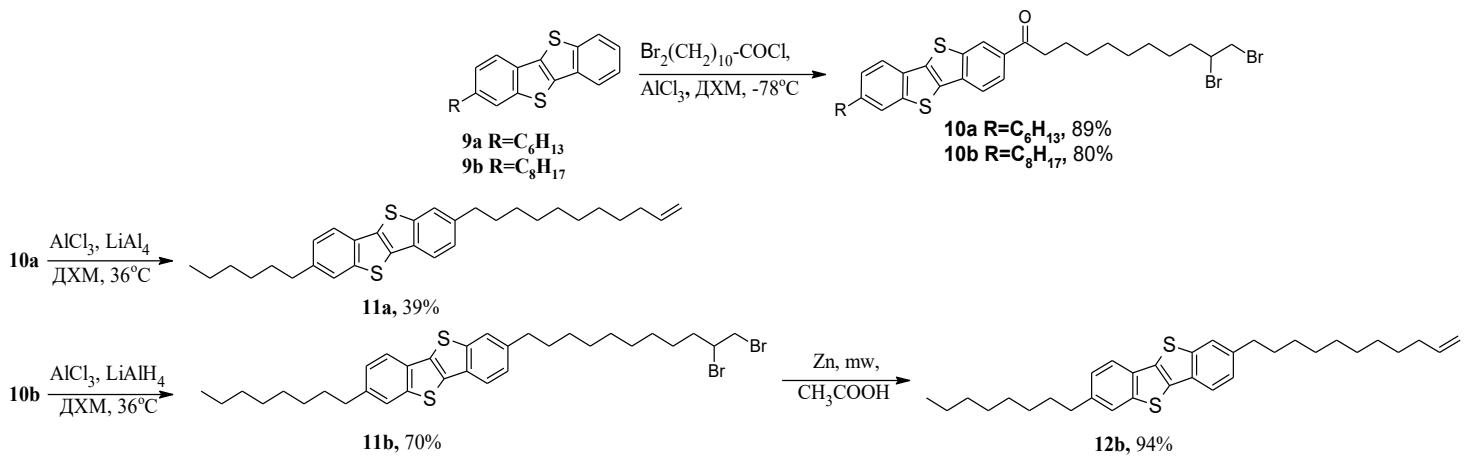


Рисунок 8 – Схема получения мономеров для привитых полимеров, содержащих фрагменты BTBT в боковых цепях

Полученные алкенил-производные **12a**, **12b** были введены в реакцию гидросилилирования с полиметилсилоксанами, содержащими различное количество реакционноспособных групп, 10 %, 20 %, 50 % и 100 % (ПМС10, ПМС20 и ПМС50, ПМС100, соответственно). Контроль за протеканием реакции осуществлялся методом ¹Н-ЯМР спектроскопии по исчезновению сигналов протонов от фрагментов -CH=CH₂ алкенил производных BTBT и фрагментов Si-H полиметилсилоксанов. После окончания реакции полимеры были очищены методом препаративной ГПХ. Полимер, содержащий 50 % фрагментов 2-ундесил-7-октил-BTBT, был фракционирован с образованием двух полимеров с различной молекулярной массой: **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1a)** и **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1b)**. Полимер **PDMS-C11-BTBT-C8(50-2)**, содержащий 50 % фрагментов 2-ундесил-7-октил-BTBT, 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)**. Полимер, содержащий 100 % фрагментов 2-ундесил-7-октил-BTBT, оказался не растворим в ТГФ и толуоле, что ограничило возможности измерения его молекулярно-массовых характеристик. Анализ полученных полимеров методом аналитической ГПХ с использованием полистирольных стандартов (Таблица 2) показал, что в рамках одной серии с увеличением содержания BTBT фрагментов увеличиваются средние молекулярные массы полимеров **M_n** и **M_w**, что согласуется с увеличением содержания в полимере мономерных звеньев с большей молекулярной массой.

Таблица 2 – 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

Синтез привитого полимера, содержащего фрагменты ТТА в составе боковых заместителей

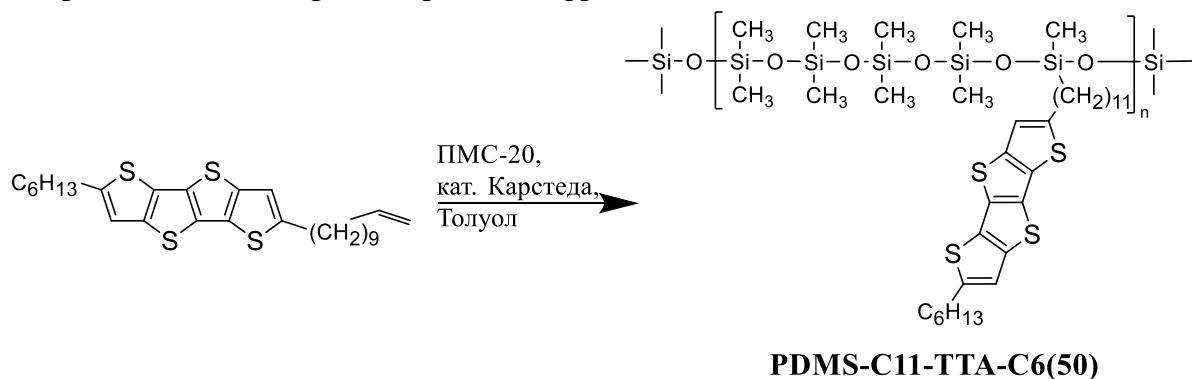


Рисунок 9 – Схема синтеза полимера, содержащего ТТА производные в составе боковых цепей

Полимер, содержащий фрагменты ТТА в боковых цепях, был получен по аналогичной методике синтеза, как и в случае с ВТВТ производными, основанной на реакции гидросилилирования, в которой взаимодействуют гидриды силаны полиметилсилоксана **PMC20** и кратные связи алкенил-производного ТТА соединение **13** (Рисунок 9).

Для получения соединения **13**, была разработана методика получения ТТА в 8 стадий. Для этого сначала коммерчески доступный 3-бромтиофен **14** (Рисунок 10) последовательно обрабатывали литий дизопропиламидом (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**, из которого было получено соединение **17** с выходом 81 % взаимодействием с 10 % раствором NaOH. Соединение **17** вводилось в реакцию бромирования в уксусной кислоте с образованием производного **18** с выходом 75 %. Далее повторяются первые 3 стадии: два брома замещаются на карбонильные группы, затем протекает реакция сдвоивания с образованием сложного эфира ТТА и переход к карбоксильному производному ТТА **21** с суммарным выходом 26 %. Обработкой медью в хинолине был получен ТТА с выходом 73 % (Рисунок 10).

