

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Химико-технологический институт
Кафедра органической и биомолекулярной химии

На правах рукописи



Климарева Елена Леонидовна

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ 3,4-ФЕНИЛЕНДИОКСИТИОФЕНОВ,
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫМИ
ГРУППАМИ, А ТАКЖЕ ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ,
КАК МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ**

1.4.3. Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Зырянов Григорий Васильевич

Екатеринбург – 2021

Содержание

Введение	5
1. Аналитический обзор литературы	10
1.1 Сопряженные полимеры	10
1.2 Сопряжённые олигомеры.....	11
1.3 Принцип работы органических полевых транзисторов и органических светодиодов	11
1.4 Необходимые характеристики для органических полупроводников.....	14
1.5 Политиофены	15
1.5.1 Поли(3-гексилтиофен), РЗНТ	18
1.6 Олиготиофены.....	18
1.7 Поли-3,4-этилендиокситиофен (PEDOT).....	20
1.7.1 Синтез производных EDOT.....	21
1.7.2 Синтез олигомеров донорно-акцепторного типа на основе EDOT	23
1.8 3,4-(1,2-Фенилендиокси)тиофен (PheDOT).....	24
1.9 Гидрофобные и супергидрофобные свойства поверхностей	29
1.9.1 Поверхностное смачивание и контактный угол (КУ)	30
1.9.2 Классификация и определение смачивания поверхности.....	32
1.9.3 Супергидрофобные свойства растений.....	32
1.9.4 Формирование супергидрофобных поверхностей на примере производных PheDOT.	33
1.10 Электролюминесцентные полимеры для светоизлучающих устройств	35
1.11 Заключение	36
2. Обсуждение результатов	38
2.1 Синтез 3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофенов, функционализированных электроноакцепторными фрагментами.....	43
2.1.1 Синтез новых представителей PheDOT	43
2.1.2 DFT-расчёты	54
2.1.3 Электрохимические характеристики и данные УФ-ВО спектроскопии	68

2.2 Влияние структурных изменений в функционализированных производных 3,4-фенилендиокситиофена и условий электрополимеризации на наноструктуру поверхности и парагидрофобные свойства их электрополимеризованных пленок.....	72
2.2.1 Синтез функционализированных производных 3,4-фенилендиокситиофена	72
2.2.2 Электрополимеризация функционализированных производных 3,4-фенилендиокситиофена.....	80
2.2.3 Влияние электроноакцепторных групп производных 3,4-фенилендиокситиофена на наноструктуру поверхности и гидрофобные свойства их электрополимеризованных пленок	85
2.2.4 Влияние условий электрополимеризации и структурных изменений в функционализированных производных 3,4-фенилендиокситиофена на наноструктуру поверхности и парагидрофобные свойства их электрополимеризованных пленок	91
2.3 Синтез и свойства плоских сопряжённых олигомеров на основе 3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофена.....	103
2.3.1 Синтез мономера 3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофена (PheDOT) (1a)	104
2.3.3 Синтез симметричного тетрамера PheDOT (82) с концевыми <i>n</i> -гексаноильными группами.....	106
2.3.4 Синтез симметричного димера PheDOT (10) с концевыми <i>n</i> -гексаноильными группами	109
2.3.5 Исследование спектров УФ- и фотолюминесценции синтезированных производных PheDOT	110
2.4 Синтез тримеров и сополимера тиофен-флуорена с акцепторными группами и изучение влияния структуры на электрические и оптические свойства	112
2.4.1 Синтез тиофен-флуореновых тримеров.....	113
2.4.2 DFT исследования флуорен-тиофеновых тримеров.....	113
2.4.3 Циклическая вольтамперометрия тримеров	115
2.4.4 Фотофизические исследования тримеров в растворе.....	117
2.4.5 Фотофизические исследования тримеров в твёрдом состоянии.....	119
2.4.6 Спектроэлектрохимические исследования тримеров (12 и 13)	121
2.4.7 Синтез и характеристика PheDOT-сополимера (14)	123

2.4.8 Фотофизические изучения PheDOT-сополимера p[P-F8] (14) в растворе.....	124
2.4.9 Фотофизические изучения PheDOT-сополимера p[P-F8] (14) в твёрдом состоянии..	125
2.4.10 Спектроэлектрохимические исследования сополимера p[P-F8] (14)	126
3. Экспериментальная часть.....	128
3.1 Микроволновый синтез PheDOT и его аналогов	129
3.2 Синтез 1Naph-PheDOT (4) и 2Naph-PheDOT (6).....	135
3.3 Синтез 9Ant-PheDOT (5).....	140
3.4 Синтез димера (2Naph-PheDOT) ₂ (7) [107].....	147
3.5 Синтез тримера (2Naph-PheDOT) ₃ (8)	149
3.6 Синтез несимметричного гексаноил-замещенного димера PheDOT (9).....	151
3.7 Синтез симметричного тетрамера PheDOT с гексаноильными группами (11)	156
3.8 Синтез симметричного гексаноил-замещенного димера PheDOT (10).....	157
3.9 Синтез тримеров F-P-F (12) и F-QxDOT-F (13)	158
3.10 Синтез сополимера p[P-F8] (14)	160
Заключение	161
Список используемых сокращений	163
Список литературы.....	165
Приложение. SEM-изображения полимерных поверхностей.....	183

Введение

Актуальность и степень разработанности темы исследования. В последние десятилетия активно изучались проводящие полимеры на основе органических компонентов (так называемые синтетические металлы) на предмет применения в органической (опто)электронике и фотовольтаике. В результате этих исследований был получен поли(3,4-этилендиокситиофен), **PEDOT**, который имеет стабильную и высокую проводимость в легированной форме в смеси с другим иономером, полистиролсульфонатом, (PEDOT:PSS), и используется в качестве прозрачного проводящего полимера в различных устройствах [1, 2]. За счет внутримолекулярных взаимодействий S---O между соседними мономерными звеньями **EDOT** обладает плоской полимерной цепью, что обуславливает хорошие электронные свойства соединения. Согласно данным литературы, основным недостатком полимеров на основе **EDOT** является то, что функционализация этиленового мостика в мономере практически не влияет на настройку электронных свойств полимера, так как заместители, присоединенные к sp^3 углеродным атомам, не сопряжены с тиофеновым кольцом, выходят из плоскости полимера и негативным образом влияют на π - π укладку между полимерными цепями, нарушая ее.

Что касается бензоаннелированных аналогов **EDOT**, например, недавно опубликованном 3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофене, **PheDOT** [3], то они способны образовывать олигомеры и/или полимеры (**pPheDOT**) с повышенной жесткостью и плоской структурой основной цепи. А из-за несколько более высокого потенциала окисления (примерно на 0.3-0.4 В), чем у **PEDOT**, полимеры на основе **pPheDOT** являются более стабильными в нелегированном состоянии. Кроме того, бензольное кольцо боковой цепи в **PheDOT** способно подвергаться дополнительной модификации полимерной структуры без нарушения планарности, но с возможностью настройки электронных свойств. Помимо этого, в группе ученого F. Guittard было обнаружено интересное свойство некоторых замещенных **PheDOT**, когда при электрополимеризации они образуют хорошо упорядоченные нанотрубки полимеров **p[PheDOT]** на поверхности, причем без какой-либо матрицы [4, 5]. При этом присутствующие на поверхности полимерных пленок нанотрубки придают этой поверхности парагидрофобные свойства с чрезвычайно высокими контактными углами воды (до $\theta_w \sim 130-150^\circ$) и высокой адгезией воды, даже если нанотрубки образованы из внутренне гидрофильных полимеров (угол Юнга $\theta^Y \sim 60^\circ$). Материалы с парагидрофобными свойствами актуальны для создания антикоррозионных, антиобледенительных, антибактериальных покрытий, для конструкции мембран и так далее.

Таким образом, синтез новых производных **PheDOT**, а также олигомеров и полимеров на их основе актуален для получения новых материалов с уникальными прикладными характеристиками.

Цель диссертационной работы. Целенаправленный синтез соединений с заданными электронными свойствами на основе производных **PheDOT** для возможного применения в качестве материалов для органической электроники, установление закономерностей «структура-свойство» и «структура-функции». Исследование фотофизических свойств полученных соединений. Установление влияния структуры **PheDOT** на электронные и поверхностные свойства их электрополимеризованных наноструктурированных полимерных плёнок.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Разработать методику синтеза новых производных **PheDOT** с электроноакцепторными группами в бензольном кольце (**EWG-PheDOT**) и их аналогов с расширенной боковой π -ароматической и гетароматической системой (**ArDOT**).

2. Изучить геометрию и электронную структуру олигомеров и полимеров, полученных из синтезированных мономеров **EWG-PheDOT** и **ArDOT**, в том числе методом теории функционала плотности (DFT) на теоретическом уровне B3LYP/6-31G(d) в газовой фазе.

3. Сравнить данные теоретических DFT-расчётов с таковыми, полученными экспериментальным путем при помощи циклической вольтамперометрии.

4. Синтезировать мономеры **PheDOT** и их электрополимеризованные полимеры, исследовать поверхностные свойства последних для оценки факторов, влияющих на формирование морфологии поверхности.

5. Разработать методику синтеза плоских сопряжённых олигомеров на основе производных **PheDOT**, а также тримеров и сополимеров на основе тиюфен-флуоренов с акцепторными группами и изучить влияние структуры соединений на электрические и оптические свойства.

Научная новизна и теоретическая значимость работы. Предложен удобный одnoreакторный метод синтеза новых производных **PheDOT** с электроноакцепторными группами в бензольном кольце (**EWG-PheDOT**) и их аналогов с расширенной боковой π -системой или с гетероароматическими кольцами **ArDOT**.

Посредством электрополимеризации производных **PheDOT** синтезированы новые полимерные материалы, обладающие супер-гидрофобными поверхностными свойствами, которые были детально изучены.

Синтезированы и охарактеризованы новые олигомеры на основе **PheDOT** как перспективные материалы для n-типа органических полевых транзисторов (OFET).

Синтезированы и охарактеризованы новые серии донорно-акцепторных тримеров и сополимеров на основе флуорен/**PheDOT** как перспективные материалы для органических светоизлучательных диодов (OLED).

Практическая значимость работы. Разработан препаративный метод синтеза новой серии производных **EWG-PheDOT** и их аналогов (с расширенной боковой π -системой и с гетероароматическими кольцами **ArDOT**), а также была продемонстрирована возможность настройки пограничных орбиталей (ВЗМО, НСМО) полимеров на основе синтезированных соединений за счет их функционализации, что актуально для разработки органических электронных материалов (OFET, OLED).

Изучена взаимосвязь структуры мономеров на основе **PheDOT** с электронными и поверхностными свойствами наноструктурированных электрополимеризованных полимеров на их основе, что является актуальным для создания материалов для конструкции мембран.

С использованием метода циклической вольтамперометрии, расчётов DFT, УФ-спектроскопии и фотолюминесценции была продемонстрирована возможность точной настройки оптоэлектронных свойств материалов на основе донорно-акцепторных флуорен/**PheDOT** тримеров и сополимеров путем функционализации боковых цепей и улучшения квантового выхода, что можно использовать для конструирования светоизлучательных диодов.

Методология и методы диссертационного исследования основаны на анализе литературных данных, квантово-химическом моделировании структуры новых соединений, направленном органическом синтезе, использовании катализаторов при проведении синтеза органических соединений. Все вновь полученные соединения охарактеризованы необходимым набором физико-химических и спектральных данных (спектры ЯМР, масс-спектры электронного удара, УФ-спектры). Для ряда соединений строение доказано методом рентгеноструктурного анализа. Свойства синтезированных молекул исследовались такими методами, как УФ-вид. спектроскопия, вольтамперометрия, квантовохимические расчеты, сканирующая электронная микроскопия. Для анализа геометрии и электронной структуры основного и возбужденного состояния молекулы и теоретического расчета электронных спектров поглощения и испускания использовали теорию функционала плотности. Расчеты выполнены методом DFT в приближении B3LYP в сочетании с базисом 6-31G(d).

Достоверность полученных данных обеспечена использованием современных и стандартных методов исследования, применением сертифицированного оборудования, хорошей

воспроизводимостью экспериментальных результатов. Полученные закономерности подтверждаются отсутствием противоречий с ранее известными сведениями.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Новый метод синтеза серии производных **PheDOT** с электроноакцепторными группами в бензольном кольце (**EWG-PheDOT**) и их аналогов (с расширенной боковой π -системой или с гетероароматическими кольцами **ArDOT**).

2. Изучение влияния структурных изменений в функционализированных 3,4-фенилендиокситиофенах на наноструктуру поверхности и парагидрофобные свойства их электрополимеризованных пленок.

3. Синтез и свойства плоских сопряжённых олигомеров на основе 3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофена.

4. Синтез тримеров и сополимера на основе тиофен-флуорена с акцепторными группами и изучение влияния структуры на электрические и оптические свойства.

Личный вклад автора состоял в сборе, систематизации и анализе литературных данных по синтезу и свойствам производных 3,4-этилендиокситиофена, планировании и проведении экспериментальных исследований, анализе экспериментальных и спектральных данных, обработке и обобщению результатов, подготовке основных публикаций по теме диссертации.

Апробация. Результаты работы доложены на III Международной научной конференции “Химия в федеральных университетах” (Екатеринбург, 2015), WSOC 2016 зимней конференции молодых учёных по органической химии (Красновидово, 2016), международной конференции по науке и технологии синтетических металлов «ICSM-2016», (Гуанчжоу, Китай, 2016), 13-й Международном симпозиуме по функциональным π -электронным системам (F π 13) (Гонг-Конг, 2017), III Международной конференции “Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов” MOSM 2019 (Екатеринбург, 2019).

Публикации. По материалам работы опубликовано 4 статьи в международных научных журналах, входящих в перечень ВАК, а также 5 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из четырёх разделов: введения, аналитического обзора литературы, результатов и обсуждения, экспериментальной части и заключения. Полное содержание работы изложено на 185 страницах и содержит 26 схем, 18 таблиц, 71 рисунок. Библиографический список цитируемых документов состоит из 191 наименований.

Благодарности. Автор выражает сердечную благодарность и глубочайшую признательность за поддержку, наставничество и возможность заниматься научной деятельностью д.х.н., профессору Ю. Ю. Моржерину (УрФУ, г. Екатеринбург), научному руководителю диссертационной работы д.х.н., профессору РАН Г. В. Зырянову; профессору И. Ф. Перепичка (Северо-Западный политехнический университет, Китай) - за помощь и возможность проведения исследований в Бангорском университете (Англия); М. Р. Krompiec, S. N. Vaxter и И. Ф. Перепичка (Бангорский университет, Англия) - за проведение квантово-химических расчётов и выполнение части синтетической работы первого раздела диссертации; D. S. Yufit (Даремский университет, Англия) - за выполнение PCA; I. Schewtschenko, D. Congrave, R. Hurst, T. K. Britten, C. Milne (Бангорский университет, Англия) - за помощь в проведении исследования; T. Darmanin, F. Guittard и G. Godeau (Université Côte d'Azur, Франция) - за исследование морфологии и смачиваемости поверхности полимеров; Z. Wang (Бангорский университет, Англия) - за помощь в проведении спектроскопических исследований; к.х.н. П. Е. Прохоровой и к.х.н. К. Л. Обыденнову - за неоценимую моральную и физическую поддержку. Также автор выражает искреннюю признательность за помощь и поддержку заведующему кафедрой ТОС ХТИ д.х.н., профессору В.А. Бакулеву, профессору кафедры ОиБХ ХТИ чл.-корр. РАН В. Л. Русининову, директору ХТИ М. В. Вараксину, а также научным сотрудникам и преподавателям обеих кафедр. Работа была выполнена в рамках проекта Совета Президента РФ по грантам (грант № НШ-2700.2020.3).

1. Аналитический обзор литературы

Данный аналитический обзор включает сведения о необходимых характеристиках для органических полупроводников, примерах использования поли/олиготиофенов в органических полевых транзисторах, некоторые методы синтеза и модификации структуры 3,4-этилендиокситиофена, с подробным акцентом в рамках данной работы на 3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофене, а также применение электрополимеризованных производных 3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофена в качестве супергидрофобных/парагидрофобных поверхностей.

1.1 Сопряженные полимеры

Область исследований сопряженных полимеров и олигомеров, полупроводников на основе «пластика» и металлов начала активно развиваться с момента открытия учёными Alan Heeger, Alan MacDiarmid и Hideki Shirakawa электропроводности в сопряженном транс-полиацетилене [6] (Нобелевская премия по химии в 2000 году).

Интерес к органическим проводящим полимерам обусловлен возможностью совмещения электронных свойств (проводимости) неорганических материалов с технологичностью органических полимеров [7, 8] в одном материале [9].

Основные области применения проводящих полимеров: органические светоизлучающие диоды (OLED), органические полевые транзисторы (OFET), органические солнечные элементы (OSC), электрохромные устройства отображения информации и различные сенсоры [10, 11].

Чаще всего полимерные полупроводники имеют непрерывную цепочку мономеров, содержащих sp^2 -гибридизированные атомы углерода с формальным чередованием двойная/одинарная связь между углеродными атомами. Конечная электропроводность достигается за счет химического или электрохимического легирования полупроводникового материала. Важными параметрами полупроводниковых полимеров являются ширина запрещенной зоны (E_g) и положение высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) по сравнению с вакуумом. Одно из главных преимуществ полимерных полупроводников - возможность настраивать ширину запрещенной зоны и положение уровней ВЗМО и НСМО с помощью молекулярного дизайна. В отличие от неорганических полупроводников, даже небольшая модификация химической структуры органического мономера может привести к большим изменениям электрических и оптических свойств полимерного полупроводника на его основе [12].

1.2 Сопряжённые олигомеры

Монодисперсные олигомеры с понятной химической структурой – отличные модельные соединения для соответствующих полидисперсных полимеров, которые могут иметь дефекты в сопряженных цепях [13, 14]. Мониторинг различных свойств в зависимости от длины цепи позволяет объективно оценить отношение структура-свойства и экстраполировать его к полимеру [15]. Почти для всех основных сопряженных полимеров была получена серия соответствующих олигомеров [16]. Изучение олигомеров наравне с полимерами привело к делению органической электроники на два раздела. С одной стороны, исследуются сопряженные полимеры, которые могут быть получены довольно просто и дешево путем полимеризации мономеров, но при этом обладают таким недостатком, как меньшая упорядоченность молекулярной структуры, что, соответственно, приводит к увеличению числа дефектов тонких пленок. Кроме того, даже небольшие примеси в основной полимерной цепи могут оказывать негативное влияние на производительность опико-электронных приборов. С другой стороны, существует много сопряженных олигомеров со строго определённой структурой, которые могут быть синтезированы пошагово. Как правило, такие материалы требуют более дорогостоящих методов получения и выделения, но они обладают практически 100% бездефектностью и химической чистотой.

Тонкие пленки π -сопряженных органических молекул из относительно небольших олигомеров широко применяются в качестве активных материалов электронных и опико-электронных приборов [17, 18, 19], в том числе органических полевых транзисторов (OFET) [20, 21, 22] и органических светоизлучающих диодов (OLED) [23, 24].

1.3 Принцип работы органических полевых транзисторов и органических светоизлучательных диодов

Органические полевые транзисторы содержат три основных компонента: электроды (исток, сток и затвор), полупроводник и диэлектрические слои. На Рисунке 1f показан пример полностью полимерного органического полевого транзистора (OFET), состоящего из поли(3,4-этилендиокситиофен)–поли(стиролсульфоновой кислоты) (PEDOT/PSS) в качестве электродного материала, региорегулярного поли(3-гексилтиофена) в качестве полупроводника, а также полимерной подложки и диэлектрика [25]. Взаимосвязь между тремя электродами (затвор, сток и исток) заключается в том, что затвор управляет движением носителей заряда от истока к стоку.

Принцип работы органических полевых транзисторов схематично представлен на Рисунке 1а-е: показано положение уровней ВЗМО и НСМО органического полупроводника относительно уровней Ферми электродов истока и стока. Если к затвору не приложено напряжение (Рисунок 1а), в органическом нелегированном полупроводнике какие-либо носители зарядов отсутствуют. При приложении к затвору положительного напряжения (Рисунок 1б) на границе диэлектрика индуцируются отрицательные заряды (канал n -типа). Если уровень Ферми металлических электродов исток-сток близок к уровню НСМО органического полупроводника, тогда отрицательные заряды могут быть инжектированы и экстрагированы электродами с помощью приложенного к ним напряжения исток-сток V_D (Рисунок 1д). Такой органический полупроводник, способный проводить только носители отрицательных зарядов, называется полупроводником n -типа. Если приложить отрицательное напряжение (Рисунок 1с), на границе диэлектрика индуцируются положительные заряды (канал p -типа). Если уровень Ферми металлических электродов исток-сток близок к уровню ВЗМО органического полупроводника, тогда положительные заряды могут быть извлечены электродами с помощью приложенного к ним напряжения V_D (Рисунок 1е). Такой органический полупроводник, способный проводить только носители положительных зарядов, называется полупроводником p -типа [26].

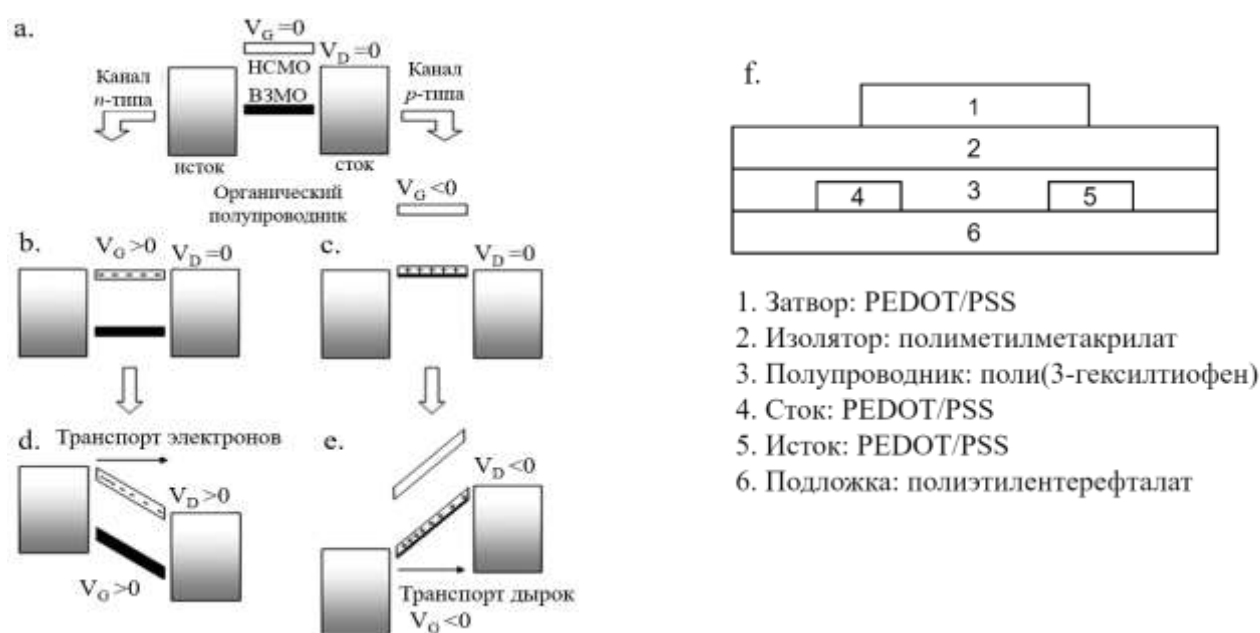


Рисунок 1.1 – а) Диаграмма для энергетических уровней Ферми металлических электродов исток-сток и уровней ВЗМО-НСМО полупроводника при $V_G = 0$ и $V_D = 0$; б) принцип работы полевого транзистора при накоплении электронов и д) транспорте электронов, с) накоплении дырок, е) транспорте дырок [26]; ф) конфигурация полимерного OFET с верхним затвором [25]

Органический светоизлучательный диод – это полупроводниковое устройство, излучающее свет в результате электролюминесценции при пропускании через него электрического тока. Как показано на Рисунке 1.2а, это происходит в результате рекомбинации носителей заряда (дырок и электронов), инжектированных в полупроводник. Если они объединяются в синглетное возбужденное состояние, идентичное тому, которое образуется при фотолюминесценции в ходе возбуждения электрона от ВЗМО до НСМО, то излучательная дезактивация этого возбужденного состояния вызывает его люминесценцию, которая в виде света определенной длины волны излучается наружу через прозрачный анод. Цвет излучения зависит от размера запрещенной зоны ВЗМО-НСМО, которая для видимого света (380-780 нм) соответствует 1.5-3.2 эВ [27].

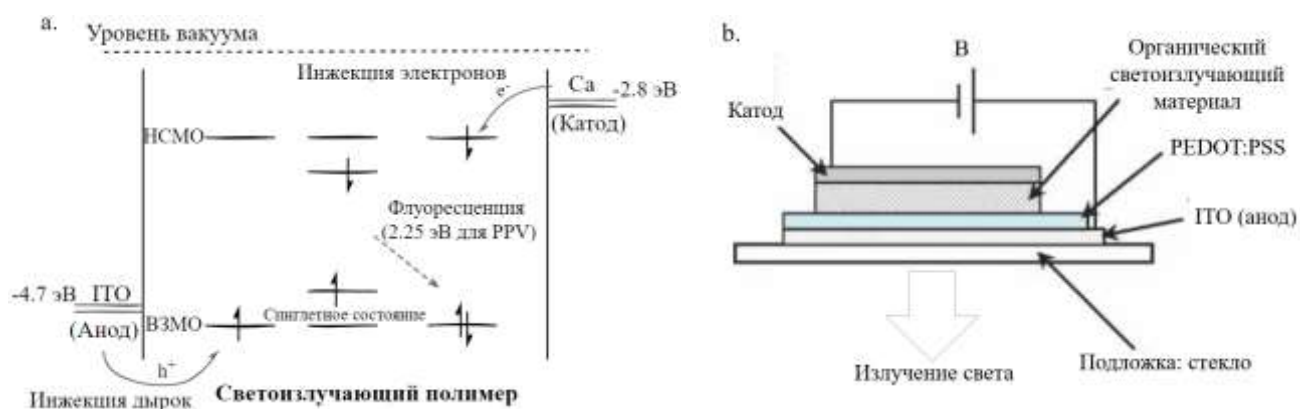


Рисунок 1.2 – а) Электролюминесценция в сопряженном полимерном материале, где ITO – оксид индия-олова, PPV - поли(пара-фенилен винилен); б) структура OLED

Органический светодиод представляет собой тонкопленочное «сэндвичеобразное» устройство, в котором тонкая люминесцентная пленка активного материала зажата между двумя электродами (Рисунок 1.2б). В качестве анода используют тонкий слой оксида индия и олова (ITO), нанесенный на прозрачную стеклянную подложку. В качестве катода используют алюминий, кальций, сплавы магний-серебро и литий-алюминий, а иногда и многослойные структуры (Al / LiF или Al / CsF) [28].

Одним из основных требований, предъявляемых к органическому полупроводнику в OLED, является соответствие работ выхода электродов положениям ВЗМО и НСМО светоизлучающего вещества активного слоя. При разработке нового полимера для использования в светодиодах необходимо следить за тем, чтобы энергии ВЗМО и НСМО полупроводника как можно точнее соответствовали требуемым материалам электродов.

Таким образом, подход к разработке сопряженных полимеров с настройкой уровней ВЗМО и НСМО и ширины запрещенной зоны полимерного материала является актуальным для использования полимерного материала как в качестве OLED, так и OFET.

1.4 Необходимые характеристики для органических полупроводников

Было принято, что значение малой ширины запрещенной зоны лежит в пределах 1.5-2.0 эВ [29]. Цель текущих исследований для проводящих полимеров - снижение энергии запрещенной зоны (E_g).

Преимущества органических полупроводниковых материалов:

1. Малая ширина запрещенной зоны проводящего полимера способствует легкости легирования для достижения внутренней металлической проводимости [30, 31].
2. Наряду с улучшенной электропроводностью, данные материалы обладают повышенной фотоэлектропроводностью [32].
3. Материалы с малой шириной запрещенной зоны, имеющие большие нелинейные оптические коэффициенты [33], востребованы для применения в нелинейной оптике [34].

Для достижения малой ширины запрещенной зоны и высокой подвижности заряда в органических полупроводниках есть ряд необходимых условий [26, 35, 36]:

1. Положения уровней ВЗМО и НСМО органического полупроводника.
 - Для стабильности на воздухе уровень НСМО для соединений, используемых в полевом транзисторе n -типа, должен быть ниже -3.9 эВ относительно уровня вакуума.
 - Для стабильности на воздухе уровень ВЗМО для соединений, используемых в полевом транзисторе p -типа, должен быть от -5.1 до -5.6 эВ относительно уровня вакуума.
 - Для соединений, используемых в амбиполярных полевых транзисторах и в фотовольтаических ячейках, должны выполняться оба критерия по уровням НСМО и ВЗМО, что обеспечит малую ширину запрещенной зоны.
2. Супрамолекулярная организация: способность к самоорганизации на поверхности подложки для увеличения подвижности заряда.

3. Высокая химическая чистота соединения.
4. Достаточная растворимость в органических растворителях.

1.5 Политиофены

Политиофены играют важную роль в области проводящих полимеров и находят применение в качестве активных компонентов органических электронных устройств, благодаря хорошей термической и окислительной стабильности, высокой подвижности носителей заряда, легкости обработки и относительной простоты синтеза. Вследствие электронно-избыточного характера тиофенового кольца политиофены могут быть легко окислены 3 методами:

1. В процессе электрополимеризации [37, 38], когда окисление тиофен-содержащих мономеров в катион-радикалы (с последующей их рекомбинацией в полимеры) проходит под действием приложенного электрического потенциала.
2. Металл-катализируемыми реакциями (полимеризации) (Схема 1.1) [39, 40]

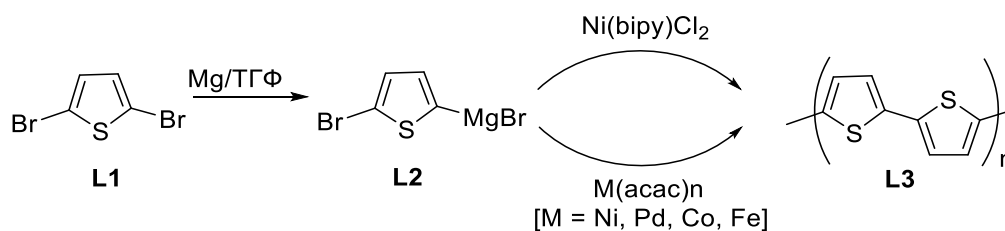


Схема 1.1

3. Химической окислительной полимеризацией (Схема 1.2) [41]

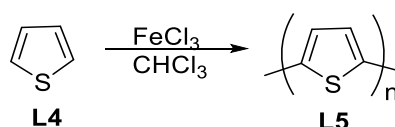


Схема 1.2

Незамещенные сопряженные полимеры на основе тиофена, как правило, мало- или нерастворимые (в органических растворителях) и неплавкие соединения, что является существенным недостатком для их характеристики и возможных технологических применений. Стандартная процедура введения длинных гибких боковых цепей в основную цепь сопряженной политиофеновой системы (для повышения растворимости) часто имеет негативное влияние на электрическую проводимость полимеров в окисленных состояниях [42]. В случае политиофена замещение атомов водорода в С3-положении тиофенового цикла алкильной цепью практически не влияет на проводимость полимера, но придаёт растворимость и, следовательно, способность к переработке. Введение боковых групп в тиофен-содержащие

мономеры представляет собой наиболее прямой и простой подход к уменьшению запрещенной зоны полученных политиофенов [43].

В принципе, с использованием метода электрополимеризации и химической окислительной полимеризации префункционализированных мономеров, необходимые алкильные заместители могут быть включены в полимерную цепь. Однако, региорегулярность полученного полимера может быть неоднородной, и полимерная цепь будет содержать смешанные фрагменты геометрии голова к хвосту (НТ, **L6**), голова к голове (НН, **L7**), хвост к хвосту (ТТ, **L8**) (Рисунок 1.3)

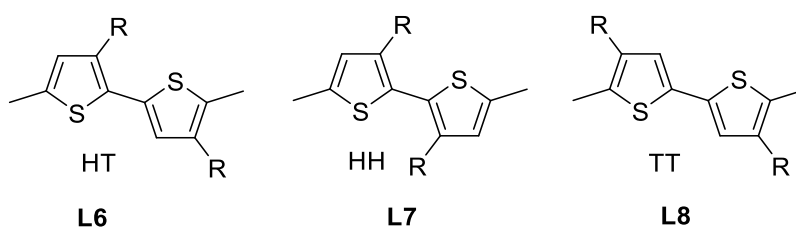


Рисунок 1.3 - Различные ориентации заместителей в 3-замещённых политиофенах

Важным фактом является то, что региорегулярность полимерной цепи оказывает значительное влияние на ширину запрещённой зоны и, следовательно, на полупроводниковые и светоизлучающие свойства полимеров. Полимеры с региорегулярностью голова к голове (НН, **L7**) приводят к материалам с повышенной шириной запрещенной зоны вследствие сокращения сопряжения полимерной цепи из-за пространственных эффектов, возникающих из-за нарушения планарности [44, 45].

В случае региорегулярности голова к хвосту (Рисунок 1.3, **L6**) происходит понижение запрещенной зоны. Такие полимеры обладают улучшенной электропроводностью, подвижностью носителей заряда в материале, оптической нелинейностью и улучшенными магнитными свойствами в отличие от нерегиорегулярных полимеров. Для синтеза региорегулярных поли(3-алкилтиофенов) (Схема 1.3, **L14**) успешно применяются реакции кросс-сочетания с использованием никель- и палладий-содержащих катализаторов. Так, группа McCullough разработала т.н. «магнийорганический метод» синтеза политиофенов [46, 47], после чего группа Rieke сообщила о похожем «цинкорганическом» методе (метод Негиши) [48, 49]. Метод McCullough приводил к образованию региорегулярных поли(3-алкилтиофенов) (**L14**) с 98-100% выходом НТ-региоизомера, а затем он был преобразован в т.н. GRIM метод [50]. Также были опубликованы синтезы политиофенов с использованием оловоорганического метода, основанного на реакции кросс-сочетания по методу Стилле [51, 52], и борорганического метода, основанного на реакции кросс-сочетания по методу Сузуки [53, 54].

Обсуждаемые методы представлены на Схеме 1.3. Две важные особенности этих реакций кросс-сочетания в том, что они являются региоселективными, идут через образование С-С связи, причем в некоторых случаях высокая региоселективность обеспечивается путем подбора катализатора.

Электропроводность функционализированных политиофенов зависит от региорегулярности и стереорегулярности, достигнутой в процессе полимеризации.

Прогресс в химии политиофена был достигнут путем синтеза моно- и диалкоксизамещенных тиофена, разработанный группой Леклерка [55], промышленными методами [56, 57], а также методами, предложенными японскими исследователями [58, 59]. Тем не менее, большинство полимеров моно- и диалкокситиофенов показали низкую проводимость в окисленном легированном состоянии.

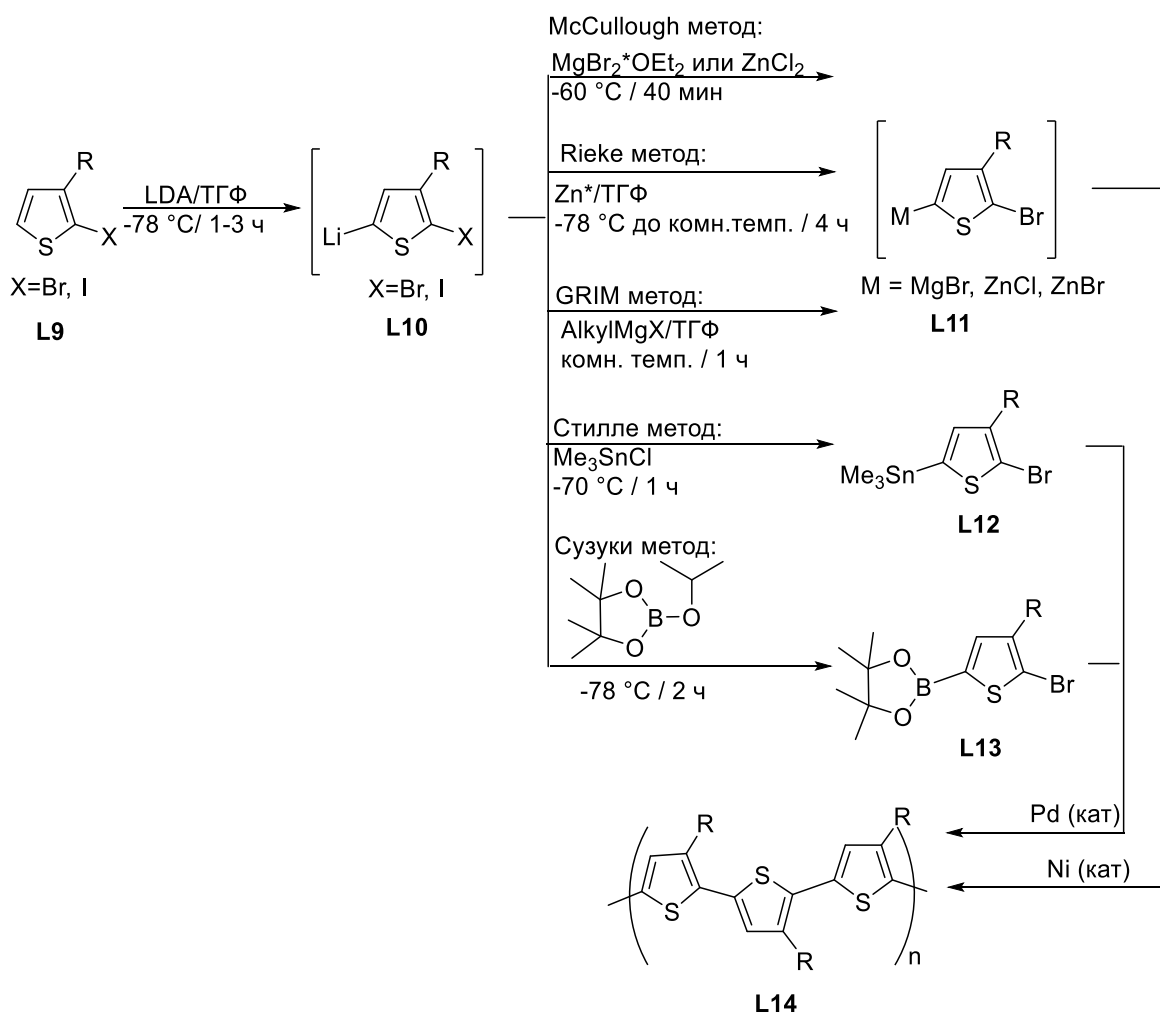


Схема 1.3

В 3,4-диалкилзамещенных тиофенах присутствуют стерические эффекты, влияющие на прикладные свойства полимеров. Удачным решением этой проблемы является объединение

заместителей в положениях 3,4 в циклическую структуру. Один из самых успешных на сегодняшний день полимеров такого типа – поли-3,4-этилендиокситиофен (**PEDOT**), о котором будет сказано в разделе 1.6.

1.5.1 Поли(3-гексилтиофен), P3HT

Региорегулярный **P3HT** (Рисунок 1.4, **L15**) на настоящий момент является одним из наиболее изученных сопряженных полимеров [60, 61, 62], а также **P3HT** один из ключевых полимерных материалов, применяемых в органических полевых транзисторах *p*-типа [63] и в солнечных элементах [64].

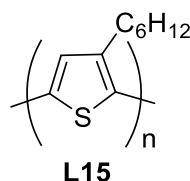


Рисунок 1.4 – Структура поли(3-гексилтиофена)

Ширина запрещенной зоны **P3HT (L15)** составляет 1.9 эВ (уровень ВЗМО -5.2 эВ, уровень НСМО -3.3 эВ) [65]. В данном полимере была частично решена серьезная проблема растворимости и технологичности, однако существует проблема устойчивости к окислению, и **P3HT (L15)** может разрушаться при воздействии УФ-излучения [66]. Столь плохая стабильность данного материала, особенно в агрессивной среде, вызвана, в частности, присутствием структурных дефектов полимерной цепи.

1.6 Олиготиофены

Из-за электронно-избыточного характера тиофенового кольца, незамещенные и алкилзамещенные олиготиофены являются *p*-полупроводниками в органических полевых транзисторах (OFETs) [67, 68]. Недостаток этих систем - относительно высокая энергия высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), приводящая к чувствительности олигомера к кислороду воздуха и окислительному легированию оснащенных олиготиофенами OFET устройств [69]. Результаты последних исследований [70, 71, 72] показывают, что умеренное снижение энергии ВЗМО путем функционализации тиофеновых фрагментов электроноакцепторными группами или введения в состав олиготиофеновой структуры электрон-дефицитных фрагментов, приводят к получению менее чувствительных к окислению кислородом воздуха материалов.

На настоящий момент наибольшее применение в устройствах OFET получили материалы *p*-типа на основе органических электронно-избыточных сопряженных π -систем [20,

72, 73]. Тогда как, большинство исследованных материалов *n*-типа неустойчивы на воздухе (при рабочих условиях) вследствие нестабильного характера ароматических анионов, что делает их в настоящее время менее разработанными (по сравнению с материалами *p*-типа). Число носителей заряда для материалов *n*-типа лежит на порядок в меньшем диапазоне ($\sim 0.01 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{сек})$) относительно такового для материалов *p*-типа ($\sim 0.1 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{сек})$) [20, 26]. Тем не менее, развитие OFET *n*-типа является актуальной задачей, так как такие материалы позволяют создать дополнительные (т.н. *all-organic* (все-органические)) цепи высокой эффективности [26].

Органические полупроводники *n*-типа характеризуются низкой энергией НСМО ($\sim 4 \text{ эВ}$ в твердом состоянии), которая способствует более хорошей инжекции электронов и помогает стабилизировать радикальные анионы. Это часто достигается путем функционализации полимерной цепи электроноакцепторными заместителями (циано, перфторалкильными, карбонилпроизводными и т.д.) (Рисунок 1.5), которые служат для уменьшения электронной плотности на сопряженной системе [26, 74, 75].

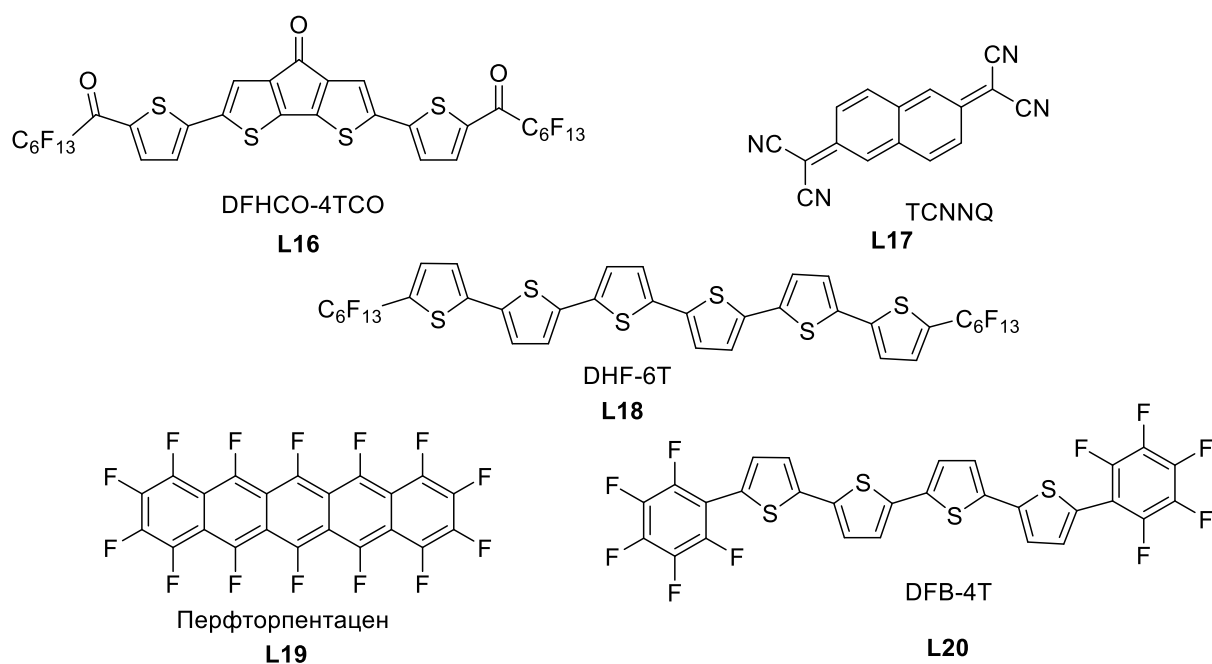


Рисунок 1.5 - Молекулярные структуры некоторых известных органических полупроводников *n*-типа [20, 73]

Хорошие кандидаты для OFET *n*-типа также должны обладать высокой подвижностью носителей заряда. Это связано со степенью молекулярной упорядоченности в твердом состоянии и степенью π - π взаимодействий [73]. Олигомеры и малые молекулы образуют более упорядоченные структуры, чем полимеры, и с более высокой степенью кристалличности, что делает олигомеры предпочтительными кандидатами для применения в OFET устройствах [26,

73]. Ориентация, с которой молекулы укладывают на диэлектрическую подложку также важна, так как органические полупроводники часто демонстрируют анизотропию подвижности носителей заряда при самых высоких значениях.

1.7 Поли-3,4-этилендиокситиофен (PEDOT)

Прорывом в области химии политиофенов стал синтез полимеров 3,4-этилендиокситиофена (EDOT) и его производных [1, 2]. В отличие от небциклических полимеров моно- и диалкокситиофенов, поли(3,4-этилендиокситиофен) (PEDOT) имеет очень стабильную и высокую проводимость. Низкая ширина ВЗМО-НСМО запрещенной зоны проводящего PEDOT (1.5-1.6 эВ) [76] позволила сформировать чрезвычайно стабильный полимер с относительно высокой проводимостью. PEDOT представляет собой уникальное сочетание проводимости, стабильности и оптической прозрачности, благодаря чему его используют в области создания антистатических покрытий [77], электрохимических конденсаторах [78], электрохромных устройств [79, 80] и других.

Одним из основных преимуществ строительного блока EDOT является уникальная комбинация сильных донорных свойств и самоструктурирование, связанное с внутримолекулярными нековалентными взаимодействиями между кислородом и серой (Рисунок 1.6). На Рисунке 1.6 пунктирными линиями указаны короткие S...O контакты в молекуле (меньше, чем сумма Ван-дер-Ваальсовых радиусов серы и кислорода) [81].



Рисунок 1.6 – Структура соединения **EDOT** по данным РСА

Преимущества этого полимера заключаются в оптической прозрачности проводящей формы, высокой стабильности, малой ширине запрещённой зоны, а также низком окислительно-восстановительном потенциале.

Наиболее распространенный метод построения этиленового фрагмента **EDOT (L23)** заключается в замещении 3,4-диметоксигрупп тиофена (**L21**) остатками этиленгликоля или глицерина (**L22**) (Схема 1.4) [82].