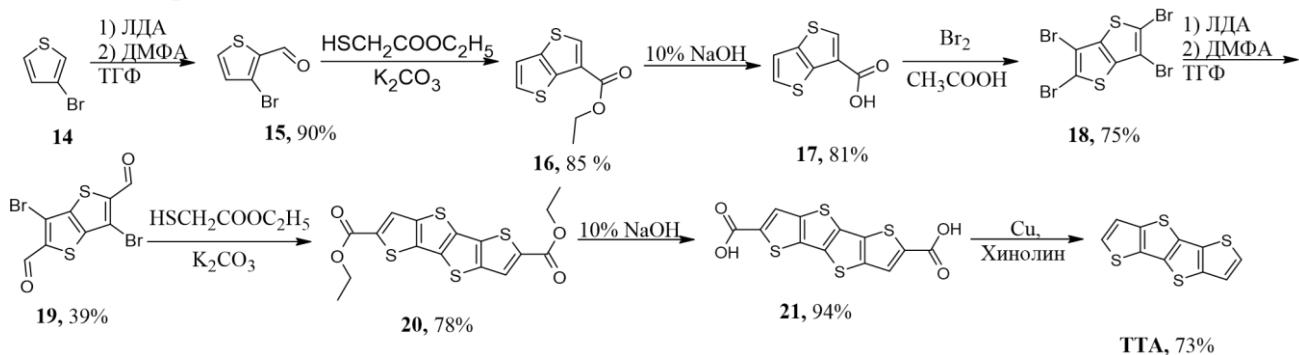


Рисунок 10 – Схема синтеза ТТА

Следует отметить, что реакция ацилирования ТТА по методу Фриделя-Крафтса с последующим восстановлением кетогрупп была использована впервые. Так,monoалкил производное ТТА **23** (Рисунок 11) было получено в результате последовательности реакций ацилирования ТТА гексаноил хлоридом по реакции Фриделя-Крафтса с образованием соответствующего кетопроизводного **22** с выходом 57 %, которое было восстановлено литий алюмогидридом в присутствии хлорида алюминия в диэтиловом эфире с охлаждением до 0°C. Последующее ацилирование 10,11-дигидроундеканоил 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 9).

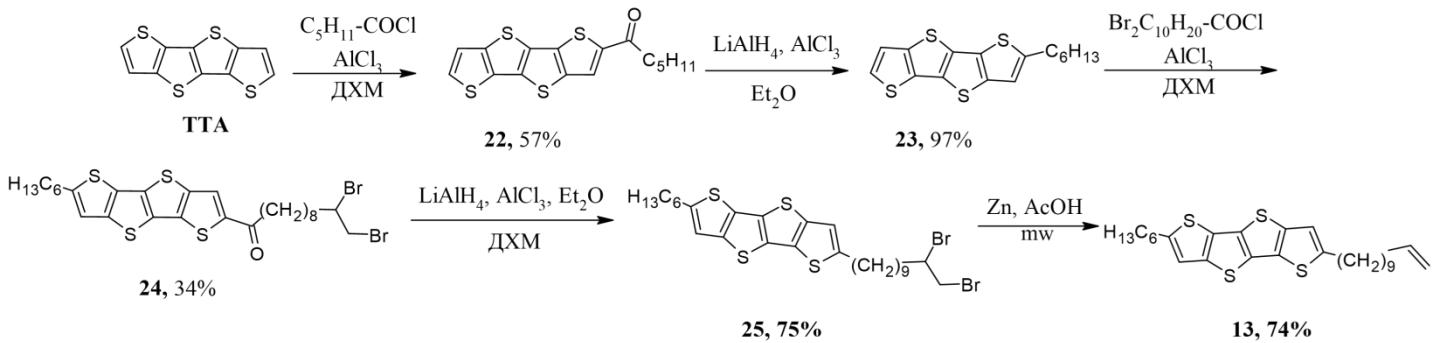


Рисунок 11 – Синтез алкенил-производного ТТА

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-TTA-C6(20)** с его **BTBT** аналогом – **PDMS-C11-BTBT-C6(20)**, можно предположить, что меньшая молекулярная масса полимера, содержащего ТТА фрагменты, связана с неполным замещением гидридсилильных фрагментов основной цепи.