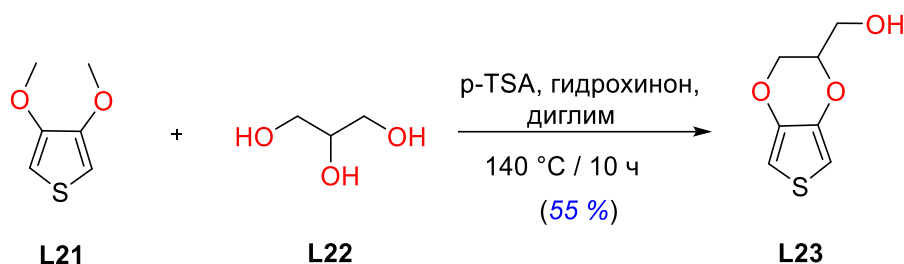


Схема 1.4

Альтернативный метод синтеза EDOT состоит в алкилировании диметил-3,4-дигидрокситиофен-2,5-дикарбоксилата (**L24**) эпибромгидрином (**L25**) в присутствии основания с последующим гидролизом и декарбоксилированием (Схема 1.5). Однако в этом случае вместе с целевым 2-гидроксиметил-EDOT (**L23**) образуется побочный продукт, 3,4-дигидро-2H-тиено[3,4-b][1,4]диоксепин-3-ол (**L29**) [83].

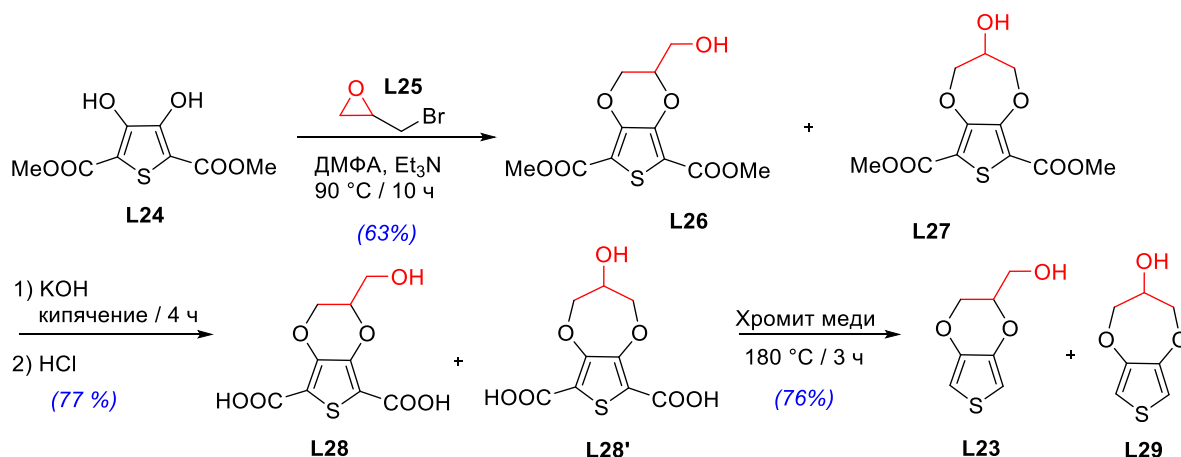


Схема 1.5

Главным недостатком EDOT и PEDOT является их низкая растворимость в воде и органических растворителях [84], поэтому часто используются различные методы модификации 1,4-диоксанового и/или тиофенового цикла этих соединений.

1.7.1 Синтез производных EDOT

Хотя PEDOT первоначально рассматривался только в качестве нового проводящего полимера, стало очевидно, что сама молекула EDOT является перспективным строительным блоком для синтеза функционально-замещённых π -сопряженных систем, а также для изучения факторов формирования поверхностных наноструктур и нанотрубок методом электрополимеризации мономеров [85, 86]. Интересными свойствами также обладают сополимеры, в полимерную цепочку которых включен фрагмент EDOT [87, 88].

Так, Frederic Guittard и др. исследовали влияние заместителей и условий электрополимеризации на морфологию поверхности полимеров на основе производных EDOT. Для этого была синтезирована серия мономеров (**L31**) (Схема 1.6) [89]. На первом этапе осуществили введение заместителей в этиленовый мостик коммерчески доступного 2,3-дигидротиено[3,4-*b*][1,4]диоксин-2-ил)метанола (**L23**) (EDOT-OH). А мономеры (**L31**) были синтезированы этерификацией соединения (**L23**) по Стеглиху карбоновыми кислотами (**L30**) в присутствии гидрохлорида N-(3-диметиламинопропил)-N'-этилкарбодиимида (EDC)/4-(диметиламино)пиридина (DMAP) или системы дициклогексилкарбодиимида (DCC)/1-гидроксibenзотриазола (HOBT)/ DMAP в дихлорметане.

Высокоструктурированные пленки с несмачивающими свойствами, близкими к супергидрофобным, были получены путем электрополимеризации мономеров (**L31**) с линейными углеводородными цепями (**L31**: R₁, n = 9), в то время как относительно гладкие гидрофобные пленки получали электрополимеризацией мономеров с разветвленными углеводородными цепями (**L31**: R₂₋₃).

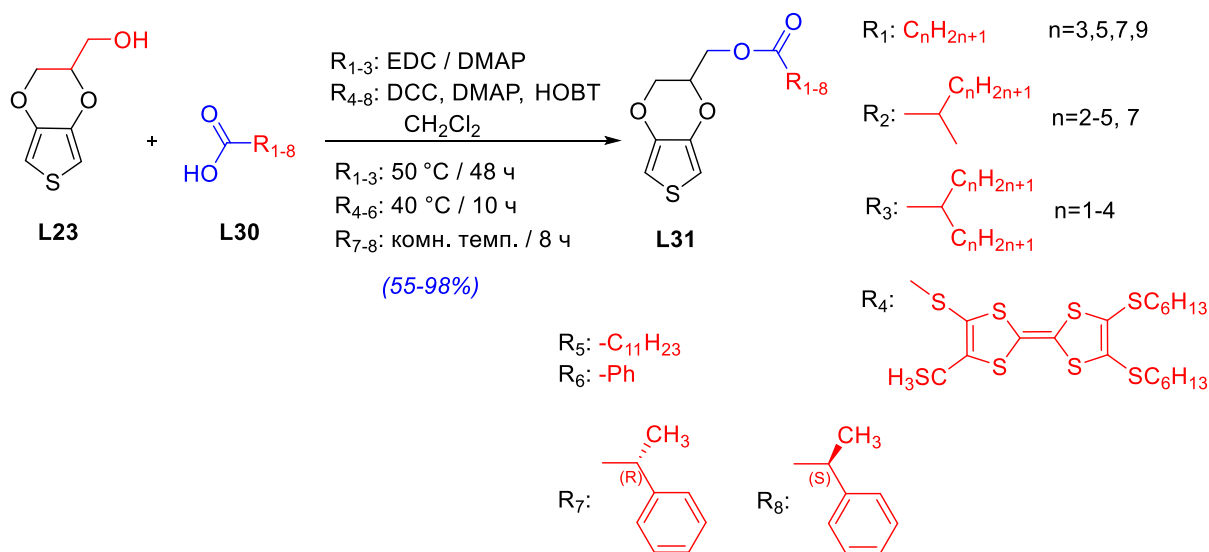


Схема 1.6

Производные 3,4-этилендиокситиофенов (**L33**) были получены с использованием катехинов (**L32**) вместо глицерина (**L22**) (Схема 1.7). Дальнейшее многостадийное превращение (**L33**) позволило получить водорастворимые хиральные производные 3,4-этилендиокситиофена (**L34a-b**) для изготовления хиральных сенсоров и для исследования энантиоселективного распознавания энантиомеров [90], а также мономеры (**L34c-d**) [91, 92], которые в ходе электрополимеризации (**L34c-d**) образовывали супергидрофобные/парагидрофобные полимерные поверхности.

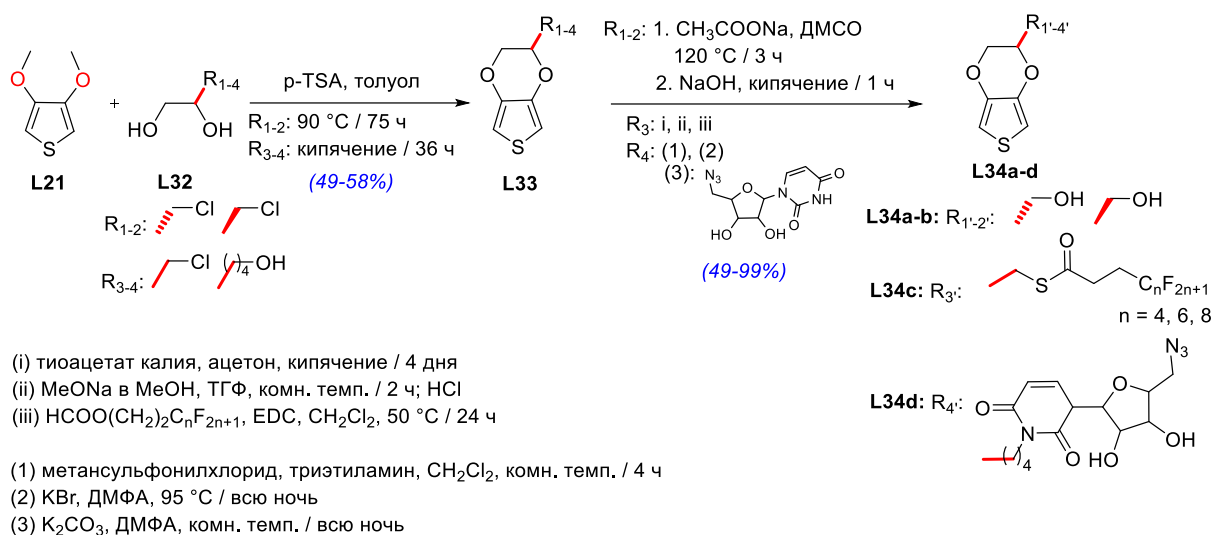


Схема 1.7

1.7.2 Синтез олигомеров донорно-акцепторного типа на основе EDOT

Олигомеры (**L39-41**) были синтезированы при помощи палладий катализируемой реакции Стилле дибромпроизводных тиадиазоло[3,4-с]пиридина (**L36**) [93], 2,3-ди(5-метилфуран-2-ил)хиноксалина (**L37**) [94] и 2-ферроценил-3-фенилхиноксалина **L38** [95], которые использовались в качестве акцепторной единицы олигомера, с трибутил(2,3-дигидротиено[3,4-б][1,4]диоксин-5-ил)станнаном (**L35**), который являлся донорной единицей олигомера (Схема 1.8). Полученные мономеры (**L39-41**) использовали для получения нейтральных электрохромных полимеров с зеленой электролюминесценцией и малой шириной запрещенной зоны.

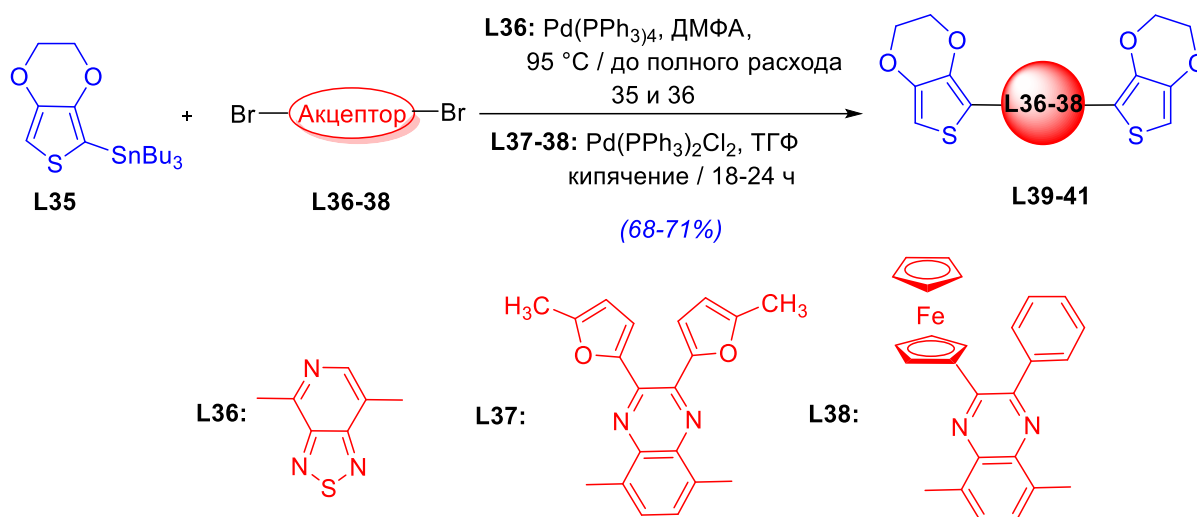


Схема 1.8

Некоторые производные EDOT имеют потенциальное применение в флуоресцентной биовизуализации. Так, Hsiao-hua Yu и др. синтезировали гибридный сополимер BODIPY-EDOT (**L44**) путем прямого C-H-арилирования EDOT (**L42**) дибромидом (**L43**) (Схема 1.9) [96].

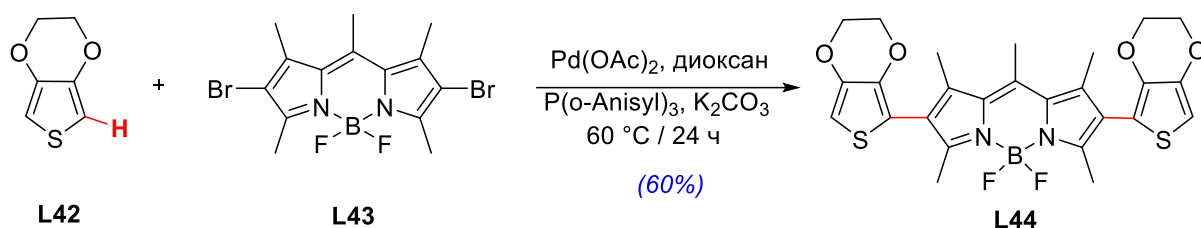


Схема 1.9

1.8 3,4-(1,2-Фенилендиокси)тиофен (PheDOT)

Одно из существенных различий между поли(алкилтиофенами) (PAT) и замещенными PEDOT заключается в гибридизации углерода, к которому присоединён заместитель. Для PAT введение алкильной цепи в С3-положение тиофенового цикла является замещением в sp^2 -углеродном атоме и позволяет боковой цепи оставаться в одной плоскости с π -сопряжённой политиофеновой системой. Кроме того, поскольку заместитель в 3-алкилтиофенах (и вообще в 3-замещённых тиофенах) находится непосредственно в тиофеновом кольце, реакционная способность в положении С-2 и С-5 в тиофене существенно различается. Это позволяет селективно проводить реакции функционализации либо по положению С-2, либо по положению С-5 тиофенового цикла. Так, галогенирование протекает селективно по положению С-2, в то время как металлирование, например, литиирование под действием n -BuLi протекает по положению С-5, что и используется в синтезе НТ-региорегулярных политиофенов.

Для EDOT же присоединение алкильного заместителя к sp^3 -углеродному атому этилендиоксинового мостика имеет ряд отрицательных последствий. Во-первых, в связи с удалённостью этиленового мостика от тиофенового цикла, реакционная способность С-2, С-5 атомов тиофена практически одинакова, в связи с чем возникают трудности их селективной функционализации и получения НТ-региорегулярных заместителей PEDOT. Во-вторых, такая замена создает центр хиральности, что порождает значительное число возможных стереоизомеров в результате полимеризации. В-третьих, что более важно, алкильные заместители находятся не в одной плоскости с π -сопряжённой системой полимерной цепи, что приводит к увеличению расстояния между π -орбиталями соседних сопряженных полимерных молекул и ухудшению электронных свойств материалов (например, падению подвижности дырок).

Ученые Roncali и Perepichka предложили новую тиофеновую структуру, родственную EDOT, в которой вместо этиленового мостика использовался *o*-фениленовый фрагмент – **PheDOT (L45)**. Электрохимическая и химически окислительная полимеризация *R*, *R'*-замещённых **PheDOT (L45)** представлена на Схеме 1.10 [3]. В данном случае введение заместителей *R*, *R'* не нарушает планарность системы, поскольку заместители лежат в плоскости сопряжённой системы, обеспечивая с одной стороны, хорошее перекрывание π - π орбиталей соседних полимерных цепочек, а с другой – появляется возможность получать растворимые полимеры (**L46**). Поскольку заместители находятся в удалённом положении от тиофенового цикла, они не влияют на торсионные углы между соседними тиофеновыми фрагментами и, таким образом, региорегулярность полимера не является критическим фактором (в случае разных *R* и *R'* заместителей)

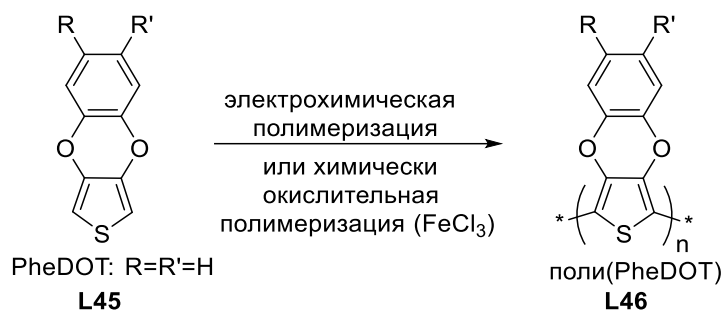


Схема 1.10

Синтезированный электрохимической полимеризацией **PheDOT (L45)** полимер **поли(PheDOT) (L46)** показал ширину запрещённой зоны 1.65 эВ (750 нм), что несколько выше, чем в **PEDOT** (1.6 эВ) [3].

«Классический» метод получения **PheDOT** и алкилзамещённых **PheDOT** (в более общем случае **PheDOT** с электронно-донорными группами (EDG) в бензольном кольце) – это реакция 3,4-диметокситиофена с катехолами, катализируемая *para*-толуолсульфоновой кислотой (*p*-TSA) (Схема 1.11) [3, 97, 98, 99, 100, 101].

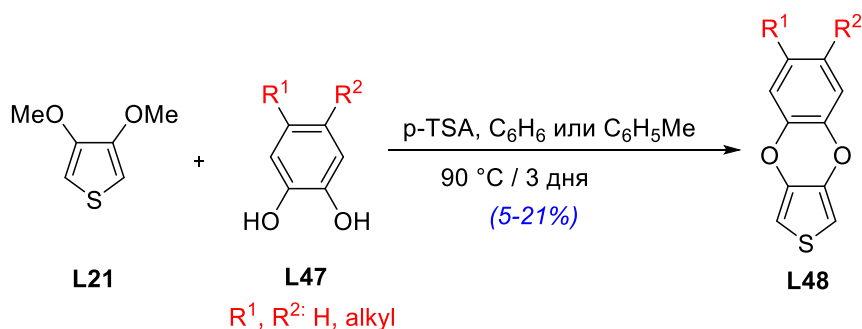


Схема 1.11

Альтернативный многоступенчатый метод, широко используемый в синтезе функционализированных EDOT и его производных, основан на реакции 3,4-дигидрокси-2,5-ди(алкоксикарбонил)тиофена с дигалогеналканами с последующим удалением карбалкоксигрупп реакцией с бромидом лития [102] или щелочным гидролизом с последующим высокотемпературным декарбоксилированием в присутствии хромита меди [103, 104], оксида меди [105, 106] или карбоната серебра [107, 108]. В этой реакции незамещенный **PheDOT (L52)** был выделен с низким выходом (Схема 1.12) [3].

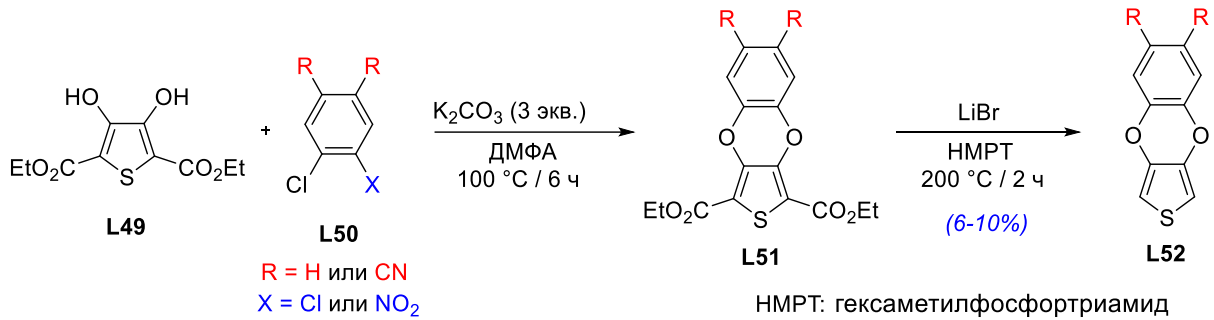


Схема 1.12

В последующем были синтезированы олигомеры **PheDOT** (Рисунок 1.7а-в, димер **L53** и тример **L54**) и их спектральные исследования показали, что с увеличением длины тиофеновой цепочки в электронных спектрах поглощения появляется хорошо выраженная колебательная структура спектров, свидетельствующая о жёсткости и планарности системы (Рисунок 1.7с) [109]. Это связано с наличием нековалентных внутримолекулярных взаимодействий между атомами кислорода диоксинового кольца и атомами серы тиофена (в связи с разной электроотрицательностью), приводящего к укорачиванию $\text{S}\cdots\text{O}$ контактов и планаризации системы.

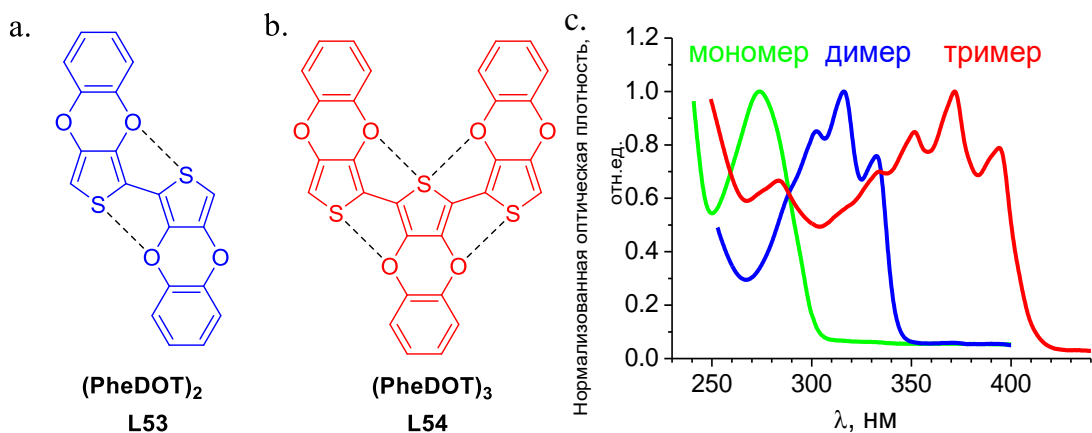


Рисунок 1.7 - Структуры димера (а, **L53**) и тримера (b, **L54**) **PheDOT** и с) их электронные спектры поглощения в дихлорметане [109]

В то время как электрополимеризация PheDOT (**L45**) затруднена в связи со сдвигом электронной и спиновой плотности в мономере в сторону фенильного фрагмента и отсутствием заметной спиновой плотности в положениях С-2 и С-5 тиафена [109], димер (**L53**) и тример (**L54**) электрополимеризуются гораздо легче и получаемые полимеры имеют более плоскую упорядоченную структуру – как следует из их вольтаммограмм (более резкие пики окисления полимера в экспериментах циклической вольтамперометрии, Рисунок 1.8а-с). Благодаря высокой прозрачности в видимой и ближней инфракрасной областях, а также каталитической активности, электрохимически полимеризованный димер (**L53**) исследовали в качестве противоэлектродного электрокатализатора в сенсibilизированных красителями солнечных элементах с электролитами на основе кобальта [110].

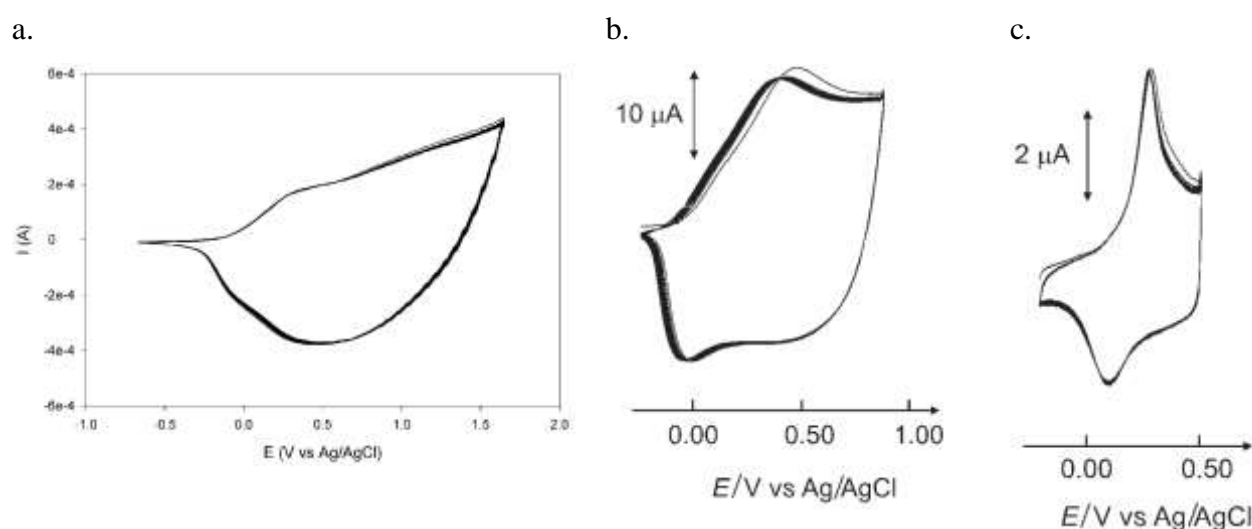


Рисунок 1.8 - Циклические вольтаммограммы поли(PheDOT), полученные электрополимеризацией а) мономера (**L45**), б) димера (**L53**), в) тримера (**L54**) PheDOT [3, 109]

В продолжение данных работ, Reynolds и Mullen синтезировали PheDOT с двумя додецильными заместителями в бензольном кольце и получили полимер на его основе – поли[PheDOT-C₍₁₂₎]₂ (**L55**) (Рисунок 1.9а) [98]. Полимер (**L55**) показал ярко выраженный термохромизм (изменение спектров поглощения с изменением температуры) в растворах при понижении температуры: от оранжевого до тёмно-синего (Рисунок 1.9б) вследствие агрегации полимерных цепочек, что приводило к дополнительной делокализации электронной плотности в агрегатах и уменьшению ширины запрещённой зоны E_g .

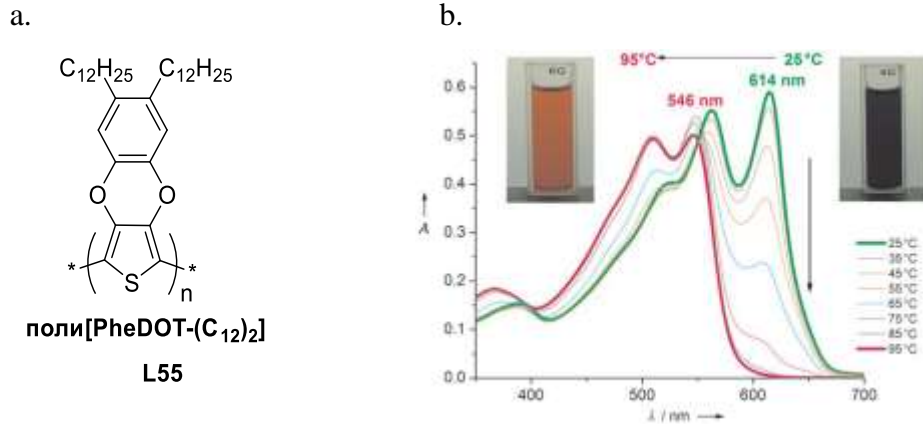


Рисунок 1.9 – а) Структура полимера поли[PheDOT-(C₁₂)₂] (L55) и б) изменения электронных спектров поглощения его раствора в ксилоле с изменением температуры [98]

Более детальные исследования методом двумерного эксперимента широкоугольного рассеивания рентгеновских лучей (2D-WAXS) показали высокоупорядоченную структуру плёнок поли[PheDOT-(C₁₂)₂] (L55) и из отражений в 2D-WAXS были рассчитаны расстояния между π - π плоскостями тиофеновых цепочек (0,46 нм – типичное расстояние для π - π связи), латеральное расстояние соседних полимерных цепей, указывающее на перекрывание алкильных групп и образование ламелл в структуре материала (Рисунок 1.10а,б).

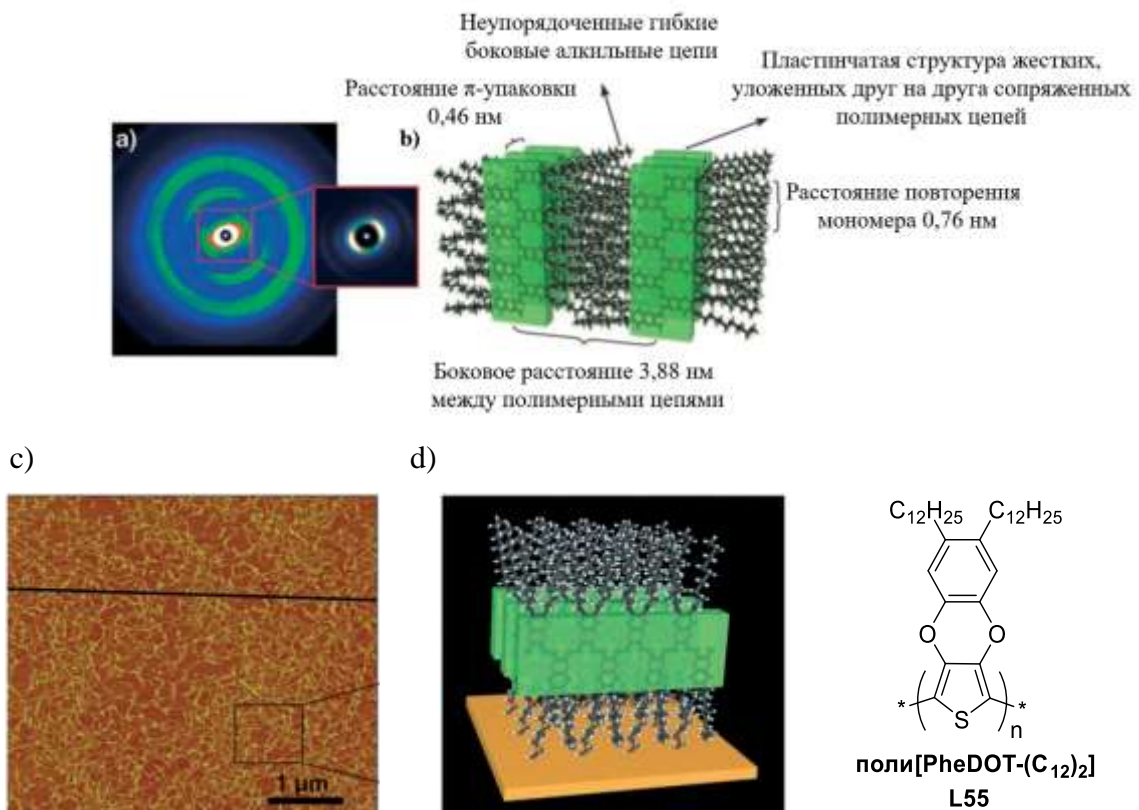


Рисунок 1.10 - а) 2D-WAXS эксперимент упорядоченной плёнки поли[PheDOT-(C₁₂)₂] (L55) (Вставка показывает отражения на малых углах с пониженным контрастом); б) упаковка

поли[PheDOT-(C₁₂)₂] (L55) в плёнке с указанием расстояний и типа упаковки согласно 2D-WAXS эксперименту; с) AFM изображение нано-лент **поли[PheDOT-(C₁₂)₂] (L55)** на поверхности слюды (осаждённых из горячего раствора *o*-дихлорбензола) и d) 3 D модель упаковки полимера на поверхности [98]

Эксперименты атомно-силовой микроскопии (AFM) показали образование нано-лент при осаждении агрегатов полимера из раствора, причём полимерные цепочки, образующиеся на поверхности подложки из слюды ориентировались вдоль плоскости последней с перпендикулярным положением **PheDOT (L55)** относительно плоскости и контакта с боковыми алкильными группами полимера (Рисунок 1.10с-d).

Также было найдено интересное свойство некоторых электрополимеризованных производных **PheDOT**: образование поверхностных структур с супергидрофобными свойствами, о чем будет сказано ниже.

1.9 Гидрофобные и супергидрофобные свойства поверхностей

Материалы с гидрофобными и супергидрофобными свойствами крайне востребованы во многих задачах, например, для защиты от ржавчины (антикоррозионные покрытия), защиты от обледенения (антиобледенительные покрытия), разделения полярных и неполярных веществ, защиты от бактерий (антибактериальные покрытия), очистки воды и так далее [111, 112, 113]. Во многих из этих применений необходимо наличие воздушного слоя внутри полости шероховатой поверхности, так как это может уменьшить проникновение жидкости (разделение смеси масло/вода), проникновение ионов (антикоррозионная защита, опреснение воды), теплообмен (антиобледенительные покрытия), а также шероховатость поверхности может улучшить внутренние свойства материалов (оптические, электрические, каталитические свойства). Помимо этого чрезвычайно важно, чтобы супергидрофобное покрытие было прочным, что означает, что материалы должны сохранять свои свойства даже при высоком давлении. Создание гидрофобных и супергидрофобных материалов стало возможным благодаря изучению свойств и структуры поверхностей в природе (растений, насекомых, животных) и их имитации.

На кутикуле растений (защитном наружном покрытии, представляющем собой сплошную внеклеточную мембрану) имеются поверхностные структуры и химические соединения, ответственные за различные смачивающие свойства [114, 115, 116]. Среди них наиболее интересны поверхности с супергидрофобными свойствами. Далее будет рассмотрено

явление смачивания поверхности, его параметры, примеры природных поверхностей и формирование супергидрофобных структур на основе производных PheDOT.

1.9.1 Поверхностное смачивание и контактный угол (КУ)

В основе описания супергидрофобных явлений лежит уравнение Юнга, которое вводит контактный угол (θ , КУ) капли жидкости на гладкой, однородной поверхности (Рисунок 1.11а). Этот контактный угол зависит от трех поверхностных натяжений: границы раздела твердое тело-газ ($\gamma_{\text{тв-г}}$), твердое тело-жидкость ($\gamma_{\text{тв-ж}}$) и границы жидкость-газ ($\gamma_{\text{ж-г}}$) (Рисунок 1.11а-б).

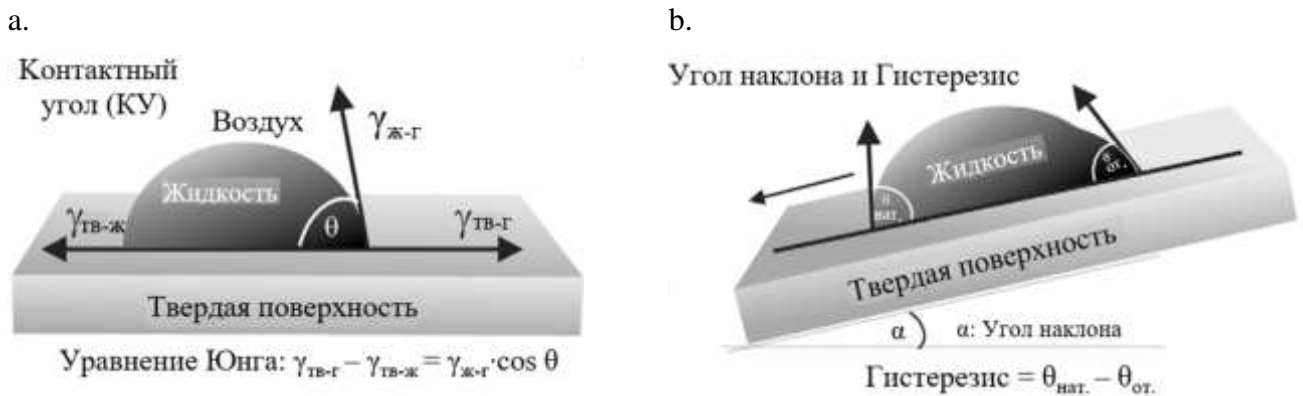


Рисунок 1.11 – а) Смачивание твердой поверхности водой с воздухом в качестве окружающей среды. $\gamma_{\text{ж-г}}$, $\gamma_{\text{тв-ж}}$ и $\gamma_{\text{тв-г}}$ - это поверхностные натяжения на границах между жидкостью (ж), твердым телом (тв) и воздухом (г), которые определяют контактный угол (КУ) капли воды и описываются уравнением Юнга; б) Гистерезис капли воды на наклонной поверхности представляет собой адгезию жидкости к поверхности и может быть определен путем измерения угла наклона или угла натекания ($\theta_{\text{нат.}}$) и угла оттекания ($\theta_{\text{от.}}$) капли воды [115]

Как описано уравнениями Венцеля и Касси-Бакстера, гидрофобные свойства зависят от морфологии и топографии поверхностей [117, 118]. Уравнение Венцеля (Уравнение 1.1) описывает случай, когда капля воды проникает во всю полость шероховатой поверхности (полное смачивание), и площадью контакта является межфазная поверхность «жидкость – твердое тело» (Рисунок 1.12а).

$$\cos \theta = r \cdot \cos \theta^Y, \quad (1.1)$$

где r - параметр шероховатости (отношение фактической площади поверхности к её проекции), а θ^Y – контактный угол гладкой поверхности [117].

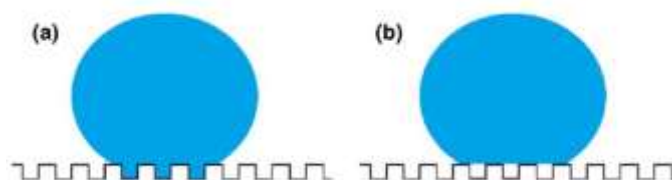


Рисунок 1.12 - Капля воды в (a) состоянии Венцеля и (b) в состоянии Касси – Бакстера

Уравнение Венцеля (Уравнение 1.1) выражает общее усиление смачиваемости, вызванное шероховатостью. То есть гидрофильная гладкая поверхность становится более гидрофильной, а гидрофобная поверхность становится более гидрофобной из-за увеличения шероховатости поверхности. Уравнение Венцеля применимо к контактному углу (КУ), где капля находится в равновесии, а не движется или испаряется, что приводит к гистерезису контактного угла (ГКУ) (Рисунок 1.11b). Гистерезис отвечает за адгезию жидкости к поверхности и определяется как разность углов натекания и оттекания движущейся или испаряющейся капли воды ($\text{ГКУ} = \theta_{\text{нат.}} - \theta_{\text{от.}}$).

Возможность достижения супергидрофобных свойств от гидрофильных полимеров [119] может быть предсказана с помощью уравнения Касси-Бакстера, которое для системы «жидкость – газ – твердое тело» имеет вид (Уравнение 1.2):

$$\cos \theta = r_f f \cos \theta^Y + f - 1, \quad (1.2)$$

где r_f - коэффициент шероховатости твердой поверхности, контактирующей со смачивающей жидкостью (отношение фактической площади поверхности к её проекции), а f - доля поверхности, смачиваемой жидкостью [таким образом, $(1 - f)$ – это воздушная фракция] [118] (Рисунок 12b).

В этом случае воздух задерживается между каплей и твердым телом внутри полости шероховатой поверхности. Уравнение Касси – Бакстера может также привести к большому контактному углу при уменьшении доли площади контакта «жидкость – твердое тело» (увеличении доли площади контакта «жидкость – газ»). Это может быть возможно путем создания поверхностных структур, способных улавливать меньшее количество воздуха (например, горизонтально выровненные нановолокна) и/или путем увеличения поверхностной энергии ($\gamma_{\text{тв-г}}$). Ученые Bhushan и Nosonovsky [120] продемонстрировали, что могут существовать промежуточные состояния между состоянием Венцеля и Касси-Бакстера с большим КУ и высокой адгезией к воде, как, например, наблюдается на лепестках розы [114].

1.9.2 Классификация и определение смачивания поверхности

Измерение контактного угла является основным методом для определения гидрофобности поверхностей.

Классификация смачивания поверхностей [115]:

1. Гидрофильная поверхность: $10^\circ \leq \text{КУ} \leq 89^\circ$.
2. Супергидрофильная поверхность: $\text{КУ} < 10^\circ$.
3. Гидрофобная поверхность: $90^\circ \leq \text{КУ} \leq 150^\circ$.
4. Супергидрофобная поверхность: $\text{КУ} \geq 150^\circ$. Если эта поверхность имеет низкий гистерезис или угол наклона менее чем $< 10^\circ$, она может иметь самоочищающиеся свойства (например, листья лотоса).
5. Парагидрофобная поверхность: $\text{КУ} \geq 150^\circ$ и высокая адгезия к воде («эффект лепестка розы»).

1.9.3 Супергидрофобные свойства растений

Секрет супергидрофобных и самоочищающихся свойств листьев лотоса (*Nelumbo pucifera*) заключается в микро- и наноскопической текстуре их листьев (Рисунок 1.13а). Структура поверхности листьев лотоса состоит из микровыступов и небольшого трехмерного слоя гидрофобного воска [115, 116]. Такая топография позволяет сформировать поверхность с крайне низким смачиванием, и в этом случае воздух задерживается как в микро-, так и в наноструктурах под каплями воды, как показано на Рисунке 1.13а [121]. Лепестки роз имеют схожую топографию поверхности, но на этот раз воздух задерживается только между наноэлементами, а вода проникает между микроструктурами (Рисунок 1.13б). В результате чего достигаются большие контактные углы, но при этом наблюдается высокая адгезия капли воды к поверхности лепестка розы [121]. Термин «эффект лепестка розы» часто используется в литературе [122, 123] для описания этих свойств, в то время как Marmur предложил термин «парагидрофобный» [124].

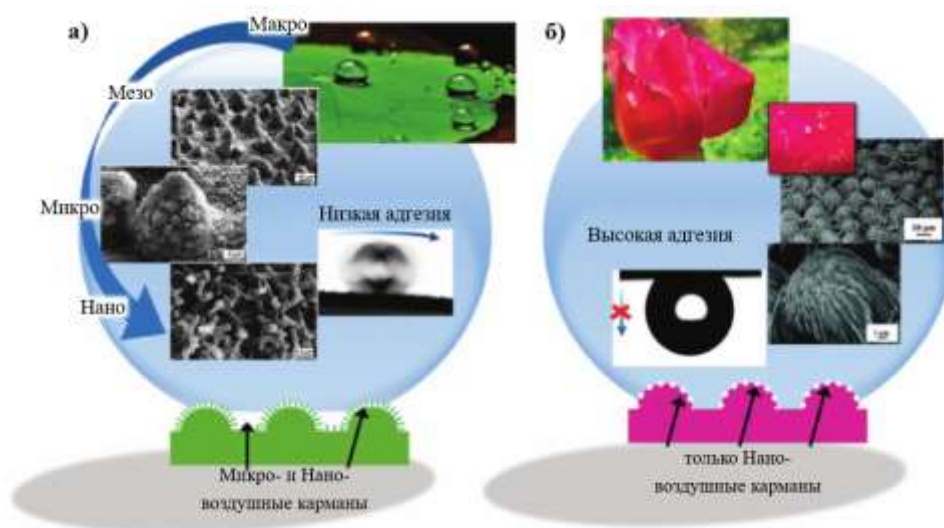


Рисунок 1.13 - а) Лист лотоса и б) лепесток розы. Супергидрофобные поверхности с низкой адгезией (а) и высокой адгезией (б) и с иерархическими микронаноструктурами [121]

1.9.4 Формирование супергидрофобных поверхностей на примере производных PheDOT

Электрополимеризация электронно-избыточных ароматических/гетероароматических соединений (например, на основе функционализированных тиофенов и пирролов) с образованием проводящих полимеров представляет собой простой и удобный метод формирования поверхностей с различной морфологией и смачиваемостью. Образование поверхностных структур легко можно контролировать с помощью электрохимических параметров электрополимеризации и структуры мономера. Сообщалось о различных поверхностных структурах, полученных при помощи электрополимеризации: нановолокна, нанослои, сферические частицы или структуры, похожие на цветную капусту [125, 126, 127, 128]. Было также обнаружено, что образование упорядоченных пористых структур, таких как нанотрубки, возможно при помощи мембран из анодированного оксида алюминия (ААО) для получения упорядоченной нанотрубчатой решетки [129, 130]. Однако, эти мембраны трудно использовать, и каждая модификация поверхности требует изменения мембраны. Было найдено, что упорядоченные пористые наноструктуры в виде нанотрубок могут быть созданы при помощи электрополимеризации без использования мембран. Первый пример был опубликован Shi и соавторами [131, 132], которые продемонстрировали электрополимеризацию пиррола в водном растворе с использованием поверхностно-активного вещества. В этом случае в ходе электролиза воды были образованы газы (O_2 и H_2), а поверхностно-активное вещество использовали для стабилизации газовых пузырьков во время электрополимеризации.

Frédéric Guittard и соавторы активно изучали факторы, влияющие на формирование морфологии поверхности, методом электрополимеризации производных EDOT [89, 91, 133].

Недавно эта группа продемонстрировала образование высокоупорядоченных, вертикально выровненных нанотрубок в органическом растворителе (дихлорметане) без какого-либо поверхностно-активного вещества путем электрополимеризации функционализированных мономеров **PheDOT**: 3,4-(1,2-нафтилен)диокситиофена (**NaphDOT**, **L56**) [4, 101] и 3,4-(4-(2)-нафтилметил)-1,2-фенилен) диокситиофена (**2Naph-PheDOT**, **L57**) (Рисунок 1.14а-б) [5]. В этом процессе образование нанотрубок происходит благодаря следам воды в растворе. Засчет своей структуры, электроосажденные полимеры создают высокогидрофобные поверхности с контактными углами до $\theta_w = 135^\circ$ (угол Юнга $\theta^Y = 63.6^\circ$), а капли воды, нанесенные на эти поверхности, остаются на ней даже после наклона на 90° (парагидрофобные свойства) [4, 101].