Синтез привитых полиметакрилатов, содержащих фрагменты BTBT

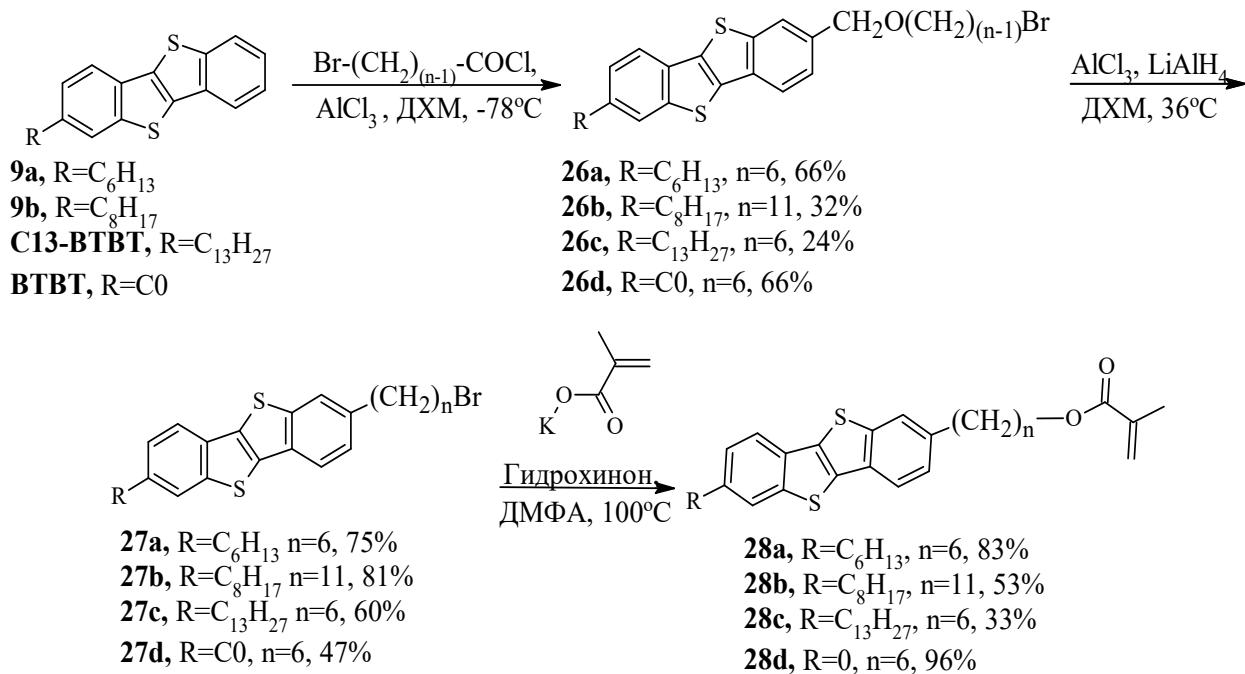


Рисунок 12 – Схема получения метакриловых мономеров, содержащих фрагменты BTBT

Для изучения влияния природы полимерной цепочки на свойства привитых полимеров, было решено заменить полисилоксановую основу на полиметакрилатную. Для синтеза полиметакрилатов, содержащих **BTBT** в боковых цепях, необходимо было получить соответствующие метакриловые мономеры, содержащие фрагмент **BTBT**. Для этого синтезировали бромалкил-производные **BTBT** по реакции ацилирования по Фриделю-Крафтсу с последующим восстановлением кето-групп хлоридом алюминия и ЛАГ в сухом кипящем дихлорметане с образованием соответствующих бромалкил-

производных. Метакрильные производные **BTBT 28a-d** были получены при взаимодействии 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 12). Контроль за протеканием реакции осуществлялся методом тонкослойной хроматографии, используя циклогексан в качестве элюента и ГПХ. Очистка целевых метакрилатов осуществлялась методом колоночной хроматографии на силикагеле, с использованием циклогексана в качестве элюента.

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 13).

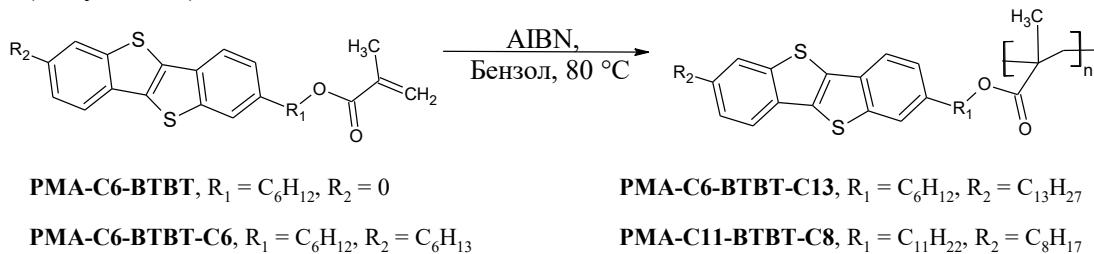


Рисунок 13 – Схема синтеза полиметакрилатов, содержащих **BTBT** фрагменты в боковых цепях

В результате были получены полиметакрилаты: **PMA-C6-BTBT**, **PMA-C6-BTBT-C6**, **PMA-C6-BTBT-C13**, **PMA-C11-BTBT-C8**. При этом полимеры **PMA-C6-BTBT** и **PMA-C11-BTBT-C8** оказались нерастворимы в толуоле и ТГФ, что не позволило исследовать их молекулярно-массовые характеристики. Среднечисловая и средневесовая молекулярная масса полимеров **PMA-C6-BTBT-C6** и **PMA-C6-BTBT-C13** были измерены методом ГПХ. Было показано, что с увеличением длины концевой алкильной группы молекулярные массы возрастают (Таблица 3).

Таблица 3 – Молекулярно-массовые характеристики полиметакрилатов, содержащих диалкил **BTBT** фрагменты в боковой цепи.

Полимер	M_n	M_w	D
PMA-C6-BTBT-C6	17000	41000	2,41
PMA-C6-BTBT-C13	70600	182400	2,58

Таким образом, было получена 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 ГПХ с использованием ТГФ в качестве элюента. 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 **BTBT**, происходит возрастание молекулярной массы привитых полисилоксанов, получаемых методом полимераналогичных превращений;
- 3) С увеличением длины концевого алкильного заместителя у **BTBT** фрагмента, происходит возрастание молекулярной массы привитых полиакрилатов, синтезированных методом радикальной полимеризации из **BTBT**-содержащих мономеров.

Термические свойства синтезированных полимеров

Анализ термических свойств синтезированных линейных полимеров методом ДСК показал, что у полимера с гексильными спейсерами **[Si-O-Si-C₆-BTBT-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 14). На кривой охлаждения наблюдается экзотермический фазовый переход при -77 °C с энталпийей -1 Дж/г. На кривой второго нагрева повторяется двойной максимум фазовых переходов с меньшими значениями энталпий.

У полимера **[Si-O-Si-C₁₁-BTBT-C₁₁]n** на кривой первого нагрева (Рисунок 15а) 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 энталпий. 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 BTBT. Методом ПОМ в скрещенных поляроидах для полимера **[Si-O-Si-C₁₁-BTBT-C₁₁]n** при нагревании от комнатной температуры до 150 °C (Рисунок 15б, в) было обнаружено, что материал характеризуется наличием двулучепреломления при комнатной температуре, интенсивность которого возрастает в диапазоне температур 50°C – 107°C; а последующий нагрев приводит к изотропизации полимера. Термическую и термоокислительную стабильность полученных полимеров, содержащих фрагменты BTBT в основной цепи, исследовали методом ТГА в потоке аргона и на воздухе, соответственно (Рисунок 16). Полимер **[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 **[Si-O-Si-C₁₁-BTBT-C₁₁]n** температуры потери 5 % массы значительно ниже: в инертной среде 336 °C, на воздухе – 290 °C.

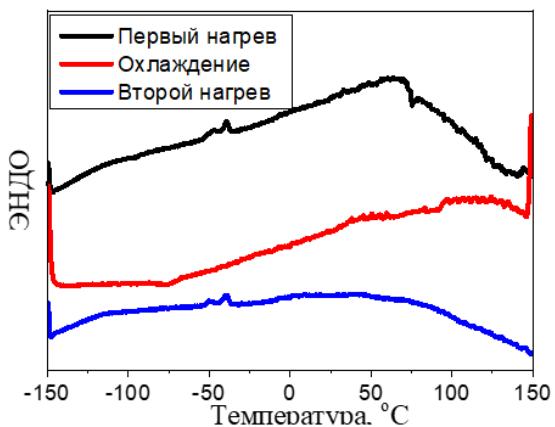


Рисунок 14 – ДСК кривые полимеры **[Si-O-Si-C₆-BTBT-C₆]n**

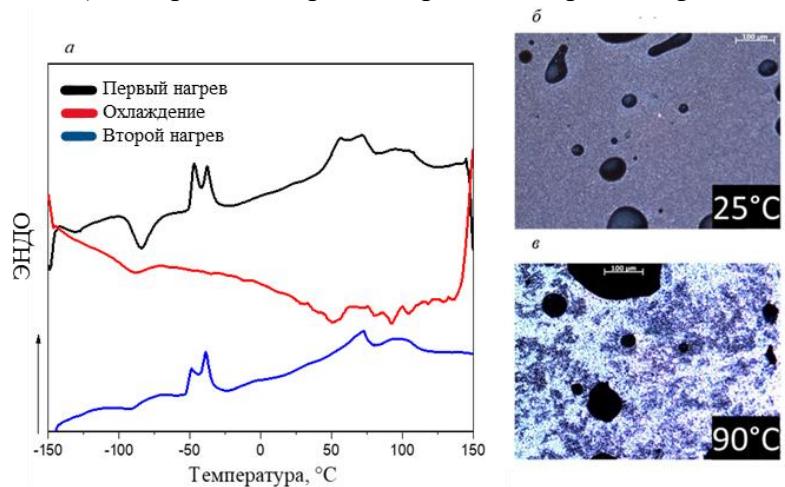


Рисунок 15 – ДСК кривые полимера **[Si-O-Si-C₁₁-BTBT-C₁₁]n** (а) и фотографии, сделанные на поляризационном оптическом микроскопе (ПОМ) в скрещенных поляроидах при комнатной температуре (б) и при нагревании (в)

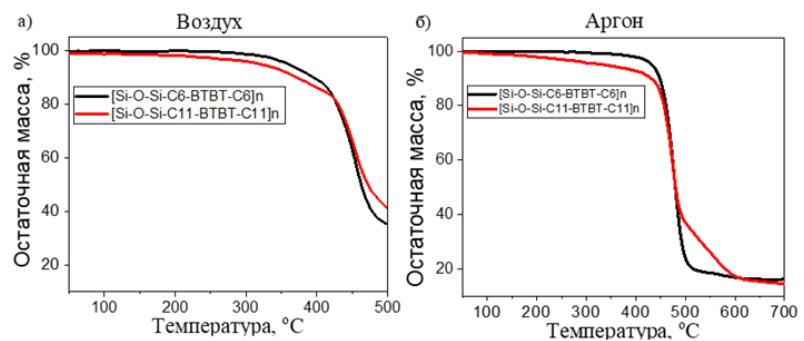


Рисунок 16 – ТГА кривые полимеров, содержащих фрагменты BTBT в основной цепи, на воздухе (а) и в потоке аргона (б)

На воздухе стабильность снижается до 359 °C, у полимера с более длинными алкильными спейсерами **[Si-O-Si-C₁₁-BTBT-C₁₁]n** температуры потери 5 % массы значительно ниже: в инертной среде 336 °C, на

воздухе 320 °С.

Таким образом, полученные линейные полимеры, содержащие **BTBT** 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 **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.

Анализ привитых полимеров, содержащих фрагменты **BTBT** в боковых заместителях, методом ДСК позволил сделать вывод о том, что с увеличением количества аннелированных фрагментов, растет температура фазовых переходов (Рисунок 17). Так, в ряду привитых полимеров с концевой гексильной группой температуры для двух максимумов на кривой второго нагрева изменяются следующим образом: 52 °C и 110 °C → 95 °C и 156 °C → 118 °C и 201 °C (Рисунок 17а). В ряду полимеров с октильной концевой группой температуры меняются также пропорционально увеличению содержания фрагментов BTBT в полимере: 70 °C и 107 °C → 88 °C и 149 °C → 113 °C и 197 °C (Рисунок 17б).

Сравнение данных ДСК и ТГА полисилоксанов с разными концевыми группами у фрагментов **BTBT** показало, что при переходе от гексильной концевой группы к октильной температуры обоих фазовых переходов снижаются, при этом их теплоты растут, причем в некоторых случаях в 1,5-2 раза (Таблица 4).

Таблица 4 – Температурные характеристики привитых полисилоксанов, содержащих фрагменты **BTBT** и **TTA** в качестве боковых заместителей, по данным ТГА и ДСК

Полимер	Т 5 % потеря массы, °C		Температуры фазовых переходов, °C / (Δ H, Дж/г)		
	на воздухе	в аргоне	1-й нагрев	Охлаждение	2-й нагрев
PDMS-C11-TTA-C6(20)	381	413	97(15)	83(9)	94(8)
PDMS-C11-BTBT-C6(20)	344	390	50(12), 110(5)	-	52(18), 110(6)
PDMS-C11-BTBT-C6(50)	343	413	95(24), 156(11)	84(10), 153(11)	95(10), 156(11)
PDMS-C11-BTBT-C6(100)	279	274	61(12), 90(12), 120(5), 201(10)	109(9), 198(10)	118(8), 201(10)
PDMS-C11-BTBT-C8(10)	342	427	-	-	-
PDMS-C11-BTBT-C8(20)	348	432	36(21), 112(6)	51(18), 104(5)	70(18), 107(9)
PDMS-C11-BTBT-C8(50-1a)	343	434	90(27)	76(11)	88(15), 149(12)
PDMS-C11-BTBT-C8(50-1b)	371	436	94 (27)	77 (13)	88(17), 159(11)
PDMS-C11-BTBT-C8(50-2)	321	427	89(29), 149(6)	72(22), 144(6)	85(13), 145(6)
PDMS-C11-BTBT-C8(100)	380	438	117(23), 202(23)	99(16), 191(12)	113(16), 197(14)

Примечание: температуры стеклования и скачек теплопроводности для различных полимеров: **PDMS-C11-BTBT-C6(20)**: Тст = -128 °C и -96 °C, Δср = 0,219 и 0,127 Дж/(г*K) при 1-м и 2-м нагреве; **PDMS-C11-BTBT-C8(10)**: Тст = -117 °C, Δср = 0,29 и 0,28 Дж/(г*K) при 1-м и 2-м нагреве а также -120 °C 0,21 Дж/(г*K) при охлаждении; **PDMS-C11-BTBT-C8(20)**: Тст= -103 °C и -99 °C, Δср = 0,09 и 0,13 Дж/(г*K) при 1-м и 2-м нагреве, а также -105 °C 0,08 Дж/(г*K) при охлаждении.