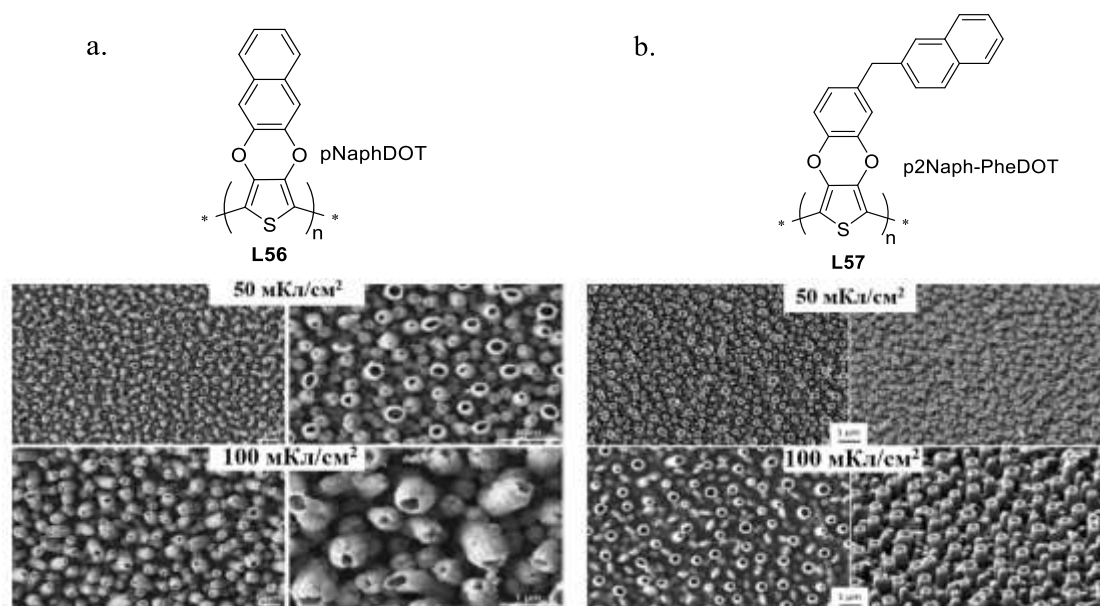


Рисунок 1.14 - Изображения поверхностей полимеров, полученные при помощи сканирующей электронной микроскопии (SEM): а) **pNaphDOT (L56)** и б) **p2Naph-PheDOT (L57)**, полученных при постоянном потенциале ($E^{\text{ox}} = 1.80 \text{ В}$) в $0,1 \text{ М Вu}_4\text{NClO}_4 / \text{CH}_2\text{Cl}_2$ при различных скоростях сканирования и зарядов осаждения

Природа заместителей в бензольном кольце **PheDOT** имеет большое влияние на морфологию поверхности полимеров, поскольку заместители могут играть роль, подобную роли предварительно введенного поверхностно-активного вещества, связанную со стабилизацией (фиксацией) пузырьков газа на поверхности полимера и роста вокруг них полимерных пленок. Тогда как в случае объемных ароматических боковых фрагментов (например, **pNaphDOT (L56)** и **p2Naph-PheDOT (L57)**) создаются упорядоченные нанотрубки (Рисунок 1.14а-б) [4, 101, 134], для алкилзамещенных мономеров **R-PheDOT** тенденция к образованию нанотрубок и шероховатость поверхности уменьшаются от $R = \text{CH}_3$ до $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, хотя данные полимеры также образуют поверхности с парагидрофобными свойствами ($\theta_w \approx 90$

– 120 °) [5]. Заместитель (заместители) должен быть достаточно жестким, чтобы избежать разрушения трубчатых структур во время роста полимера. Кроме того, мономер не должен полимеризоваться слишком быстро, потому что полимерным цепям нужно время для роста вокруг пузырьков газа после их образования.

Помимо структуры мономера, на формирование морфологии поверхности методом электрополимеризации также влияет ряд факторов: метод электрополимеризации, растворитель, электролит и электрохимические параметры. Для некоторых мономеров поверхностные наноструктуры могут быть созданы контролируемым и воспроизводимым способом за счет правильного выбора условий электрополимеризации. Тем не менее, более глубокое понимание взаимосвязей между структурой мономера и структурой образующихся поверхностей все еще является сложной задачей.

1.10 Электролюминесцентные полимеры для светоизлучающих устройств

Для органических светоизлучательных диодов (OLED) применяются как небольшие молекулы, так и сопряженные полимеры. Для яркого изображения на экране используют многоцветные органические излучатели. Качество трех основных цветов (синего, зеленого и красного) оказывает решающее влияние на цветопередачу экрана. Синие органические излучатели сталкиваются с проблемами низкого КПД, небольшого срока службы и высокой стоимости. Поэтому особенно актуальна разработка высокоэффективных материалов, излучающих синий цвет. Линейные π -системы, флуореновые олигомеры и сополимеры, показали себя как одни из наиболее эффективных синих излучателей для OLED [135] и были объектом исследования в многочисленных работах, посвященных делокализации заряда [136], энергии и переносу электронов [137] и подвижности заряда [138].

Полифлуорены являются привлекательными соединениями для применения в качестве материалов для OLED из-за их высокой световой эффективности и хорошей подвижности носителей заряда [139]. По сравнению с другими светоизлучающими материалами полифлуорены обладают двумя основными преимуществами: 1) возможность функционализации, модификации структуры и простой путь образования сополимеров, что позволяет варьировать их свойства: особенно эффективность люминесценции и длину волны. Благодаря этому может быть реализовано эффективное излучение света во всем видимом спектре; и 2) в отличие от низкомолекулярных органических материалов, полифлуорены могут легко растворяться в растворителях, что позволяет изготавливать недорогие устройства большой площади с помощью методов осаждения из раствора, таких как центрифугирование и

струйная печать. Некоторые примеры электролюминесцентных полимеров и сополимеров представлены на Рисунке 1.15.

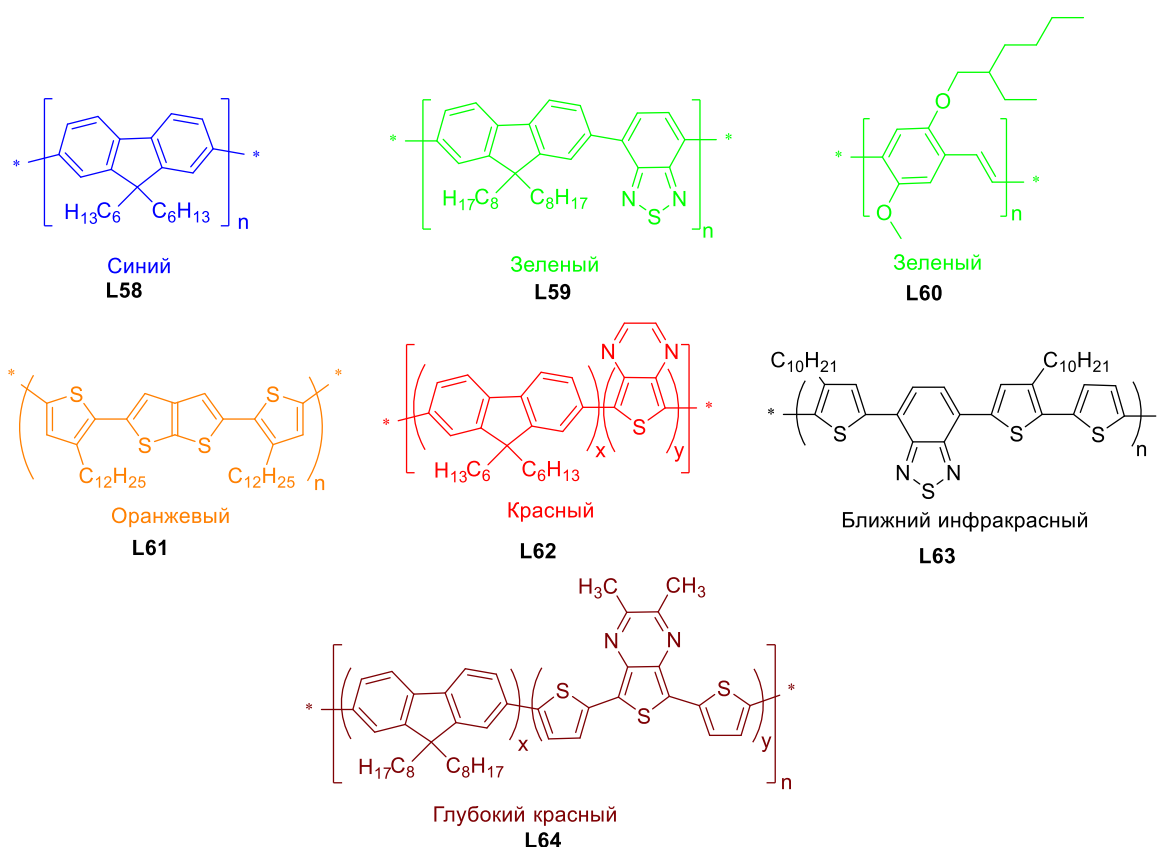


Рисунок 1.15 - Молекулярные структуры некоторых известных электролюминесцентных полимеров [27]

1.11 Заключение

Исследование и разработка новых функциональных полимеров на основе политиофенов является междисциплинарной областью, когда совместные исследования с привлечением химических методологий, физических методов, инженерных решений и математических алгоритмов и уравнений обеспечили политиофенам центральное место среди сопряженных полимеров, что выражается в огромном росте интереса к данным соединениям [140]. Это связано с тем, что, в сравнении с другими сопряженными полимерами, свойствами политиофенов можно легко управлять путем направленной структурной пре-модификации. В свою очередь, это приводит к созданию новых полимеров данного типа, которые могут применяться в органической электронике и химии материалов.

PheDOT является интересной тиофеновой структурой для получения полупроводниковых сопряженных олигомеров, полимеров и сополимеров, представляющих собой плоские структуры с сильным π - π взаимодействием между полимерными цепями и

поверхности различной морфологии. Кроме того, имеется возможность пре-функционализации мономерного строительного блока для придания необходимых свойств полимеру и материалам, полученным на его основе.

В связи с вышесказанным, задачей настоящего исследования является синтез новых производных PheDOT с заданной структурой и свойствами, установление закономерностей «структура-свойство» и «структура-функции», заключающееся в детальном определении взаимосвязи структуры политиофенов с проявляемыми электронными и поверхностными свойствами их наноструктурированных полимеров, а также исследование фотофизических и прикладных свойств полученных соединений.

2. Обсуждение результатов

В соответствии с намеченной целью объектом исследования являются производные 3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофена (**PheDOT**) (Схема 2.1). В литературном обзоре обсуждались преимущества такого типа структуры по сравнению со структурой **EDOT**-типа:

(1) Электрохимически полученный незамещенный полимер **p[PheDOT]** (**L46**) окисляется при более высоких потенциалах (на 0.3-0.4 В), чем **PEDOT**, с лучшей стабильностью нейтральной формы (уровни энергии ВЗМО, оцененные по данным циклической вольтамперометрии, -4.33 и -3.95 эВ соответственно [97]), но с несколько большей шириной запрещенной зоны (1.80 [97] эВ и 1.6 эВ [84] соответственно).

(2) Бензольное кольцо боковой цепи в **PheDOT** (**L45**) допускает дополнительную модификацию полимерной структуры без нарушения планарности, с возможностью настройки электронных свойств.

Основное внимание представленной работы было сконцентрировано на 4 разделах, которые изображены на Схеме 2.1:

1. Синтез 3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофенов, функционализированных электроноакцепторными фрагментами (Схема 2.1, раздел 1).

Синтез производных **PheDOT**, содержащих электроноакцепторные группы (EWG) по «классическому» пути (Схема 1.11), является проблематичным, поскольку даже слабые электроноакцепторные группы резко уменьшают нуклеофильность соответствующих катехолов и снижают выходы **PheDOT** (**L48**). По альтернативному многоступенчатому методу (Схема 1.12), **PheDOT** (**L52**) был выделен с низким выходом [3]. А также применимость этого метода к другим замещенным **PheDOT** проблематична из-за сложностей, связанных с очисткой целевых продуктов от промежуточных соединений. Кроме того, этот метод состоит из нескольких стадий и в нём используется высокотоксичный гексаметилфосфортриамид (в случае декарбоксиэтилирования с LiBr), что также уменьшает его синтетические преимущества.

Первый раздел посвящен разработке одностадийного синтеза производных **PheDOT** и аналогичных ему структур с электроноакцепторными заместителями в бензольном кольце (**EWG-PheDOT** (**1a-o**), **EWG-PyDOT** (**2a-b**), **PzDOT** (**3a**), **QxDOT** (**3b**) и других) в условиях микроволнового излучения, а также изучению свойств полученных соединений и некоторых полимеров на их основе.

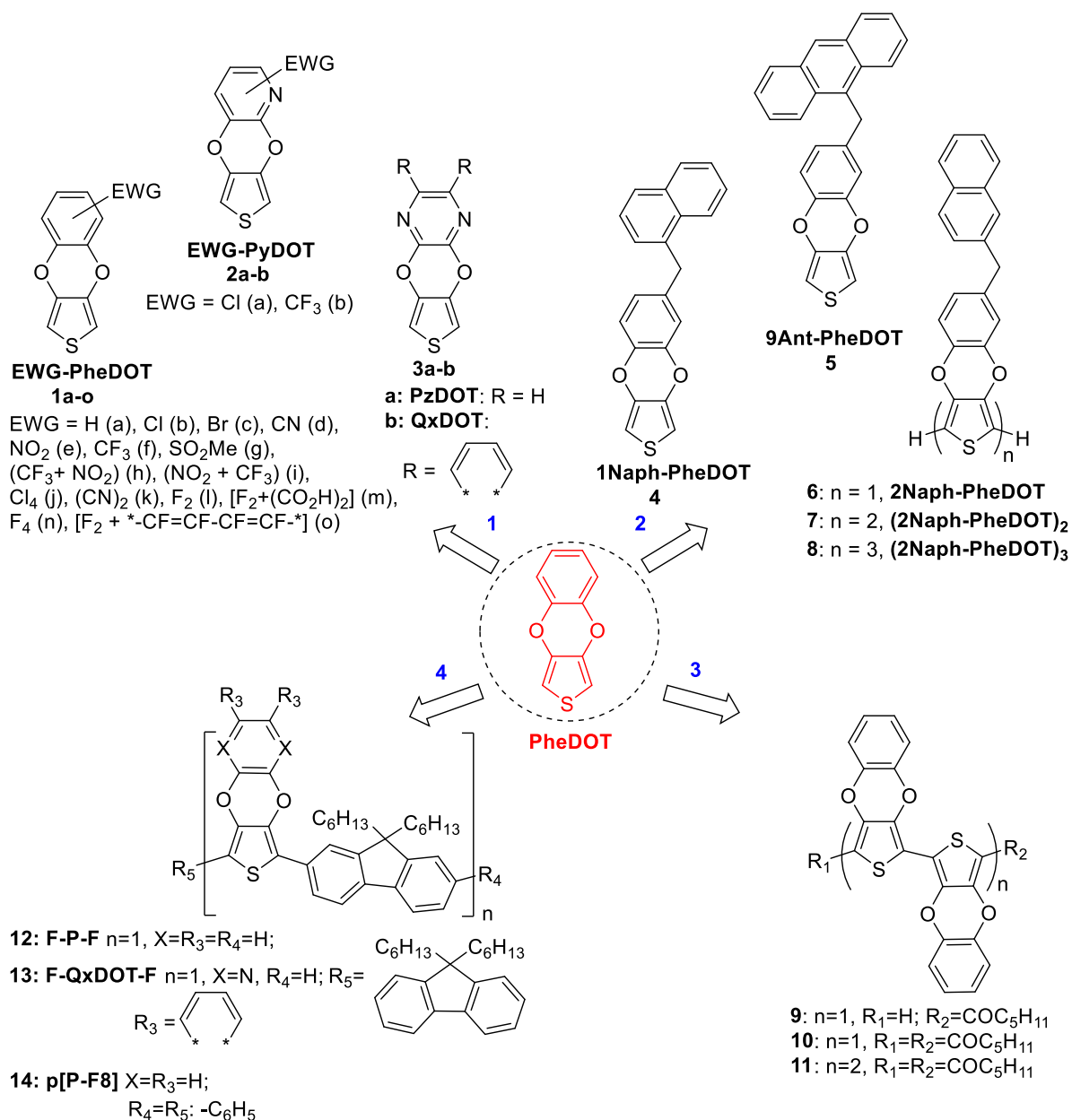


Схема 2.1

2. Влияние структурных изменений в функционализированных производных 3,4-фенилендиокситиофена и условий электрополимеризации на наноструктуру поверхности и парагидрофобные свойства их электрополимеризованных пленок.

Недавно было найдено интересное и уникальное свойство функционализированных мономеров **PheDOT** (L56-57): образование разнообразных поверхностных структур из электроосажденных полимеров без какого-либо поверхностно-активного вещества или матрицы, то есть без шаблонной электрополимеризации (Рисунок 1.14a-b). Также недавно было опубликовано образование других поверхностных наноструктур из электрополимеризованных производных **PheDOT**, таких как нанокольца, губчатые структуры или вертикально

ориентированные нановолокна [134, 141]. Природа заместителей в бензольном кольце **PheDOT** оказывает существенное влияние на морфологию поверхности полимеров. В то время как для некоторых мономеров путем правильного выбора условий электрополимеризации возможно создать поверхностные наноструктуры с высокой степенью контроля и воспроизводимости, более глубокое понимание взаимосвязей между структурой мономера и структурой образующихся поверхностей все еще является сложной задачей.

Учитывая перспективные свойства поверхностной наноструктуры полимера **p[2Naph-PheDOT]** (**L57**), полученного путем электрополимеризации **2Naph-PheDOT** (**6**), мы синтезировали ряд похожих мономеров с небольшими изменениями в заместителях боковой цепи (Схема 2.1, раздел 2). К ним относятся: (1) **1Naph-PheDOT** (**4**), чтобы посмотреть на эффект региоизомерии (по сравнению с **2Naph-PheDOT** (**6**)); (2) **9Ant-PheDOT** (**5**), в котором к боковому заместителю добавлено дополнительное бензольное кольцо; и (3) олигомеры **(2Naph-PheDOT)₂** (**7**) и **(2Naph-PheDOT)₃** (**8**). В последнем случае электрополимеризация должна привести к тому, что полимер **p[2Naph-PheDOT]** (**L57**) будет иметь такую же химическую структуру, как и в результате электрополимеризации мономера **2Naph-PheDOT** (**6**). С другой стороны, известно, что спиновая плотность на концевых атомах углерода 2,5-тиофена в олигомерах **PheDOT** выше, чем в мономере, и они электрополимеризуются намного быстрее и при более низких концентрациях, чем мономер **PheDOT** (**1a**) [109]. Мы предположили, что это также может повлиять на морфологию образующихся полимерных пленок **p[2Naph-PheDOT]** (**L57**).

Для изучения влияния боковых электроноакцепторных заместителей на морфологию поверхности полимера и её поверхностную гидрофобность была изучена морфология некоторых полимеров, электрополимеризованных из **EWG-PheDOT** мономеров, полученных в разделе 1: **4CF₃-PheDOT** (**1f**), **4MeSO₂-PheDOT** (**1g**), **4CN-PheDOT** (**1d**) и некоторых других мономеров, специально синтезированных для этой цели.

3. Синтез и свойства плоских сопряжённых олигомеров на основе 3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофена.

PheDOT (**1a**) и его производные представляют собой класс соединений, перспективных для применения в органических полевых транзисторах (OFET) из-за их высокой плоскостности, кроме того они обладают потенциалом для функционализации [134]. Олигомеры и малые молекулы образуют более упорядоченные структуры, чем полимеры, а также они имеют более высокую степень кристалличности, и, следовательно, являются более предпочтительными материалами для OFET устройств. Поэтому возникла идея синтезировать олигомеры (димеры

(9-10), тетрамер (11)) на основе **PheDOT** и изучить их спектральные характеристики (Схема 2.1, раздел 3). Известно, что увеличение длины сопряжённой цепи приводит к резкому падению растворимости полимерных материалов, и поэтому для повышения растворимости в сопряжённые олигомеры и полимеры вводят солюбилизирующие группы. Так, введение алкильных групп является общепринятым подходом при разработке растворимых материалов, в том числе олиго/политиофенов для создания органических полевых транзисторов (OFET) *p*-типа OFET [142]. Таким образом, солюбилизирующие группы являются важным структурным элементом олигомеров, в частности, на основе **PheDOT**, для которых уже ранее полученные тримеры демонстрируют низкую растворимость в органических растворителях [109]. Поскольку данная работа посвящена разработке материалов для *n*-типа OFET, донорные алкильные группы повышающие энергию HСМО орбиталей олигомеров неприемлимы, и мы остановились на акцепторной гексаноильной группе как солюбилизирующем заместителе в молекуле.

4. Синтез тримеров и сополимера тиофен-флуорена с акцепторными группами и изучение влияния структуры на электрические и оптические свойства.

Сопряженные π -системы являются наиболее перспективными для переноса заряда на большие расстояния из-за их меньших интервалов ВЗМО-НСМО и, следовательно, более энергетически доступных орбиталей. Засчет преимуществ полифлуоренов для применения в качестве материалов для OLED, в нашей работе мы сконцентрировались на синтезе тримеров (12 и 13) на основе 9,9-диалкилфлуорена и производных **PheDOT** (Схема 2.1, раздел 4).

В отличие от концепции структуры донор-мостик-акцептор (Donor-Bridge-Acceptor), синтезированные тримеры (12 и 13) имеют линейную и плоскую π -систему: два 9,9-диалкилфлуореновых (**F**) звена с **PheDOT** (**P**), где фрагмент (**P**) создает единую непрерывную систему сопряженных связей. Единицу (**P**) можно заменить такой структурой, как **QxDOT** (3b), и другими, при этом основная конструкция тримера остается такой же. При этой конструкции образуется система с разделенными донором и акцептором, в то время как фрагмент (**F**) имеет электронодонорные свойства, электроноакцепторные свойства в середине могут быть изменены с помощью различных электроноакцепторных групп в блоке (**P**). Разделение электронного распределения ВЗМО и НСМО, как подтвердили расчеты DFT, позволяет создавать молекулы с высоким триплетным состоянием, что приводит к термически активируемой замедленной флуоресценции (TADF) с более высоким квантовым выходом.

В представленной работе изучена фотофизическая и электрохимическая характеристика флуорен-**PheDOT** тримеров **F-P-F** (12), **F-QxDOT-F** (13) и сополимера **p[P-F8]** (14). Изменение

структуры влияет на ВЗМО и НСМО молекулы, определяя её запрещенную зону и излучающий цвет.

Исследуемые тримеры (**12** и **13**) являются донорно-акцепторными флуорофорами, где центральный тиофеновый фрагмент либо электронодонорный (по сравнению с боковыми флуоренами: в случае **F-P-F (12)**), либо электроноакцепторный (в случае с **F-QxDOT-F (13)**), а боковые флуореновые заместители выступают в качестве донорных групп.

Таким образом, для выполнения намеченной цели работы было запланировано решение следующих задач:

1. Разработать методику синтеза новых производных **PheDOT** с электроноакцепторными группами в бензольном кольце (**EWG-PheDOT**) и их аналогов с расширенной боковой π -ароматической и гетароматической системой (**ArDOT**).
2. Изучить геометрию и электронную структуру олигомеров и полимеров, полученных из синтезированных мономеров **EWG-PheDOT** и **ArDOT**, в том числе методом теории функционала плотности (DFT) на теоретическом уровне B3LYP/6-31G(d) в газовой фазе.
3. Сравнить данные теоретических DFT-расчётов с таковыми, полученными экспериментальным путем при помощи циклической вольтамперометрии.
4. Синтезировать мономеры **PheDOT** и их электрополимеризованные полимеры, исследовать поверхностные свойства последних для оценки факторов, влияющих на формирование морфологии поверхности.
5. Разработать методику синтеза плоских сопряжённых олигомеров на основе производных **PheDOT**, а также тримеров и сополимеров на основе тиофен-флуоренов с акцепторными группами и изучить влияние структуры соединений на электрические и оптические свойства.

2.1 Синтез 3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофенов, функционализованных электроноакцепторными фрагментами

Данный раздел посвящен разработке методики синтеза новых производных **PheDOT** с электроноакцепторными группами в бензольном кольце (**EWG-PheDOT**) и их аналогов с расширенной боковой π -ароматической и гетероароматической системой (**ArDOT**). Также рассматривается геометрия и электронная структура олигомеров и полимеров, полученных из синтезированных мономеров **EWG-PheDOT** и **ArDOT**, в том числе методом теории функционала плотности (DFT) на теоретическом уровне B3LYP/6-31G(d) в газовой фазе, и сравнение данных теоретических DFT-расчётов с экспериментальными, полученными при помощи циклической вольтамперометрии.

2.1.1 Синтез новых представителей PheDOT

Однореакторный синтез производных **PheDOT** с электроноакцепторными группами в бензольном кольце (**EWG-PheDOT**) в микроволновых условиях (MW) представлен на Схеме 2.2 (структуры реагентов (**16-30**) и продукты (**1a-o'**) приведены в Таблице 1). Так, двойное нуклеофильное ароматическое замещение (S_NAr) замещенных бензола (**16-30**) анионами, образованными из диэтил-3,4-дигидрокси-2,5-тиофендикарбоксилата (**15**) в основных условиях (K_2CO_3), привело к образованию промежуточных соединений (**31** и **32**), которые при высокой температуре в присутствии бромида лития подвергались декарбоксиэтилированию с образованием целевых соединений **EWG-PheDOT** (**1a-o'**). Реакция протекала хорошо в диполярных апротонных растворителях (как правило, в *N,N*-диметилацетамиде (ДМАА), но также были опробованы *N,N*-диметилформамид (ДМФА) и пиридин).

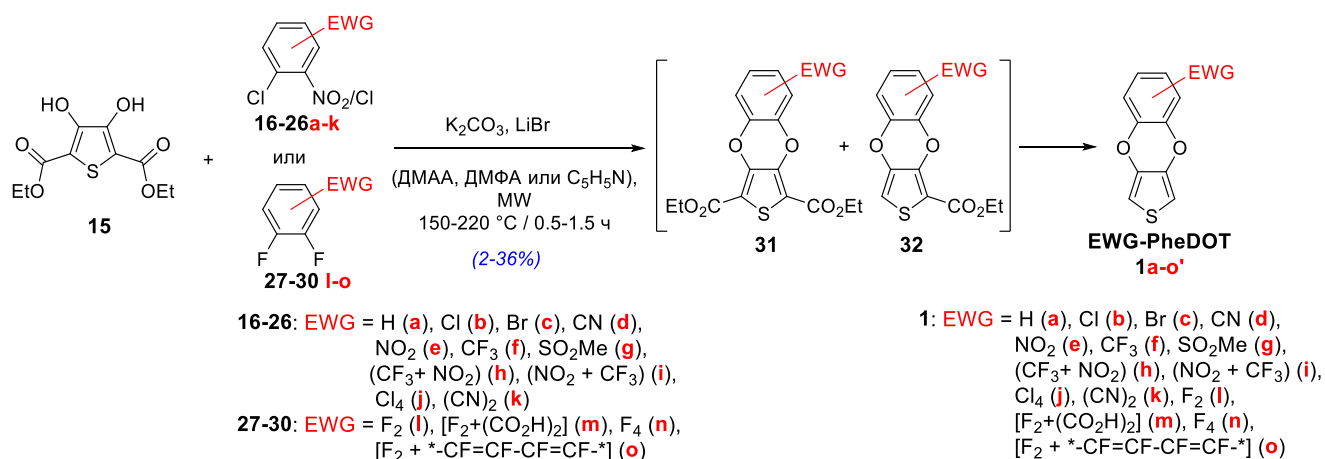


Схема 2.2

Реакция с тиофеном (**15**) была проведена с большой серией ароматических соединений с электроноакцепторными группами (**17-30**) с получением функционализированных продуктов **EWG-PheDOT (1b-o')** (Таблица 1, номера 2-15). Причем, реакция успешно протекает с фтор-, хлор- и нитрозамещенными ароматическими соединениями. Хотя $-NO_2$ является сложно уходящей группой, внутримолекулярный характер второй стадии циклизации с образованием фрагмента **PheDOT** делает реакцию эффективной. Следует отметить, что *o*-хлорнитробензол (**16**) в этих условиях давал очень низкий выход (всего 2%) незамещенного **PheDOT (1a)** (Таблица 1, номер 1), что, по нашему мнению, происходит из-за его более низкой реакционной способности в реакции S_NAr в отсутствие дополнительной электроноакцепторной группы.

Таблица 1. Синтез производных **ArDOT (1a-o', 2a-b, 3a-b, 38)** в реакции с соединением (**15**) в условиях микроволнового облучения^{a, b}


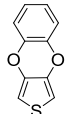

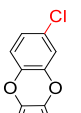

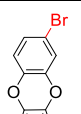

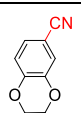
Номер	Реагент (количество)	Условия: (температура, время)	Продукт	Выход, ^c %
1	 16 (1.04 экв.)	200 °C, 1 ч	 PheDOT 1a	2% (PE)
2	 17 (1.09 экв.)	200 °C, 1 ч	 4Cl-PheDOT 1b	17% (PE)
3	 18 (1.10 экв.)	160 °C, 1 ч	 4Br-PheDOT 1c	9% ^d (PE)
4	 19 (1.09 экв.)	200 °C, 1 ч	 4CN-PheDOT 1d	19% (толуол или CH_2Cl_2)

Таблица 1 (продолжение)


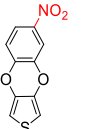
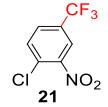
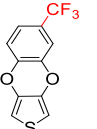
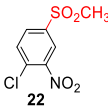
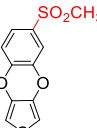
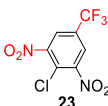
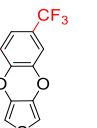

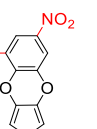
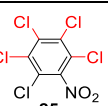
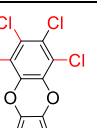
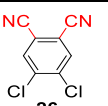
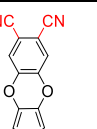
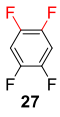
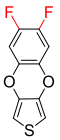
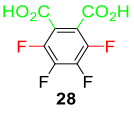
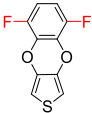
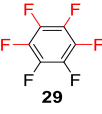
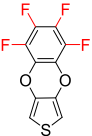
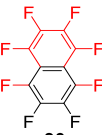
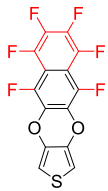
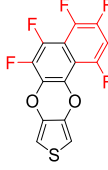
5	 <p>20</p> <p>(1.00 экв.)</p>	220 °C, 0.5 ч	 <p>4NO₂-PheDOT 1e</p>	15% (толуол)
6	 <p>21</p> <p>(1.10 экв.)</p>	200 °C, 1 ч	 <p>4CF₃-PheDOT 1f</p>	36% (PE)
7	 <p>22</p> <p>(1.11 экв.)</p>	200 °C, 1 ч	 <p>4MeSO₂-PheDOT 1g</p>	21% (CH ₂ Cl ₂)
8	 <p>23</p> <p>(1.10 экв.)</p>	155 °C, 1.5 ч	 <p>3NO₂,5CF₃-PheDOT 1h</p>	13% (PE:CH ₂ Cl ₂ , 1:3)
9	 <p>24</p> <p>(1.09 экв.)</p>	155 °C, 1.5 ч	 <p>3CF₃,5NO₂-PheDOT 1i</p>	13% (CH ₂ Cl ₂)
10	 <p>25</p> <p>(1.09 экв.)</p>	200 °C, 1 ч	 <p>Cl₄-PheDOT 1j</p>	9% ^g (горячий гептан)
11	 <p>26</p> <p>(1.09 экв.)</p>	170 °C, 1 ч ^f	 <p>45(CN)₂-PheDOT 1k</p>	15% (толуол)

Таблица 1 (продолжение)

12	 27 (1.11 экв.)	165 °C, 1 ч	 45F ₂ -PheDOT 1l	2% (PE)
13	 28 (1.11 экв.)	155 °C, 1.5 ч	 36F ₂ -PheDOT 1m	7% (PE:ЭА, 20:1)
14	 29 (1.28 экв.)	172 °C, 0.5 ч	 F ₄ -PheDOT 1n	36% (толуол)
15	 30 (1.09 экв.)	200 °C, 1 ч	 F ₆ -NaphDOT(2,3) 1o  F ₆ -NaphDOT(1,2) 1o'	21% ^h (PE) 12% ^h (PE)

^aArDOT - общая аббревиатура для всех синтезированных соединений: PheDOT (1a), EWG-PheDOT (1b-o') и их аналогов с ароматическими/гетероароматическими боковыми фрагментами (38, 2a-b, 3a-b). ^bУсловия реакции: ДМАА (2,6-3,1 мл/1 ммоль соединения (15)) K₂CO₃ (1.0 экв.), LiBr (0.6 экв.), MW облучение 100-150 Вт. ^cПолученные выходы. Растворители, используемые для промывки колонки, указаны в скобках (PE = петролейный эфир, ЭА = этилацетат). ^dВыход уменьшился до 1,9%, когда AcONa использовалась в качестве основания; 200 °C / 1 ч. ^e2,5-дикарбометокси-3,4-дигидрокситиофена динатриевая соль, ДМФА (6.9 мл/1 ммоль), AcOH (1.0 экв.), без LiBr. ^fВ пиридине 0.44 экв. LiBr. ^gВыход в реакции уменьшался до 5% при 155 °C в течение 1.5 часов. ^hДля реакции при 165 °C / 1.5 ч выходы F₆-NaphDOT(2,3) (1o) и F₆-NaphDOT(1,2) (1o') уменьшались до 6.4% и 2.1% соответственно (1-граммовый синтез).

При взаимодействии тиофена (15) с тетрафторфталевой кислотой (28) в описываемых выше условиях реакции наблюдалось также спонтанное декарбоксилирование групп CO₂H в

бензольном кольце, что приводило к продукту **36F₂-PheDOT (1m)** (Таблица 1, номер 13). Для реакции с октафторнафталином (**30**) нуклеофильное замещение происходило по обоим положениям 2,3- и 1,2- нафталинового фрагмента с образованием двух изомеров (общий выход 33%): симметричного **F₆-NaphDOT(2,3) (1o)** и несимметричного **F₆-NaphDOT(1,2) (1o')** в соотношении 1.75:1 (Таблица 1, номер 15). В случае применения дибромозамещенных 1,2-дифторбензолов (**33** и **34**) (Рисунок 2.1) в качестве реагентов мы наблюдали протекание частичного дебромирования, и в результате реакция давала смесь замещенных **PheDOT**. В связи с трудностью разделения реакционной смеси с помощью флэш-хроматографии, её анализ осуществлялся с помощью GC-MS и ¹H ЯМР, и по результатам было установлено отсутствие одного или двух атомов брома в продуктах реакции. Поскольку выход был низким и эксперимент не дал ожидаемых соединений - **36Br₂,45F₂-PheDOT** в случае реагента **33** и **45Br₂-PheDOT** в случае реагента **34**, мы не предпринимали дальнейших попыток разделить продукты.

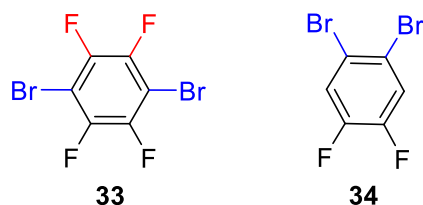
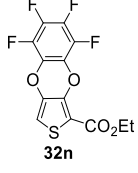
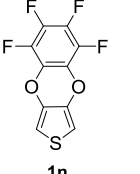


Рисунок 2.1 – Реагенты в синтезе: дибромозамещенные 1,2-дифторбензолы (**33** и **34**)

Условия реакции для тиофена (**15**) и гексафторбензола (**29**) были оптимизированы с контролем GC-MS (Таблица 2).

Более легкое декарбоксиэтилирование первой группы CO₂Et в промежуточном соединении (**31**) (без электроноакцепторных групп) наблюдалось раньше [3]: при обычной реакции нагревания тиофена (**15**) с *o*-хлорнитробензолом (**16**) при 100 °C образовывалась смесь моно- и дизамещенных тиофенов (**31** и **32**). Отсутствие таких продуктов в реакции с гексафторбензолом (**29**) (Таблица 2, номера 1, 2) указывает на его существенно более низкую реакционную способность в реакции S_NAr. Соединение **F₄-PheDOT (1n)** или промежуточные продукты реакции (**31n** или **32n**) не были обнаружены в ходе реакции в ДМАА даже в течение длительного времени при 100 °C (Таблица 2). В условиях микроволнового излучения при 220 °C образовалась смесь **F₄-PheDOT (1n)** и промежуточного соединения (**32n**). Добавление LiBr существенно увеличило скорость декарбоксиэтилирования промежуточного соединения (**32n**) с выходом целевого **F₄-PheDOT (1n)** около 10-35% (Таблица 2, номера 6, 7).

Таблица 2. Реакция тиофена (**15**) с гексафторбензолом (**29**) в разных условиях^a

Номер	Т, °С	Время, час	LiBr, экв.	V _{ДМАА} /1 ^c мл/г	Выход, ^b %	
					 32n	 1n
1 ^d	100	16	0	60	0	0
2 ^e	100	18	0	25	0	0
3	220	1.5	0	25	19.2	14.8
4	220	3	0	25	11.4	17.3
5	245	1.5	0	25	0	2.1
6	200	1.5	0.6	30	10.5	29.3
7	220	0.5	0.6	25	0	31.5
8	220	1.5	0.6	25	0	10.4
9	200	1.5	0.6	6	0	19.9
10	200	1	0.6	10	0	34.3
11	200	0.5	0.6	9.5	0	34.5

^aРеакционные условия: тиофен (**15**) (1.0 экв.), гексафторбензол (**29**) (1.1 экв.), K₂CO₃ (1.0 экв.), LiBr (0–0.6 экв.), ДМАА в качестве растворителя, MW излучение. ^bВыходы по данным GC-MS. Интермедиат (**31n**) (с двумя CO₂Et группами в тиофеновом кольце) не был обнаружен ни в одном эксперименте. ^cКоличество ДМАА на 1 г тиофена (**15**). ^dВ ДМФА, обычное нагревание. ^eВ ДМФА, обычное нагревание, 3 экв. Cs₂CO₃ вместо 1 экв. K₂CO₃.

Дальнейшая оптимизация температуры, времени и количества растворителя в условиях микроволнового облучения позволила получить **F₄-PheDOT (1n)** с 30-35% выходом в граммах (Таблица 3). Определяющий фактор данной реакции - микроволновое облучение: проведение реакции в аналогичных условиях с использованием традиционного нагревания приводило к образованию соединения **F₄-PheDOT (1n)** с низким выходом (0-7%, Таблица 3). Помимо этого был выделен промежуточный продукт неполного декарбоксилирования (**32n**), при регистрации спектра ¹H ЯМР которого наблюдались алифатические сигналы этильной группы в области 1.40 м.д. (метильная группа) и 4.38 м.д (метиленовая группа) (Рисунок 2.2). При проведении реакции при температурах 140-160 °С соединение (**32n**) было выделено в индивидуальном виде и его структура была доказана методом РСА (Рисунок 2.3).

Таблица 3. Оптимизация реакционных условий и выходов **F₄-PheDOT (1n)** в условиях микроволнового облучения тиофена (**15**) с гексафторбензолом (**29**)^a

N ⁰	Тиофен (15)	C ₆ F ₆ (29)	Основание (1.0 экв.)	Растворитель: ДМАА	MW, температура/ время	Выход ^b %	Количество реакций
1	2.00 г	1.1 экв.	K ₂ CO ₃	20 мл	172 °C / 0.5 ч	35.6%	1
2	1.50 г	1.1 экв.	<i>t</i> -BuOK	10 мл	178 °C / 1 ч	31.7%	1
3	2.00 г	1.1 экв.	K ₂ CO ₃	20 мл	160–170 °C / 1 ч	32.3%	4
4	1.50 г	1.1 экв.	K ₂ CO ₃	10 мл	164 °C / 1 ч	29.3%	3
5	1.00 г	1.1 экв.	K ₂ CO ₃	10 мл	190–200 °C / 1 ч	23%	3
6 ^c	2.00 г	1.0 экв.	K ₂ CO ₃	20 мл	120 °C / 38 ч 140 °C / 18 ч	4%	1
7 ^c	1.00 г	1.1 экв.	K ₂ CO ₃	9 мл	160 °C / 2.5 ч	7%	1
8 ^c	8.00 г	1.1 экв.	K ₂ CO ₃	72 мл	180 °C / 2.5 ч	6%	1
9 ^c	5.00 г	1.5 экв.	K ₂ CO ₃	40 мл (ДМФА)	149 °C / 28 ч	0%	1

^a0.6 экв. LiBr во всех реакциях. ^bСредние выходы из нескольких реакций. ^cОбычное нагревание.

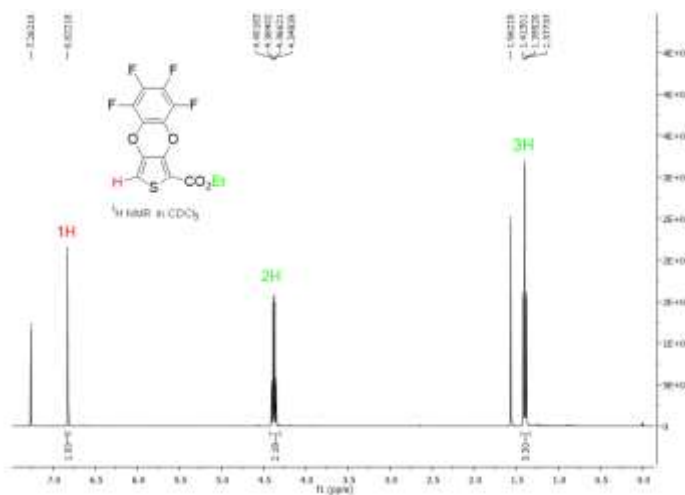


Рисунок 2.2 – Спектр ¹H ЯМР в CDCl₃ соединения **32n**

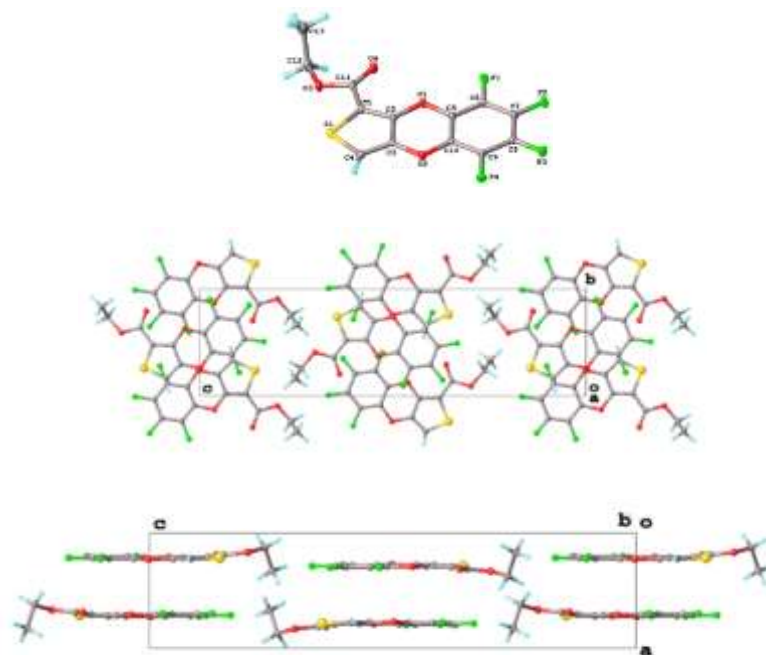


Рисунок 2.3 - Структура соединения **32n** по данным РСА

После успешного синтеза серии **EWG-PheDOT** (**1a-o'**) с различными электроноакцепторными заместителями в бензольном кольце мы провели реакцию с другими электрофилами, а именно перфторбензилбромидом (**35**), замещенными пиридинами (**36a,b**) и пиразинами (**37a,b**). Реакция хорошо протекала и в этих случаях, что привело к получению аналогов **PheDOT**, то есть **F₄-BnDOT** (**38**), **EWG-PyDOT** (**2a,b**), **PzDOT** (**3a**) и **QxDOT** (**3b**), соответственно (Схема 2.3, Таблица 4, номера 1-5). Кроме того, ранее сообщалось, что «дитио-аналог» **QxDOT**, тиено[3', 4': 5,6] [1,4]дитиино[2,3-b]хиноксалин, может быть получен другим методом [143]. При этом, в отличие от **QxDOT** (**3b**), «дитио-аналог» обладает непланарной структурой. Наличие атомов азота пиридинового типа значительно активует субстраты (**36a,b-37a,b**) для реакций S_NAr по сравнению с EWG-функционализированными бензолами. В результате реакции с участием данных гетероциклов были получены целевые продукты с выходами 17-74% (Схема 2.3, Таблица 4).

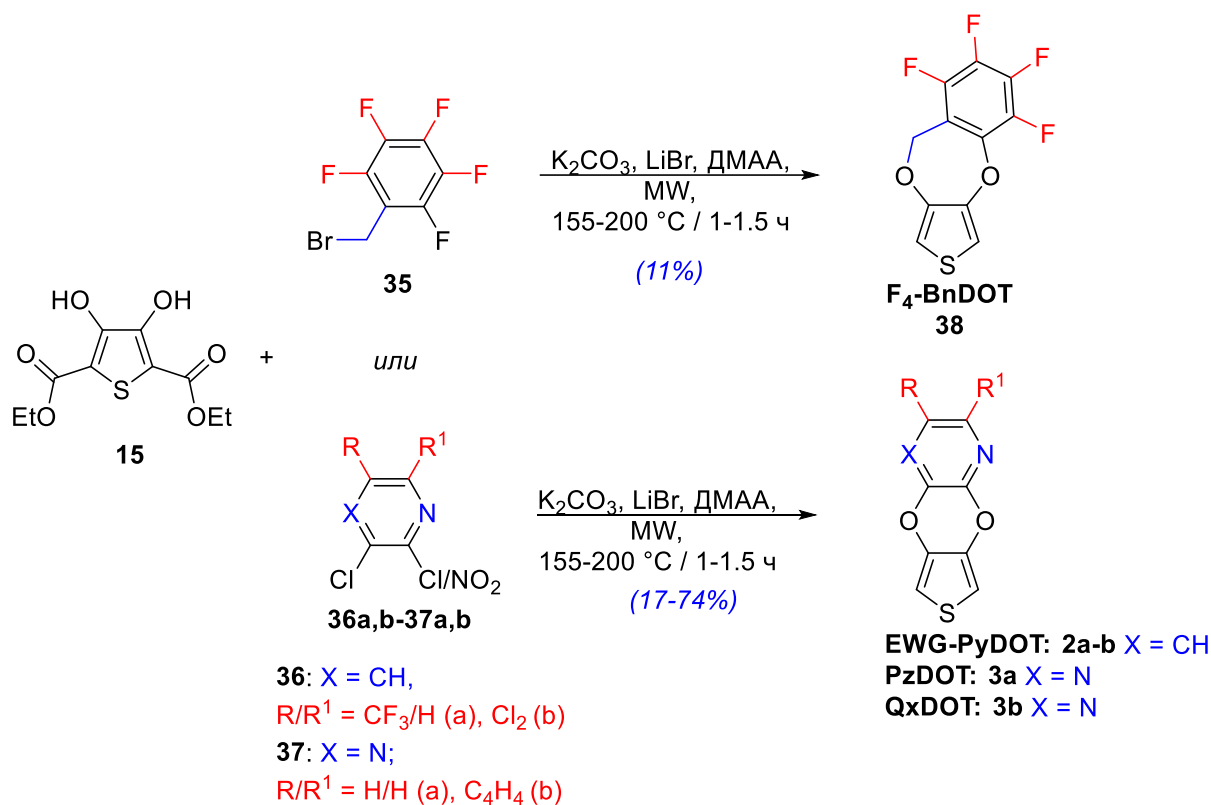
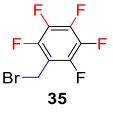
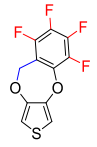
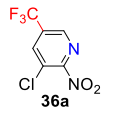
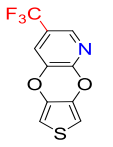
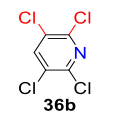
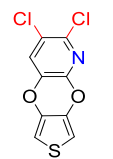

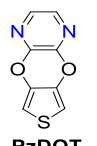
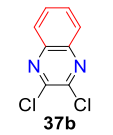
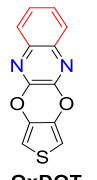


Схема 2.3

Следует отметить, что описанные выше реакции при микроволновом облучении (Схемы 2.2 и 2.3) протекают с умеренными или низкими выходами, которые сопоставимы с суммарными выходами «классического» трехстадийного пути синтеза: конденсация (15) → гидролиз → дегидрокарбокислирование (за исключением реакции с пиридином (36a) с образованием продукта **5CF₃-PyDOT (2a)** с выходом до 74%). В большинстве случаев нами не оптимизировались выходы путем изменения условий реакций, т.е. варьированием температуры, времени реакции, соотношения реагентов и концентрации. По нашему мнению, в дальнейшем повышение выходов целевых продуктов можно достигнуть путем оптимизации условий реакции. Тем не менее, нами была продемонстрирована применимость описанного выше метода для получения широкого спектра функционализированных **ArDOT (1b-o', 2a-b, 3a-b, 38)**. Кроме того, даже для реакций с низким выходом полученные целевые продукты можно легко отделить от промежуточных/побочных продуктов методом колоночной хроматографии с использованием неполярных/среднеполярных растворителей, как правило, петролейного эфира, толуола, дихлорметана или их смесей (Таблицы 1, 4).