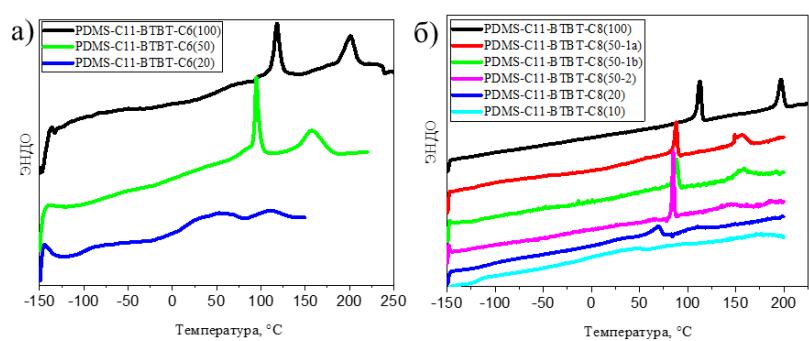


Рисунок 17 – ДСК кривые 2-го нагрева полисилоксанов, с гексильными (а) и октильными (б) концевыми группами у фрагментов **BTBT**

Сравнивая кривые ТГА полученных полимеров со 100%-ным содержанием фрагментов BTBT в боковых цепях, 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 (Таблица 4). Для изучения влияния природы аннелированного ядра на термические свойства привитых полисилоксанов, был проведен анализ ДСК PDMS-C11-TTA-C6(20), который показал, что на кривых первого и второго нагрева у ТТА содержащего полимера присутствует один эндотермический пик с температурами 97 °C и 94 °C и с теплотами 15 и 8 Дж/г, соответственно, а на кривой охлаждения присутствует один экзотермический пик при 83 °C с теплотой 9 Дж/г (Рисунок 18а).

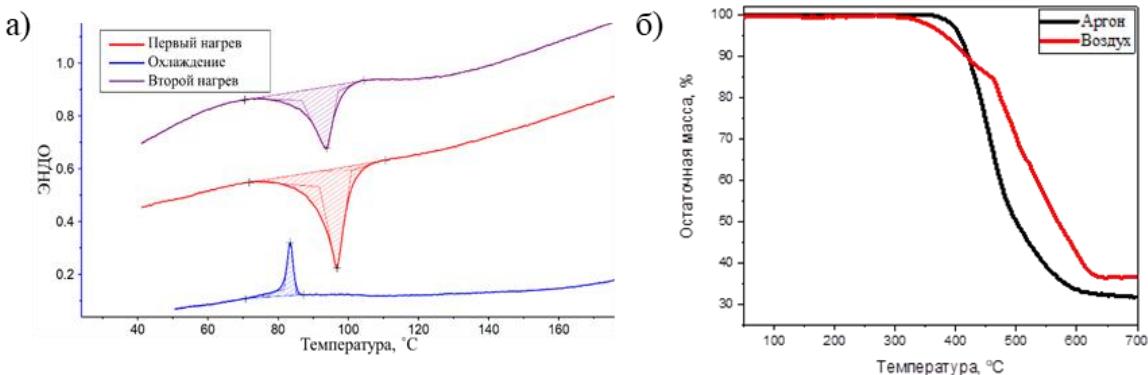


Рисунок 18 – Кривые ДСК (а) и ТГА (б) кривые PDMS-C11-TTA-C6(20)

У его BTBT аналога – **PDMS-C11-BTBT-C6(20)**, наблюдается 2 фазовых перехода при 50 °C (12 Дж/г), 110 °C (5 Дж/г) при первом нагреве и 52 °C (18 Дж/г), 110 °C (6 Дж/г) при втором нагреве. Суммарные теплоты составляют 17 и 24 Дж/г для первого и второго нагрева, соответственно, из чего можно сделать вывод, что при переходе от BTBT к ТТА содержащим функциональным группам происходит снижение количества фазовых переходов и их теплот. В результате ТГА анализа **PDMS-C11-TTA-C6(20)** было выявлено, что переход от BTBT ядра к ТТА увеличивает значения температур потерь 5 % масс от 344 °C до 381 °C на воздухе и от 390 °C до 413 °C в токе аргона (Рисунок 18б).

Исследование температурных характеристик синтезированных полиметакрилатов методом ДСК показало, что у полимеров **PMA-C6-BTBT** и **PMA-C11-BTBT-C8** – нерастворимых в ТГФ и толуоле – похожие кривые фазовых переходов: на первом нагреве у **PMA-C6-BTBT** 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 **PMA-C11-BTBT-C8** 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 **PMA-C6-BTBT** и 150 °C (9 Дж/г) у **PMA-C11-BTBT-C8**, который согласуется с пиком плавления, регистрируемом при втором нагревании: 148 °C (11 Дж/г) и 156 °C (9 Дж/г), соответственно (Рисунок 19). Вероятно, при первом нагреве разрушаются упорядоченные структуры, образованные в процессе синтеза.

У полимера **PMA-C6-BTBT-C6** наблюдается иная картина – два пика прослеживаются 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 нагрева 35 °C (14 Дж/г) и 176 °C (6 Дж/г).

Для полимера **PMA-C6-BTBT-C13** 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.

Таким образом, из полученных данных можно сделать следующие выводы:

1) При переходе от гексильных к ундецильным алкильным спайсерам у линейных полимеров, содержащих **BTBT** в основной цепи, увеличивается количество фазовых переходов, температуры и теплоты фазовых переходов, при этом уменьшаются температуры потерь 5 % масс;

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

3) У привитых полимеров, содержащих **BTBT** в составе боковых заместителей, при переходе от гексильного концевого 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 **BTBT** к **TTA** функциональным группам, 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-BTBT-C8(100)** к полиметакрилатной в полимере **PMA-C11-BTBT-C8** наблюдается снижение температур и энталпий фазовых переходов, а также снижение значений температур потери 5 % масс. Вероятно, это объясняется большей гибкостью силоксановой полимерной цепочки, которая облегчает упорядочение аннелированных фрагментов.

Фазовое поведение синтезированных полимеров

Фазовое поведение и структура полимера **[Si-O-Si-C11-BTBT-C11]n** были исследованы методами МУРР и ШУРР при различных температурах. При комнатной температуре в области малых углов наблюдался интенсивный рефлекс и несколько слабо выраженных максимумов в большеугловой области (Рисунок 20а). 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 20б). Это позволяет утверждать, что полимер обладает структурой смектического упорядочения типа Е без наклона оси молекулы относительно нормали слоя. В области больших углов присутствует максимум в районе 19 nm⁻¹, характерный для упорядоченной упаковки фрагментов **BTBT**. Этот рефлекс 120 соответствует пику кристаллической решетки **BTBT**, что позволяет сделать вывод о влиянии упаковки жестких **BTBT** фрагментов на структурирование материала (Рисунок 20). При нагревании до 70 °C малоугловой и большеугловые рефлексы смещаются навстречу друг другу из-за температурного расширения упаковки сегментов **BTBT** и разориентации гибких алкильных спайсеров. При нагревании выше 70 °C большеугловой рефлекс исчезает, что соответствует разупорядочению упаковки **BTBT** фрагментов и согласуется с данными ДСК.