Таблица 4. Синтез производных **ArDOT** (**1a-o'**, **2a-b**, **3a-b**, **38**) в реакции с соединением (**15**) в условиях микроволнового облучения^{a, b}

Номер	Реагент (количество)	Условия: (температура, время)	Продукт	Выход, ^c %
1	 35 (1.15 экв.)	200 °C, 1 ч	 F₄-BnDOT 38	11% (PE)
2	 36a (1.11 экв.)	155 °C, 1.5 ч	 5CF₃-PyDOT 2a	74% (PE:ЭА, 1:1, или CH ₂ Cl ₂)
3	 36b (1.10 экв.)	200 °C, 1 ч	 56Cl₂-PyDOT 2b	17% (толуол)
4	 37a (1.04 экв.)	200 °C, 1 ч	 PzDOT 3a	38% (PE:ЭА, 9:1)
5	 37b (1.10 экв.)	155 °C, 1.5 ч	 QxDOT 3b	42% ^d (PE:CH ₂ Cl ₂ , 3:1 к CH ₂ Cl ₂)

^a**ArDOT** - общая аббревиатура для всех синтезированных соединений: **PheDOT** (**1a**), **EWG-PheDOT** (**1b-o'**) и их аналогов с ароматическими/гетероароматическими боковыми фрагментами (**38**, **2a-b**, **3a-b**). ^bУсловия реакции: ДМАА (2.6-3.1 мл/1 ммоль соединения (**15**)) K₂CO₃ (1,0 экв.), LiBr (0.6 экв.), MW облучение 100-150 Вт. ^cПолученные выходы. Растворители, используемые для промывки колонки, указаны в скобках (PE = петролейный эфир, ЭА = этилацетат). ^dВыход был снижен до <26% в реакции при 200 °C / 1 ч.

Синтезированные продукты представляют собой кристаллические вещества от бесцветного до желтоватого цвета (Рисунок 2.4a-b и 2.5a-b, УФ-спектры поглощения), хорошо

растворимые в традиционных органических растворителях (за исключением **F₆-NaphDOT(2,3)** (**1o**) и **F₆-NaphDOT(1,2)** (**1o'**)).

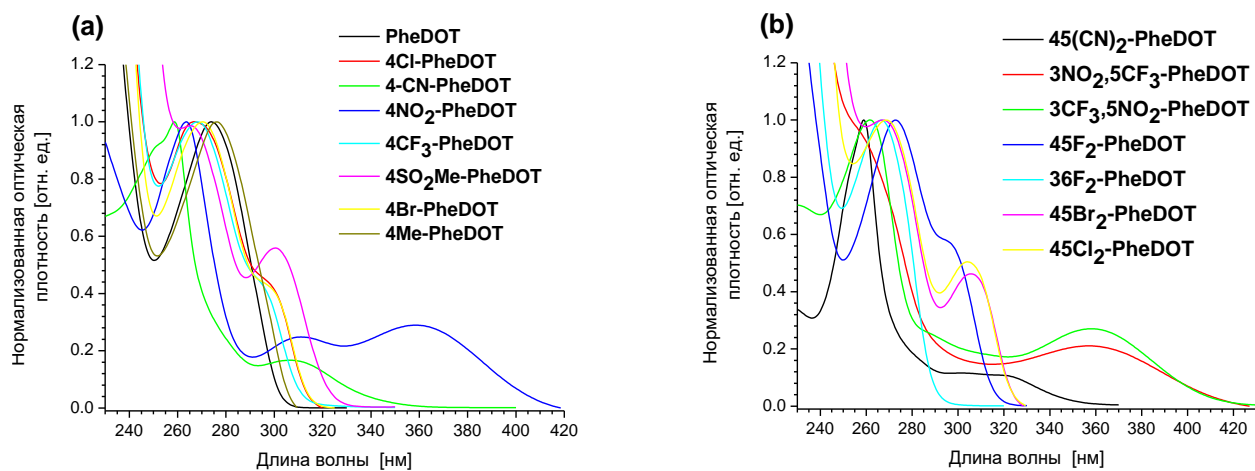


Рисунок 2.4 - а-б) УФ-спектры поглощения моно- и дизамещённых (в бензольном кольце) **EWG-PheDOT** мономеров в дихлорметане

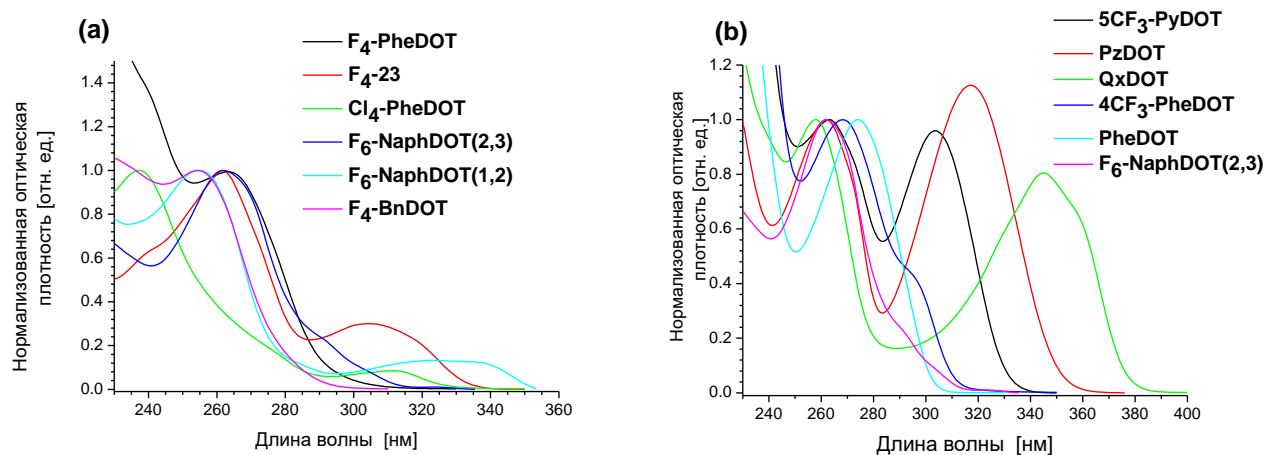


Рисунок 2.5 - а-б) УФ-спектры поглощения **ArDOT** мономеров в дихлорметане

Для нескольких синтезированных **EWG-PheDOT** и их аналогов структура была подтверждена с помощью данных РСА (Рисунок 2.6). Следует отметить, что для соединения (**1h**) присутствует неупорядоченность в ориентации групп NO_2/CF_3 в кристалле, а для соединения **PzDOT** (**3a**) в элементарной ячейке наблюдалось наличие двух независимых молекул.

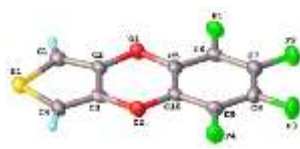
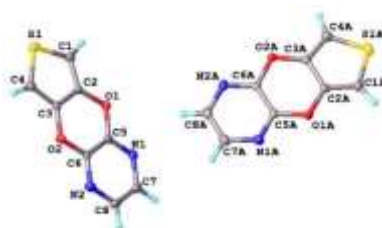
**36F₂-PheDOT (1m)****F₄-PheDOT (1n)****3NO₂,5CF₃-PheDOT (1h)****56Cl₂-PyDOT (2b)****5CF₃-PyDOT (2a)****QxDOT (3b)****PzDOT (3a)**

Рисунок 2.6 – Структура соединений **36F₂-PheDOT (1m)**, **F₄-PheDOT (1n)**, **3NO₂,5CF₃-PheDOT (1h)**, **56Cl₂-PyDOT (2b)**, **5CF₃-PyDOT (2a)**, **PzDOT (3a)**, **QxDOT (3b)** по данным PCA

2.1.2 DFT-расчёты¹

На следующем этапе нами была изучена геометрия и электронная структура сопряженных олигомеров и полимеров, полученных из ранее синтезированных мономеров **ArDOT (1a-o', 2a-b, 3a-b, 38)** (Таблицы 1, 4), с применением метода теории функционала плотности (DFT) на теоретическом уровне B3LYP/6-31G(d) в газовой фазе. Структуры димеров (**ArDOT**)₂, оптимизированные на уровне B3LYP/6-31G(d), использовались для расчетов полимеров методом периодических граничных условий (PBC) на том же уровне теории. Предполагается, что метод PBC моделирует орбитали бесконечной системы с периодически повторяющимся мономерным звеном, и что эти орбитали являются не «молекулярными», а «кристаллическими орбиталями». Следовательно, используется терминология: высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) и низшая свободная молекулярная орбиталь (НСМО) для олигомеров (для конечной системы), высшая занятая кристаллическая орбиталь (ВЗКО) и низшая свободная кристаллическая орбиталь (НСКО) для пограничных орбиталей полимеров (для бесконечной системы). В этом случае, энергетическая щель между ВЗКО и НСКО

¹ Автор благодарит М. Р. Krompiec и S. N. Vaxter (Бангорский университет, Англия) за проведение квантово-химических расчетов

соответствует запрещенной зоне (E_g) и считается как $E_g = E_{\text{НСКО}} - E_{\text{ВЗКО}}$ [144]. Предлагаемые расчеты не учитывают возможного локального разупорядочения в структуре реальных полимеров, также не была оценена их кристалличность и наличие аморфной фазы. Но данное допущение (ВЗКО и НСКО) для расчетов было принято, так как известно, что гибридный функционал V3LYP с базисным набором 6-31G(d) предсказывает значения ширины запрещенной зоны для полупроводниковых полимеров со значениями, равными экспериментальным [144].

В расчетах PBC несимметричных **ArDOT** из димеров во всех случаях использовалась связность мономерных звеньев голова к хвосту (HT). Чтобы получить более полную картину влияния боковых арилендиокси-фрагментов на структуру и орбитальные энергии полимеров помимо синтезированных **ArDOT**, в эти расчеты были включены несколько описанных ранее похожих молекул, а именно, **4MeO-PheDOT** (**39**), **4Me-PheDOT** (**40**) [5], **4F-PheDOT** (**41**), **NaphDOT(2,3)** (**42**) [97] и **PyDOT** (**43**) (Рисунок 2.7).

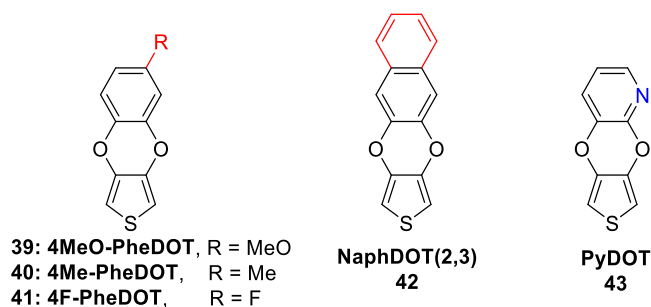


Рисунок 2.7 – Мономеры, используемые для расчетов полимеров методом PBC

Согласно расчетам DFT олигомеры (**ArDOT**)_n образуют плоские цепи (Рисунок 2.8a) с короткими S···O контактами между атомами серы тиофена и атомами кислорода диоксина.

(**ArDOT**)_n олигомеры с объемными боковыми арильными группами, такие как **Cl₄-PheDOT** (**1j**), **3NO₂,5CF₃-PheDOT** (**1h**), **3CF₃,5NO₂-PheDOT** (**1i**), **F₆-NaphDOT(1,2)** (**1o'**) и **F₄-BnDOT** (**38**), показали существенное отклонение от планарности с большими двугранными углами между соседними фрагментами **ArDOT**, и поэтому они не использовались в дальнейших расчетах.

Небольшое стерическое отталкивание между атомами фтора в (**F₄-PheDOT**)_n (**1n**) приводит к скручиванию основной цепи олигомера (средние двугранные углы ~ 6.4°) с образованием спиралевидной структуры (Рисунок 2.8b), однако, такое искажение в целом слабо влияет на общую энергию или положение энергии граничных орбиталей олигомеров.

Итак, было осуществлено сравнение изменения энергий ВЗМО и НСМО и энергетических щелей ВЗМО – НСМО (ΔE_{HL}) для плоского **(PheDOT)_n** (**1a**)_n и спиралевидного **(F₄-PheDOT)_n** (**1n**)_n с увеличением длины "n" основной цепи олигомеров.

Зависимости ВЗМО, НСМО и ΔE_{HL} от длины цепи от обратного числа повторяющихся звеньев ($1/n$) линейные для более коротких олигомеров ($n \sim 3-10$) с отклонением от линейности и «насыщением» для более длинных олигомерных цепей, как это обычно наблюдается для π -сопряжённых олигомеров (Рисунок 2.9, 2.10, 2.12a) [15, 145, 146].

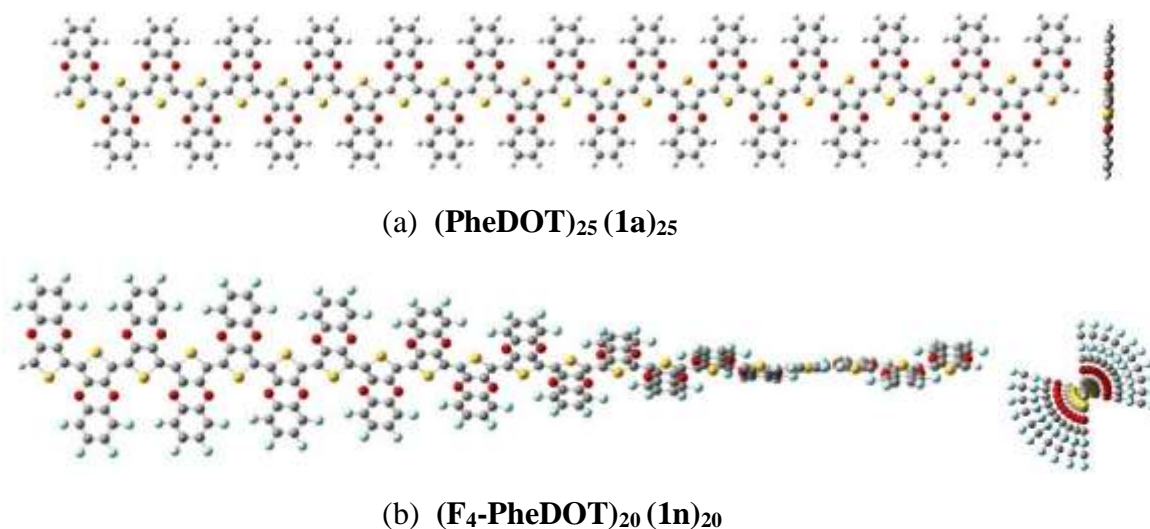


Рисунок 2.8 - В3LYP/6-31G(d) оптимизированные структуры (a) **(PheDOT)₂₅** (**1a**)₂₅ и (b) **(F₄-PheDOT)₂₀** (**1n**)₂₀. Левые структуры – вид перпендикулярный цепочке, правые структуры – вид вдоль цепочки. Средние двугранные углы/S...O расстояния между соседними мономерными звеньями составляют $0,0^\circ / 2,947 \text{ \AA}$ [**(PheDOT)₂₅** (**1a**)₂₅] и $6,4^\circ / 2,948 \text{ \AA}$ [**(F₄-PheDOT)₂₀** (**1n**)₂₀]

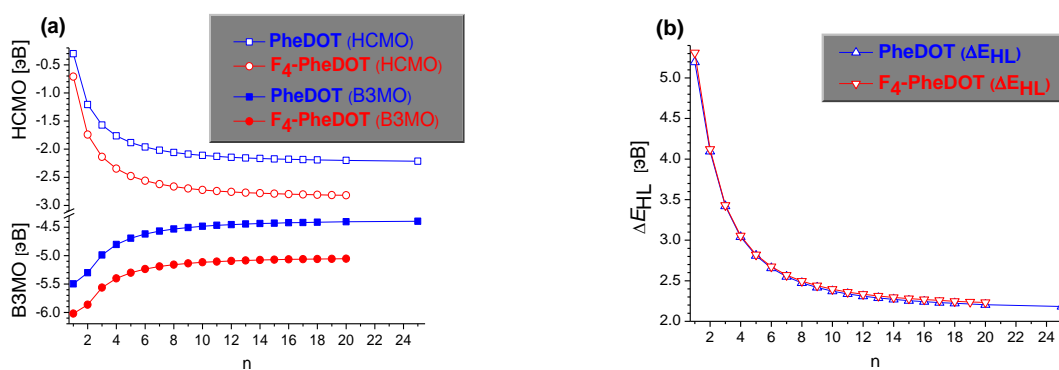


Рисунок 2.9 - Зависимость от длины цепи (a) энергий ВЗМО и НСМО и (b) энергетических щелей ВЗМО–НСМО, ΔE_{HL} для В3LYP/6-31G(d) оптимизированных геометрий (в газовой фазе) для **(PheDOT)_n** (**1a**)_n и **(F₄-PheDOT)_n** (**1n**)_n олигомеров, нанесенных на график в зависимости от количества повторяющихся единиц «n»

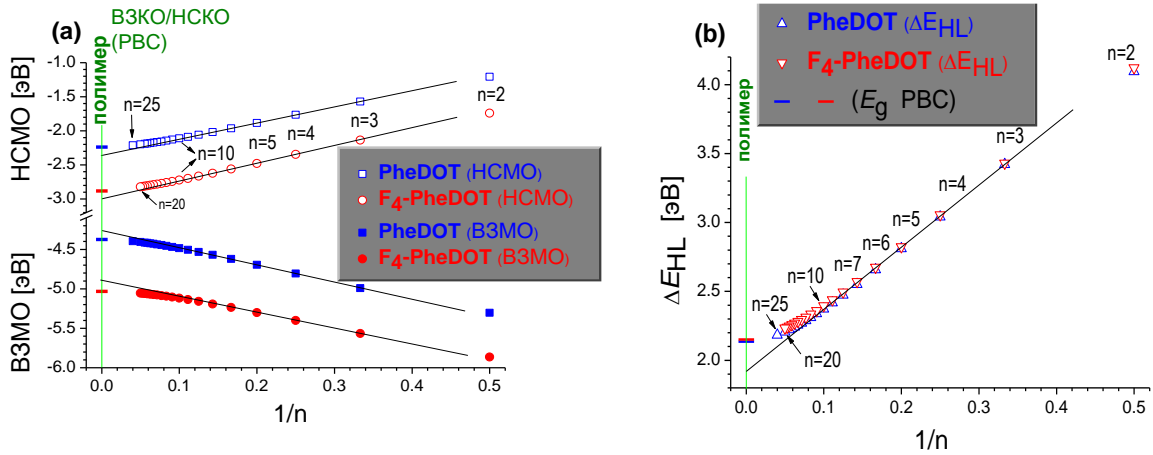


Рисунок 2.10 - Зависимости от длины цепи (а) энергий ВЗМО и НСМО и (б) энергетических щелей ВЗМО–НСМО, ΔE_{HL} для V3LYP/6-31G(d) оптимизированных геометрий (в газовой фазе) (PheDOT)_n (1a)_n и (F₄-PheDOT)_n (1n)_n олигомеров, построенных против обратного числа повторяющихся единиц, 1/n. Символы — и — соответствуют энергиям (ВЗКО, НСКО, E_g) для полимеров, рассчитанным с помощью PBC/V3LYP/6-31G (d)

Это приводит к экстраполированным (к $1/n = 0$, т. е. $n = \infty$) энергетическим уровням и энергетическим щелям, которые существенно отличаются (примерно на 0.2 эВ) от значений, рассчитанных для этих полимеров методом PBC (Рисунок 2.10, 2.12а). Использование функции $1/(n + 0.1n^2)$, которая учитывает квадратичную зависимость от длины цепи для более длинных олигомеров [147, 148, 149] дает линейные зависимости (Рисунок 2.11, 2.12б и 2.13).

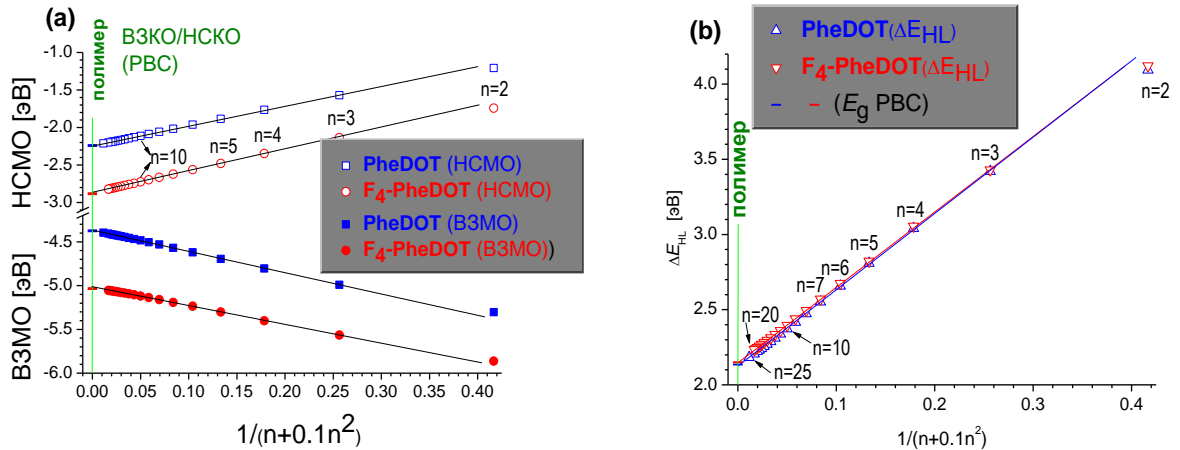


Рисунок 2.11 - Зависимость от длины цепочки (а) энергий ВЗМО и НСМО и (б) энергетических щелей ВЗМО–НСМО, ΔE_{HL} для V3LYP/6-31G(d) оптимизированных геометрий (в газовой фазе) (PheDOT)_n (1a)_n и (F₄-PheDOT) (1n)_n олигомеров, построенных как функция $1/(n + 0.1n^2)$. Символы — и — соответствуют энергиям (ВЗКО, НСКО, E_g) для полимеров, рассчитанным с помощью PBC/V3LYP/6-31G(d)

Энергии ВЗМО, НСМО и ΔE_{HL} , экстраполированные на $n = \infty$, хорошо совпадают с энергиями ВЗКО/НСКО и шириной запрещенной зоны (E_g) для полимеров, рассчитанных методом РВС (отклонения составляют только $\sim 5\text{--}21$ мэВ., Рисунок 2.11).

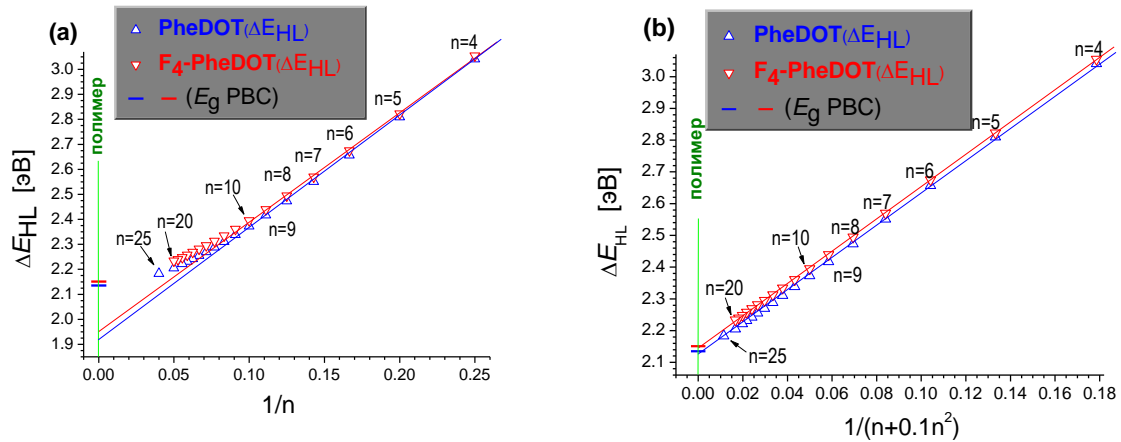


Рисунок 2.12 - Увеличенные графики (для $n = 4\text{--}25$ из Рисунок 2.9) при помощи V3LYP/6-31G(d) рассчитанные энергетические щели ΔE_{HL} для $(\text{PheDOT})_n$ (**1a**)_n и $(\text{F}_4\text{-PheDOT})_n$ (**1n**)_n: сравнение корреляций с (a) $1/n$ и (b) $1/(n + 0.1n^2)$

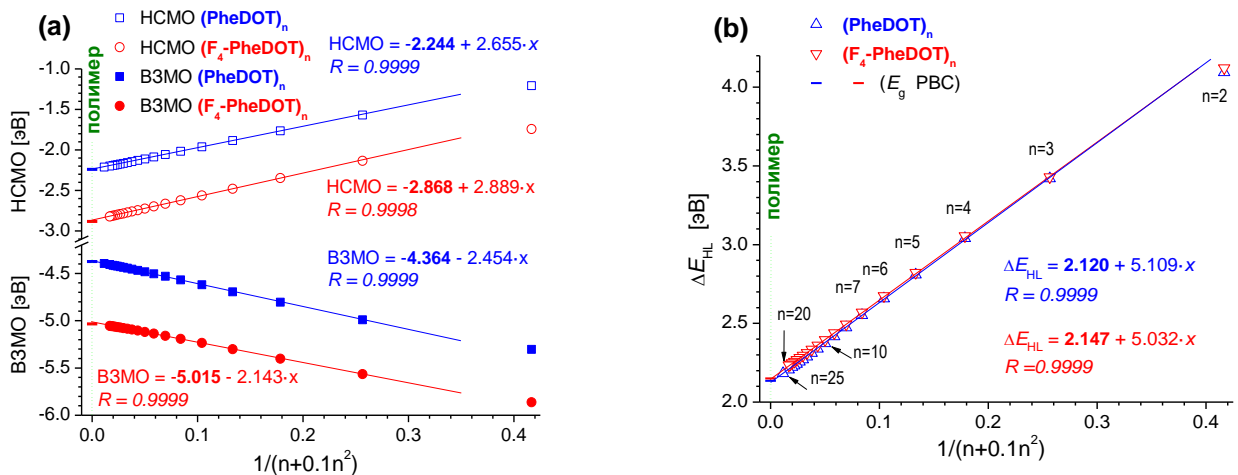


Рисунок 2.13 - Зависимости от длины цепи (a) энергий ВЗМО и НСМО и (b) энергетических щелей ВЗМО–НСМО, ΔE_{HL} , для V3LYP/6-31G(d) оптимизированной геометрии олигомеров $(\text{PheDOT})_n$ (**1a**)_n и $(\text{F}_4\text{-PheDOT})_n$ (**1n**)_n, построенная как функция эмпирического параметра $1/(n + 0.1n^2)$. Символы \square и \circ соответствуют энергиям (ВЗКО, НСКО, E_g) для полимеров, рассчитанным с помощью РВС

Учитывая совпадение олигомерного подхода [линейная подгонка против $1/(n + 0.1n^2)$] с менее трудоемким методом РВС, дальнейшие расчеты уровней энергии и ширины запрещенной зоны для полимеров были выполнены методом РВС с использованием оптимизированных димеров как элементарных звеньев (Рисунок 2.14, 2.15, Таблица 5, 6).

Таблица 5. Энергетические уровни ВЗМО, НСМО и энергетические щели ВЗМО – НСМО ($\Delta E_{\text{НЛ}}$) димеров (ArDOT)₂ по расчетам ВЗLYP/6-31G(d) в газовой фазе

	Димеры (ArDOT) ₂	Общая энергия, Хартри	ВЗМО, эВ	НСМО, эВ	$\Delta E_{\text{НЛ}}$, ^a эВ
1	(4MeO-PheDOT) ₂ (39) ₂	-2094.4015000	-5.142	-1.134	4.008
2	(4Me-PheDOT) ₂ (40) ₂	-1943.9948689	-5.225	-1.148	4.077
3	(PheDOT) ₂ (1a) ₂	-1865.3590543	-5.303	-1.208	4.095
4	(36F ₂ -PheDOT) ₂ (1m) ₂	-2262.2632089	-5.577	-1.465	4.111
5	(4F-PheDOT) ₂ (41) ₂	-2063.8215136	-5.464	-1.368	4.096
6	(4Br-PheDOT) ₂ (1c) ₂	-7007.5652927	-5.563	-1.463	4.100
7	(4Cl-PheDOT) ₂ (1b) ₂	-2784.5474279	-5.572	-1.468	4.104
8	(45F ₂ -PheDOT) ₂ (1l) ₂	-2262.2698477	-5.612	-1.512	4.100
9	(4CF ₃ -PheDOT) ₂ (1f) ₂	-2539.4325592	-5.701	-1.582	4.119
10	(4MeSO ₂ -PheDOT) ₂ (1g) ₂	-3041.1303425	-5.843	-1.729	4.114
11	(F ₄ -PheDOT) ₂ (1n) ₂	-2659.1424161	-5.864	-1.742	4.122
12	(45Cl ₂ -PheDOT) ₂ (46) ₂	-3703.7258360	-5.766	-1.658	4.108
13	(Cl ₄ -PheDOT) ₂ (1j) ₂	-5542.0642800	-5.990	-1.869	4.120
14	(3NO ₂ ,5CF ₃ -PheDOT) ₂ (1h) ₂	-2948.4047350	-6.148	-2.842	3.306
15	(4CN-PheDOT) ₂ (1d) ₂	-2049.8433341	-5.917	-1.845	4.073
16	(4NO ₂ -PheDOT) ₂ (1e) ₂	-2274.3601970	-6.003	-2.587	3.416
17	(3CF ₃ ,5NO ₂ -PheDOT) ₂ (1i) ₂	-2352.9989481	-5.947	-2.513	3.434
18	(45(CN) ₂ -PheDOT) ₂ (1k) ₂	-2234.3133927	-6.415	-2.582	3.833
19	(NaphDOT(2,3)) ₂ (42) ₂	-2172.6473759	-5.260	-1.313	3.947
20	[F ₆ -NaphDOT(2,3)] ₂ (1o) ₂	-3363.3433721	-5.773	-1.874	3.899
21	[F ₆ -NaphDOT(1,2)] ₂ (1o') ₂	-3363.3378313	-5.798	-1.918	3.881

Таблица 5 (продолжение)

22	(PyDOT) ₂ (43) ₂	-1897.4408713	-5.509	-1.365	4.145
23	(5CF ₃ -PyDOT) ₂ (2a) ₂	-2571.5109075	-5.899	-1.754	4.145
24	(56Cl ₂ -PyDOT) ₂ (2b) ₂	-3735.8092468	-5.966	-1.825	4.141
25	(PzDOT) ₂ (3a) ₂	-1929.5159146	-5.764	-1.641	4.124
26	(QxDOT) ₂ (3b) ₂	-2236.8167607	-5.701	-1.968	3.734
27	(F4-BnDOT) ₂ (38) ₂ цисоид ^b	-2737.7710399	-5.437	-1.340	4.097
28	(F4-BnDOT) ₂ (38) ₂ трансоид ^b	-2737.7710008	-5.439	-1.343	4.096

^a $\Delta E_{\text{НЛ}} = \text{НСМО} - \text{ВЗМО}$.

^b «Цисоид» и «трансоид» относятся к относительной ориентации неплоских семичленных колец в димерах.

Таблица 6. Уровни энергии ВЗКО, НСКО и запрещенные зоны (E_g) полимеров p[ArDOT] по расчетам PBC/V3LYP/6-31G(d) в газовой фазе

p[ArDOT]	Общая энергия ^a , Хартри	ВЗКО, эВ	НСКО, эВ	E_g , ^b эВ	Δ ВЗКО, ^c эВ	ΔE_g , ^d мэВ
p[4MeO-PheDOT] p(39)	-2093.2153646	-4.329	-2.204	2.126	0.040	-10
p[4Me-PheDOT] p(40)	-1942.8090085	-4.270	-2.147	2.123	0.104	-13
p[PheDOT] p(1a)	-1864.1731432	-4.374	-2.239	2.135	0	0
p[36F ₂ -PheDOT] p(1m)	-2261.0764465	-4.552	-2.390	2.162	-0.178	26
p[4F-PheDOT] p(41)	-2062.6355280	-4.644	-2.511	2.133	-0.27	-2
p[4Br-PheDOT] p(1c)	-7006.3793017	-4.770	-2.631	2.139	-0.396	4
p[4Cl-PheDOT] p(1b)	-2783.3613276	-4.790	-2.650	2.140	-0.416	5
p[45F ₂ -PheDOT] p(1l)	-2261.0829434	-4.893	-2.755	2.138	-0.519	2
p[4CF ₃ -PheDOT] p(1f)	-2538.2463064	-4.953	-2.809	2.144	-0.579	9

Таблица 6 (продолжение)

p[4MeSO2-PheDOT] p(1g)	-3039.9466487	-4.980	-2.831	2.149	-0.606	14
p[F4-PheDOT] p(1n)	-2657.9557189	-5.033	-2.882	2.151	-0.659	16
p[45Cl2-PheDOT] 46	-3702.5384442	-5.059	-2.919	2.140	-0.685	5
p[4CN-PheDOT] p(1d)	-2947.2281140	-5.324	-3.173	2.152	-0.950	16
p[4NO2-PheDOT] p(1e)	-2048.6563942	-5.370	-3.230	2.140	-0.996	5
p[45(CN)2-PheDOT] p(1k)	-2273.1744023	-6.017	-3.847	2.170	-1.643	35
p[NaphDOT(2,3)] p(42)	-2351.8121007	-4.393	-2.364	2.029	-0.019	-106
p[F6-NaphDOT(2,3)] p(1o)	-2233.1177820	-4.950	-2.913	2.037	-0.576	-98
p[PyDOT] p(43)	-2171.4611856	-4.471	-2.315	2.156	-0.097	21
p[5CF3-PyDOT] p(2a)	-3362.1576614	-5.055	-2.887	2.169	-0.681	33
p[56Cl2-PyDOT] p(2b)	-3362.1542424	-5.157	-2.988	2.169	-0.783	34
p[PzDOT] p(3a)	-1896.2573156	-4.684	-2.507	2.177	-0.310	41
p[QxDOT] p(3b)	-2570.3264606	-4.639	-2.583	2.056	-0.265	-79

^b $E_g = \text{НСКО} - \text{ВЗКО}$.

^c $\Delta \text{ВЗКО} = \text{ВЗКО}(\text{p}[\text{ArDOT}]) - \text{ВЗКО}(\text{p}[\text{PheDOT}])$

^d $\Delta E_g = E_g(\text{p}[\text{ArDOT}]) - E_g(\text{p}[\text{PheDOT}])$

^a Абсолютные энергии на элементарное звено.

Для **p[ArDOTs]** без существенного стерического отталкивания в боковых группах планаризация основной цепи облегчается притягивающими взаимодействиями между атомами серы тиофена и атомами кислорода диоксинового кольца соседних мономерных единиц. Это проявляется в сокращении межатомных расстояний $\text{S} \cdots \text{O}$, которые для исследуемых полимеров находятся в диапазоне около 2.9–3.0 Å (Таблица 7), то есть значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов для серы и кислорода ($1.80 + 1.52 = 3.32 \text{ Å}$). Они близки к экспериментальным расстояниям $\text{S} \cdots \text{O}$ от монокристаллических рентгеноструктур планарных

EDOT–EDOT (2.91–2.93 Å) [150, 151], EDOT–тиофен (2.96 Å, 3.02 Å) [152], и EDOT–тиено[3,2-*b*]тиофен олигомеров (2.87 Å) [153], в которых нековалентные S···O взаимодействия, также предположительно являются причиной планаризации этих систем.

Таблица 7. Короткие контакты S···O и выбранные расстояния связи в **p[ArDOTs]** для оптимизации полимерных структур с помощью PBC/B3LYP/6-31G (d)

p[ArDOT]	S···O	(Ph)C1–O (Ph)C2–O	O–C3(Th) O–C4(Th)	(Th–Th) C2–C5'	Тиофен C2–C3	Тиофен C3–C4
p[4MeO-PheDOT] p(39)	2.944 2.949	1.385	1.372	1.437	1.378	1.413
p[4Me-PheDOT] p(40)	2.947	1.384	1.372	1.437	1.379	1.413
p[PheDOT] p(1a)	2.947	1.384	1.372	1.437	1.379	1.413
p[36F₂-PheDOT] p(1m)	2.951	1.377	1.374	1.442	1.378	1.413
p[4F-PheDOT] p(41)	2.947	1.383	1.373	1.437	1.378	1.412
p[4Br-PheDOT] p(1c)	2.943 2.952	1.382	1.373	1.436	1.378	1.412
p[4Cl-PheDOT] p(1b)	2.944 2.951	1.382	1.373	1.437	1.378	1.412
p[45F₂-PheDOT] p(1l)	2.947	1.382	1.373	1.437	1.378	1.412
p[4CF₃-PheDOT] p(1f)	2.943 2.954	1.381	1.373	1.437	1.378	1.412
p[4MeSO₂-PheDOT] p(1g)	2.894 2.996	1.380	1.375	1.435	1.378	1.411
p[F₄-PheDOT] p(1n)	2.951	1.376	1.375	1.441	1.378	1.413
p[45Cl₂-PheDOT] 46	2.948	1.380	1.373	1.437	1.378	1.412
p[4CN-PheDOT] p(1d)	2.934 2.965	1.380	1.373	1.437	1.378	1.411
p[4NO₂-PheDOT] p(1e)	2.916 2.980	1.379	1.373	1.436	1.378	1.411

Таблица 7 (продолжение)

p[45(CN)2-PheDOT] p(1k)	2.955	1.376	1.374	1.438	1.378	1.411
p[NaphDOT(2,3)]p(42)	2.950	1.382	1.371	1.436	1.379	1.411
p[F₆-NaphDOT(2,3)] (1o)	2.951	1.374	1.373	1.438	1.379	1.410
p[PyDOT] p(43)	2.948 2.932	1.380	1.374	1.435	1.378	1.411
p[5CF₃-PyDOT] p(2a)	2.944 2.938	1.376	1.375	1.435	1.378	1.410
p[56Cl₂-PyDOT] p(2b)	2.935 2.946	1.375	1.375	1.436	1.378	1.411
p[PzDOT] p(3a)	2.942	1.374	1.376	1.438	1.378	1.411
p[QxDOT] p(3b)	2.945	1.373	1.374	1.437	1.379	1.409
<i>ДИАПАЗОН (самый низкий-самый высокий)</i>	<i>2.894– 2.996</i>	<i>1.373– 1.385</i>	<i>1.371– 1.376</i>	<i>1.435– 1.442</i>	<i>1.378– 1.379</i>	<i>1.409– 1.413</i>

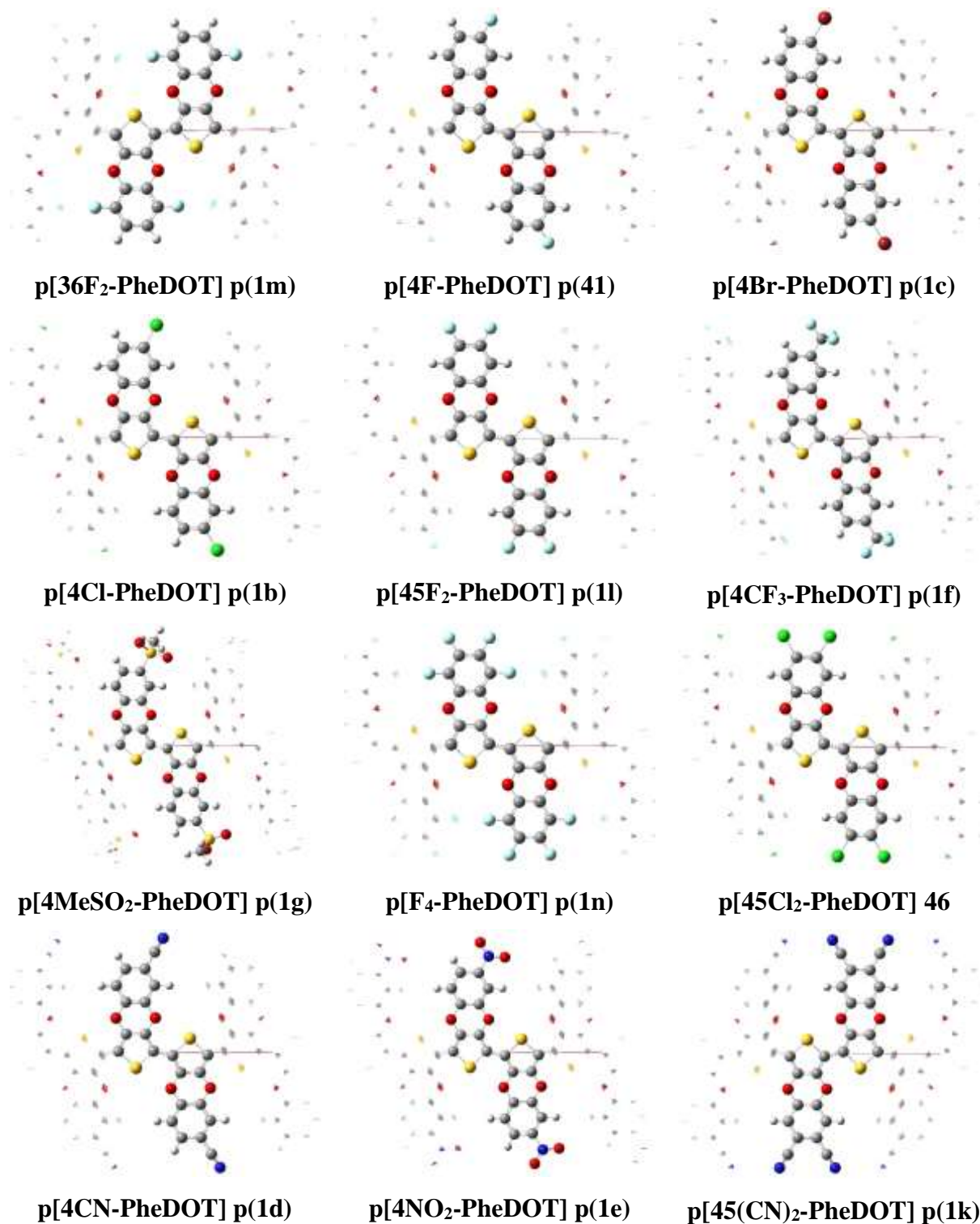


Рисунок 2.14 - Элементарные единицы для оптимизированных структур полимеров **p[EWG-PheDOT]**, рассчитаны при помощи PBC/B3LYP/6-31G(d). Репликация элементарных единиц показана как теньевые атомы/связи. Абсолютные энергии (на элементарную единицу), энергии ВЗКО и НСКО и значения ширины запрещенной зоны E_g приведены в Таблице 6

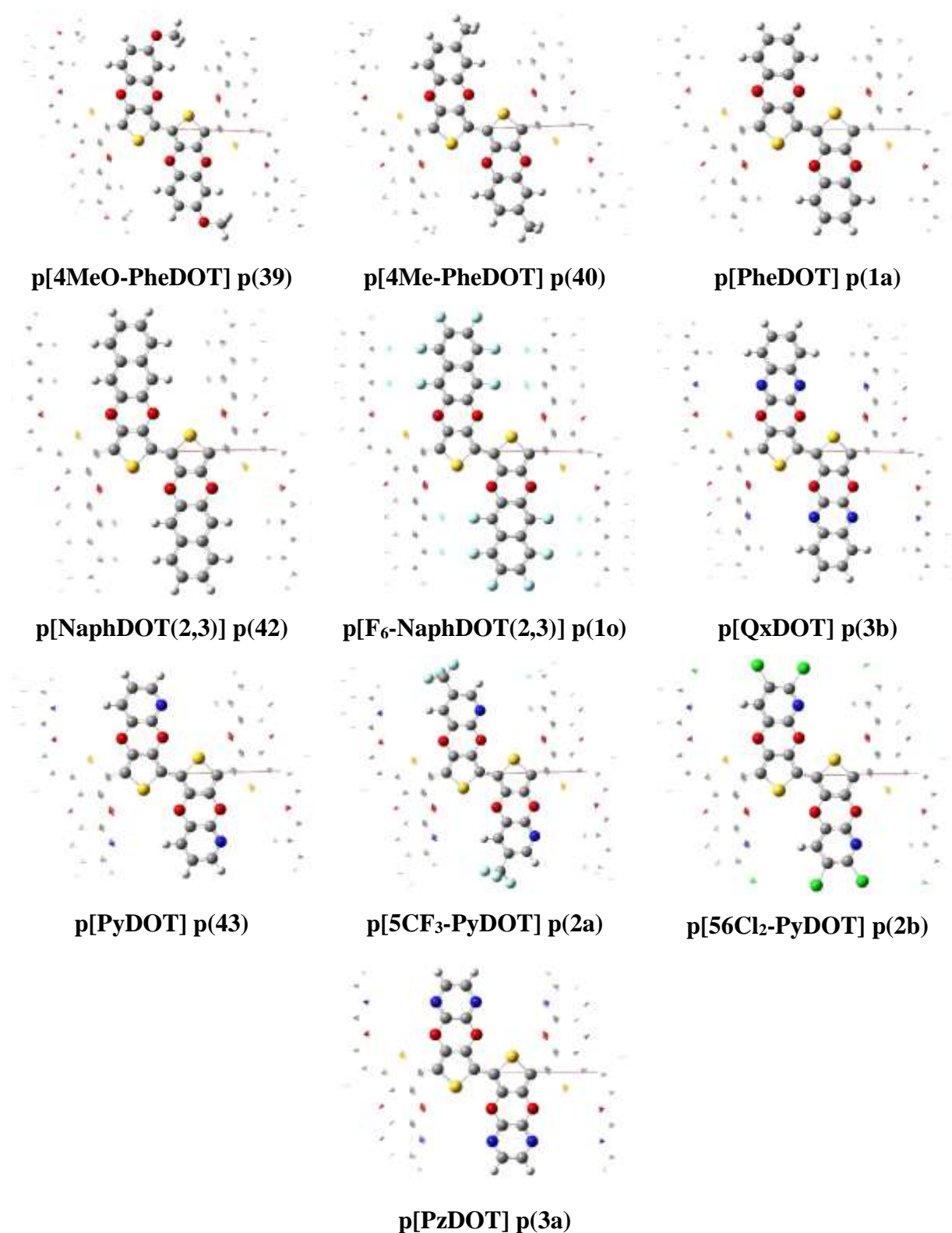


Рисунок 2.15 - Элементарные единицы для оптимизированных структур полимеров **p[Ar-DOT]**, рассчитанные методом PBC/B3LYP/6-31G(d). Репликация элементарных единиц показана как теньевые атомы/связи. Абсолютные энергии (на элементарную единицу), энергии ВЗКО и НСКО и значения ширины запрещенной зоны E_g приведены в Таблице 6

Уровни энергии, рассчитанные РВС для оптимизированной геометрии полимеров, т. е. наивысшие занятые и низшие свободные кристаллические орбитали (ВЗКО и НСКО) и ширина запрещенной зоны (E_g) представлены на Рисунке 2.16 (значения относятся к региоизомерам с геометрией «голова к хвосту» **HT-p[R-ArDOT]**, так как общие энергии ВЗКО, НСКО и E_g почти одинаковы для этих региоизомеров и региоизомеров «голова к голове» / «хвост к хвосту»). Расчеты DFT показывают, что функционализация бензольного кольца **PheDOT** эффективно регулирует орбитальные энергетические уровни полимеров. Так, для полимеров **p[EWG-PheDOT]** электроноакцепторные группы снижают уровни энергии ВЗКО до 1.64 эВ, с -4.374 эВ **p[PheDOT]** до -6.017 эВ для **p[45(CN)₂-PheDOT]** **p(1k)** (Рисунок 2.16а, Таблица 6). Интересной особенностью является то, что уровни энергии НСКО уменьшаются примерно на ту же величину (с -2.239 эВ до -3.847 эВ, соответственно). В результате ширина запрещенной зоны полимеров остается практически неизменной (с вариациями менее 0.05 эВ) и для всех полимеров **p[X-PheDOT]** эта величина находится в диапазоне 2.123–2.170 эВ (от **p[4Me-PheDOT]** **p(40)** к **p[45(CN)₂-PheDOT]** **p(1k)**, Рисунок 2.16б, Таблица 6). Следует также отметить, что введение электроноакцепторных заместителей в другие классы сопряженных полимеров вызывает внутримолекулярное донорно-акцепторное взаимодействие, что приводит как к снижению уровней энергии НСМО, так и к сокращению запрещенных зон. Например, такие изменения вызывало введение цианогрупп в поли(*p*-фениленвинилены), их аналоги [154, 155], или политиофены [156, 157, 158] (при модификации виниленовых или тиофеновых фрагментов).

Таким образом, полученные результаты демонстрируют, что структурная модификация бензольных колец в полимерах **p[PheDOT]** может быть эффективным способом управления пограничными орбитальными энергиями и способностью к *p*-/*n*-легированию для полимеров, при этом запрещенные зоны остаются неизменными. Эти результаты могут быть использованы при разработке новых сополимеров на основе **PheDOT (1a)**, для которых точная настройка их энергетических уровней будет облегчена за счет функционализации фрагментов **PheDOT** по бензольному кольцу.

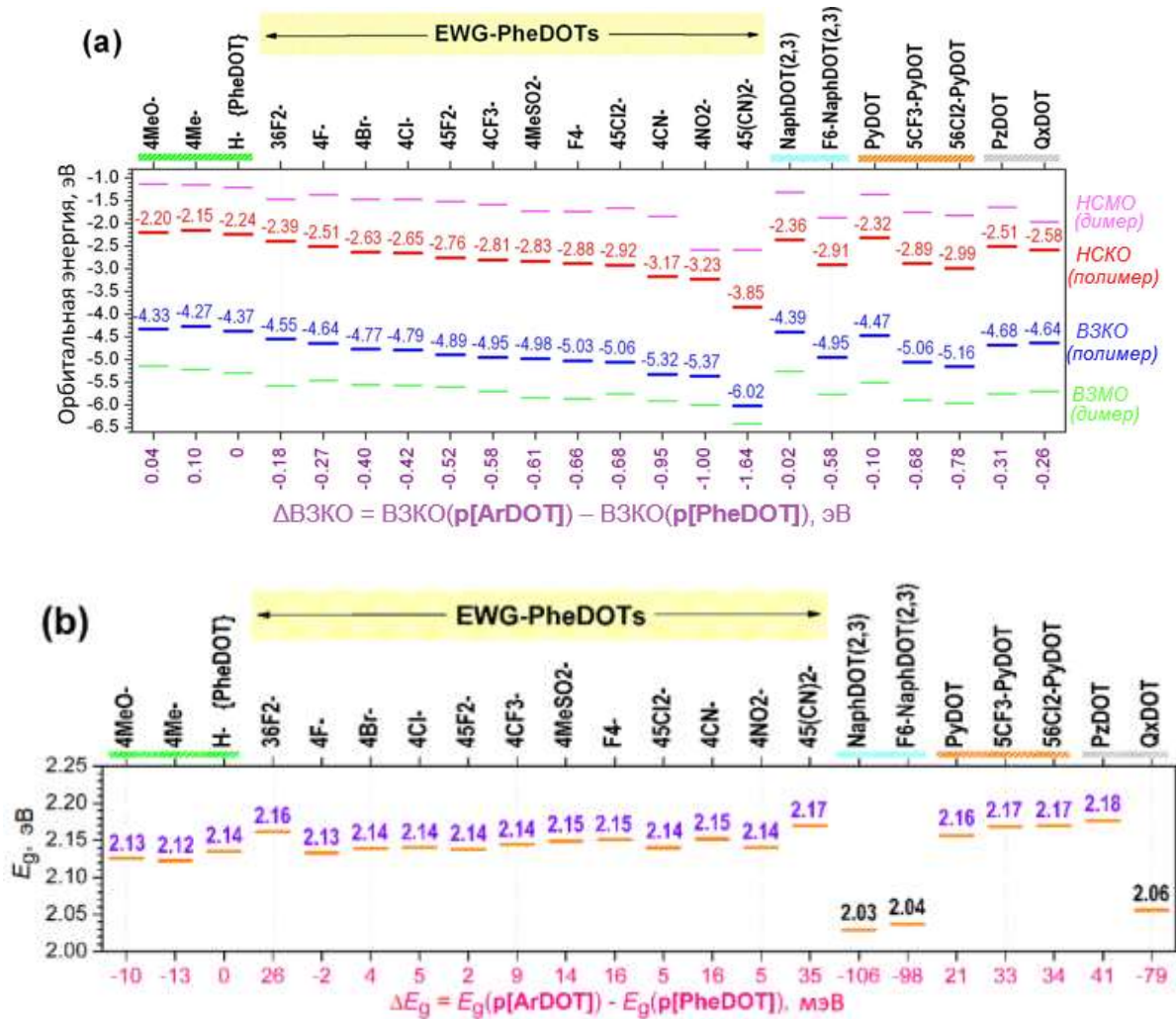


Рисунок 2.16 - Расчеты DFT B3LYP/6-31G(d) в газовой фазе (методом PBC для полимеров): (a) граничные орбитальные энергии **p[ArDOT]**: **p[1a-g,k-o; 2a-b; 3a-b; 39-43]** полимеров (ВЗКО и НСКО) и (**ArDOT**)₂ димеров (ВЗМО и НСМО); нижняя шкала показывает ВЗКО **p[ArDOTs]** против ВЗКО **p[PheDOT]** **p(1a)**. (b) запрещенные зоны полимеров **p[ArDOT]**, $E_g = \text{НСКО} - \text{ВЗКО}$; нижняя ось показывает E_g **p[ArDOTs]** по сравнению с E_g **p[PheDOT]** **p(1a)**

Хотя боковое бензольное кольцо в полимерах **p[PheDOT]** не находится в прямом сопряжении с π -системой тиофена, резонансные (и индуктивные) эффекты заместителей в положениях 4,5 бензольного кольца с участием атома кислорода диоксинового кольца сильно влияют на свойства полимерного скелета. Это подразумевает возможность эффективной настройки граничных орбитальных уровней энергии полимеров, так как и ВЗМО, и НСМО находятся в основной цепи полимеров. В некоторых случаях степень влияния природы заместителей бензольного кольца на свойства полимеров может быть весьма эффективной. Например, введение цианогрупп в виниленовые фрагменты основной цепи (2,7-карбазолиленилвинил)-(*p*-фениленвинил) сополимера снижает энергию НСМО на 0.62 эВ

(при сокращении запрещенной зоны на 0.10 эВ) [159]. Эффект присоединения одной или двух цианогрупп к боковому бензольному фрагменту **PheDOT** (которые находятся далеко от основной полимерной цепи и отделены от нее диоксиновым кольцом) еще более выражен: в серии **p[PheDOT] p(1a) → p[4CN-PheDOT] p(1d) → p[45(CN)₂-PheDOT] p(1k)**, рассчитанные энергии НСКО уменьшаются на 0.93 эВ и 0.68 эВ, соответственно (Рисунок 2.16а).

При использовании пиридиновых и пирозиновых аналогов **PheDOT**, электронно-дефицитные атомы азота в ароматическом кольце также приводят к уменьшению энергий ВЗКО и НСКО, и для **p[PyDOT] p(43)** и для **p[PzDOT] p(3a)** наблюдается уменьшение энергии ВЗКО / НСКО по сравнению с энергиями в **p[PheDOT] p(1a)**: 0.097/0.086 эВ и 0.310/0.268 эВ, соответственно (Рисунок 2.16, Таблица б). Однако, такие структурные изменения слабо влияют на ширину запрещенной зоны: $E_g = 2.135$ эВ (**p[PheDOT] p(1a)**), 2.156 эВ (**p[PyDOT] p(43)**), 2.177 эВ (**p[PzDOT] p(3a)**). С другой стороны, расширенное сопряжение бокового фрагмента путем дополнительного аннелирования с бензольным кольцом (например, **p[NaphDOT(2,3)] p(42)** и **p[F₆-NaphDOT(2,3)] p(1o)** против **p[PheDOT] p(1a)**, и **p[QxDOT] p(3b)** против **p[PzDOT] p(3a)**) приводит к более выраженному уменьшению ширины запрещенной зоны на 79–106 мэВ, т.е. до $E_g \sim 2.029$ – 2.056 эВ (Рисунок 2.16, Таблица б). Недавно с помощью вычислительных методов было продемонстрировано, что расширение сопряжения в полимерной цепи посредством перехода во второе измерение (от сопряжения вдоль полимерной цепи к сопряжению путем повышения степени аннелирования мономерных фрагментов полимера) приводит к материалам с меньшей шириной запрещенной зоны по сравнению с исходными одномерными полимерами [159].

2.1.3 Электрохимические характеристики и данные УФ-ВО спектроскопии²

Согласно предсказаниям DFT-исследований, функционализация полимеров на основе **p[PheDOT] p(1a)** в бензольном кольце сильно влияет на энергии ВЗМО/НСМО полимеров и при этом не изменяет ширину запрещенной зоны.

Для экспериментального подтверждения полученных выше результатов с помощью циклической вольтамперометрии и методов УФ-ВО электронной абсорбционной спектроскопии нами были исследованы свойства двух полимеров, а именно **p[PheDOT] p(1a)** и **p[4CF₃-PheDOT] p(1f)**. Полимеры были получены путем электрохимической полимеризации соответствующих мономеров **1a** и **1f** в виде нерастворимых полимерных пленок, которые осаждались на диски Pt (для экспериментов по циклической вольтамперометрии (CV) (Рисунок

² Автор благодарит М. Р. Krompiec и S. N. Baxter (Бангорский университет, Англия) за помощь в электрохимических и спектроскопических исследованиях полимеров

2.17) или на стеклянные подложки ИТО (оксид индия-олова, для спектроскопических исследований) из мономерных растворов в дихлорметане при потенциодинамических условиях.

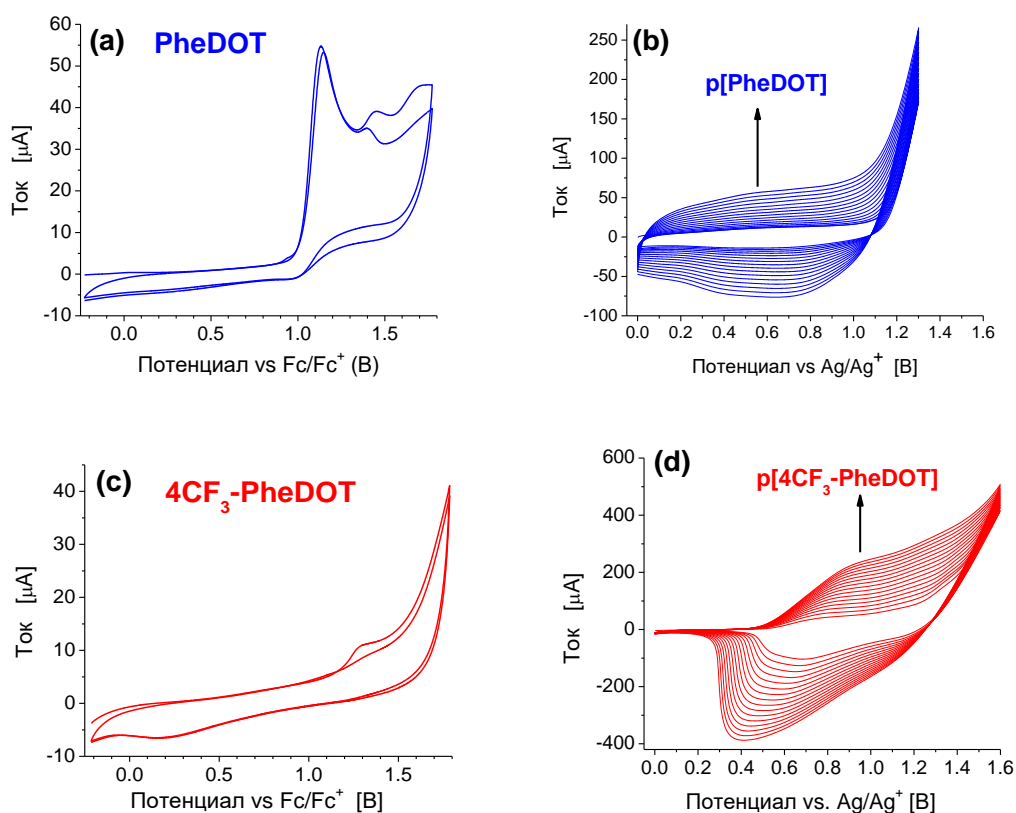


Рисунок 2.17 - (а,с) Циклические вольтамперограммы PheDOT (**1a**) и 4CF₃-PheDOT (**1f**) (~1 мМ) в растворе CH₂Cl₂, 0.2 М Bu₄NPF₆ в качестве электролита, скорость сканирования 100 мВ/с. (b,d) Потенциодинамическая электрополимеризация PheDOT (**1a**) и 4CF₃-PheDOT (**1f**) (~100 мМ) в дихлорметане, 0.2 М Bu₄NPF₆ в качестве электролита, скорость сканирования 100 мВ/с

Ранее было показано, что электрополимеризация **PheDOT** (**1a**) протекает более затруднительно по сравнению с **EDOT** по причине более низкой плотности положительного заряда/спина в положении 2,5-тиофена, что требует высокой концентрации мономера и правильного выбора растворителей (лучшие результаты были получены в CH₂Cl₂) [3]. Выбор **4CF₃-PheDOT** (**1f**) в качестве электронно-дефицитного мономера (для сравнения с **PheDOT** (**1a**)) был сделан на основе DFT расчётов, согласно которым в полимере наблюдается снижение энергетического уровня ВЗМО (на 0.58 эВ, Рисунок 2.16). При этом использование прямой электрополимеризации должно приводить к образованию гладких и стабильных полимерных пленок (Рисунок 2.17d, 2.18b).

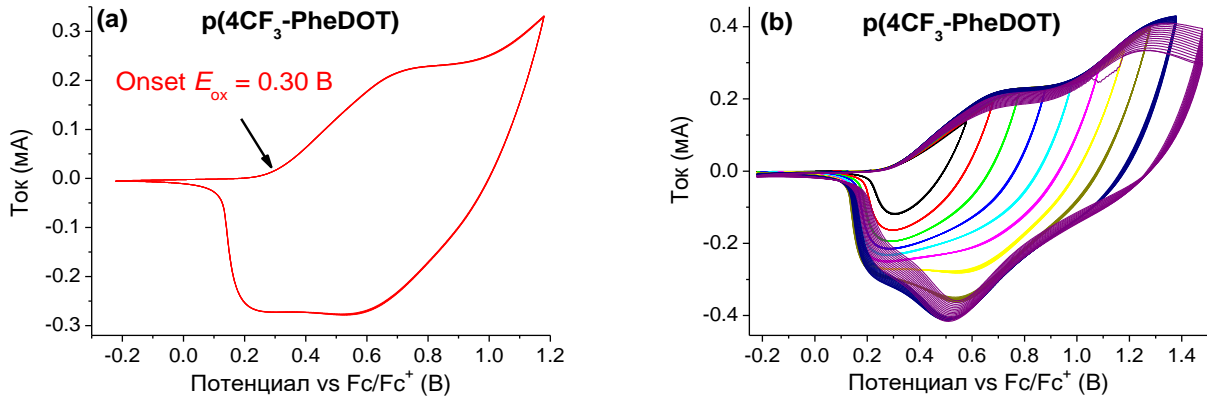


Рисунок 2.18 - Циклические вольтамперограммы пленок **p[4CF₃-PheDOT] p(1f)** в растворе CH₂Cl₂, 0.1 М Bu₄NPF₆ в качестве электролита, скорость сканирования 100 мВ/с. (а) б последовательных сканов *p*-допирования/дедопирования. (б) Периодическое *p*-допирование/дедопирование **p[4CF₃-PheDOT] p(1f)** до разных максимальных потенциалов *p*-допирования: полимер показывает хорошую обратимость и стабильность при циклировании вплоть до потенциалов ~ 1.2–1.3 В. Передопирование пленок путем приложения потенциалов > 1.4 В приводит к разрушению полимерных пленок

Результаты экспериментов по циклической вольтамперометрии полимерных пленок в 0.1 М растворе Bu₄NPF₆ в ацетонитриле показали, что оба полимера обратимо *p*-допированы и демонстрируют стабильное допирование/дедопирование при циклировании (Рисунок 2.19а, 2.18). **p[4CF₃-PheDOT] p(1f)** был окислен (*p*-допирован) при более высоком потенциале, чем **p[PheDOT] p(1a)**, что подтверждает его слабую электронодонорную способность (Рисунок 2.19а). Его анодный потенциал начала окисления (E_{ox}) был смещен на 0.55 В (от -0.36 В до +0.19 В по сравнению с Fc / Fc⁺), что отлично согласуется с расчетами DFT: разница в ВЗКО между **p[PheDOT] p(1a)** и **p[4CF₃-PheDOT] p(1f)** составляет 0.58 В (Рисунок 2.16а). Для **p[4CF₃-PheDOT] p(1f)** мы наблюдали электрохимически необратимое *n*-допирование при $E_{red} = -1.57$ В (Рисунок 2.19а). По началу процессов *p*- и *n*-допирования мы оценили ширину запрещенной зоны этого полимера как $E_g^{CV} = 1.76$ эВ, что близко к рассчитанному $E_g \sim 1.8$ эВ для **p[PheDOT] p(1a)** [97].

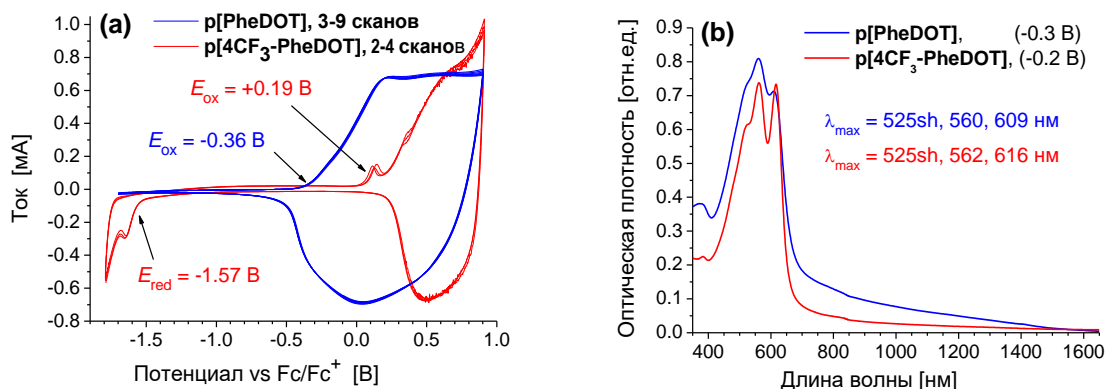


Рисунок 2.19 - Сравнение свойств **p[PheDOT] p(1a)** и **p[4CF₃-PheDOT] p(1f)** в пленках:

(а) циклические вольтамперограммы полимерных пленок (соответственно 7 и 3 последовательных сканирований) в ацетонитриле, 0,1 М Вu₄NPF₆, скорость сканирования 100 мВ/с (ток для **p[4CF₃-PheDOT] p(1f)** был умножен на коэффициент × 6,5 для удобства сравнения); (b) УФ-спектры поглощения **p[PheDOT] p(1a)** и **p[4CF₃-PheDOT] p(1f)** полимерных пленок (электроосажденных на стекле ITO) в нелегированном состоянии; 0.1 М Вu₄NPF₆/ацетонитрил; потенциалы по сравнению с серебряным электродом сравнения

УФ-спектры поглощения полимерных плёнок **p[PheDOT] p(1a)** и **p[4CF₃-PheDOT] p(1f)** (нанесенных на подложки из ITO-стекла) в нелегированных состояниях были записаны в спектроэлектрохимической установке (SEC) в 0.1 М растворе Вu₄NPF₆ в ацетонитриле с приложенными отрицательными потенциалами -0.2 - -0.3 В, которые соответствуют нейтральным состояниям полимеров. Результаты, продемонстрированные на Рисунке 2.19b, показывают, что УФ-спектры двух полимеров практически совпадают как по максимумам поглощения, так и границе красной зоны самой длинной полосы поглощения, соответствующей оптической энергетической щели этих полимеров. Было обнаружено, что энергетические щели **p[PheDOT] p(1a)** и **p[4CF₃-PheDOT] p(1f)**, оцененные по их спектрам поглощения, очень похожи: 1.83 эВ (676 нм) и 1.87 эВ (662 нм) соответственно. Эти результаты показывают, что ширина запрещенной зоны **p[PheDOT] p(1a)** не зависит от введения электроноакцепторных CF₃-групп и подтверждают результаты DFT-расчетов и экспериментов циклической вольтамперометрии. Поскольку синтезированные мономеры **ArDOT (1a-o', 2a-b, 3a-b)** (Таблицы 1 и 4) не содержат сольбилизирующих групп, ожидается, что их полимеры будут нерастворимыми материалами (аналогичными **p[PheDOT] p(1a)** и **p[4CF₃-PheDOT] p(1f)**), что, вероятно, ограничивает дальнейшее проведение исследований с химически-приготовленными полимерами и требует синтеза соответствующих аналогов **EWG-PheDOT** дополнительно функционализированных линейными или разветвленными сольбилизирующими группами.

2.2 Влияние структурных изменений в функционализированных производных 3,4-фенилендиокситиофена и условий электрополимеризации на наноструктуру поверхности и парагидрофобные свойства их электрополимеризованных пленок

В данном разделе обсуждается синтез мономеров **PheDOT** и исследование поверхностных свойств электрополимеризованных полимеров на их основе для оценки факторов, влияющих на формирование морфологии поверхности.

2.2.1 Синтез функционализированных производных 3,4-фенилендиокситиофена

На следующем этапе для изучения влияния боковых электроноакцепторных заместителей на морфологию поверхности полимера и её поверхностную гидрофобность был синтезирован следующий ряд мономеров: **45Cl₂-PheDOT (46)**, **4CF₃-PheDOT (1f)**, **4MeSO₂-PheDOT (1g)**, **4CN-PheDOT (1d)**. Для получения замещенных **PheDOT** и **F₄-BnDOT (38)** мы использовали две различные синтетические стратегии. **45Cl₂-PheDOT (46)** был получен кислотно-катализируемой реакцией 3,4-диметокситиофена (**44**) с 4,5-дихлоркатехолом (**45**) (Схема 2.4). По аналогичному методу с выходами 21-32% получали незамещенный **PheDOT (1a)** [3], но в случае соединения (**45**) электроноакцепторные атомы хлора существенно уменьшают нуклеофильность катехола, за счёт чего **45Cl₂-PheDOT (46)** был получен с выходом около 5%.

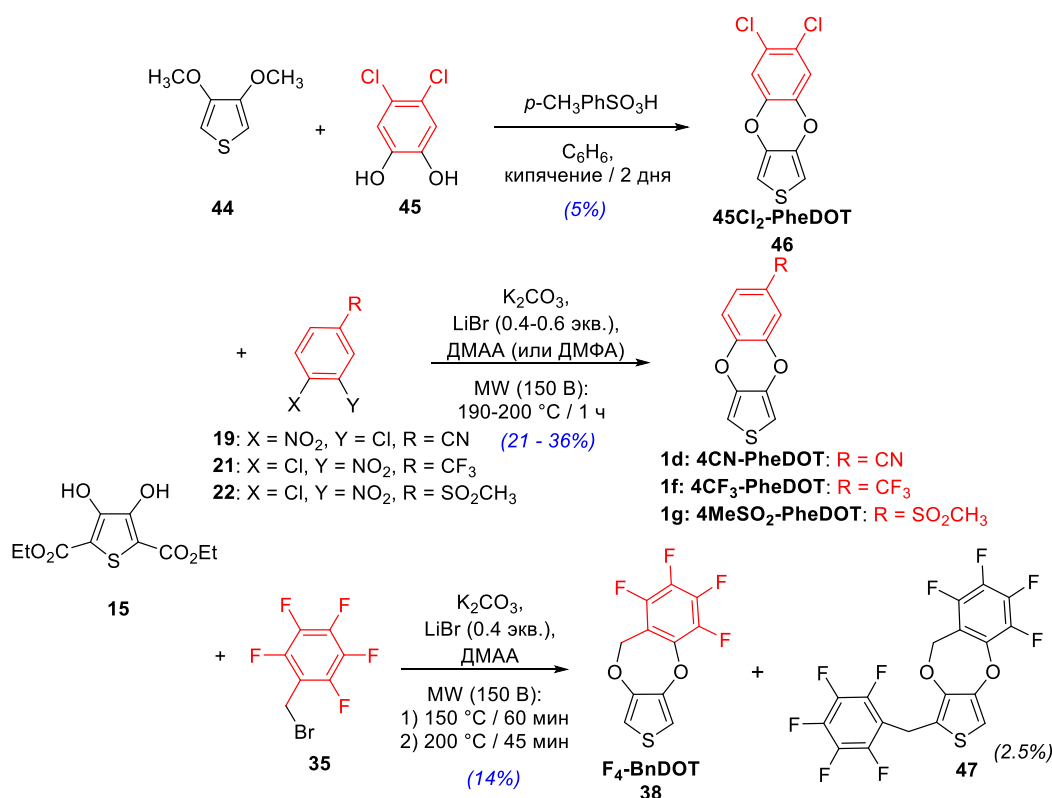


Схема 2.4

Другие производные **PheDOT** (**1a**) и **F₄-BnDOT** (**38**) синтезировали по описанному в предыдущей главе методу (Схема 2.2, 2.3, 2.4). Реакция протекала с выходами 21-36% для мономеров **4CF₃-PheDOT** (**1f**), **4MeSO₂-PheDOT** (**1g**), **4CN-PheDOT** (**1d**). В случае **F₄-BnDOT** (**38**) выход был несколько ниже (14%), и также был выделен побочный продукт (**47**) (выход 2.5%), что было доказано появлением в спектре ¹H ЯМР сигналов метиленовой группы: синглет в области 4.24 м.д., и отсутствием второго сигнала тиофенового протона (Рисунок 2.20a-b). Соединение (**47**), предположительно, образуется путем прямого алкилирования **F₄-BnDOT** (**38**) или промежуточного продукта этой реакции пентафторбензилбромидом (**35**) в жёстких условиях (основание, дипольный апротонный растворитель, 200 °С, Схема 2.4).

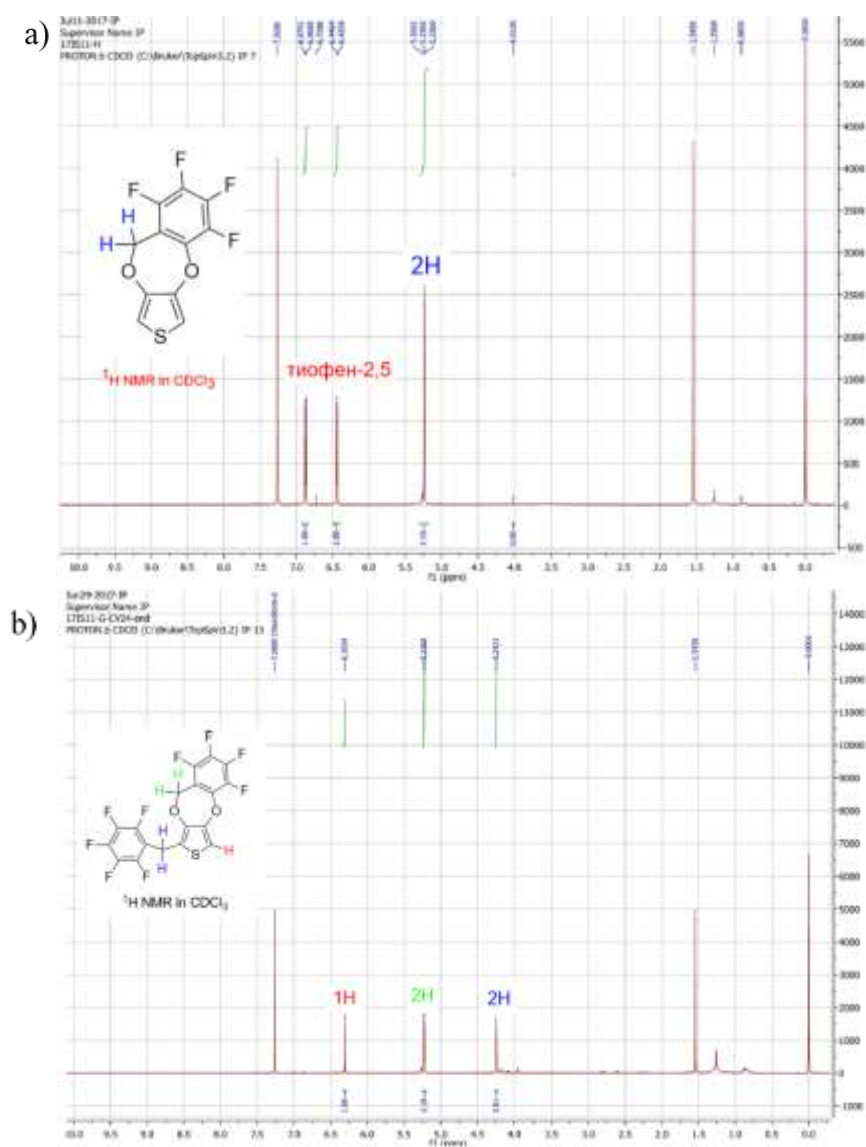


Рисунок 2.20 - Спектры ¹H ЯМР в CDCl₃ а) соединения **F₄-BnDOT** (**38**) и б) побочного продукта реакции (**47**)

Для более детального изучения влияния изменений в структуре мономера и условий электрополимеризации на рост полимерных наноструктур и морфологию поверхности были синтезированы соединения: **1Naph-PheDOT** (4), **2Naph-PheDOT** (6), **(2Naph-PheDOT)₂** (7) и **9Ant-PheDOT** (5). Изомерные производные 3,4-фенилендиокситиофена, замещенные в бензольном кольце фрагментами нафталина, **1Naph-PheDOT** (4) и **2Naph-PheDOT** (6), были синтезированы по недавно описанной методике [5]. Из 1- и 2-нафтойных кислот (**48** и **54**) получены ацилхлориды (**49** и **55**), которые затем вступают в реакцию ацилирования по Фриделю-Крафтсу с 1,2-диметоксибензолом (**50**) с получением соответствующих 4-нафтоил-1,2-диметоксибензолов (**51** и **56**) с выходами 74–82% соответственно (Схема 2.5).

Восстановление гидразином по Кижнеру-Вольфу карбонильной группы соединений (**51**) и (**56**) протекало с хорошими выходами (61-72%), но в щелочных условиях реакции одна из метоксигрупп гидролизывалась, что приводило к смеси двух региоизомеров (**52a,b**) и (**57a,b**) приблизительно в соотношении 1:1. Разделения продуктов «a» и «b» не требовалось, так как целевые соединения - катехолы (**53**) и (**58**), поэтому смесь двух региоизомеров (**52a,b** или **57a,b**) использовали на следующей стадии деметилирования трибромидом бора и получения соединений (**53**) или (**58**) соответственно. Катехол (**58**) был также получен путем алкилирования 1,2-диметоксибензола (**50**) по Фриделю-Крафтсу 2-(бромметил)нафталином (**59**) с получением соединения (**60**) с последующим его деметилированием при помощи VBr₃ (Схема 2.5). Выход соединения (**58**) по этому пути несколько ниже (70% по сравнению с 90%), но он является более быстрым для получения катехола (**58**) (2 реакции вместо 4, начиная с кислоты (**54**)).

Полученные катехолы (**53** и **58**) вступали в реакцию с 3,4-диметокситиофеном (**44**) и *n*-толуолсульфоновой кислотой (*p*-TSA) в качестве катализатора (0.1-0.3 экв.) с получением двух целевых мономеров **1Naph-PheDOT** (4) и **2Naph-PheDOT** (6) соответственно. Изомер **1Naph-PheDOT** (4) был получен с низким выходом 6% (сравнимым с опубликованным для **2Naph-PheDOT** (6) выходом в 5% [5]), в то время как выход **2Naph-PheDOT** (6) был улучшен до 22% при проведении реакции в бензоле (вместо толуола) с большим количеством *p*-TSA (0.3 экв.).

В спектре ¹H ЯМР соединения **2Naph-PheDOT** (6) сигналы протонов всех групп, кроме сигналов тиофена (6.38 (1H) и 6.40 (1H) м.д. для **1Naph-PheDOT** и 6.38 (1H) и 6.40 (1H) для **2Naph-PheDOT**), находятся в области более сильного поля по сравнению с сигналами протонов **1Naph-PheDOT** (4), при этом наибольший сильнополюсный сдвиг (на 0.31 м.д.) наблюдается для сигнала метиленовой группы (Рисунок 2.21a-b).

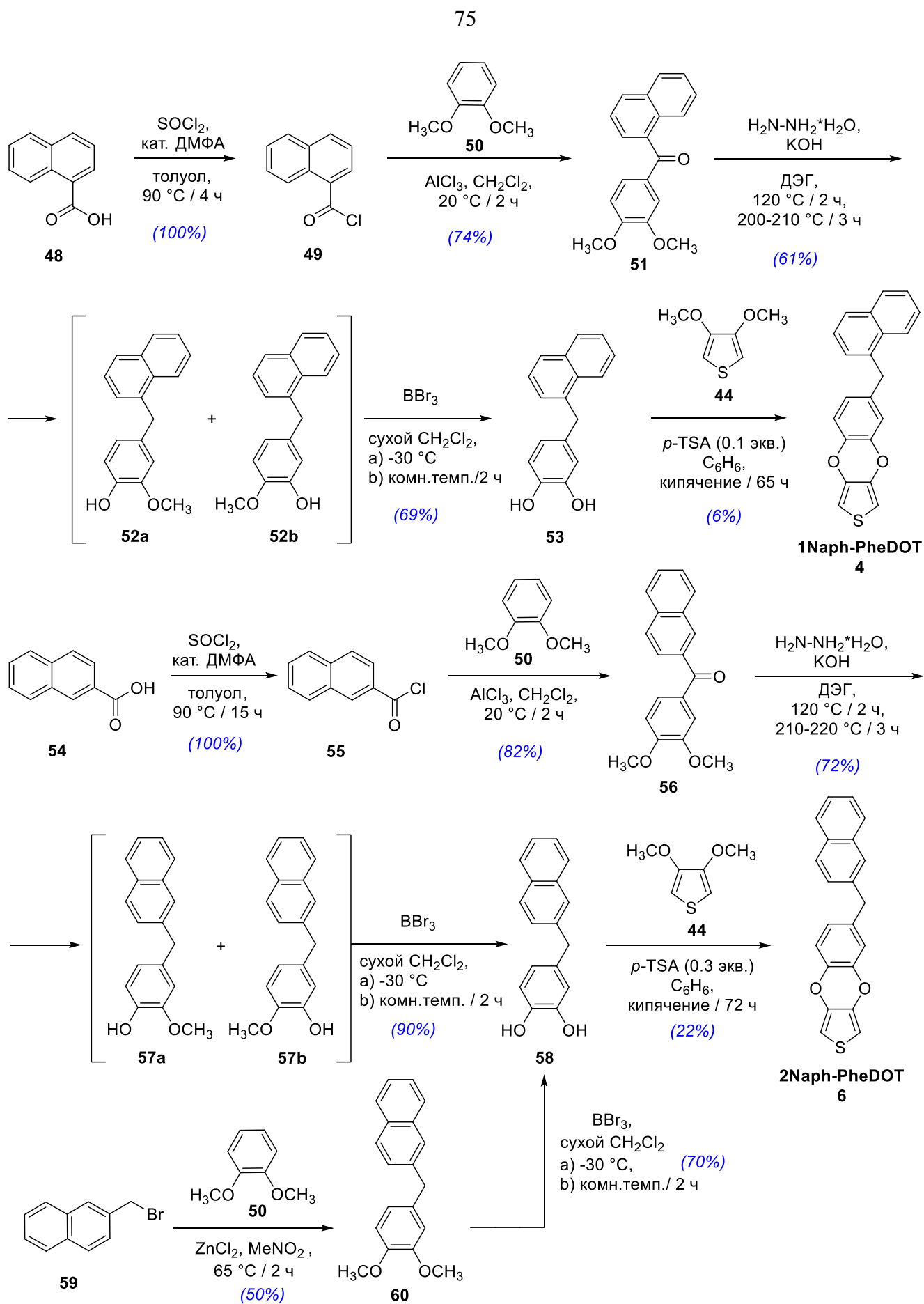


Схема 2.5

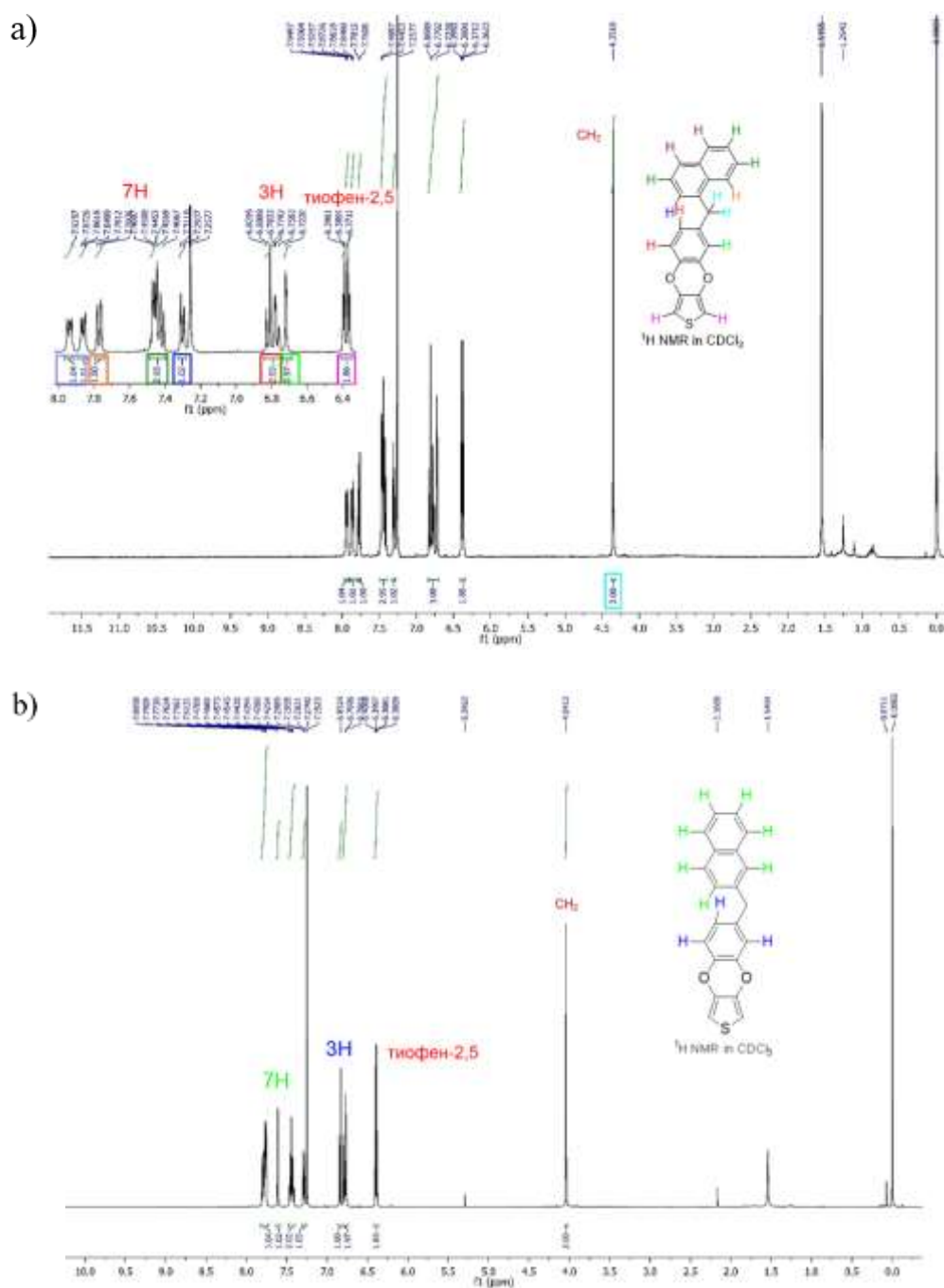


Рисунок 2.21 - Спектры ^1H ЯМР в CDCl_3 а) соединения **1Naph-PheDOT** (4) и б) соединения **2Naph-PheDOT** (6)

Мы попытались использовать тот же путь синтеза для производного антрацена **9Ant-PheDOT** (5) (Схема 2.6). В то время как промежуточное соединение (63) было получено из кислоты (61) с почти количественным выходом, его восстановление по Кижнеру-Вольфу до соединения (66) было неудачным и привело к образованию сложной смеси продуктов, содержащих значительное количество антрацена. Поэтому промежуточное соединение (66) было получено путем алкилирования 3,4-диметоксибензола (50) антрацен-9-илметанолом (64) или 9-(бромметил)антраценом (65) по Фриделю-Крафтсу с выходом 55-75%. Реакция

проводилась при очень низкой температуре ($-20 \sim -40 \text{ }^\circ\text{C}$), поскольку при температурах $> 0 \text{ }^\circ\text{C}$ в кислых условиях наблюдалось расщепление продукта с образованием значительного количества антрацена. Низкий выход реакции (35%), наблюдаемый на следующей стадии деметилирования соединения (66) с VBr_3 , также подтверждает низкую стабильность производных антрацена (66 и 67) в присутствии кислот Льюиса. Последняя стадия конденсации катехола (67) с 3,4-диметоксибензоном (44), катализируемая кислотой, была проведена в условиях, аналогичных синтезу **1Naph-PheDOT** (4) и **2Naph-PheDOT** (6). Целевой продукт **9Ant-PheDOT** (5) был выделен с очень низким выходом $\sim 2\%$, и в реакции образовалось значительное количество антрацена, что подтверждает низкую стабильность катехола (67) в кислых условиях. В спектре ^1H ЯМР соединения **9Ant-PheDOT** (5) присутствует характерный сигнал метиленовой группы, связанной с антраценовым фрагментом: синглет в области 4.91 м.д. (Рисунок 2.22).

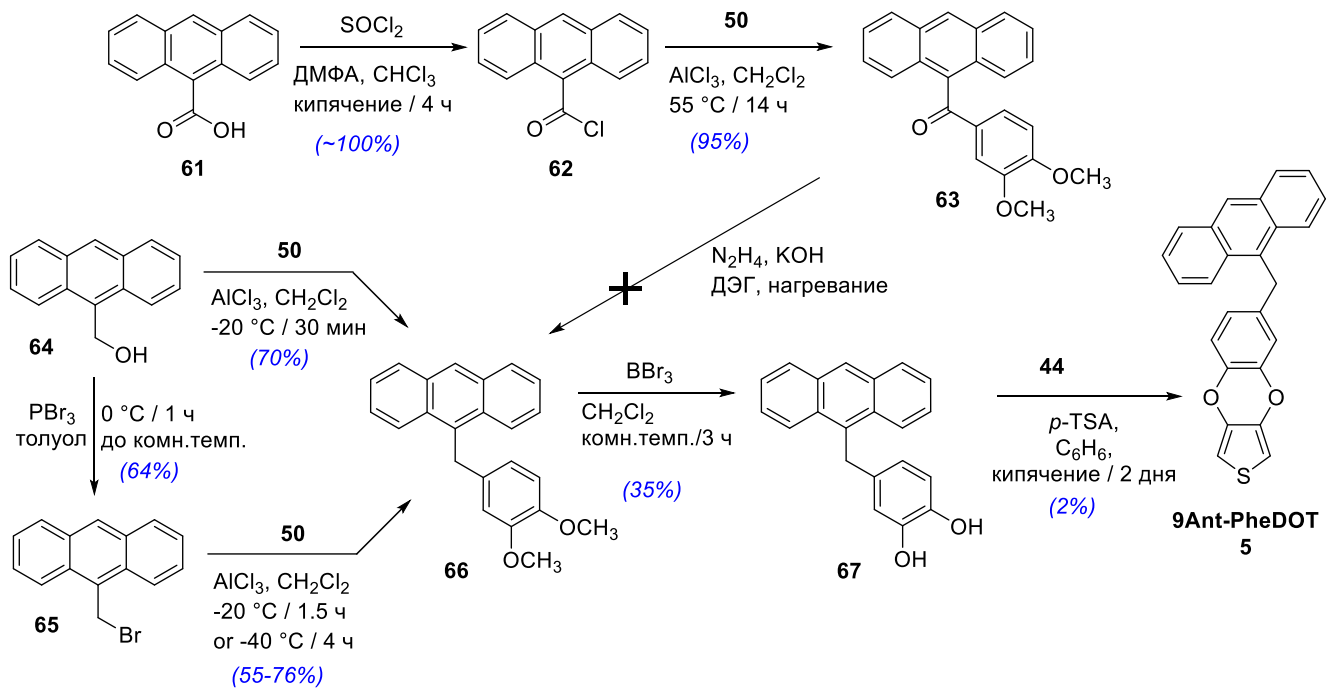


Схема 2.6

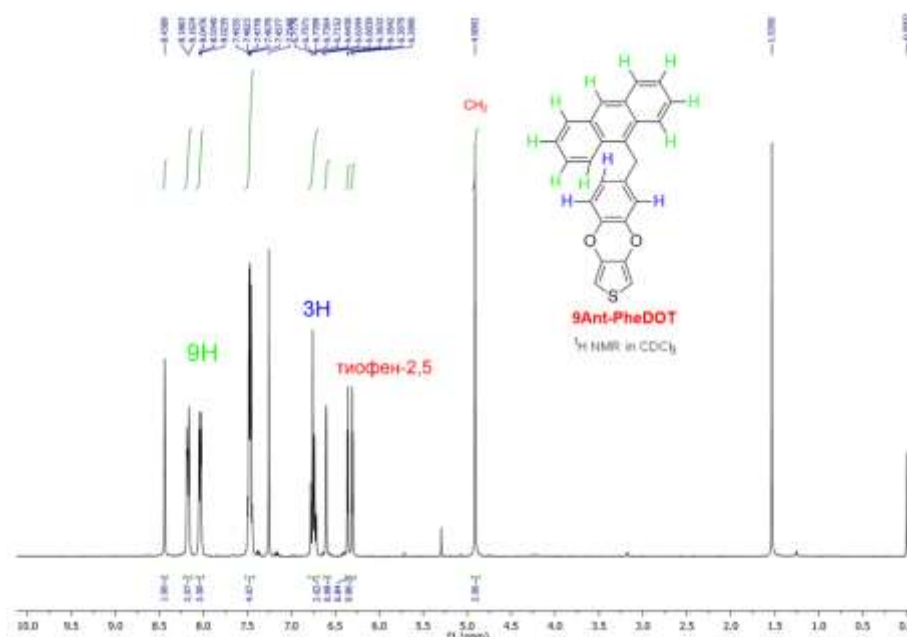


Рисунок 2.22 - Спектр ^1H ЯМР в CDCl_3 соединения **9Ant-PheDOT** (**5**)

Для получения димера $(2\text{Naph-PheDOT})_2$ (**7**) и тримера $(2\text{Naph-PheDOT})_3$ (**8**) мы использовали мономер **2Naph-PheDOT** (**6**) (Схема 2.7).