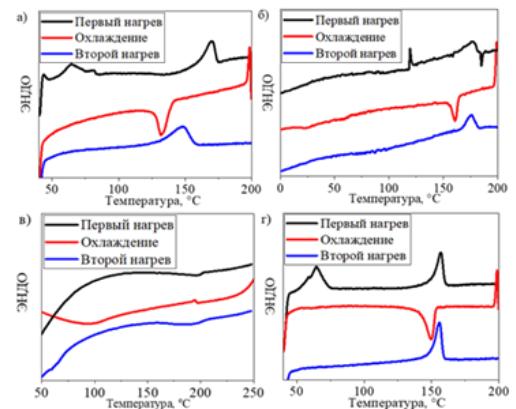


Рисунок 19 – ДСК кривые полиметакрилатов: а) PMA-C6-BTBT, б) PMA-C6-BTBT-C6, в) PMA-C6-BTBT-C13, г) PMA-C11-BTBT-C8

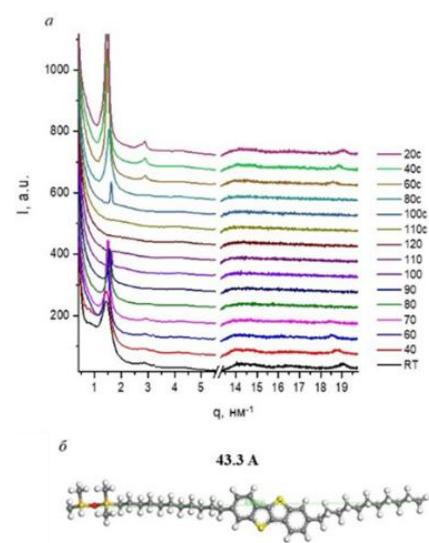


Рисунок 20 – Результаты рентгенофазового исследования полимера **[Si-O-Si-C11-BTBT-C11]n**: а – кривые МУРР и ШУРР при различных температурах; б – молекулярная модель повторяющегося звена **-Si-O-Si-C11-BTBT-C11-** в полностью выпрямленной конформации с указанной длиной

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 21). Как известно, диалкилзамещенные производные **BTBT** (C_n -**BTBT-Cm**) кристаллизуются в моноклинную решетку, 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».

При комнатной температуре у **PDMS-C11-BTBT-C6(20)** (Рисунок 21а) 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 21б) 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. Широкоугольные рефлексы появились вновь ниже 80°C , однако исходная кристаллическая фаза не восстановилась.

Для **PDMS-C11-BTBT-C6(100)** (Рисунок 21в) в малоугловой области наблюдались широкие рефлексы с периодом 4,9 нм. При этом у высокомолекулярного образца **PDMS-C11-BTBT-C6(100)** широкоугольные рефлексы 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).

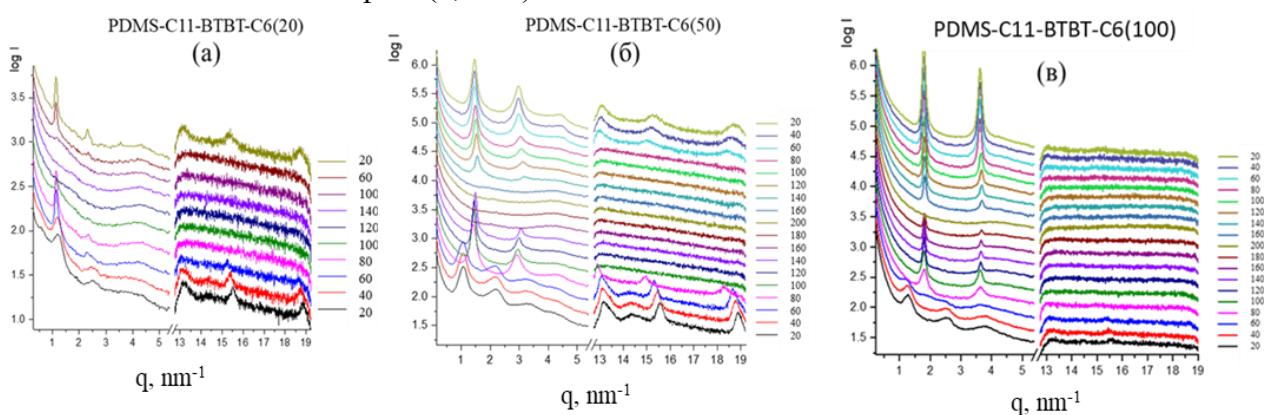


Рисунок 21 – Мало- и большеугловые рентгеновские дифрактограммы для полимеров с гексильными концевыми заместителями **PDMS-C11-BTBT-C6(20,50,100)** (а-в) при нагревании от комнатной температуры до 200°C и последующем охлаждении. Интенсивность указана в логарифмическом масштабе, кривые сдвинуты по вертикали

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

- 1) Влияние содержания **BTBT**-фрагментов: при содержании **BTBT** $\geq 50\%$ формируется

насцентная фаза, не восстанавливающаяся при охлаждении. Поэтому для корректного анализа фазового поведения наиболее информативны данные, полученные после охлаждения;

2) Несмотря на сохранение типа упаковки, рост содержания **BTBT**-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.

Электрические свойства ОПТ на основе синтезированных полимеров

Для исследования возможности применения полученных полимеров в качестве активного слоя были изготовлены ОПТ со структурой BCBG («bottom contact, bottom gate» – нижний контакт, нижний затвор) на кремниевых подложках со слоем кремния в качестве нижнего затвора, оксида кремния в качестве подзатворного диэлектрика, и напыленными золотыми электродами истока и стока.

На первом этапе были изготовлены ОПТ методом Ленгмюра-Блоджетт: для этого были получены растворы полимеров **PDMS-C11-BTBT-C6(100)** и **PDMS-C11-TTA-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 полученные пленки полимера были перенесены на структурированные подложки. Измерения вольтамперных характеристик полученных устройств показали, что ОПТ, изготовленные из **PDMS-C11-TTA-C6(20)**, обладали дырочной подвижностью 10⁻⁵ см²В⁻¹с⁻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-BTBT-C6(100)** не проявили полупроводниковых свойств.