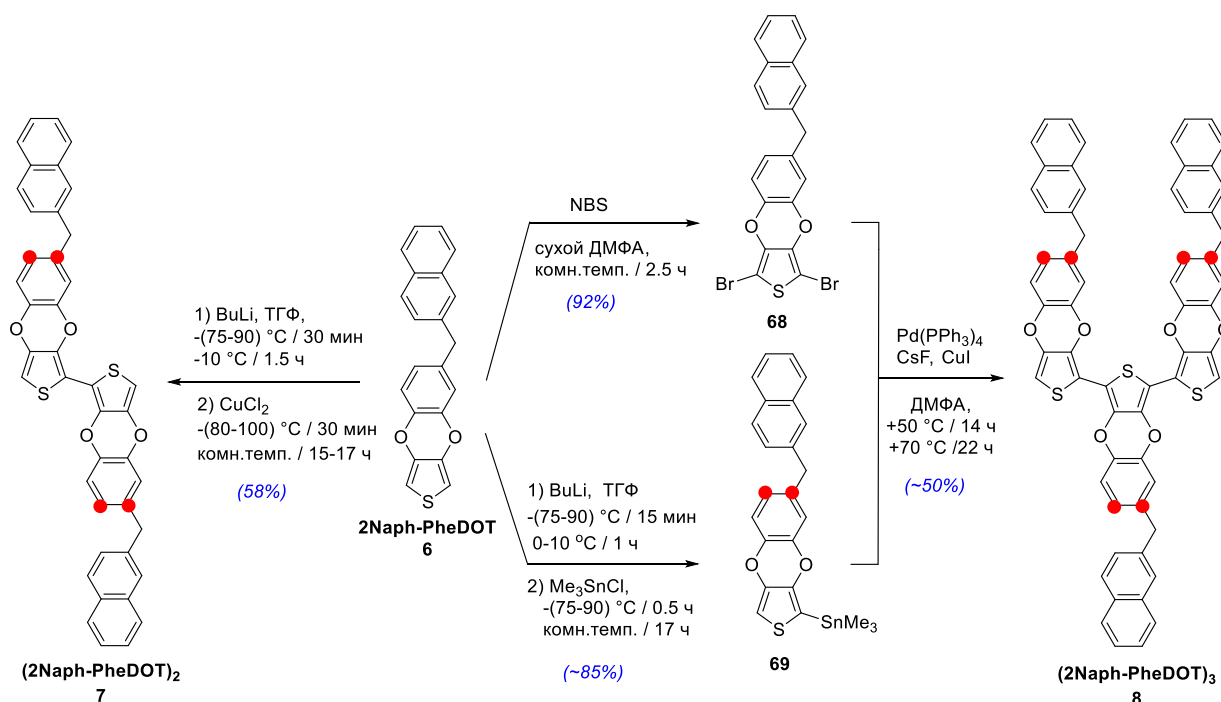


Схема 2.7

Литирование **2Naph-PheDOT** (**6**) *n*-буллиллитием при низкой температуре с последующим гомосочетанием литированного интермедиата в присутствии CuCl_2 [109] приводило к димеру $(2\text{Naph-PheDOT})_2$ (**7**) с выходом 58%.

По данным ^1H ЯМР димер существует в виде смеси трех региоизомеров с различными присоединениями 2-нафтилметильных групп к бензольным кольцам: голова к голове, голова к хвосту и хвост к хвосту (положения присоединений 2-нафтилметильной группы отмечены красными точками на Схеме 2.7). В ЯМР ^1H спектре димера (**2Naph-PheDOT**)₂ наблюдаются три сигнала тиофена при [6.40 + 6.38 + 6.35] м.д. (Рисунок 2.23), которые имеют схожую интенсивность. После перекристаллизации из бензола наблюдалось снижение интенсивности сигналов при 6.40 и 6.35 м.д. по сравнению с интенсивностью среднего сигнала при 6.38, что указывает на то, что один из региоизомеров имеет более низкую растворимость и кристаллизуется первым. Общий интеграл этих трех сигналов не меняется при перекристаллизации и остается равным 2H.

Образование в ходе реакции трёх региоизомеров связано с тем, что литирование **2Naph-PheDOT** (**7**) происходит неселективно по положениям С-2 или С-5 тиофенового кольца.

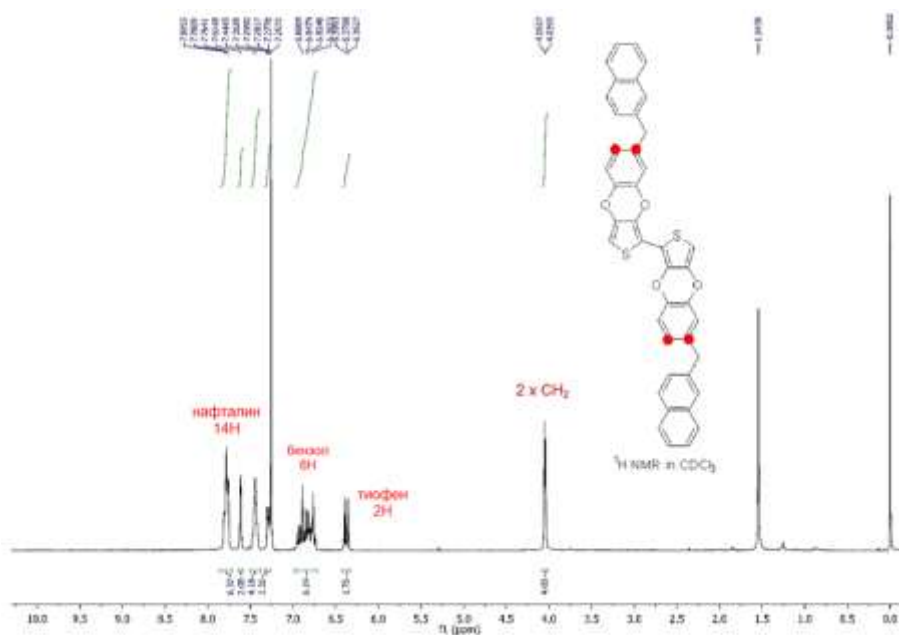


Рисунок 2.23 - Спектр ^1H ЯМР в CDCl_3 соединения (**2Naph-PheDOT**)₂ (**7**)

Далее **2Naph-PheDOT** (**7**) был подвергнут бромированию действием *N*-бромсукцинимидом (NBS) в ДМФА, с получением дибромпроизводного (**68**) с выходом 92%.

Литирование *n*-бутиллитием **2Naph-PheDOT** (**6**) с последующей реакцией литированного промежуточного соединения с хлоридом триметилолова дает триметилстаннан (**69**) в виде желтоватого масла с выходом 96% в виде смеси двух региоизомеров. По данным ^1H ЯМР чистота продукта составляла около 85% (основной побочный продукт - исходный **2Naph-PheDOT** (**6**)). Ввиду того, что хроматографирование соединения (**69**) на силикагеле вызывало его частичный гидролиз данный продукт использовали без дальнейшей очистки.

Далее дибром- и олово-замещенные продукты (**68** и **69**) подвергались Pd-катализируемому кросс-сочетанию по Стилле в присутствии CuI и CsF, с выходом ~ 50% образуя тример (**2Naph-PheDOT**)₃ (**8**), который представляет собой светло-коричневое твердое вещество, нерастворимое в большинстве органических растворителей (за исключением толуола или хлорбензола при нагревании). Спектр MALDI-TOF продукта совпадает с рассчитанным масс-спектром для тримера (см. Экспериментальную часть). К сожалению, из-за очень низкой растворимости тримера (**2Naph-PheDOT**)₃ (**8**) он не использовался для электрополимеризации, и полимер на его основе получен не был и в рамках работы не изучался.

2.2.2 Электрополимеризация функционализированных производных 3,4-фенилендиоксифена

Эксперименты по электрополимеризации проводились в растворах дихлорметана. В случае соединений **45Cl₂-PheDOT** (**46**), **4MeSO₂-PheDOT** (**1g**), **4CF₃-PheDOT** (**1f**), **4CN-PheDOT** (**1d**) в качестве поддерживающего электролита использовался Bu₄NPF₆ (0.2 M); для соединений **2Naph-PheDOT** (**6**), **1Naph-PheDOT** (**4**), **9Ant-PheDOT** (**5**) и димера (**2Naph-PheDOT**)₂ (**7**) - Bu₄NClO₄ (0.1 M). В случае **45Cl₂-PheDOT** (**46**), **4MeSO₂-PheDOT** (**1g**), **4CF₃-PheDOT** (**1f**) и **4CN-PheDOT** (**1d**) для каждого эксперимента использовали 0,02 M концентрацию мономеров. Для мономеров **2Naph-PheDOT** (**6**) и **1Naph-PheDOT** (**4**) была выбрана концентрация 10 мМ. Для димера (**2Naph-PheDOT**)₂ (**7**) из-за присутствия в структуре двух единиц **2Naph-PheDOT** (**6**) мы использовали разбавление в 2 раза (5 мМ). Однако, из-за низкой растворимости димера эта концентрация неприемлема для роста нанопористых структур, так как электроосаждение происходит с высокой скоростью, поэтому в дальнейшем использовалась концентрация (**2Naph-PheDOT**)₂ (**7**) 0.5 мМ. Данное наблюдение совпадает с литературными данными, где указано, что электрополимеризация незамещенного димера (**L53**) и тримера (**L54**) **PheDOT** протекает с более высокой скоростью, чем для мономера (**L45**) [109].

После определения окислительных потенциалов ($E^{ox} \approx 1.67-1.90$ В vs SCE) мономеры (**1d,f,g**; **4-6**; **46**) и димер (**7**) были электрополимеризованы на поверхность 2 см² золотых пластин методом циклической вольтамперометрии с циклически повторяющимися потенциалами от -1 В до E^{ox} при скорости сканирования 20 мВ/с (Рисунок 2.24a-e, 2.25a-d).

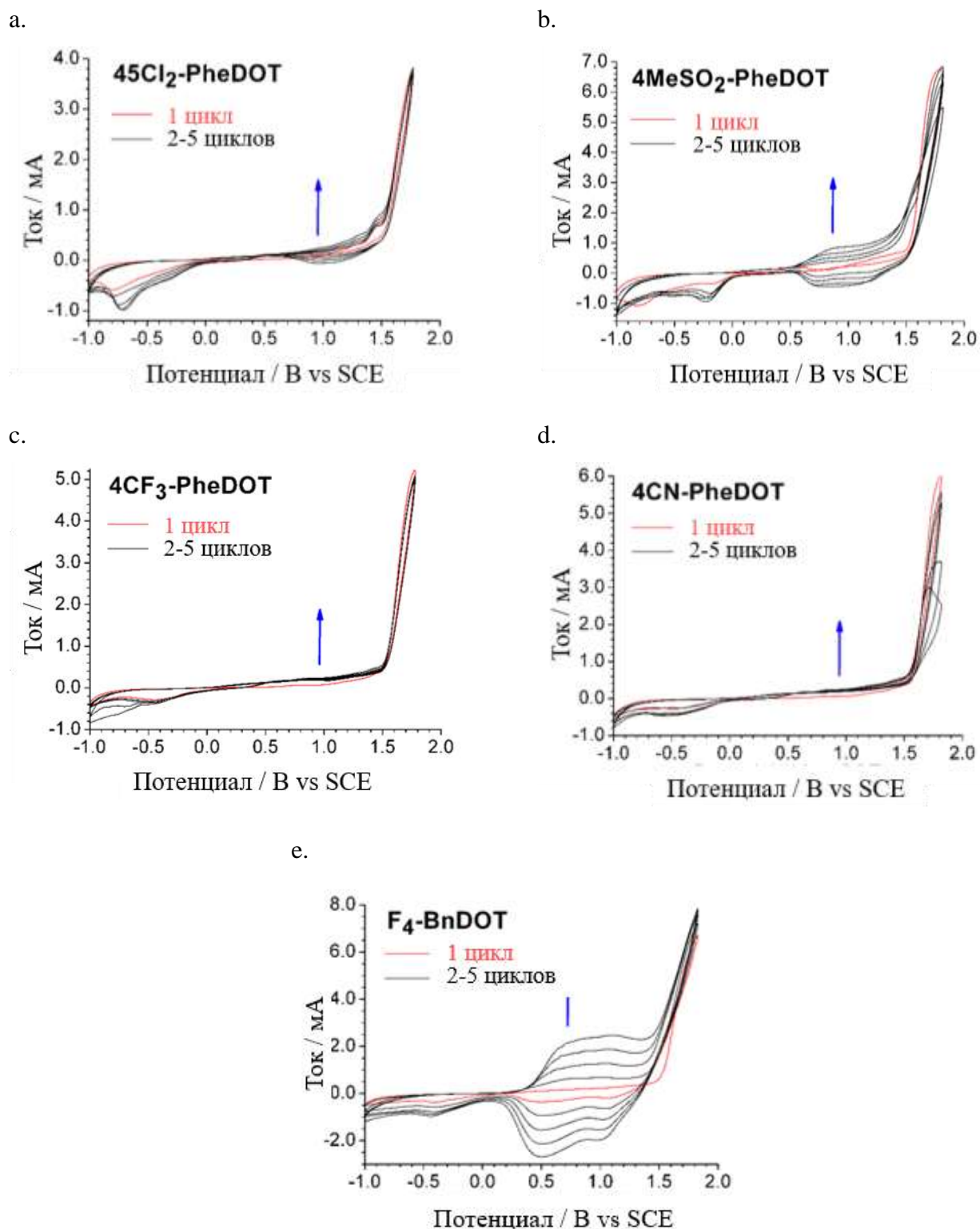


Рисунок 2.24 - Циклические вольтамперограммы (5 сканирований) электрополимеризации представленных мономеров (0.02 М) а) **45Cl₂-PheDOT (46)**, б) **4MeSO₂-PheDOT (1g)**, в) **4CF₃-PheDOT (1f)**, д) **4CN-PheDOT (1d)** и е) **F₄-BnDOT (40)** в Bu₄NPF₄ (0.2 М)/дихлорметане; скорость сканирования 20 мВ/с. Стрелки показывают рост полимерных пленок на поверхности электрода

Для изучения роста полимерного слоя проводилось разное количество сканов осаждения. Примеры циклических вольтамперограмм пяти сканов осаждения для соединений **45Cl₂-PheDOT (46)**, **4MeSO₂-PheDOT (1g)**, **4CF₃-PheDOT (1f)**, **4CN-PheDOT (1d)** и **F₄-BnDOT (40)** приведены на Рисунке 2.24а-е. Мономер **F₄-BnDOT (38)**, показал максимальную скорость полимеризации и толщину пленки, что соответствует его более высоким уровням ВЗМО и более высокой спиновой плотности в атоме тиофена на С-2,С-5 атомах углерода в его радикал-катионном состоянии (согласно расчетам DFT, Рисунок 2.26).

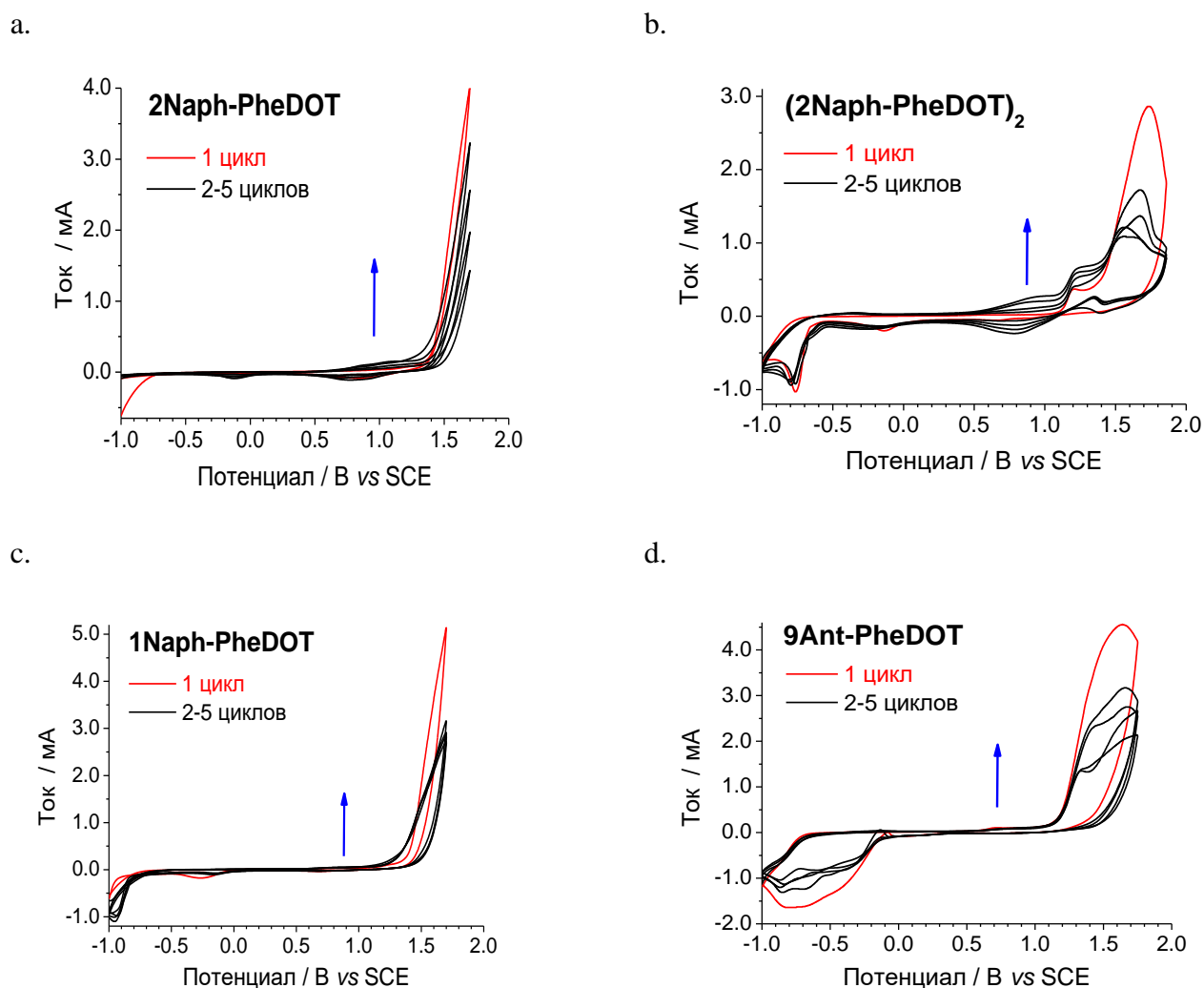


Рисунок 2.25 - Электрополимеризация мономеров (10 мМ) а) **2Naph-PheDOT (6)** (10 мМ), с) **1Naph-PheDOT (4)** (10 мМ) и d) **9Ant-PheDOT (5)**; и b) димера **(2Naph-PheDOT)₂ (7)** (0.5 мМ) методом циклической вольтамперометрии в 0.1 М $\text{Bu}_4\text{NClO}_4 / \text{CH}_2\text{Cl}_2$ при скорости сканирования 20 мВ/с

Мономер **F₄-BnDOT (38)**, показал максимальную скорость полимеризации и толщину пленки, что соответствует его более высоким уровням ВЗМО и более высокой спиновой плотности в атоме тиофена на С-2,С-5 атомах углерода в его радикал-катионном состоянии

(согласно расчетам DFT, Рисунок 2.26). Соответственно, полимер **p[F₄-BnDOT] p(38)** показал наименьший потенциал окисления (начальный потенциал $E_{\text{onset}}^{\text{ox}} \sim +0.38$ В vs SCE, см. **p[4MeSO₂-PheDOT] p(1g)**: $E_{\text{onset}}^{\text{ox}} \sim +0.56$ В vs SCE), что указывает на его более высокий уровень энергии ВЗМО. Это соответствует эффекту боковых электроноакцепторных/донорных групп на пограничных орбитальных уровнях энергии в полимерах **PheDOT** [160], и хорошо согласуется с расчетами DFT для этих двух полимеров с использованием метода PBC на уровне теории B3LYP / 6-31G (d).

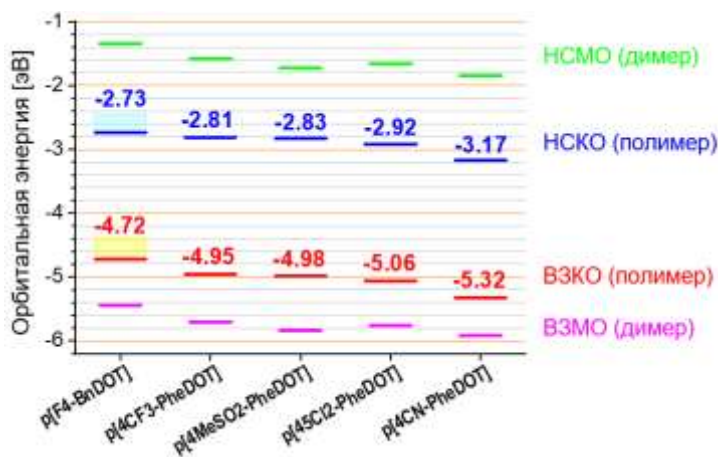


Рисунок 2.26 - DFT B3LYP/6-31G(d) расчеты в фазе (методом PBC для полимеров): пограничные орбитальные энергии для **p[F₄-BnDOT] p(38)** и **p[X-PheDOT]** полимеров (ВЗКО и НСКО) и **(F₄-BnDOT)₂ (X-PheDOT)₂** димеров (ВЗМО и НСМО). Данные для **p[X-PheDOT]** и **(X-PheDOT)₂** были взяты из Рисунка 2.16

В случае ряда соединений **1Naph-PheDOT (4)**, **2Naph-PheDOT (6)** и **9Ant-PheDOT (5)** и димера **(2Naph-PheDOT)₂ (7)** на циклических вольтамперограммах интенсивности пиков полимера, выращенного из димера **(2Naph-PheDOT)₂ (7)**, выше, чем у мономеров **1Naph-PheDOT (4)**, **2Naph-PheDOT (6)** и **9Ant-PheDOT (5)**, что указывает на его более высокую скорость электрополимеризации (даже при более низких концентрациях, 0.5 мМ и 10 мМ соответственно) и образование более толстых полимерных пленок (Рисунок 2.25a-d). Циклические вольтамперограммы электроосажденных полимерных пленок в растворе, не содержащем мономеров, показали электроактивность процессов легирования/дедопирования в диапазоне ≈ 0.70 – 1.1 В vs SCE с начальным потенциалом окисления $E_{\text{pc}}^{\text{ox}} \approx 0.69$ – 0.78 В (Рисунок 2.27a-d). Эти потенциалы анодно смещены по сравнению с пленками **p[PheDOT] p(1a)**, выращенными из незамещенного мономера **PheDOT (1a)** [3, 97, 109] из-за стерических эффектов от объемных нафтилметил- и антраценилметильных боковых групп, что мешает плотной упаковке соседних полимерных цепей.

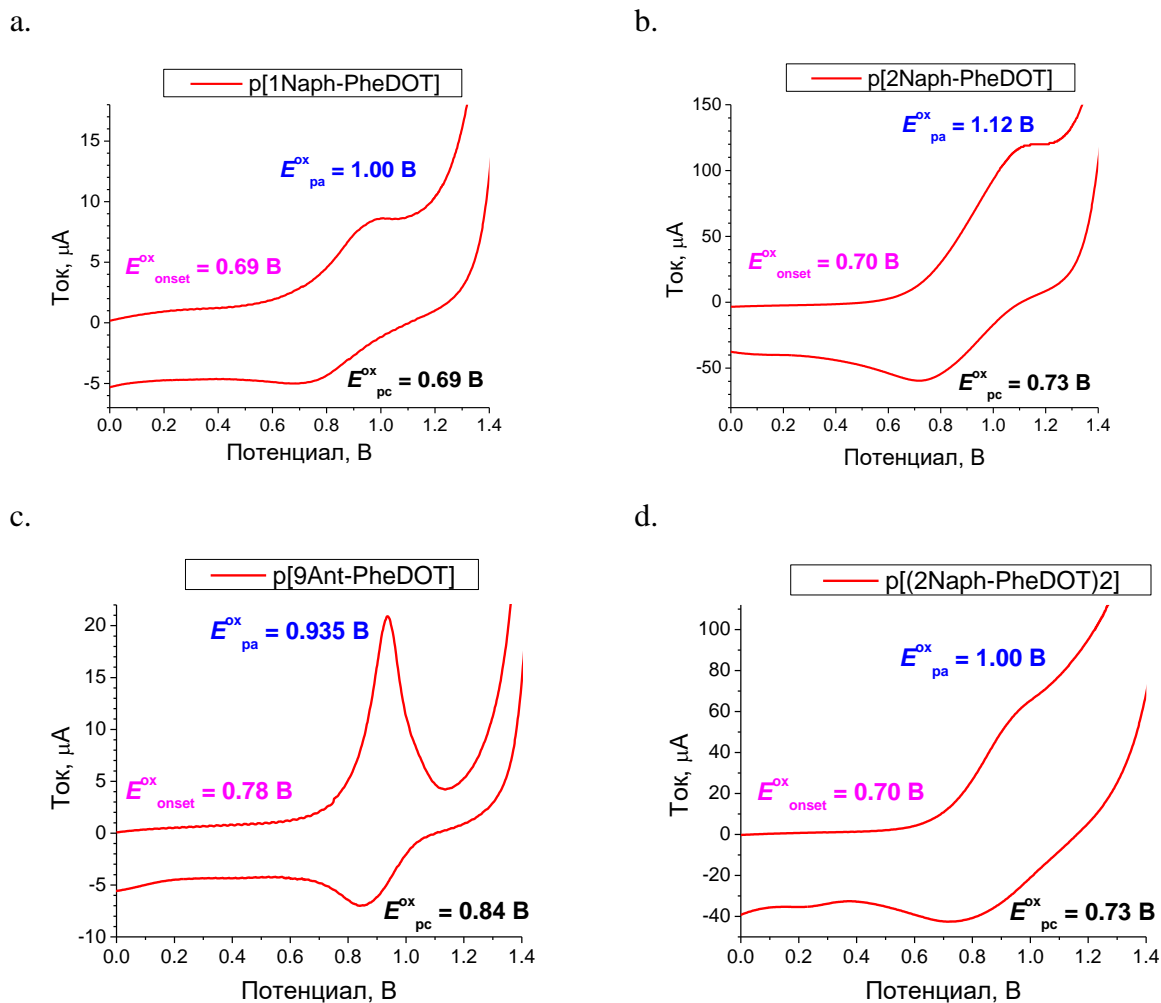
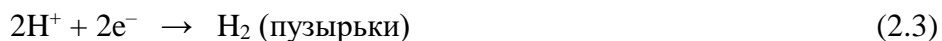
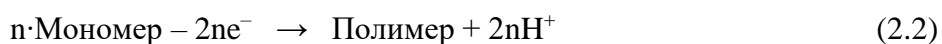
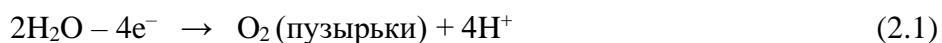


Рисунок 2.27 - Циклические вольтамперограммы электроосаждённых плёнок полимеров а) p[1Naph-PheDOT] p(4), б) p[2Naph-PheDOT] p(6), в) p[9Ant-PheDOT] p(5), и д) p[(2Naph-PheDOT)₂] p(7) в 0.1 М Вu₄NClO₄ / CH₂Cl₂. Скорость сканирования 20 мВ/с. Рабочий электрод: золотая пластина (2 см²). Потенциалы приведены относительно электрода сравнения SCE

Следует отметить, что электрополимеризация производных антрацена и нафталина ранее была описана в литературе [161, 162]. Однако, в отличие от легко электрополимеризующихся производных тиофена, электрополимеризация производных антрацена и нафталина протекает эффективно лишь в присутствии сильных кислот Льюиса за счет образования последними π-комплекса с ароматическими фрагментами, что в целом повышает способность мономеров к электрополимеризации. Следовательно, очень маловероятна возможность участия нафталиновых или антраценовых фрагментов в процессе электрополимеризации в описываемых выше условиях.

В процессе электрополимеризации в пределах используемого диапазона сканируемых потенциалов в присутствии в системе следов воды из растворителя, соли или воздуха, возможно образование продуктов электролиза воды, таких как газообразных O₂ и H₂. При

анодном сканировании при положительных потенциалах $\sim 1.5-2.0$ В vs. SCE окисление следов воды может привести к образованию пузырьков O_2 (Уравнение 2.1). Этот процесс трудно обнаружить с помощью циклической вольтамперометрии, поскольку окисление тиофеновых мономеров (и димеров) происходит при одинаковых потенциалах (Уравнение 2.2). При катодном сканировании при отрицательных потенциалах от -0.2 до -1.0 В образование пузырьков H_2 может происходить в результате восстановления H^+ и следов воды в растворителе (Уравнения 2.3 и 2.4). Следует отметить, что при циклической вольтамперометрической электрополимеризации образование пузырьков газа H_2 (Уравнение 2.3) возможно не только из-за восстановления H^+ , образующегося при окислении воды (Уравнение 2.1), но также из-за восстановления H^+ , образующегося при окислении мономера (Уравнение 2.2), когда 1 моль мономера может генерировать 1 моль H_2 . Такое образование газов O_2 и H_2 в виде пузырьков на поверхности сформированных полимерных пленок может быть использовано для формирования пористых структур, поскольку пузырьки действуют как матрицы в процессе электрополимеризации [5, 86, 101]. Влияние воды на морфологию поверхности полимерных пленок рассмотрено ниже.



2.2.3 Влияние электроноакцепторных групп производных 3,4-фенилендиокситиофена на наноструктуру поверхности и гидрофобные свойства их электрополимеризованных пленок³

2.2.3.1 Морфология поверхности полимеров, электрополимеризованных из мономеров **45Cl₂-PheDOT (46)**, **4CF₃-PheDOT (1f)**, **4MeSO₂-PheDOT (1g)**, **4CN-PheDOT (1d)**

После электроосаждения на поверхности золота образующиеся структуры были охарактеризованы при помощи сканирующей электронной микроскопии (SEM). SEM-изображения полимерных поверхностей показаны на Рисунках 2.28-2.32, а шероховатость поверхности приведена в Таблице 8. Образование газовых пузырьков наблюдалось при электрополимеризации всех мономеров **PheDOT (1d,f,g и 46)**. Таким образом, в случае **45Cl₂-**

³ Автор благодарит Т. Darmanin и F. Guittard (Université Côte d'Azur, Франция) за исследование морфологии поверхности полимеров.

PheDOT (46), губчатая полимерная структура начала расти, но значительное количество газа задержалось под пленкой. После 5 сканирований это привело к образованию больших полых куполов, в то время как некоторые из них разрушились в присутствии газа (Рисунок 2.28). Полученная морфология поверхности относительно близка к опубликованной ранее с незамещенным **PheDOT (1a)** [124].

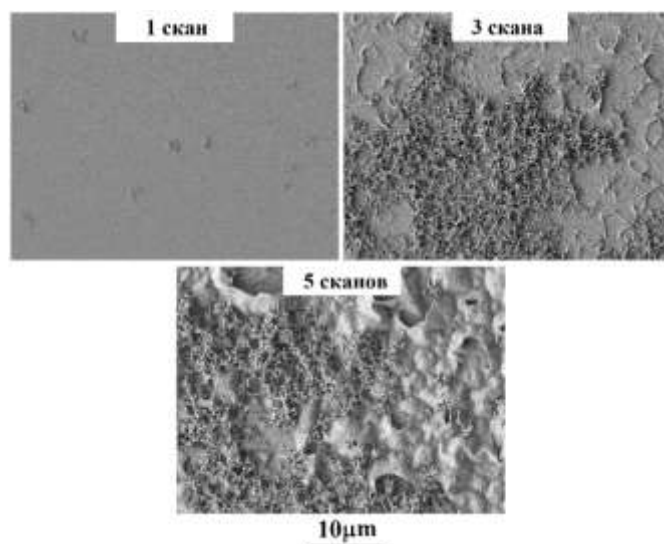


Рисунок 2.28 - SEM-изображения поверхности **p[45Cl₂-PheDOT] p(46)**, полученные электрополимеризацией **45Cl₂-PheDOT (46)** после 1, 3 и 5 сканов осаждения при увеличении × 2500

Образование очень маленьких нанотрубок наблюдалось при электрополимеризации мономеров **4MeSO₂-PheDOT (1g)** и **4CF₃-PheDOT (1f)** (Рисунок 2.29, 2.30). Как упоминалось выше, электрополимеризация **4MeSO₂-PheDOT (1g)** протекает быстрее, и нанотрубки наблюдаются только после 1 скана осаждения (Рисунок 2.29). При дальнейшем росте полимера на поверхности он закрывал изначально образованные нанотрубки, что приводило к задержанию газа под пленками и образованию крупных полых куполов, в некоторой степени аналогичных наблюдаемым для **45Cl₂-PheDOT (46)**. В случае же полимера, образованного из **4CF₃-PheDOT (1f)**, нанотрубки являются более стабильными и наблюдаются даже после 5 сканов осаждения. Более того, в этом случае также наблюдалась нанопористость полимерных пленок (Рисунок 2.30).

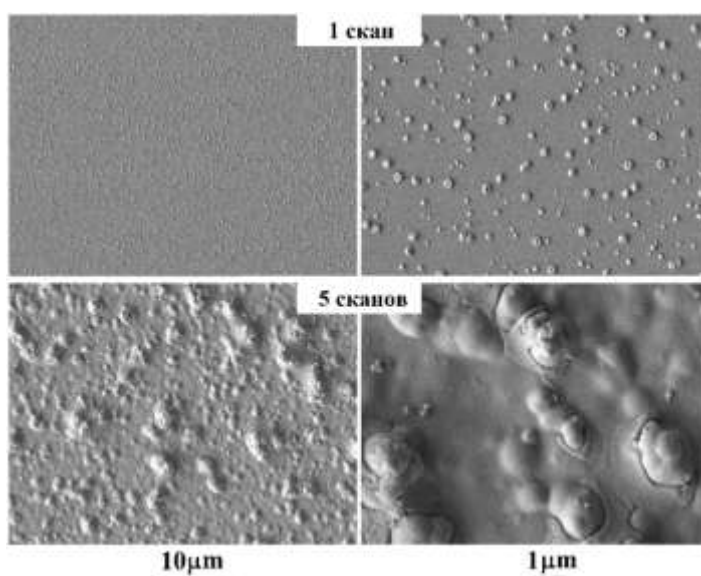


Рисунок 2.29 - SEM-изображения поверхности **p[4MeSO₂-PheDOT] p(1g)**, полученные электрополимеризацией **4MeSO₂-PheDOT (1g)** после 1 и 5 сканов осаждения. Увеличение: × 2500 (левые изображения) и × 10000 (правые изображения)

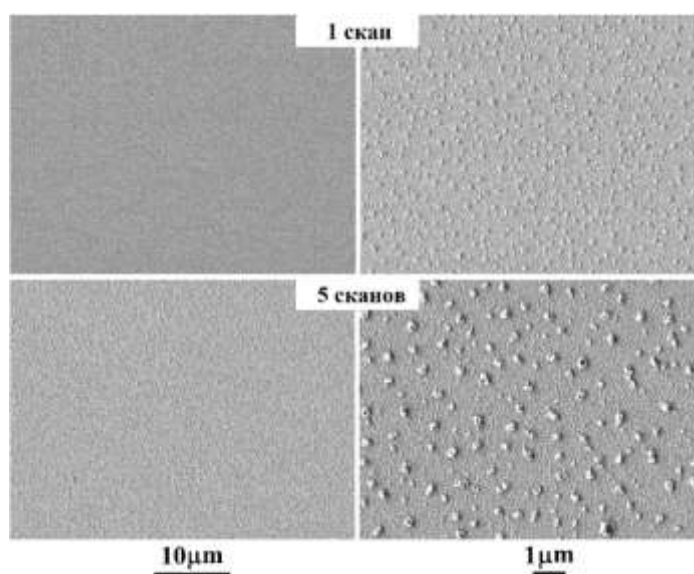


Рисунок 2.30 - SEM-изображения поверхности **p[4CF₃-PheDOT] p(1f)**, полученные путем электрополимеризации **4CF₃-PheDOT (1f)** после 1 и 5 сканов осаждения. Увеличение: × 2500 (левые изображения) и × 10000 (правые изображения)

Самое лучшее образование нанотрубок наблюдалось у полимера, электрополимеризованного из мономера **4CN-PheDOT (1d)**, имеющего наиболее сильную электроноакцепторную цианогруппу, (Рисунок 2.31). Электрополимеризация данного мономера протекает с наименьшей скоростью среди представленной серии мономеров (Рисунок 2.24). Образующиеся нанотрубки полимера из мономера **4CN-PheDOT (1d)** имеют наибольший размер, и увеличение их количества наблюдалось при большом числе сканов осаждения: после

5 сканов большая часть нанотрубок относительно длинная (длиннее 500 нм) и начинает наклоняться. Таким образом, природа боковых групп в производных **PheDOT** (электроноакцепторный характер, размер, гидрофобные свойства) влияет на морфологию растущей поверхности пленки полимера при электрополимеризации мономера.

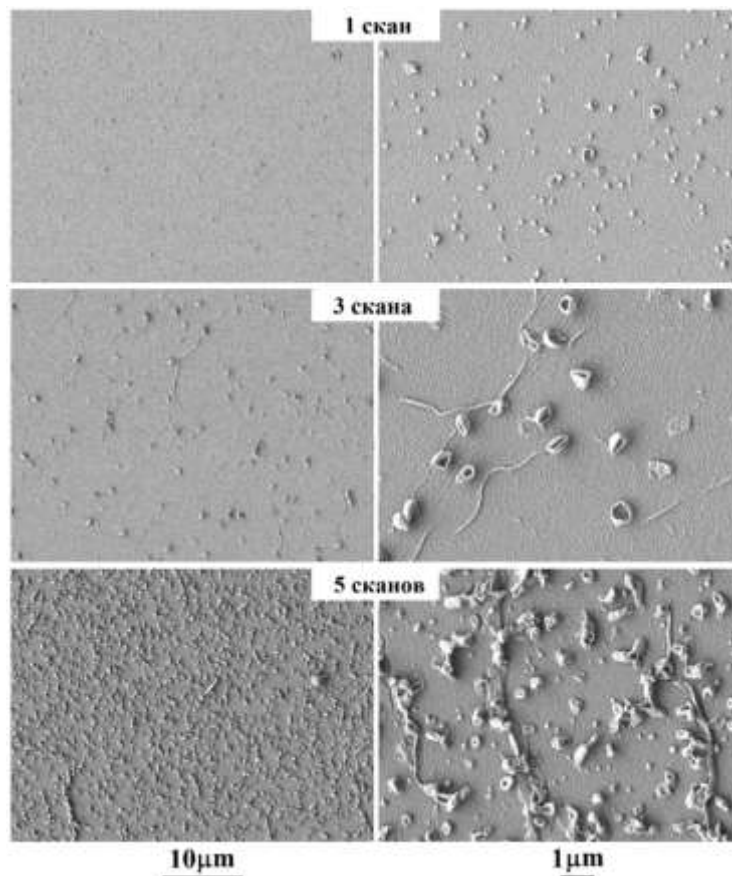


Рисунок 2.31 - SEM-изображения поверхности **p[4CN-PheDOT] p(1d)**, полученные путем электрополимеризации **4CN-PheDOT (1d)** после 1 и 5 сканов осаждения. Увеличение: $\times 2500$ (левые графики) и $\times 10000$ (правые графики)

Ситуация стала совершенно иной, когда жесткий диоксиновый мост в **PheDOT (1a)** был заменен более гибким 7-членным диоксепиновым кольцом, в случае **F₄-BnDOT (38)**. Из-за расширения диоксинового кольца в **PheDOT (1a)** дополнительной группой CH_2 в мостике, мономер **F₄-BnDOT (38)** обладает схожей с соединениями 3,4-(1,3-пропилендиокси)тиофенового типа способностью к полимеризации. Из этого мономера **F₄-BnDOT (38)** при помощи электрополимеризации вместо нанотрубок, губчатых структур или полых куполов были сформированы плотно упакованные вертикально выровненные нановолокна, которые равномерно покрывали всю площадь поверхности (Рисунок 2.32). Следует отметить, что эти нановолокна представляют собой непористые структуры, и аналогичные структуры уже наблюдались для некоторых других производных 3,4-(1,3-

пропилендиокси)тиофена [163, 164]. Следовательно, образование этих нановолокон, по-видимому, связано только с использованием структурного ядра **F₄-BnDOT (38)** и на них не влияет присутствие следов воды.

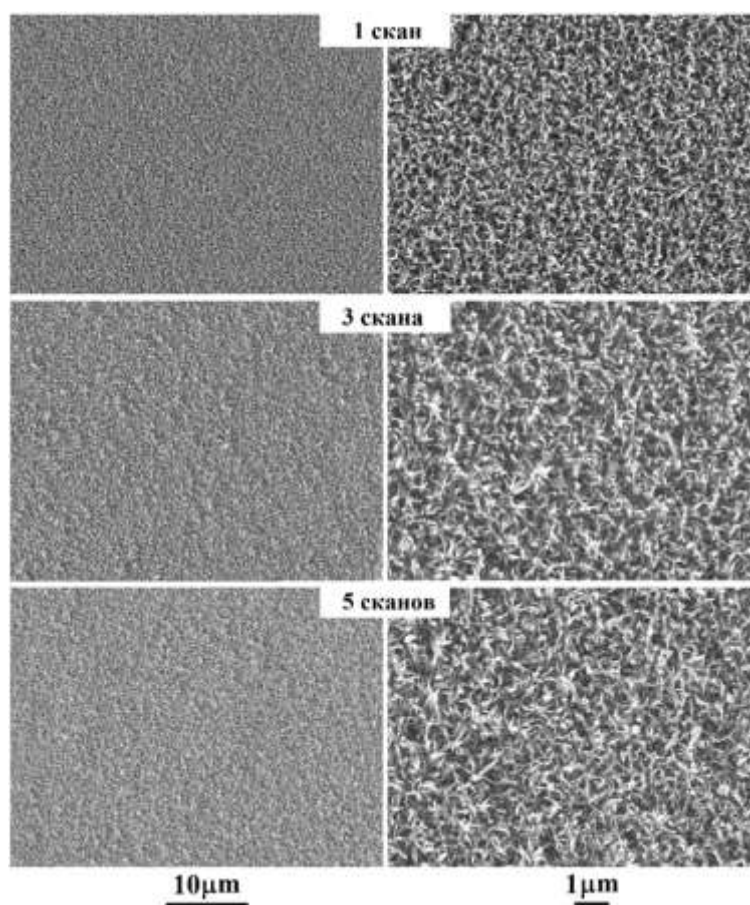


Рисунок 2.32 - SEM-изображения поверхности **p[F₄-BnDOT] p(38)**, полученные электрополимеризацией **F₄-BnDOT (38)** после 1 и 5 сканов осаждения. Увеличение: $\times 2500$ (левые изображения) и $\times 10000$ (правые изображения)

2.2.3.2 Поверхностная смачиваемость полимерных поверхностей

Гидрофобность полученных полимерных поверхностей была определена при помощи измерений контактного угла (θ_w) (Таблица 8). Как и ожидалось, самый высокий θ_w 138-144 ° наблюдался у полимерной поверхности, полученной электрополимеризацией перфторированного мономера **F₄-BnDOT (38)**, при этом число сканов осаждения не оказывало существенного влияния на θ_w . Полученные из мономеров полимерные поверхности также являются грубыми ($R_a = 350/365$ нм, $R_q = 576/560$ нм после 3/5 сканирований). Кроме того, поверхности показали чрезвычайно сильную адгезию воды. Капли воды, нанесенные на поверхность электрополимеризованной пленки **p[F₄-BnDOT] p(38)**, оставались прилипшими независимо от наклона. Такие свойства поверхности в литературе охарактеризованы как

«эффект лепестков розы» или парагидрофобные свойства [124, 165, 166]. Чрезвычайно высокое значение θ_w у **p[F₄-BnDOT] p(38)** вызвано влиянием морфологии поверхности, представленной в виде плотно упакованных вертикально выровненных нановолокон (Рисунок 2.32) – т.е. состояние Касси-Бакстера (Рисунок 1.9b) [118]. Немаловажную роль играет также присутствие гидрофобных атомов фтора, что в целом способствует снижению поверхностной энергии.

Второй по значению фактора гидрофобности является полимер, полученный из мономера - **45Cl₂-PheDOT (46)** (θ_w до 133 ° после 5 сканов), по-видимому, из-за наличия относительно гидрофобных атомов хлора и образования поверхности с высокой шероховатостью (Ra = 175 нм, Rq = 330 нм после 5 сканов).

Наконец, третьим по значению фактора гидрофобности является полимер полученный из мономера **4CF₃-PheDOT (1f)**. Измеренные значения угла смачивания сопоставимы с предыдущим полимером из мономера **45Cl₂-PheDOT (46)**, но несколько ниже (θ_w до 114 ° после 5 сканирований). Следует отметить, что этом случае поверхность обладает более низкой шероховатостью (максимальные значения Ra = 19 нм, Rq = 24 нм после 3 сканирований).

Таблица 8. Шероховатость поверхности и контактный угол для разных полимеров в зависимости от сканов осаждения^[a]

Мономер	Число сканов осаждения	Ra [нм]	Rq [нм]	θ_w [градусы]
45Cl₂-PheDOT (46)	1	10	20	111
	3	40	65	116
	5	175	330	133
4CN-PheDOT (1d)	1	62	96	78
	3	48	64	82
	5	67	85	88
4CF₃-PheDOT (1f)	1	9	13	88
	3	19	24	107
	5	10	14	114
MeSO₂-PheDOT (1g)	1	52	85	70
	3	105	134	68
	5	162	200	72
F₄-BnDOT (38)	1	238	312	144
	3	350	576	138
	5	365	560	140

[a] Ra - средняя арифметическая шероховатость, Rq - средняя квадратичная шероховатость (Rq) поверхностей; θ_w - видимый угол контакта воды.

Таким образом, на основании вышеописанного, можно утверждать, что высокий угол контакта в этом случае обусловлен только наличием высокогидрофобных фрагментов,

например, CF_3 и образованием на поверхности коротких нанотрубок. В случае же полимеров полученных из мономеров **4MeSO₂-PheDOT (1g)** и **4CN-PheDOT (1d)** шероховатость поверхности выше, чем у **4CF₃-PheDOT (1f)**, тогда как видимые контактные углы уменьшаются до $\theta_w \sim 68\text{--}88^\circ$, предположительно, из-за большей полярности и гидрофильности групп MeSO_2 и CN .

2.2.4 Влияние условий электрополимеризации и структурных изменений в функционализированных производных 3,4-фенилендиокситиофена на наноструктуру поверхности и парагидрофобные свойства их электрополимеризованных пленок

2.2.4.1 Морфология поверхности полимеров при потенциостатической полимеризации

Для исследования роста полимерных пленок полимеры были электроосаждены в Bu_4NClO_4 (0.1 M)/дихлорметане в потенциостатических условиях при постоянных потенциалах ($E^{\text{ox}} \approx 1.67\text{--}1.80$ V vs. SCE) с использованием различных зарядов осаждения от 25 до 200 мКл/см² (Рисунок 2.33, 2.36 правый столбец). Анализ полимерных поверхностей также проводился после наклона поверхности на 45° , чтобы получить лучший обзор и оценку размеров наноструктур (Рисунок 2.34). Следует отметить, что для осаждения при постоянном потенциале E^{ox} наличие следов воды может приводить к образованию O_2 (образование O_2 происходит при $\approx 1.5\text{--}2.0$ V vs. SCE).

SEM-изображения продемонстрировали существенные изменения в морфологии поверхности полимеров в зависимости от структуры используемых мономеров (Рисунок 2.33). Все мономеры **2Naph-PheDOT (6)**, **1Naph-PheDOT (4)** и **9Ant-PheDOT (5)** при электрополимеризации образуют нанотрубки, но рост полимерных пленок существенно различается. При электрополимеризации **2Naph-PheDOT (6)** образуются вертикально выровненные нанотрубки с диаметром ~ 100 нм (Рисунок 2.33: **2Naph-PheDOT (6)**, 25 мКл/см²), то есть рост является почти равномерным и однонаправленным (1D). Когда заряд осаждения увеличивается, это вызывает увеличение высоты вертикально выровненных нанотрубок и размера пор внутри них, но количество нанотрубок, имеющих открытый верх, уменьшается. При высоком заряде осаждения происходит «запаивание» верха нанотрубок ($d \sim 300\text{--}500$ нм; Рисунок 2.33: **2Naph-PheDOT (6)**, 100–200 мКл/см²). В случае **1Naph-PheDOT (4)** нанотрубки росли в двух направлениях (при удлинении), но они не выравнились по вертикали, что привело к образованию лентообразных наноструктур (Рисунок 2.33, средний столбец). Даже в условиях двумерного (2D) роста, он был более выражен только в одном из

двух направлений. Это привело к образованию чрезвычайно длинных лентообразных структур (до 10-15 мкм в длину и ~ 300-800 нм в ширину), но не к нанолентам квадратной формы.

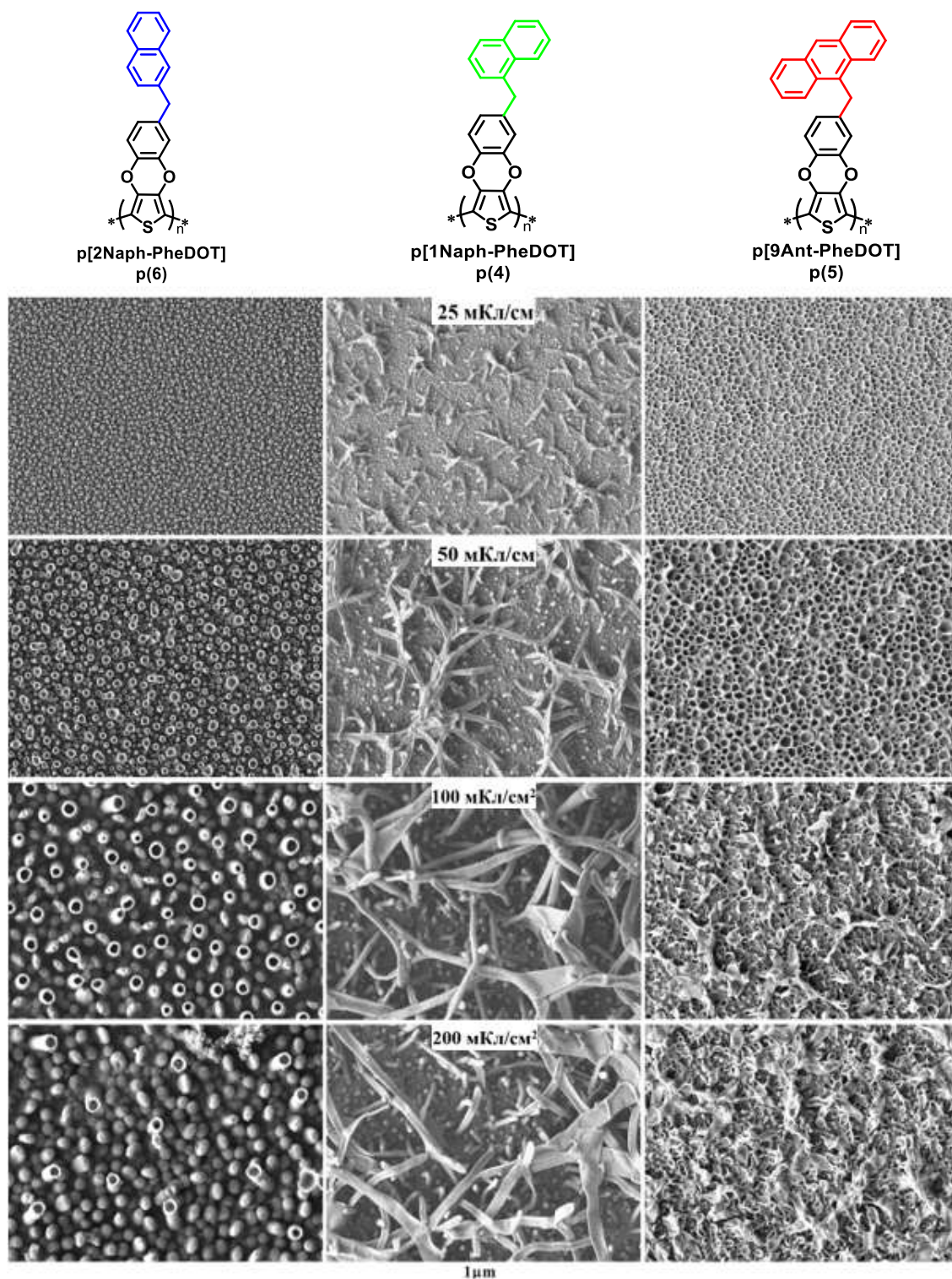


Рисунок 2.33 - SEM-изображения поверхностей полимеров, электроосажденных из мономеров **2Naph-PheDOT** (6), **1Naph-PheDOT** (4) и **9Ant-PheDOT** (5) (10 мМ) в 0.1 М Bu₄NClO₄/CH₂Cl₂ в потенциостатических условиях при постоянном потенциале $E^{ox} \approx 1.70 - 1.80$ В vs. SCE и заряды осаждения (сверху вниз) $Q_s = 25, 50, 100$ и 200 мКл/см². Увеличение: $\times 10000$

В случае полимера, полученного из **9Ant-PheDOT** (5), в первую очередь, образуются плотно упакованные взаимосвязанные нанопокрывки с почти сферической формой и $d \sim 150 - 500$ нм (Рисунок 2.33, правый столбец, $25 - 50$ мКл/см²). Однако, когда заряд осаждения увеличивается, при дальнейшем росте полимера наблюдалось образование смеси нанотрубок (как в случае с **2Naph-PheDOT** (6)) и нанолентоподобных структур (как для **1Naph-PheDOT** (4)), что свидетельствует в пользу трехмерного (3D) роста наноструктур (Рисунок 2.33, правый столбец ($100-200$ мКл/см²)).

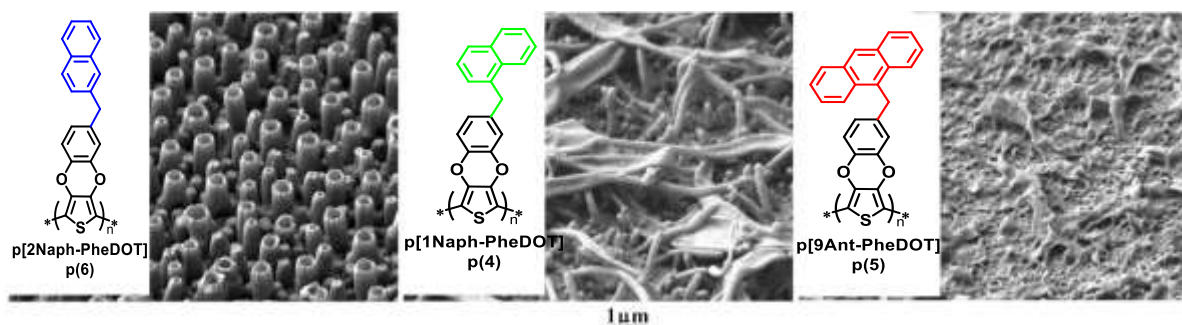
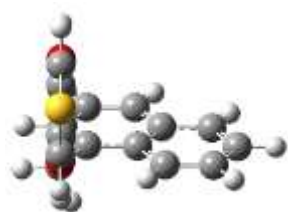


Рисунок 2.34 - SEM изображения полимерных поверхностей, электроосажденных из мономеров **2Naph-PheDOT** (6), **1Naph-PheDOT** (4) и **9Ant-PheDOT** (5) (10 мМ) в 0.1 М $\text{Bu}_4\text{NClO}_4 / \text{CH}_2\text{Cl}_2$ в потенциостатических условиях при постоянном потенциале $E^{\text{ox}} \approx 1.70 - 1.80$ В vs. SCE; заряды осаждения $Q_s = 100$ мКл/см². Наклон подложки: 45° ; увеличение: $\times 10000$

В случае димера (**2Naph-PheDOT**)₂ (7), при низком заряде осаждения наблюдается формирование очень маленьких наночашек ($d \sim 200 - 300$ нм), а при увеличении заряда образуются полые наносферы (Рисунок 2.36, правая колонка). При увеличении заряда более чем на 50 мКл/см² пористые структуры закрываются, образуя агломераты, и дальнейший рост происходит в трех направлениях с образованием сферических наночастиц на поверхности. Для объяснения наблюдаемых результатов можно обратиться к работе Wang et al. [167], в которой было изучено формирование различных наноструктур с использованием анилиновых олигомеров (тримеров), образующихся на первой стадии окисления анилина (другой мономер, часто изучаемый в литературе). Было обнаружено, что за счет асимметрии этой молекулы образуются различные структуры, такие как нановолокна (1D), наноленты (2D) или цветоподобные и ежоподобные структуры (3D), в зависимости от экспериментальных условий (кислотность, время реакции и т. д.). В нашей работе экспериментальные условия сопоставимы, а образование различных поверхностных наноструктур полимера зависит от заместителей в боковой цепи мономеров. Арилметильные группы в замещенных **PheDOT** частично гибкие, вращающиеся и принимающие минимальные энергетические конформации, в которых ароматические фрагменты находятся вне плоскости мономера **PheDOT** (1a) (Рисунок 2.35). Как и в случае **PEDOT**, основа *p*-полимеров **p[PheDOT] p(1a)** является плоской [3, 98, 109, 160],

что должно способствовать росту плоского полимера с сильными взаимодействиями за счет π -укладки между соседними цепями. Объемные боковые группы могут стерически влиять на степень этого взаимодействия (и, возможно, на некоторое искажение основной цепи полимера в твердом состоянии). Согласно расчетам DFT⁴, меньшие стерические затруднения должны наблюдаться в мономере **2Naph-PheDOT (6)** (Рисунок 2.35), для которого рост наноструктуры происходит только в одном направлении. Структура растущего полимера слегка нарушается в случае мономера **1Naph-PheDOT (4)** и еще больше нарушается для **9Ant-PheDOT (5)** с объемной антраценовой боковой группой, что приводит к переходу от одномерного роста нанотрубок к двумерным и трёхмерным лентообразным структурам.

**1Naph-PheDOT (4)**

$$E_{\text{total}} = -1357.2819824 \text{ Хартри}$$

$$\text{НСМО} = -1.041 \text{ эВ}$$

$$\text{ВЗМО} = -5.427 \text{ эВ}$$

$$E_{\text{g}} = 4.386 \text{ эВ}$$

**2Naph-PheDOT (6)**

$$E_{\text{total}} = -1357.28452 \text{ Хартри}$$

$$\text{НСМО} = -1.001 \text{ эВ}$$

$$\text{ВЗМО} = -5.435 \text{ эВ}$$

$$E_{\text{g}} = 4.434 \text{ эВ}$$

**9Ant-PheDOT (5)**

$$E_{\text{total}} = -1510.914667 \text{ Хартри}$$

$$\text{НСМО} = -1.735 \text{ эВ}$$

$$\text{ВЗМО} = -5.230 \text{ эВ}$$

$$E_{\text{g}} = 3.495 \text{ эВ}$$

**(2Naph-PheDOT)₂ (7)**

$$E_{\text{total}} = -2713.3813966 \text{ Хартри}$$

$$\text{НСМО} = -1.186 \text{ эВ}$$

$$\text{ВЗМО} = -5.261 \text{ эВ}$$

$$E_{\text{g}} = 4.075 \text{ эВ}$$

Рисунок 2.35 - B3LYP/6-31G(d) оптимизированная геометрия (в газовой фазе) для **1Naph-PheDOT (4)**, **2Naph-PheDOT (6)**, **9Ant-PheDOT (5)** и **(2Naph-PheDOT)₂ (7)**, показывающая ориентацию нафталиновых и антраценовых групп вне плоскости фрагмента PheDOT, их

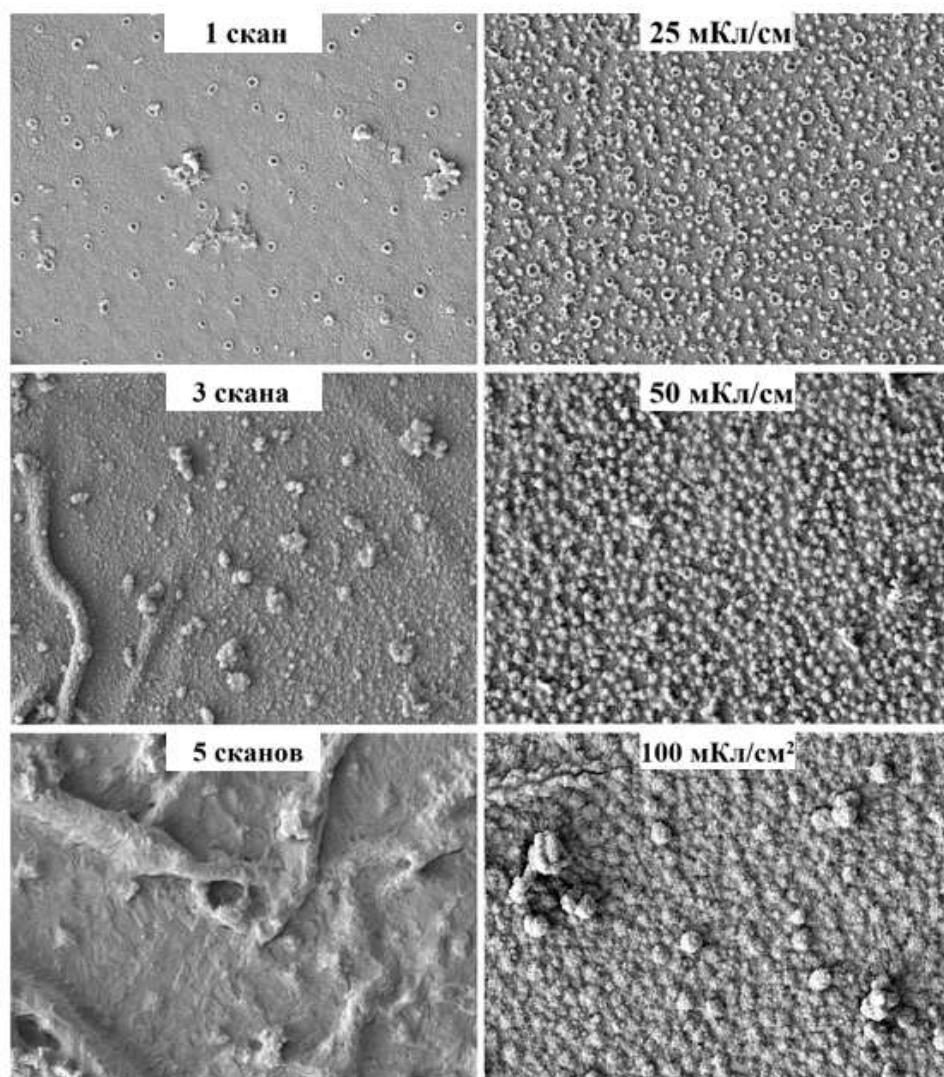
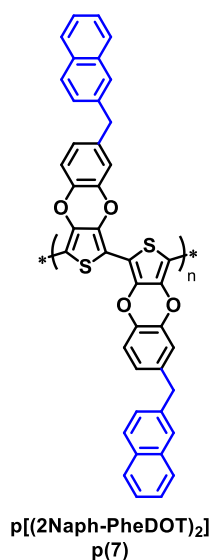
⁴ Автор благодарит профессора I. F. Perepichka (Бангорский университет, Англия) за проведение квантово-химических расчетов

ВЗМО/НСМО энергии и энергетические щели (E_g). Проекция структур показаны с ориентацией фрагмента PheDOT перпендикулярно плоскости листа

Для димера (**2Naph-PheDOT**)₂ (**7**), который является гораздо более реакционноспособным, рост поверхности полимера происходит в трех измерениях, потому что данная молекула очень плохо растворима и электрополимеризуется быстрее даже при существенно более низких концентрациях, тогда как тогда как для однонаправленного одномерного роста требуется более растворимый мономер / олигомер и более длительное время для принятия формы растущей полимерной цепи.

2.2.4.2 Морфология поверхности полимеров при потенциодинамической полимеризации

Далее нами было проведено электроосаждение полимерных пленок из мономеров **2Naph-PheDOT** (**6**), **1Naph-PheDOT** (**4**), **9Ant-PheDOT** (**5**) и димера (**2Naph-PheDOT**)₂ (**7**) с помощью циклической вольтамперометрии при скорости сканирования 20 мВ/с с использованием различного числа сканирований (1, 3 или 5). Следует отметить, что для потенциодинамического осаждения с помощью циклической вольтамперометрии в используемом диапазоне потенциалов из воды могут образовываться два вида газов, O₂ при $\approx 1.5-2.0$ В и H₂ при $\approx -0.2 \sim -1.0$ В vs. SCE. После электроосаждения полимерных пленок их поверхности были изучены с помощью SEM (Рисунок 2.36, левый столбец, Рисунок 2.37). Как правило, морфология поверхности сходна с получаемой при постоянных потенциалах, хотя метод осаждения влияет на размер, количество наноструктур или их пористость. Поверхностные наноструктуры практически одинаковы для **1Naph-PheDOT** (**4**) и **9Ant-PheDOT** (**5**) независимо от метода электрополимеризации (Рисунок 2.33 и Рисунок 2.37, средний и правый столбцы). В то время как вертикально выровненные нанотрубки образуются при потенциодинамической полимеризации **2Naph-PheDOT** (**6**), их количество меньше, чем при потенциостатическом осаждении, и они не покрывают всю поверхность. Недавно была продемонстрирована возможность лучшего контроля образования нанотрубок в потенциостатических условиях (по сравнению с потенциодинамическими условиями) для электрополимеризации производных тиенотиофена [168]. Электрополимеризация димера (**2Naph-PheDOT**)₂ (**7**) в потенциодинамических условиях также приводит к формированию менее однородной поверхности, образованной наноструктурами в виде закрытых колпачков, по сравнению с его потенциостатической электрополимеризацией (Рисунок 2.36, левый и правый столбец).



1 μ m

Рисунок 2.36 - SEM-изображения поверхностей полимеров, электроосажденных из димера $(2Naph-PheDOT)_2$ (7) (0.5 мМ) в 0,1 М Bu_4NClO_4/CH_2Cl_2 в потенциодинамических условиях с помощью циклической вольтамперометрии ($E = -1 / +1.67$ В) через 1, 3 и 5 сканирований (слева) и в потенциостатических условиях при постоянном потенциале $E^{ox} = 1.67$ В и зарядах осаждения $Q_s = 25, 50$ и 100 мКл/см² (справа). Увеличение: $\times 10000$

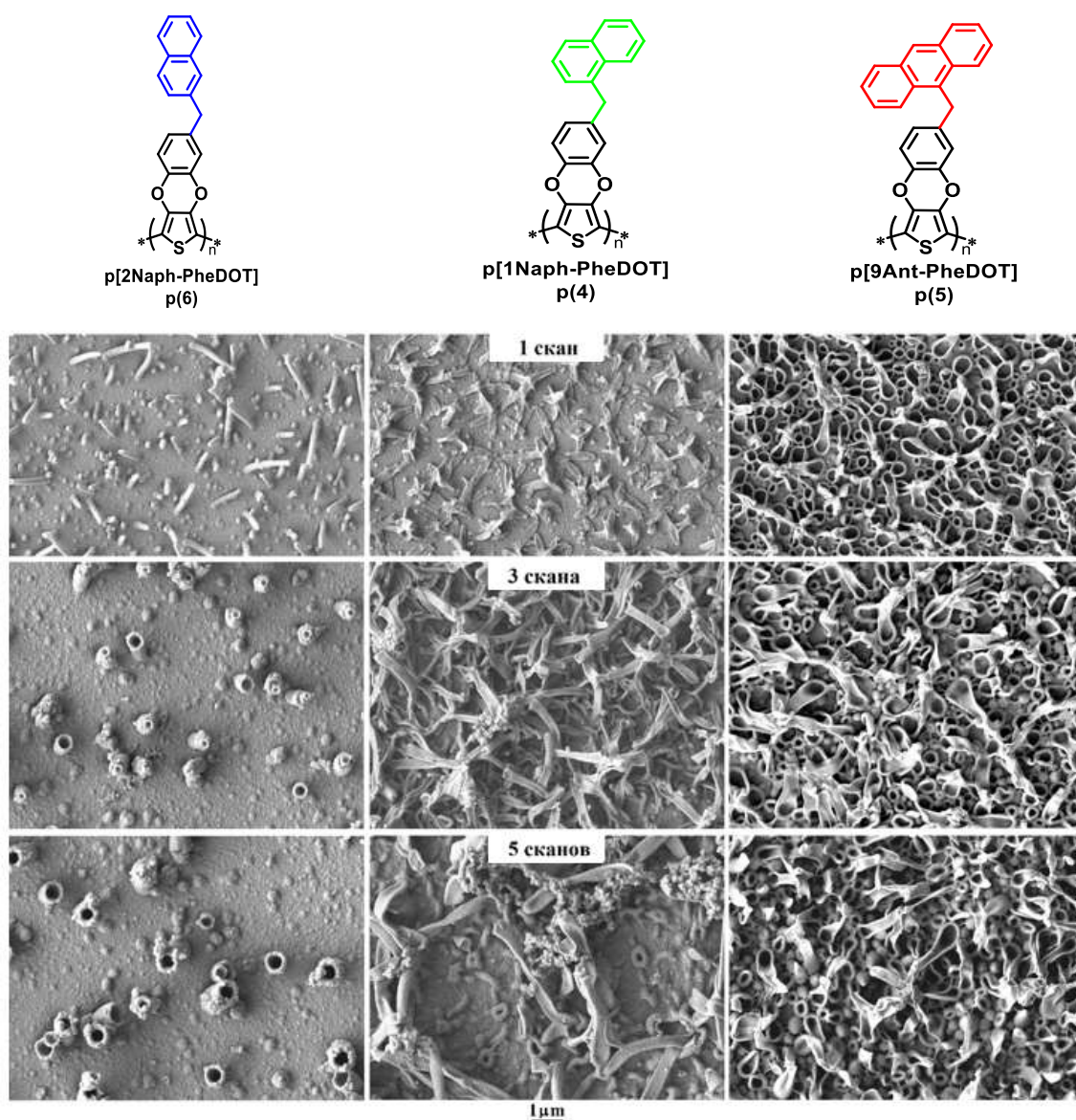


Рисунок 2.37 - SEM-изображения полимерных поверхностей, электроосажденных из мономеров **2Naph-PheDOT** (6), **1Naph-PheDOT** (4) и **9Ant-PheDOT** (5) (10 мМ) в 0.1 М $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ методом циклической вольтамперометрии ($E = -1/+ 1.70-1.80$ В vs. SCE) через 1, 3 и 5 сканов. Увеличение: $\times 10000$

2.2.4.3 Влияние природы электролита на морфологию поверхности полимера

Известно, что среда, используемая для электрополимеризации, может влиять на морфологию растущих полимерных пленок. То есть, влияние на геометрию сформированных наноструктур может оказывать как растворитель, так и электролит [169, 170]. Хотя ClO_4^- и более гидрофобный PF_6^- являются слабо координирующими анионами, недавно было показано их различное влияние на структуру поверхности электрополимеризованных пленок **pNaphDOT** (L56) [4] и **p2Naph-PheDOT** (L57) [5] в дихлорметане.

В случае электрополимеризации с Bu_4NPF_6 в качестве электролита образование упорядоченных нанотрубок не происходит, вместо этого образуются гораздо более грубые и неоднородные неупорядоченные поверхности. Возможно, что эта разница более выражена в менее полярном растворителе. Действительно, гораздо более слабое влияние электролита (со слабо координирующими анионами ClO_4^- и BF_4^-) наблюдалось при полимеризации **EDOT** в полярном растворителе (ацетонитриле или пропиленкарбонате) [162].

Электроосаждение мономера **1Naph-PheDOT** (**4**) в $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ показало первоначальное образование упорядоченных наноструктур на поверхности при низком заряде осаждения, но когда Q_s увеличивался, они быстро разрушались и агрегировались, образуя бесструктурную губчатую поверхность (Приложение: Рисунки 1 и 2). Поэтому неожиданным было поведение димера $(\mathbf{2Naph-PheDOT})_2$ (**7**) при изменении электролита с Bu_4NClO_4 на Bu_4NPF_6 (Рисунок 2.38, Приложение: Рисунок 3). Так, в присутствии Bu_4NClO_4 наблюдалась быстрая агломерация и рост трехмерных сферических наночастиц (Рисунок 2.36), тогда как в случае электролита Bu_4NPF_6 мы ожидали образование гладкой поверхности. Однако, хотя образованная в этом случае поверхность была плотной, с увеличением заряда осаждения при постоянном потенциале на поверхности ($\sim 400 - 1000$ нм) образовывались большие сферические отверстия и формировалась мембраноподобная структура полимерной пленки $\mathbf{p}[(\mathbf{2Naph-PheDOT})_2]$ **p(7)** (Рисунок 2.38). Подобные нанотверстия также наблюдались после сканирования потенциодинамического осаждения при помощи вольтамперометрии, но они быстро разрушались и заполнялись растущим полимером при следующем сканировании с образованием гладкой поверхности (Приложение: Рисунок 3).

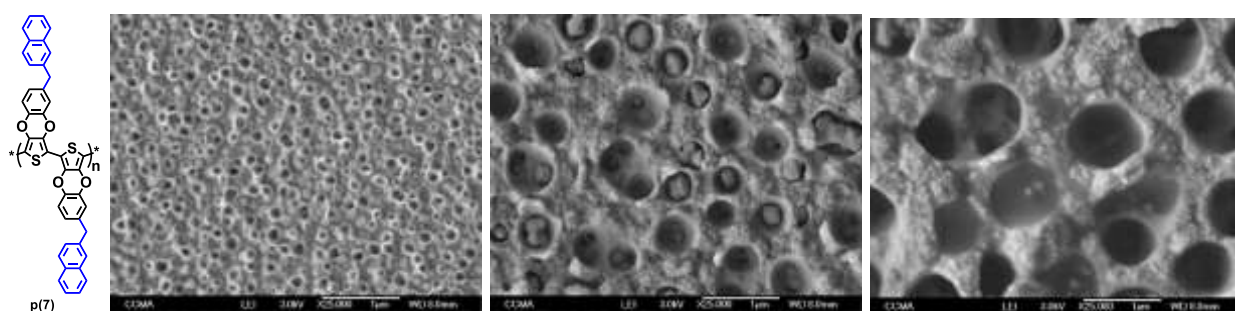


Рисунок 2.38 - SEM-изображения поверхностей полимеров, электроосажденных из димера $(\mathbf{2Naph-PheDOT})_2$ (**7**) (0,5 мМ) в 0,1 М $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ в потенциостатических условиях при постоянном потенциале $E^{\text{ox}} = 1.67$ В и зарядах осаждения $Q_s = 25, 100$ и 400 мкКл/см² (слева направо). Увеличение: $\times 25000$

2.2.4.4 Влияние присутствия воды на морфологию поверхности полимера

Ранее было опубликовано, что следы воды в растворителе, благодаря которым образуются пузырьки газа O_2 и H_2 на поверхности во время электрополимеризации, являются важным фактором при формировании полимерных наноструктур. Shi и его коллеги при полимеризации пиррола в водных средах продемонстрировали образование больших вертикально выровненных полых канальцев (диаметром $\sim 50-200$ мкм) с открытыми верхушками [131, 132, 171]. Они объяснили наблюдаемые результаты образованием пузырьков газа на поверхности полипирроловой пленки и ростом полимерных пленок вокруг этих пузырьков. Подобные результаты наблюдали и другие авторы с тем же объяснением механизма их образования. При полимеризации пиррола в водном растворе в присутствии поверхностно-активного вещества выращивание полимера вокруг пузырьков газа также может привести к образованию полых сферических или чашеобразных микроконтейнеров ($d \sim 2 - 70$ мкм).

Совсем недавно Darmanin и соавторы изучили влияние воды на морфологию поверхности электроосажденных полимеров из производных тиено[3,4-*b*]тиофена. Было продемонстрировано, что в присутствии воды в дихлорметане морфология поверхности полимерной пленки резко изменяется, например, от плотно упакованных сферических частиц до нанопористых мембранных структур (с порами $d \sim 100 - 300$ нм) [172] или от гладких или древесных поверхностей до полых сферических или коралловидных структур [173]. Согласно авторам, это связано с образованием большого количества пузырьков газа (O_2 и H_2) во время электрополимеризации в системе дихлорметан/вода.

В продолжение наших исследований мы изучили влияние воды в растворителе на морфологию поверхности полимерных пленок, полученных из **2Naph-PheDOT (6)**. Так, в растворе коммерческого дихлорметана (в котором присутствуют только следы воды) электрополимеризация этого мономера сопровождалась образованием на поверхности полимерной пленки длинных вертикально выровненных нанотрубок (Рисунок 2.33, 2.34, 2.37). Когда в качестве растворителя использовался дихлорметан, в котором была растворена вода (до 0.2 %), наноструктура поверхности резко менялась (Рисунок 2.39). Мы предполагаем, что из-за значительного количества воды пузырьки газа образовывались более интенсивно (концентрации газов O_2 и H_2 повышались, что в результате привело к формированию на поверхности полимерной пленки плотно расположенных полусферических наноструктур (наночашек) ($d \sim 100 - 300$ нм) и, тем самым, созданию мембранной структуры полимерной пленки. С увеличением количества сканирований при потенциодинамической полимеризации размер данных наночашек возрастал до 600 - 1000 нм, а их количество уменьшилось, по-

видимому, за счет выравнивания поверхности между ними. Несмотря на отсутствие идеального выравнивания, правильная форма наночашек указывает на механизм их образования через рост полимерных оболочек вокруг пузырьков газа на поверхности пленок. При этом нами не наблюдалось сферических структур, как это было, например, в описанных ранее случаях электрополимеризации пиррола в водном растворе с поверхностно-активными веществами [174, 175]. Это подтверждает представленный механизм образования наноструктур с изученными производными **PheDOT** и подчеркивает важность газообразования в процессе электрополимеризации.

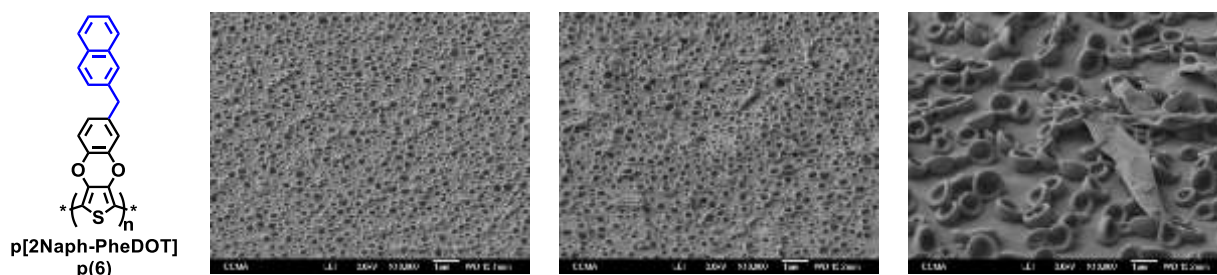


Рисунок 2.39 - SEM-изображения поверхностей полимера **p[2Naph-PheDOT] p(6)**, полученных электрополимеризацией **2Naph-PheDOT (6)** (10 мМ) в 0.1 М $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/(\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (до 0.2 %)) в потенциодинамических условиях с помощью циклической вольтамперометрии ($E = -1 / +1.8$ В) после 1, 3 и 5 сканирований осаждения (слева направо). Наклон подложки: 45° ; Увеличение: $\times 10000$

2.2.4.5 Исследование смачиваемости поверхности

Видимые контактные углы (θ_w) и шероховатость поверхности (R_a и R_q) электроосажденных полимерных пленок приведены в Таблицах 9 и 10. Все поверхности, полученные с помощью **9Ant-PheDOT (5)**, являются гидрофильными с некоторым уменьшением θ_w в зависимости от заряда осаждения. Результаты легко объяснить с помощью уравнения Венцеля (Рисунок 1.9а, Уравнение 1.1), которое описывает случай, когда капля воды попадает во всю шероховатость поверхности (полное смачивание), приводя к полной границе раздела твердое тело-жидкость. Здесь полимеры по своей природе гидрофильны (θ_w^Y), и, как следствие, ожидается, что θ_w уменьшается при увеличении параметра шероховатости (r).

Однако, некоторые поверхности, полученные в потенциостатических условиях, имеют высокую гидрофобность, например, поверхности, полученные электрополимеризацией **2Naph-PheDOT (6)** при низком заряде осаждения (большое количество нанотрубок) или электрополимеризацией **1Naph-PheDOT (4)** при высоком заряде осаждения (большое количество нанолент). Эти результаты могут быть объяснены при помощи модели Касси-

Бакстера (Рисунок 1.9b, Уравнение 1.2), что указывает на наличие воздуха, захваченного внутри полости шероховатой поверхности.

Таблица 9. Шероховатость поверхности и видимые углы смачивания различных полимеров в зависимости от приложенного заряда при постоянном потенциале^a

Мономер (концентрация) ^b	Заряд осаждения [мКл/см ²]	Ra [нм] ^c	Rq [нм] ^c	θ_w [град] ^d
2Naph-PheDOT (6) (10 мМ)	12.5	10 ± 3	19 ± 6	119 ± 2
	25	9 ± 2	13 ± 2	97 ± 7
	50	19 ± 10	33 ± 21	113 ± 3
	100	388 ± 26	488 ± 31	52 ± 15
	200	494 ± 34	631 ± 45	28 ± 6
	400	613 ± 94	825 ± 110	0
(2Naph-PheDOT)₂ (7) (0.5 мМ)	12.5	10 ± 2	15 ± 4	86 ± 2
	25	12 ± 1	32 ± 6	87 ± 2
	50	29 ± 6	68 ± 12	82 ± 1
	100	44 ± 10	90 ± 20	101 ± 1
	200	210 ± 30	310 ± 50	75 ± 2
	400	400 ± 35	540 ± 50	90 ± 5
1Naph-PheDOT (4) (10 мМ)	12.5	16 ± 2	23 ± 4	61 ± 1
	25	38 ± 4	54 ± 5	50 ± 5
	50	56 ± 4	81 ± 7	60 ± 6
	100	300 ± 15	400 ± 7	53 ± 4
	200	560 ± 24	720 ± 30	44 ± 4
	400	255 ± 8	328 ± 15	127 ± 3
9Ant-PheDOT (5) (10 мМ)	12.5	123 ± 25	230 ± 32	60 ± 1
	25	147 ± 26	216 ± 30	63 ± 1
	50	347 ± 60	481 ± 72	55 ± 2
	100	456 ± 22	600 ± 20	47 ± 3
	200	344 ± 28	472 ± 33	47 ± 2
	400	434 ± 34	557 ± 38	41 ± 2

^a Электроосаждение проводилось в 0.1 М Вu₄NCIO₄ / CH₂Cl₂. ^b Мономеры, используемые для электрополимеризации, и их концентрации. ^cRa и Rq арифметическая и квадратичная шероховатость поверхности полимера соответственно. ^d θ_w контактный угол капли воды с поверхностью полимера.

В этом случае, согласно приведенному выше уравнению, контактный угол θ может быть увеличен, даже если полимер, образующий поверхность, является гидрофильным. Например, полностью «гладкие» поверхности, полученные электрополимеризацией **2Naph-PheDOT (6)**, являются в высшей степени гидрофильными с $\theta_w^y = 57.5^\circ$ [5]. При небольшом заряде осаждения, равном $Q_s = 12.5$ мКл/см², даже если шероховатость поверхности низкая,

наблюдается очень высокое увеличение θ_w до 119° из-за присутствия плотно упакованных нанотрубчатых структур размером менее 100 нм. Переход от гидрофильной к гидрофобной поверхности одного и того же материала возможен из-за присутствия плотно упакованных нанотрубчатых структур, которые позволяют задерживать большое количество воздуха между поверхностью и капелькой воды (Уравнение 1.2) [118]. Когда Q_s увеличивается, наблюдается увеличение высоты и диаметра трубок, но количество открытых нанотрубок уменьшается (Рисунок 2.33, левый столбец). Как следствие, θ_w непрерывно уменьшается до тех пор, пока поверхность не станет супергидрофильной (Таблица 9) (Уравнение 1.1) [117]. При использовании для электрополимеризации **1Naph-PheDOT (4)** смачивающие свойства поверхности изменяются, поскольку структуры не являются пористыми, (на поверхности образуются 2D / 3D лентообразные структуры). Здесь наблюдается увеличение длины лентообразной структуры с увеличением Q_s . При высоком заряде осаждения, равном $Q_s = 400$ мКл/см², между длинными лентообразными структурами может быть захвачено большое количество воздуха (Уравнение 1.2) [118], поэтому поверхности становятся гидрофобными ($\theta_w = 127^\circ$).

Таблица 10. Шероховатость поверхности и видимые углы смачивания различных полимеров в зависимости от количества сканирований осаждения методом циклической вольтамперометрии^a

Мономер (концентрация) ^b	Количество сканов осаждения	Ra [нм]	Rq [нм]	θ_w [град]
2Naph-PheDOT (6) (10 мМ)	1	47 ± 8	62 ± 11	104 ± 4
	3	53 ± 16	96 ± 40	110 ± 4
	5	57 ± 8	84 ± 12	103 ± 2
(2Naph-PheDOT)₂ (7) (0.5 мМ)	1	28 ± 6	39 ± 12	110 ± 1
	3	156 ± 10	226 ± 23	56 ± 4
	5	192 ± 9	280 ± 13	77 ± 10
1Naph-PheDOT (4) (10 мМ)	1	45 ± 3	59 ± 4	88 ± 3
	3	159 ± 5	238 ± 30	134 ± 2
	5	225 ± 10	320 ± 7	133 ± 1
9Ant-PheDOT (5) (10 мМ)	1	86 ± 20	104 ± 22	76 ± 2
	3	200 ± 10	257 ± 15	120 ± 3
	5	380 ± 70	504 ± 90	129 ± 1

^a Электроосаждение проводилось в 0.1 М $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$. ^bМономеры, используемые для электрополимеризации, и их концентрации.

Поверхность полимера, полученная из **2Naph-PheDOT (6)** с помощью циклической вольтамперометрии, является слегка гидрофобной независимо от количества сканирований (Таблица 10). Это связано с тем, что количество трубок в данном случае не имеет большого

значения, а расстояние между ними является решающим фактором. Напротив, наличие лентообразных наноструктур для полимера, полученного из мономера **1Naph-PheDOT (4)**, вызывает более выраженное увеличение гидрофобности поверхности с θ_w до 134° . Кроме того, поверхность обладает парагидрофобностью: капли воды, помещенные на эту поверхность, не перемещаются при любом наклоне поверхности (Рисунок 2.40), что указывает на очень сильную адгезию к воде, как это наблюдается, например, на лепестках роз. Следовательно, наличие лентоподобных структур может оказать огромное влияние на гидрофобность поверхности, поскольку воздух, захваченный под ними, является очень важным фактором, влияющим на размер и положения наноструктур. Аналогичные изменения в гидрофобности поверхности с увеличением угла контакта от $\theta_w = 76^\circ$ (1 сканирование) до $\theta_w = 129^\circ$ (5 сканирований) наблюдались для **9Ant-PheDOT (5)**, где лентообразные структуры начали постепенно формироваться со сканированием (Рисунок 2.37, правый столбец). В случае **(2Naph-PheDOT)₂ (7)** слегка гидрофобная поверхность была получена после 1 сканирования, но поверхность стала приобретать гидрофильный характер, когда количество сканирований увеличивалось.



Рисунок 2.40 - Фотография капли воды на поверхности полимера **p[1Naph-PheDOT] p(4)**, электрохимически приготовленного в $0.1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ методом циклической вольтамперометрии ($E = -1 / +1,70 \text{ В}$; 5 сканирований) и наклоненного под углом 90°

2.3 Синтез и свойства плоских сопряжённых олигомеров на основе 3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофена

Данный раздел посвящен разработке методики синтеза плоских сопряжённых олигомеров на основе производных **PheDOT** с солубилизирующими группами в качестве перспективных материалов для n-типа органических полевых транзисторов (OFET), а также изучены свойства синтезированных олигомеров при помощи спектров УФ- и фотолюминесценции.

2.3.1 Синтез мономера 3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофена (PheDOT) (1a)

3,4-(1,2-Фенилендиокси)тиофен (**PheDOT**) (**1a**), бензольный аналог **EDOT**, был получен в результате последовательного двухстадийного синтеза: нуклеофильное замещение атомов брома в коммерчески доступном 3,4-дибромтиофене (**70**) под действием CH_3ONa в метаноле в присутствии CuO и KI привело к получению 3,4-диметокситиофена (**44**), который подвергся последующей трансэтерификации в реакции с катехолом (**71**) в кислых условиях (Схема 2.8) [3]. В процессе исследований были отработаны методики синтеза в лабораторных условиях с использованием больших загрузок реагентов (>250 г 3,4-дибромтиофена и ~100 г 3,4-диметокситиофена (**44**)), позволяющие удобную наработку необходимого для последующих исследований **PheDOT** (**1a**) в количествах ~30 г.

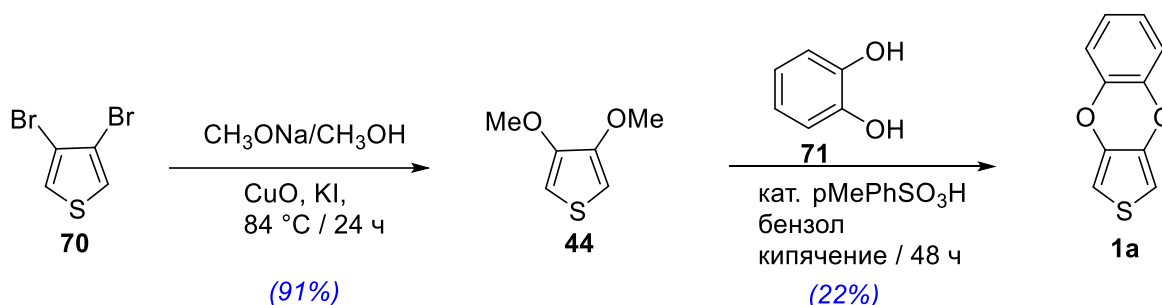


Схема 2.8

2.3.2 Функционализация PheDOT

3,4-(1,2-Фенилендиокси)тиофен (**PheDOT**) (**1a**) был синтезирован в качестве исходного соединения для синтеза олигомеров на его основе (Схема 2.9).

2-*n*-Гексаноил-PheDOT (**74**) был синтезирован при помощи реакции Фриделя-Крафтса ацилированием незамещенного **PheDOT** (**1a**) *n*-гексаноилхлоридом (**72**) в дихлорметане при комнатной температуре (Схема 2.9).

При проведении реакции в малых загрузках (0.7 г исходного **PheDOT** (**1a**)) в течение 1.5 часов был получен 2-*n*-гексаноил-PheDOT (**74**) с выходом 60 % без каких-либо побочных продуктов. При дальнейшем повторном синтезе при больших загрузках (3 г исходного **PheDOT** (**1a**)) мы были вынуждены проводить реакцию в течение 50 часов, так как при мониторинге реакции по ТСХ был замечен исходный **PheDOT** (**1a**), а в ходе хроматографирования на флэш-хроматографе (элюент: PE/ CH_2Cl_2 = градиент (1:1)) выделили 9.6 % непрореагировавшего исходного **PheDOT** (**1a**) и 60.4 % 2-*n*-гексаноил-PheDOT (**74**). При повышении градиента CH_2Cl_2 до соотношения PE: CH_2Cl_2 = 1:4 был выделен также побочный продукт реакции – 2-*n*-гексаноил-3,4-(3{4}-гексаноил-PheDOT (**73**) с выходом 10.7 %.

Бромирование соединения (**74**) было проведено в отсутствие света с использованием NBS в ДМФА, по описанной ранее методике [176], которая была успешной для **EDOT** и **PheDOT (1a)** [177]. Реакция прошла при комнатной температуре в течение 90 часов с выходом 95 % без побочных продуктов (Схема 2.9).