Для изучения влияния метода нанесения, а также влияния количества фрагментов **BTBT** у привитых полимеров на их 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. Наиболее высокие значения подвижностей носителей зарядов были получены у привитых полимеров с 50 %-ным содержанием фрагментов **BTBT**: 1×10⁻² см²В⁻¹с⁻¹ для **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1b)** и 5×10⁻³ см²В⁻¹с⁻¹ для **PDMS-C11-BTBT-C8(50-2)**. При этом у полимера **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1a)** значения оказались ниже на 2-3 порядка - 2×10⁻⁵ см²В⁻¹с⁻¹. При переходе к привитым полимерам с 20 %-ным содержанием фрагментов **BTBT** наблюдается значительное снижение дырочной подвижности, а у полимера с 10 %-ным содержанием фрагментов **BTBT** 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 **BTBT** фрагментов не наблюдалось снижения значений дырочной подвижности, а у полимеров **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1a)**, **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1b)**, **PDMS-C11-BTBT-C8(50-2)** наблюдалось снижение в 10, 5 и 1,5 раза соответственно.

Достигнутые результаты подвижностей носителей зарядов в 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.

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

- 1) Наибольшие значения дырочной подвижности показали устройства ОПТ, изготовленные методом вращающейся подложки;
- 2) Стабильность устройств значительно выше в случае полимеров, содержащих **BTBT** фрагменты. Для **TTA** производных наблюдается быстрая деградация на воздухе;
- 3) Было обнаружено, что со снижением содержания привитых **BTBT** фрагментов в полимерной цепочке снижаются значения подвижностей носителей зарядов;
- 4) Дырочная подвижность для синтезированных полимеров изменялась в широких пределах от 10^{-5} $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ до 10^{-2} $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Наибольшая дырочная подвижность была измерена для полимера **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1b)** и достигла $0,01 \pm 0,005$ $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$;
- 5) Изготовленные ОПТ на основе привитых полимеров, содержащих **BTBT** фрагменты, оказались стабильными спустя 30 дней хранения при нормальных условиях.

Электрические свойства ОПТ на основе смесей полимеров с C8-BTBT

Полупроводники на основе малых молекул демонстрируют превосходные электрические свойства благодаря высокой степени кристалличности и плотному π -перекрытию 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 создает уникальную полупроводящую композицию.

Поскольку полимер **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1b)** обладал лучшими значениями подвижности носителей зарядов, из него были изготовлены смеси с **C8-BTBT** 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 МУРР и ШУРР (Рисунок 22).¹ По данным МУРР полимера **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1b)** при комнатной температуре наблюдалась 2 порядка 001 пика при $q = 1,27$ и $2,53$ nm^{-1} , что соответствует межслоевому расстоянию 4,96 нм (Рисунок 22а). По данным ШУРР наблюдался набор характерных рефлексов, типичных для производных **BTBT**: 13,3, 14,5, 15,6 и 18,7 nm^{-1} (Рисунок 22б). Данные по **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1b)** согласуются с бислойным расположением боковых цепей **BTBT**, которые переплета-

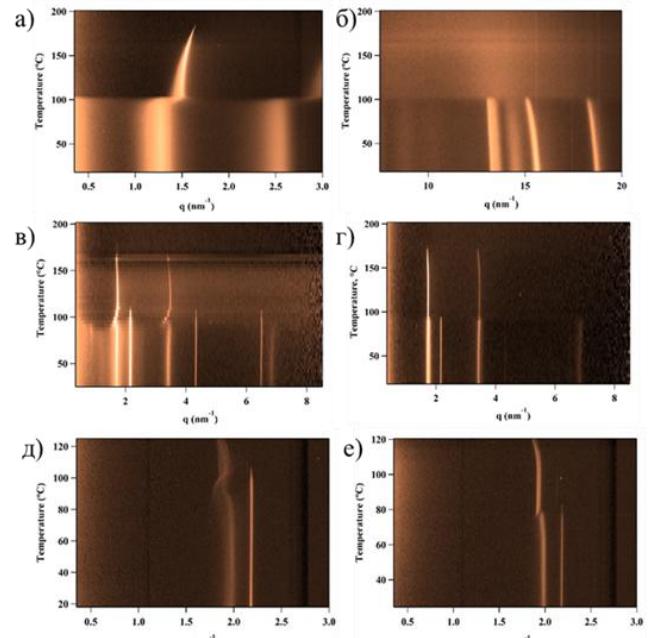


Рисунок 22 – Данные МУРР (а) и ШУРР (б) для полимера **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1b)**, данные МУРР при нагревании и охлаждении смесей **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1b)** и **C8-BTBT** в соотношениях 1:1 (в, г) и 1:5 (д, е)

1 Автор выражает благодарность проф. Иванову Д.А. и Умарову А.З. (Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) за проведенные рентгенофазовые исследования синтезированных полимеров.

ются с неупорядоченными областями, в которых располагаются полимерные цепочки (Рисунок 23а).

Смесь **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1b)** с **C8-BTBT** в соотношении 1:1 обладает структурой при комнатной температуре, отличной от структуры чистого **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1b)** (Рисунок 22в). На картине МУРР появляются два основных пика: 1,7 и 2,16 нм⁻¹. Первый пик соответствует ламеллярной упаковке в смеси, тогда как второй соответствует упаковке чистого **C8-BTBT**. После охлаждения исходная структура пиков не восстанавливается (Рисунок 22г).

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 совместная монослойная упаковка (Рисунок 23б). При этом толщина кристаллического подслоя в ней немного меньше, чем у чистого **BTBT**, следовательно, в кристаллическую решетку включено меньше восьми метильных звеньев -CH₂- от алкильных сегментов, присоединенных к фрагменту **BTBT**. Оставшиеся участки цепей, вероятно, локализованы в аморфном подслое.

Картина ШУРР смеси 1:5 (Рисунок 22в) очень похожа на картину смеси 1:1, однако ламеллярный период смеси уменьшается. Пик **BTBT** 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 **C8-BTBT**.

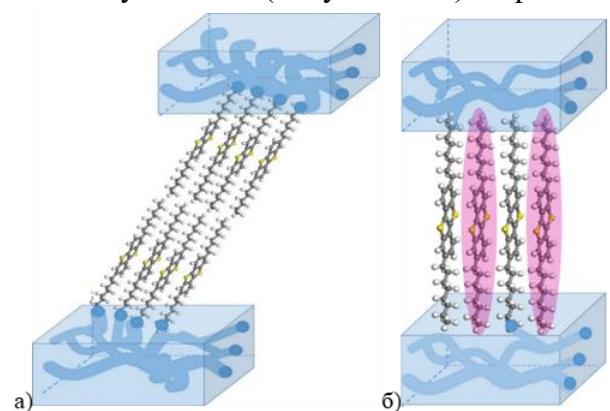


Рисунок 23 – Модели упаковки: (а) полимера **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1b)**, (б) смеси полимера **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1b)** и **C8-BTBT**

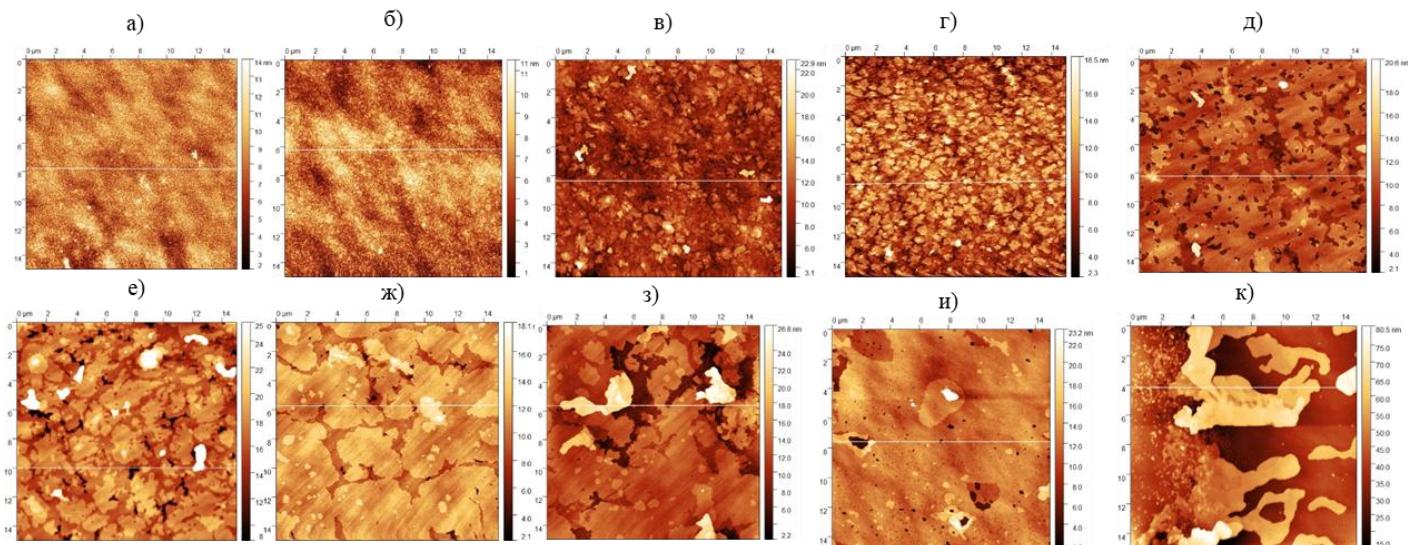


Рисунок 24 – ACM морфология пленок смесей **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1b)** и **C8-BTBT** измеренная после изготовления и спустя месяц в соотношении 1:1 (в, г), 1:5 (д, е), 1:9 (ж, з), полимера (а, б) и **C8-BTBT** (и, к)

Из полученных смесей были изготовлены ОПТ методом вращающейся подложки, исследована морфология полученных пленок методом ACM и электрические свойства после изготовления и спустя 3 недели хранения (Рисунок 24).² Как видно на ACM изображениях, поверхность пленки полимера

² Автор выражает благодарность Шапошник П.А. (ИСПМ РАН) за проведенные исследования ACM и электрических характеристик синтезированных полимеров и их смесей с C8-BTBT.

достаточно гладкая, а при увеличении доли **C8-BTBT** в смеси увеличиваются размеры кристаллитов на поверхности полученной пленки. Также с увеличением содержания **C8-BTBT** 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 визуально близка к агрегации пленок из **C8-BTBT**. 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 **C8-BTBT** в 40 раз (Таблица 5).

Таблица 5 – 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	$\mu, \text{см}^2\text{B}^{-1}\text{c}^{-1}$	μ через 3 недели хранения, $\text{см}^2\text{B}^{-1}\text{c}^{-1}$
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)

Таким образом, исследование полимера **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1b)** методом мало- и широкоуглового 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-BTBT-C8** полимера и добавленного **C8-BTBT**. По мере увеличения содержания **C8-BTBT** 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-BTBT**.

Изготовленные ОПТ из смесей полимеров с 50 %, 20 % и 10 % содержанием фрагментов **BTBT** в различных соотношениях позволили выяснить, что значения подвижностей ОПТ на основе смесей сравнимы с ОПТ на основе чистого **C8-BTBT**, полученных в аналогичных условиях. Показано, что наиболее эффективными являются смеси из полимера **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1b)**, средние подвижности носителей заряда которого находятся в диапазоне 0,12–0,19 $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$.

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

ВЫВОДЫ

1) Разработаны методы синтеза и получены новые гребнеобразные полисилоксаны и полиметакрилаты, содержащие аннелированные фрагменты **BTBT** и **TTA** в составе боковых заместителей, а также линейные поликарбосилансиликсаны, содержащие фрагменты **BTBT** 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 насcentную 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 **BTBT** приводит к повышению температур и энталпий 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 энталпий фазовых переходов, при этом увеличение длины алкильного концевого фрагмента незначительно понижает температуры, но существенно повышает энталпии фазовых переходов;

5) Показано, что увеличение длины алифатического спейсера между аннелированными и силоксановыми фрагментами в основной цепи кремнийорганических полимеров приводит к повышению температур и энталпий фазовых переходов. Аналогичный эффект наблюдается для метакрилатных полимеров, содержащих привитые фрагменты **BTBT** 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 **BTBT** с концевыми октильными заместителями;

7) Показано, что добавление синтезированных привитых полимеров, содержащих **BTBT** фрагменты в боковых заместителях, к **C8-BTBT** 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 ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Simple synthesis of alkyl derivatives of tetrathienoacene and their application in organic field-effect transistors / M. S. Skorotetcky, O. V. Borshchev, **E.A. Заборин** [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.
4. Новые кремнеорганические материалы для органической электроники, модифицированные [1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофеновыми фрагментами / **Е. А. Заборин**, О. В. Борщев, В. В. Городов [и др.] // Курчатовская междисциплинарная молодёжная научная школа : Сборник аннотаций, Москва, 20–23 марта 2023 года. – Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение "Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", 2023. – С. 147. – EDN THROED.
5. Новые кремнийорганические олигомеры, модифицированные диалкилпроизводными [1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофена: синтез, термическое и фазовое поведение / **Е. А. Заборин**, О. В. Борщев, М. С. Скоротецкий [и др.] // Олигомеры-2022 : Сборник трудов XIX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Тезисы докладов, Сузdalь, 19–24 сентября 2022 года / Отв. редактор М.П. Березин. Том 2. – Москва-Суздаль-Черноголовка: Общество с ограниченной ответственностью "Сам Полиграфист", 2022. – С. 30. – EDN TFAQYL.