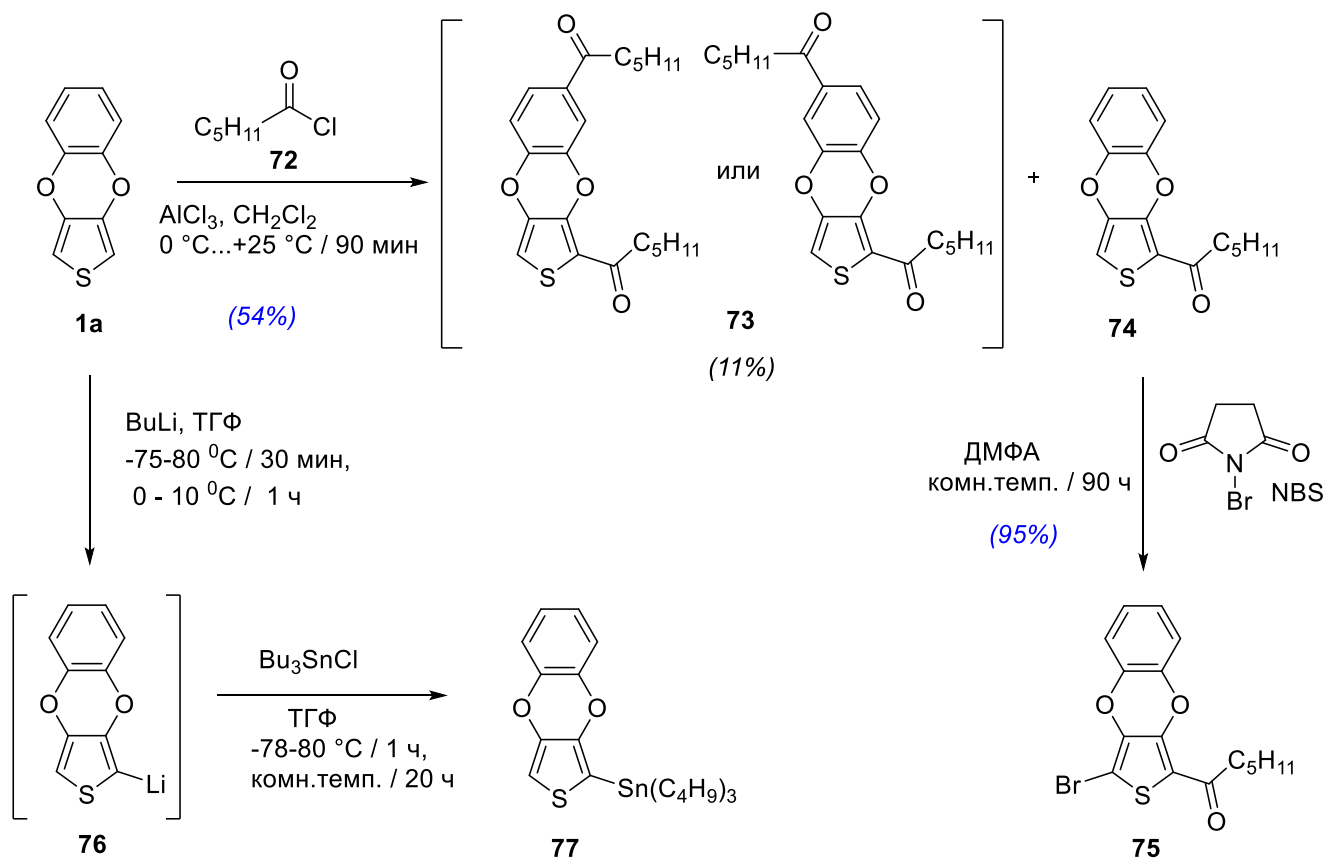


Схема 2.9

Литиирование **PheDOT (1a)** *n*-BuLi в сухом тетрагидрофуране (ТГФ) при -80°C с последующим замещением литиевого производного (**76**) с Bu_3SnCl дало трибутилстаннил-замещенный **PheDOT (77)** с выходом, близким к количественному (Схема 2.9), и продукт (**77**) без дальнейшей очистки был использован в последующих синтезах (соединение, представляющее собой светло-жёлтое масло, неустойчиво на силикагеле и разлагается при флэш-хроматографии, в связи с чем его очистка затруднена).

2.3.3 Синтез симметричного тетрамера **PheDOT** (**82**) с концевыми *n*-гексаноильными группами

Реакция Стилле ранее успешно применялась для синтеза олигомеров **EDOT** [176, 178], и поэтому она была использована в синтезе несимметричного моно-гексаноил замещённого димера **PheDOT** (**9**) (Схема 2.10).

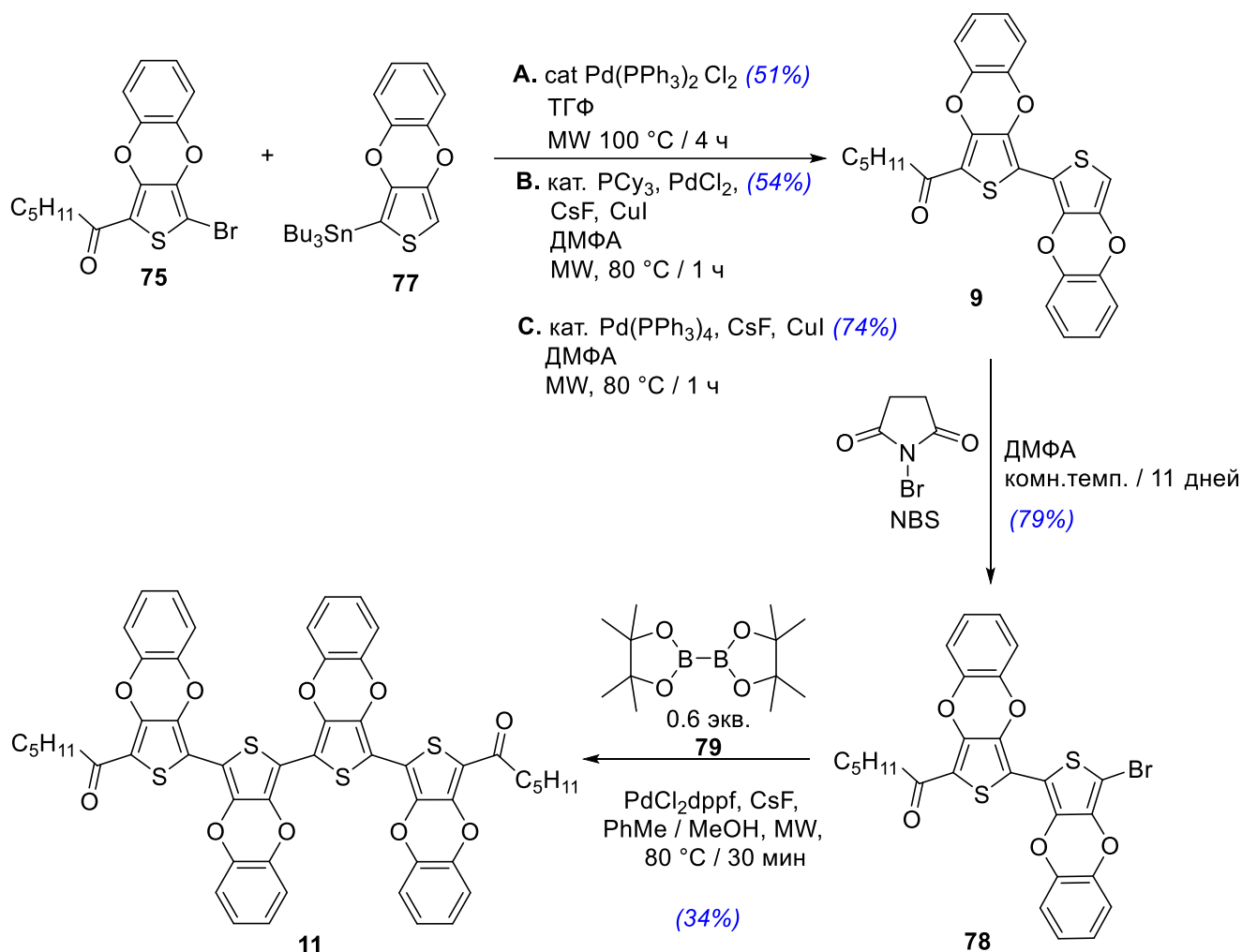


Схема 2.10

Ранее было показано, что в микроволновых условиях можно сократить время, необходимое для Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания с дней до часов/минут [179, 180, 181]. Нами была проведена реакция кросс-сочетания в микроволновом реакторе между бромзамещенным **PheDOT** (**75**) и трибутилстаннил-замещенным **PheDOT** (**77**) при температуре 100 °C в течение 4 часов в сухом ТГФ в присутствии катализатора $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, что привело к образованию несимметричного димера (**9**) (Схема 2.10, метод А) с выходом 51 %. Вследствие относительно невысокого (для подобных реакций) выхода мы попробовали провести данную реакцию в иных условиях, используя в качестве растворителя сухой ДМФА. Существует доказательство в литературе, что при совместном использовании CsF и CuI в качестве добавок,

они могут вести себя синергетическим образом, приводя к увеличению выхода реакции Стилле [182]. Однако, в присутствии CsF и CuI и при использовании в качестве катализатора трициклогексилфосфина (PCy₃) и PdCl₂ реакция в сухом ДМФА в микроволновом реакторе при температуре 80 °С в течение 1 часа приводит лишь к незначительному повышению выхода несимметричного димера (**9**) до 58 % (Схема 2.10, метод В). В последующих вариациях условий синтеза в присутствии катализатора Pd(PPh₃)₄, реакция между бромидом (**75**) и трибутилстаннил-производным (**77**) в микроволновом реакторе в течение 1 часа при нагревании до 80 °С привела к несимметричному димеру 5-*n*-гексаноил-бис-**PheDOT** (**9**) с выходом 74 % (Схема 2.10, метод С).

В спектре ЯМР ¹H несимметричного димера (**9**) присутствуют сигналы алифатической части для протонов гексаноильной группы: протоны метильной группы в виде триплета при 0.94 м.д., сигналы протонов трех метиленовых групп в виде мультиплетов при 1.35–1.46 м.д. и 1.72–1.78 м.д., а также сигналы протонов метиленовой группы, связанной с карбонильной группой, в виде триплета при 2.92 м.д. Сигналы протонов ароматического фрагмента присутствуют в области 6.47 м.д. (синглет) для тиофенового протона и мультиплеты в области 6.87–6.99 м.д. и 7.04–7.09 м.д., что соответствует сигналам протонов фенильного фрагмента (Рисунок 2.41).

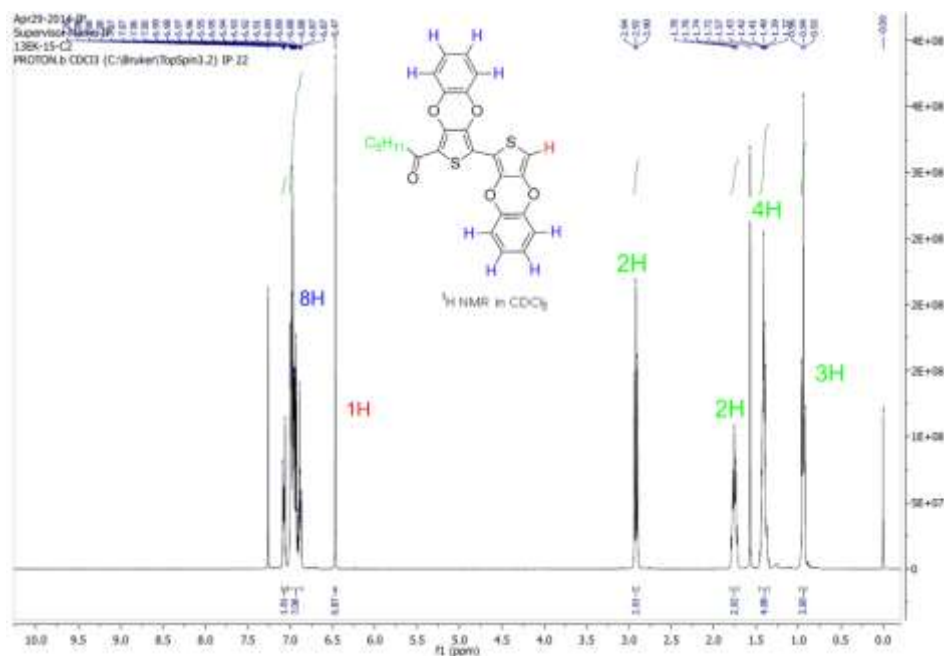


Рисунок 2.41 – Спектр ¹H ЯМР в CDCl₃ димера (**9**)

Несимметричный димер (**9**) плохо растворим (~8 мг мл⁻¹ в хлороформе при комнатной температуре). Это косвенно свидетельствует о планарной структуре двух **PheDOT** фрагментов молекулы и весьма сильном π-π межмолекулярном взаимодействии, настолько сильном, что

даже солюбилизирующая протяжённая *n*-гексаноильная группа является малоэффективной. Возможно, что ацильные группы, которые расширяют систему связей *sp*²-типа, не являются лучшими кандидатами для солюбилизации плоских олиготиофенов и предпочтительнее были бы протяжённые алкильные группы, однако их использование неприемлемо в дизайне наших целевых олигомеров как материалов для OFET с *n*-типом подвижности зарядов.

Бромированием димера (**9**) с NBS в ДМФА при комнатной температуре с 79%-ным выходом был получен 5-бром-5'-*n*-гексаноил-бис-**PheDOT** (**78**) (Схема 2.10). Растворимость полученного бромпроизводного димера (**78**) оказалась ещё хуже, чем у исходного димера (**9**) (~ 4 мг мл⁻¹ в хлороформе при комнатной температуре).

Pd-Катализируемая реакция борилирования по методу Мийара (Miyaura) – взаимодействие арилгалогенидов с дибороланами, является удобной для непосредственного получения борных эфиров из арил-/алкил-галогенидов, которые чувствительны к широкоприменяемым методам синтеза производных бора с использованием *n*-BuLi [183, 184]. В случаях, когда надо провести реакцию димеризации, условия борилирования могут быть изменены с вовлечением образующегося промежуточного арил-борного эфира в реакцию Сузуки [185], осуществляя таким образом одностадийный метод димеризации арилгалогенидов [186].

Данная методика была нами использована в условиях реакции в микроволновом реакторе при димеризации бром-замещенного димера (**78**) для получения 5,5'''-ди-*n*-гексаноил-тетра-**PheDOT** (**11**) (Схема 2.10).

Как и ожидалось, расширение системы до тетрамера (**11**) приводит к дальнейшему понижению растворимости, в результате чего синтезированный тетрамер (**11**) является практически нерастворимым даже при нагревании в известных растворителях (хлороформ, ТГФ, толуол, этилацетат, ДМФА, 1,4-диоксан, ДМСО, гексафторбензол, *o*-дихлорбензол). Нам удалось записать масс-спектр (MALDI-TOF) тетрамера (**11**), который показал пик молекулярного иона, соответствующий данной структуре, а также записать УФ-спектры электронного поглощения и фотолюминесценции, которые соответствовали ожидаемым, исходя из анализа спектров других синтезированных соединений данной серии. Однако, низкая растворимость синтезированного тетрамера не позволила нам зарегистрировать его ¹H ЯМР спектры. УФ-Спектры насыщенного раствора тетрамера были записаны в *o*-дихлорбензоле (наилучший растворитель из испробованных нами) и показали оптическую плотность раствора (10 мм кюветы) менее 0.3, что с учётом ожидаемого молярного коэффициента экстинкции для

структур со столь протяжённой сопряжённой системой должно соответствовать концентрациям $<10^{-5}$ М.

Хотя плохая растворимость и ожидаема в более длинных олигомерах, растворимость тетрамера (**11**) резко контрастирует с ранее описанными данными для **EDOT** тетрамера с двумя концевыми *n*-гексильными группами, который достаточно легко растворяется в ТГФ и хлороформе [176]. По нашему мнению, низкая растворимость вызвана сильными π - π взаимодействиями между ароматическими фрагментами в олигомерах на основе **PheDOT**, в отличие от родственных систем на основе **EDOT**. Более того, сильное π - π взаимодействие может вызывать весьма высокую подвижность зарядов в системах на основе **PheDOT**.

2.3.4 Синтез симметричного димера **PheDOT** (**10**) с концевыми *n*-гексаноильными группами

На следующем этапе реакции гомо-сочетания галогенированных производных **PheDOT** (**75**) с гексаалкилдиоловом и палладиевым катализатором был получен симметричный димер (**10**) с выходами до 38 % (Схема 2.11).

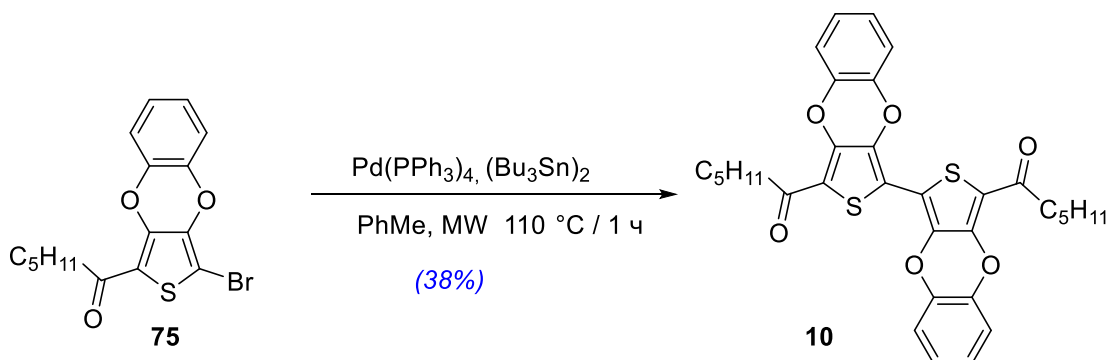


Схема 2.11

В отличие от несимметричного димера (**9**), который слабо растворим в хлороформе и толуоле при комнатной температуре, симметричный димер (**10**) практически нерастворим при тех же условиях (даже в кипящем толуоле его растворимость не превышает ~ 5 мг мл^{-1}). Это подтверждает наши предыдущие предположения, что симметрия молекул имеет значительное влияние на растворимость олигомеров: растворимость симметричных молекул резко снижается.

Общим наблюдением, которое было замечено среди ряда синтезированных олигомеров, является резкое снижение растворимости с увеличением длины олигомерной цепи. Оно может являться следствием сильных π - π межмолекулярных взаимодействий, необходимых для высокой подвижности зарядов в органических полупроводниковых материалах. Вследствие низкой растворимости невозможно полностью охарактеризовать полученные соединения на

данном этапе. Симметричный димер (**10**) недостаточно растворим, чтобы получилось увидеть все сигналы в ^{13}C ЯМР спектре в хлороформе при комнатной температуре (4000 сканирований). Симметричный тетрамер (**11**) было затруднительно охарактеризовать даже при помощи ^1H ЯМР в *o*-дихлорбензоле- d_4 при $110\text{ }^\circ\text{C}$ (2000 сканирований). Все синтезированные труднорастворимые соединения на данном этапе были лишь охарактеризованы MALDI-TOF масс-спектрометрией, а также УФ-электронными спектрами поглощения и спектрами фотолуминисценции.

2.3.5 Исследование спектров УФ- и фотолуминисценции синтезированных производных PheDOT

УФ-электронные спектры поглощения синтезированных соединений исследовались в растворах дихлорметана (*o*-дихлорбензола в случае тетрамера (**11**)) ввиду его крайне низкой растворимости в дихлорметане и других растворителях).

Спектры поглощения **PheDOT (1a)** и его производных показаны на Рисунке 2.42.

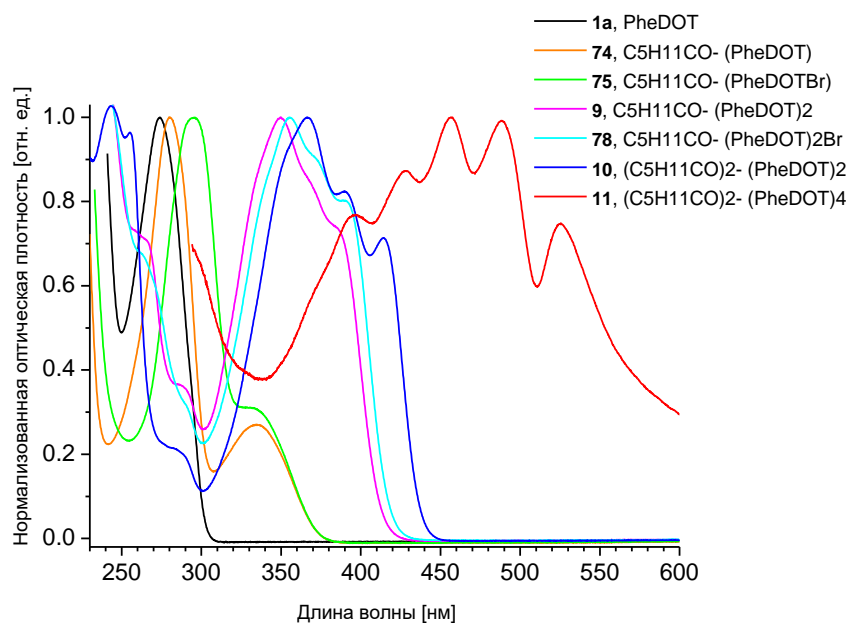


Рисунок 2.42 - УФ- электронные спектры поглощения производных PheDOT в дихлорметане (в *o*-дихлорбензоле для тетрамера PheDOT (**11**))

PheDOT (1a) поглощает в области с $\lambda_{\text{max}} = 274\text{ нм}$, соответствующей $\pi\text{-}\pi^*$ возбужденной молекуле. Ацилирование и последующее бромирование приводят к незначительному батохромному сдвигу данной полосы, и появлению дополнительной длинноволновой, менее интенсивной полосы, связанной с $n\text{-}\pi^*$ переходом карбонильной группы: $\lambda_{\text{max}} = 280, 330\text{ нм}$ (**74**), $285, 335\text{ нм}$ (**75**). При переходе к димерам, вследствие увеличения длины сопряжения, наблюдается существенный батохромный сдвиг ($\sim 75\text{ нм}$) полос $\pi\text{-}\pi^*$ перехода: $\lambda_{\text{max}} = 350\text{ нм}$

(9), 355 нм (78) 366 нм (10) в то время как гексаноильная группа и атом Вг оказывают лишь слабое влияние на длинноволновые полосы поглощения. Кроме того, для данного ряда соединений наблюдается некоторое расщепление длинноволнового поглощения с появлением полос с колебательной структурой в спектре, особенно выраженных в случае симметричного димера (10). Такое расщепление полос π - π^* переходов обычно наблюдается для жёстких упорядоченных систем, что свидетельствует в данном случае о планаризации димеров, обусловленной диполь-дипольным взаимодействием между атомами S и O соседних молекул **PheDOT**, с укорачиванием S...O контактов и планаризацией молекул. Дальнейший существенный батохромный сдвиг полосы длинноволнового поглощения в видимую область (~400–550 нм) и его расщепление на полосы с колебательной структурой, свидетельствующее о жёсткой плоской структуре молекулы, наблюдается при переходе к тетрамеру (11).

Таким образом, для производных **PheDOT** в УФ-спектрах наблюдаются: (1) батохромный сдвиг (до ~75нм) при переходе от мономеров к димерам с появлением полос с колебательной структурой в спектрах поглощения как следствие жёсткой планарной структуры вдоль олигомерной цепи; (2) дальнейшее увеличение длины олиготиофеновой цепи приводит к дальнейшему батохромному сдвигу полос поглощения и более ярко-выраженной структуре полос в электронных спектрах поглощения. Для спектров поглощения, имеющих колебательный характер, в соответствии с литературными данными [81, 109], длинноволновая полоса обычно имеет довольно узкий пик, с резким снижением поглощения в красноволновой части поглощения, что и наблюдается в спектре димера (10) (Рисунок 2.42). В случае же тетрамера (11), наиболее длинноволновые полосы поглощения имеют более низкую интенсивность и широкий спад в красную область. Мы предполагаем, что это связано с существованием агрегатов тетрамера (11) в растворе. Несмотря на то, что растворы подвергались центрифугированию с последующей фильтрацией (фильтр 0.24 микрон) перед регистрацией спектров поглощения, можно допустить формирование наноагрегатов размерами <200 нм.

Синтезированные олигомеры демонстрируют интенсивную фотолюминесценцию в органических растворах. При этом с увеличением длины сопряжения в тиофеновой цепи визуально наблюдалось усиление эмиссии. Для симметричных олигомеров **PheDOT** (10, 11) были записаны спектры фотолюминесценции при возбуждении растворов образцов на соответствующих длинноволновых максимумах поглощения олигомеров (в случае тетрамера (11) выбиралась вторая колебательная полоса, поскольку, как обсуждалось выше, первая, наиболее длинноволновая полоса, вероятнее всего связана с образованием агрегатов в

растворе). Спектры фотолюминесценции и спектры поглощения данных олигомеров представлены на Рисунке 2.43а-б.

Спектры фотолюминесценции также показывают батохромный сдвиг при увеличении длины цепи сопряжения (переход димер (**10**) \rightarrow тетрамер (**11**)) и ярко выраженный колебательный характер в спектрах. В случае димеров нами наблюдались «классические» для жёстких сопряженных систем спектры с зеркальным распределением полос с колебательной структурой в спектрах поглощения/фотолюминесценции (Рисунок 2.43а-б). По нашему мнению, это связано с тем, что в спектрах поглощения и фотолюминесценции соотношения в интенсивности полос могут быть искажены собственным поглощением карбонильной группы, а также, например, в случае тетрамера, агрегационными процессами.

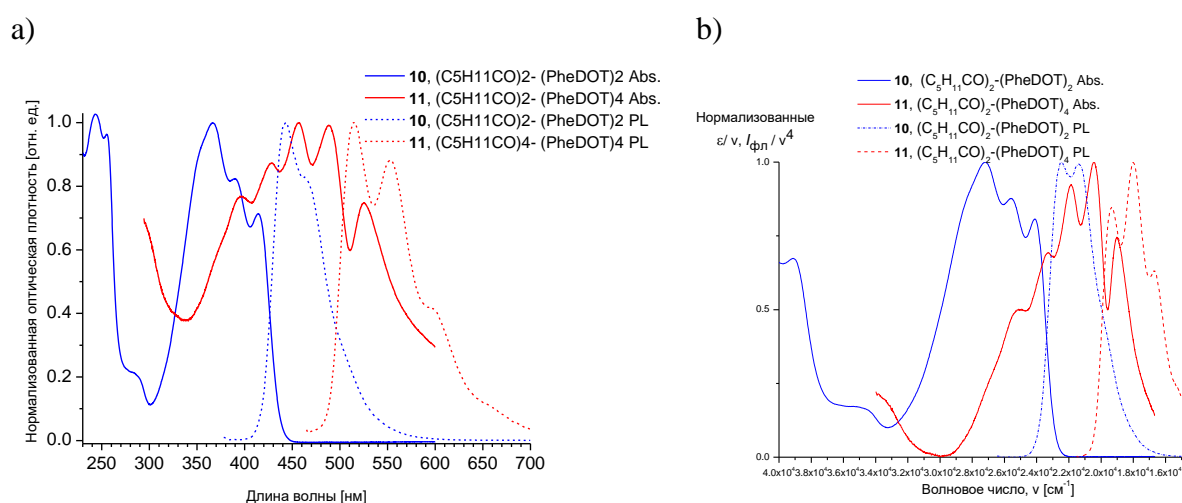


Рисунок 2.43 –УФ-электронные спектры поглощения (сплошные линии) и спектры фотолюминесценции (прерывистые линии) дигексаноильных производных димера (**10**) (в дихлорметане) и тетрамера (**11**) (в *o*-дихлорбензоле): а) в координатах оптическая плотность от длины волны; б) в координатах по закону зеркальной симметрии Левшина

2.4 Синтез тримеров и сополимера тиофен-флуорена с акцепторными группами и изучение влияния структуры на электрические и оптические свойства

В данном разделе обсуждается синтез тримеров и сополимеров на основе тиофен-флуоренов с акцепторными группами в качестве перспективных материалов для органических светоизлучательных диодов (OLED). А также изучение влияния структуры соединений на электрические и оптические свойства при помощи метода циклической вольтамперометрии, расчётов DFT, УФ-спектроскопии и фотолюминесценции, спектроскопических исследований.

2.4.1 Синтез тиофен-флуореновых тримеров

Синтез тримеров **F-P-F (12)** и **F-QxDOT-F (13)** происходит по схеме: сначала синтезируется единица на основе **PheDOT (1a, 3b)** (Схема 2.2, 2.3) в качестве электроноакцепторного сегмента в тримере, которая затем бромруется N-бромсукцинимидом. Третьим этапом является Pd-катализируемая реакция кросс-сочетания по Сузуки, которая объединяет предварительно синтезированный электроноакцепторный сегмент с двумя 9,9-дигексилфлуореновыми (**F (81)**) единицами, причем F-функция действует как электронодонорный сегмент (Схема 2.12, 2.13).

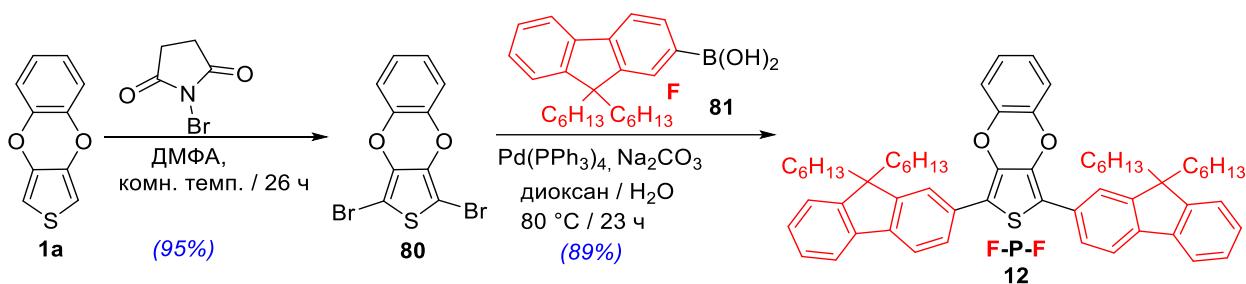


Схема 2.12

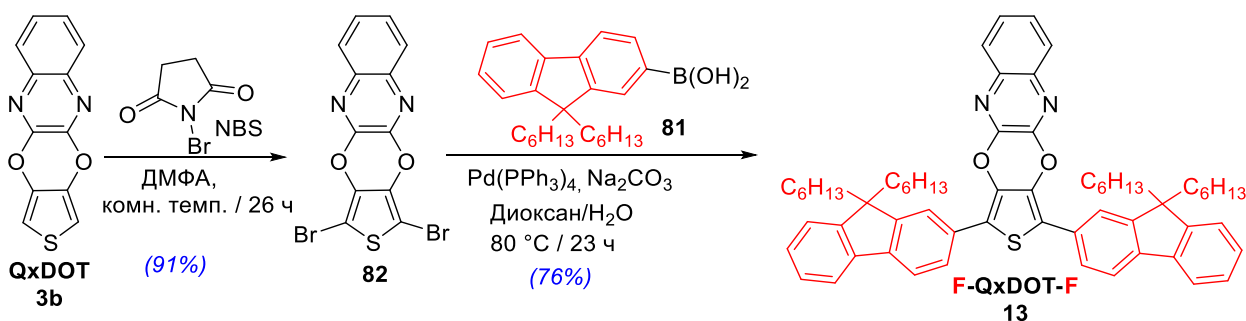


Схема 2.13

2.4.2 DFT исследования флуорен-тиофеновых тримеров⁵

В электронном виде исследуемые тримеры представляют собой структуры донорно-акцепторного характера, где центральный тиофеновый фрагмент является либо электронодонорным (по сравнению с боковыми флуоренами в случае **F-P-F (12)**), либо электроноакцепторной единицей. В последнем случае электронодефицитный фрагмент локализуется на боковой цепи тримера (**F-QxDOT-F (13)**).

Мы выполнили DFT-расчеты для синтезированных тримеров, чтобы понять влияние структурных изменений на локализацию энергий молекул ВЗМО и НСМО.

⁵ Автор благодарит профессора I.F. Perepichka (Бангорский университет, Англия) за проведение квантово-химических расчетов

Энергии ВЗМО и НСМО **F-P-F** (12) и **F-QxDOT-F** (13) были рассчитаны с помощью DFT-метода. Запрещенная зона была определена по разнице между ВЗМО и НСМО (Таблица 11).

В то время как распределение электронной плотности в ВЗМО у тримера **F-P-F** (12) не сильно отличается от ВЗМО тримера **F-QxDOT-F** (13), больше изменений происходит с падением энергии НСМО: у тримера **F-QxDOT-F** (13) электронная плотность НСМО в основном сконцентрирована на блоке **QxDOT**, как показано на Рисунке 2.44.

Электроноакцепторные фрагменты способны уменьшать запрещенную зону: по сравнению с **F-P-F** (12), запрещенная зона **F-QxDOT-F** (13) снижается на 0.26 эВ.

Таблица 11. Окислительно-восстановительные потенциалы тримеров, определяемые уровнями энергии ВЗМО и НСМО и ширина запрещенной зоны (E_g) из расчетов DFT/B3LYP/6-31G(d)

Соединение	$E_{\text{ВЗМО}}^{\text{DFT}}$ [эВ]	$E_{\text{НСМО}}^{\text{DFT}}$ [эВ]	E_g^{DFT} [эВ]
F-P-F (12)	-5.05	-1.56	3.49
F-QxDOT-F (13)	-5.15	-1.92	3.23

На основании результатов расчета DFT смоделирована форма молекулярной орбитали каждого соединения (Рисунок 2.44).

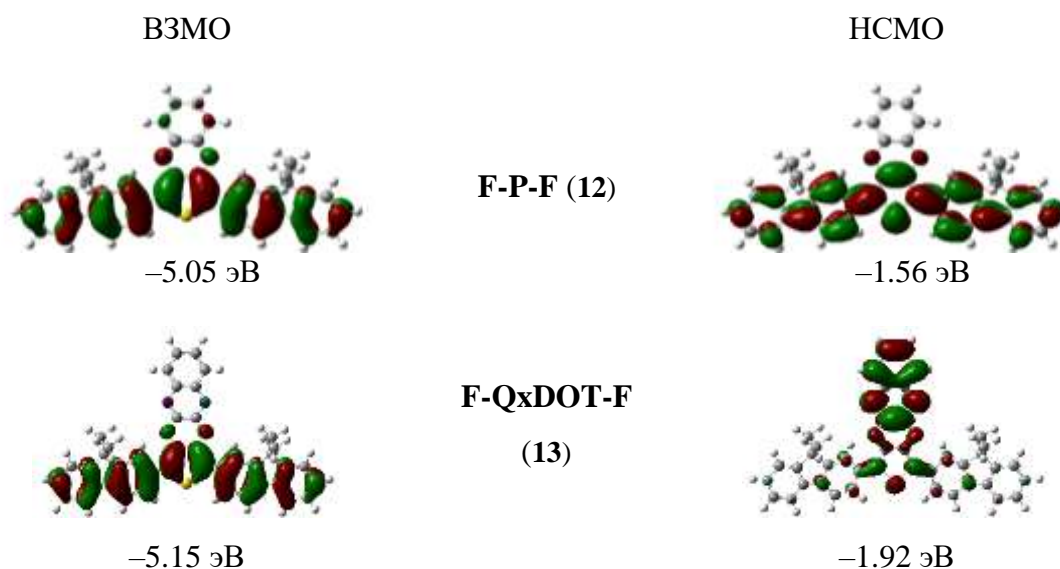


Рисунок 2.44 - Расчеты в газовой фазе орбитальных коэффициентов ВЗМО и НСМО для тримеров **F-P-F** (12), **F-QxDOT-F** (13) с помощью DFT/B3LYP/6-31G(d) (поверхностное значение = 0.02)

В расчетах DFT мы выполняли оптимизацию энергии с помощью трехпараметрического гибридного функционала Бекке с использованием корреляционного функционала LYP (B3LYP)

с двумя базисными наборами: 6-31G (d) и 6 311G (d, p). Учитывая, что большинство измерений с тримерами были проведены в растворе дихлорметана, расчеты выполнялись как в газовой фазе, так и в растворе дихлорметана с использованием модели поляризуемого континуума (Таблица 12). При более высоком базисном наборе и рассмотрении влияния растворителей, орбитальная энергия как ВЗМО, так и НСМО немного уменьшилась, в то время как изменение запрещенной зоны было незначительным.

Таблица 12. Окислительно-восстановительные потенциалы тримеров (**12** и **13**), определяемые уровнями энергии ВЗМО и НСМО ширина запрещенной зоны из расчетов DFT/B3LYP/6-31G(d) в газовой фазе (красный), в растворе дихлорметана (CH₂Cl₂, розовый), из расчетов DFT/B3LYP/6-311G(d,p) в газовой фазе (голубой) и в растворе дихлорметана (CH₂Cl₂, светло-голубой)

Соединение	ВЗМО				НСМО				Ширина запрещенной зоны			
	631d газ	631d CH ₂ Cl ₂	6311dp газ	6311dp CH ₂ Cl ₂	631d газ	631d CH ₂ Cl ₂	6311dp газ	6311dp CH ₂ Cl ₂	631d газ	631d CH ₂ Cl ₂	6311dp газ	6311dp CH ₂ Cl ₂
F-P-F (12)	-5.05	-5.19	-5.30	-5.43	-1.56	-1.71	-1.81	-1.95	3.49	3.48	3.49	3.48
F-QxDOT-F (13)	-5.15	-5.30	-5.39	-5.52	-1.92	-2.01	-2.16	-2.24	3.23	3.29	3.23	3.28

2.4.3 Циклическая вольтамперометрия тримеров

Электрохимическое поведение тримеров (**12** и **13**) было изучено методом циклической вольтамперометрии в растворах дихлорметана (для окисления) (Рисунок 2.45) и ДМФА (для восстановления) (Рисунок 2.46) с 0.1-0.2 М Bu₄PBF₄ в качестве электролита со скоростью сканирования 100 мВ/с.

В Таблице 13 приведена абсолютная энергия уровня ВЗМО, рассчитанная по первому сигналу окисления по Формуле (2.1).

$$\text{ВЗМО} = - \left[E_{1/2}^{\text{ox1}}(\text{Fc}) + 4.8\text{эВ} \right] \quad (2.1)$$

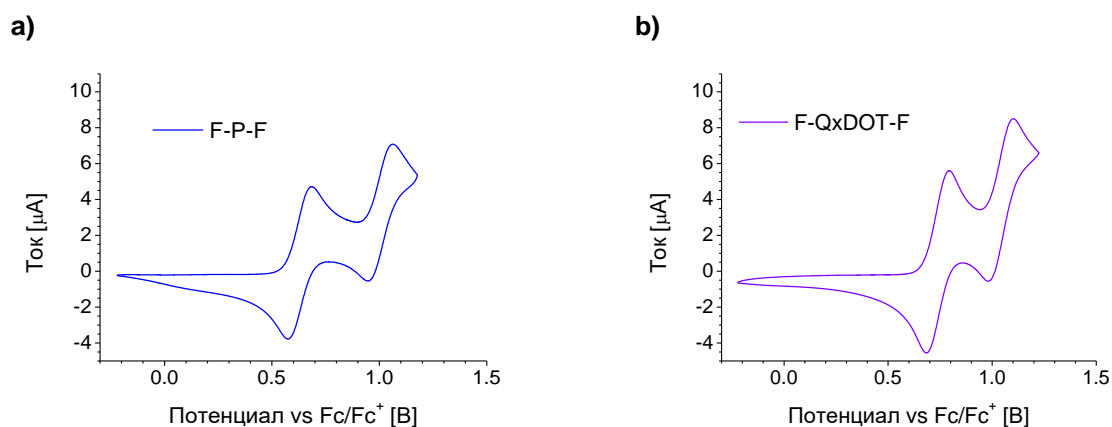


Рисунок 2.45 - Циклическая вольтамперограмма окисленных тримеров а) **F-P-F (12)** и б) **F-QxDOT-F (13)**. Измерено при температуре окружающей среды и скорости сканирования 0.1 В/с, в растворе дихлорметана с 0.1 М Bu_4PBF_4 в качестве электролита

Таблица 13. Экспериментальные и DFT-расчётные (DFT/B3LYP/6-311G(d,p)) значения ВЗМО для тримеров **F-P-F (12)** и **F-QxDOT-F (13)**. Измерение и расчет выполнены в CH_2Cl_2

Соединение	ВЗМО ^{CV} [эВ]	ВЗМО ^{DFT} [эВ]
F-P-F (12)	-5.43	-5.43
F-QxDOT-F (13)	-5.54	-5.52

Окисление тримеров (**12** и **13**) показывает два обратимых сигнала. Расчет DFT для уровня энергии ВЗМО с 6-311G (d,p) в растворе дихлорметана, как показано в Таблице 13, является на удивление точным.

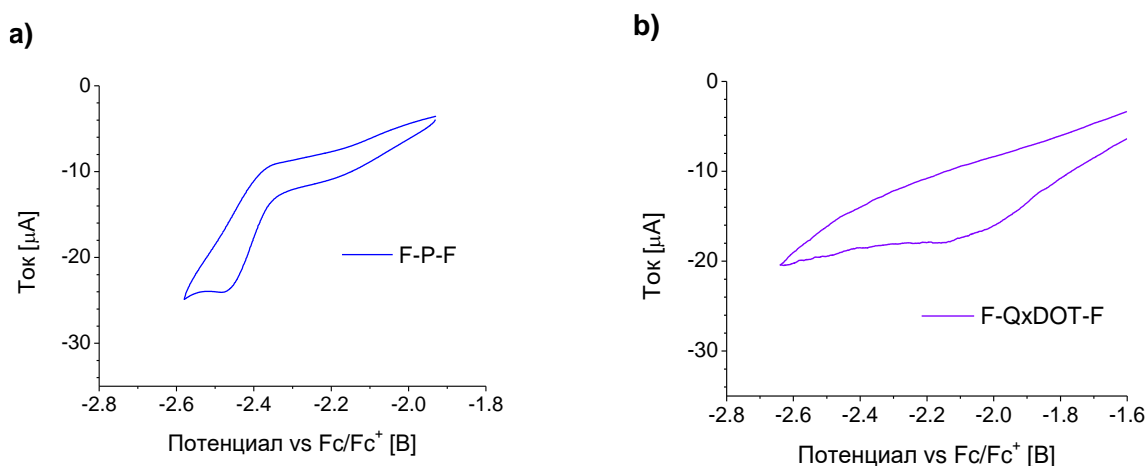


Рисунок 2.46 - Циклическая вольтамперограмма восстановления тримеров а) **F-P-F (12)** и б) **F-QxDOT-F (13)**. Измерено при температуре окружающей среды и скорости сканирования 0.1 В/с в сухом ДМФА с 0.1 М Bu_4PBF_4 в качестве электролита

В связи с возможным восстановлением дихлорметана все измерения восстановления проведены в растворе ДМФА. Сигналы восстановления тримеров (**12** и **13**) необратимы и

гораздо менее значимы, чем их сигналы окисления. В то время как **F-P-F (12)** показывают четко измеряемые сигналы восстановления, **F-QxDOT-F (13)** имеет менее видимые пики (в этом случае заданный потенциал может не быть очень точным).

Уровень энергии НСМО из измерений циклической вольтамперометрии рассчитывается по Формуле 2.2 (Таблица 14).

$$\text{НСМО} = - \left[E_{1/2}^{\text{red}}(\text{Fc}) + 4.8 \text{эВ} \right] \quad (2.2)$$

Таблица 14. Экспериментальные и DFT-расчётные (DFT/B3LYP/6-311G(d,p)) значения НСМО для тримеров **F-P-F (12)** и **F-QxDOT-F (13)**. Измерение и расчет выполнены в ДМФА

Соединение	НСМО ^{CV} [эВ]	НСМО ^{DFT} [эВ]
F-P-F (12)	-2.32	-1.98
F-QxDOT-F (13)	-2.63	-2.26

В целом, рассчитанные с помощью DFT уровни энергии НСМО выше, чем экспериментально полученные при помощи циклической вольтамперометрии (примерно на -0.3 эВ), то есть DFT-расчёты переоценивают сродство к электрону заявленных соединений. Однако, тенденция изменения энергий НСМО с изменением структуры соединения является аналогичной экспериментальной. Таким образом, метод DFT может использоваться для предсказания орбитальной энергии других соединений с похожей структурой.

2.4.4 Фотофизические исследования тримеров в растворе⁶

Фотофизические свойства синтезированных флуорен-тиофеновых тримеров были изучены в дихлорметане при комнатной температуре (Рисунок 2.47, Таблица 15).

F-QxDOT-F (13) поглощает в УФ области с $\lambda_{\text{max}} = 366$ нм, в спектре тримера **F-P-F (12)** наблюдается незначительный батохромный сдвиг данной полосы ($\lambda_{\text{max}} = 400$ нм). Тримеры **F-P-F (12)** и **F-QxDOT-F (13)** имеют похожие спектры поглощения и не показывают характеристики переноса заряда в основном состоянии (Рисунок 2.47a).

Максимум каждого спектра флуоресценции от **F-P-F (12)** к **F-QxDOT-F (13)** смещается в сторону более высокой длины волны (Рисунок 2.47b), а цвет незначительно меняется с

⁶ Автор благодарит Z. Wang (Бангорский университет, Англия) за помощь в проведении спектроскопических исследований

интенсивной синей флуоресценции (**F-P-F (12)**) на более голубой (**F-QxDOT-F (13)**) в растворе дихлорметана.

Форма спектров фотолюминесценции от **F-P-F (12)** к **F-QxDOT-F (13)** становится значительно шире, а сигналы - менее резкими, что указывает на переход с переносом заряда, а колебательный переход исчезает (Рисунок 2.47b). Фактический цвет флуоресценции тримеров в растворе дихлорметана под ультрафиолетовым излучением показан на Рисунке 2.48.

Согласно расчетам DFT и экспериментальным данным, тримеры **F-P-F (12)** и **F-QxDOT-F (13)** имеют близкую энергию ВЗМО, но уровень энергии НСМО уменьшается с заменой единицы **PheDOT (1a)** на **QxDOT (3b)**. Это приводит к уменьшению запрещенной зоны, что подтверждается снижением энергии флуоресценции.

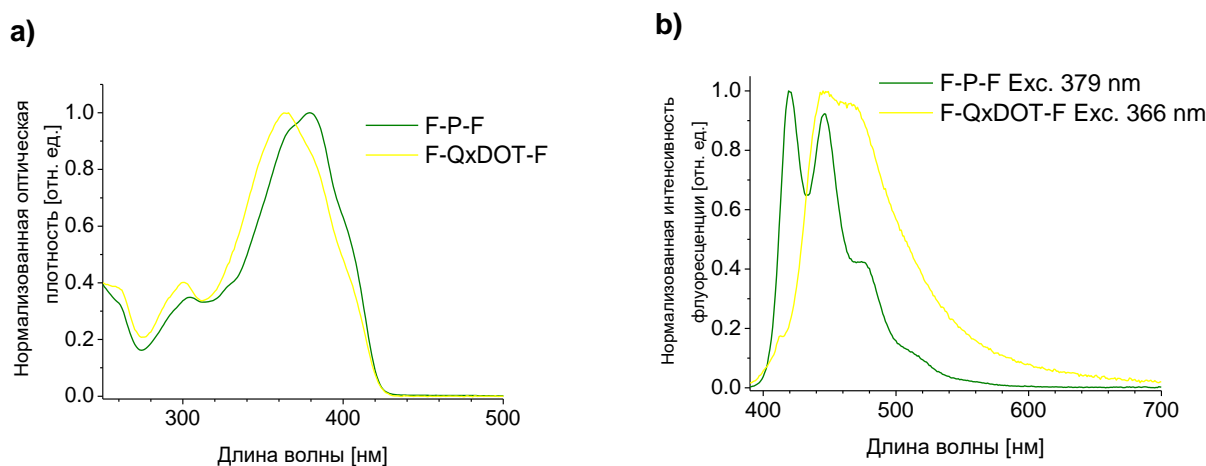


Рисунок 2.47 - Нормализованные УФ-спектры (а) и фотолюминесценции (б) тримеров **F-P-F (12)** и **F-QxDOT-F (13)** в растворе дихлорметана. Длины волн возбуждения, использованные для измерений фотолюминесценции, показаны на графиках



Рисунок 2.48 - Фотографии растворов тримеров **F-P-F (12)** и **F-QxDOT-F (13)** в растворе дихлорметана при УФ-облучении с $\lambda=360$ нм

PLQY тримеров (Таблица 15) делится на две группы. **F-P-F (12)** показывает умеренный квантовый выход около 30 %, наряду с характеристиками местного возбуждения и синим

цветом излучения. Напротив, квантовый выход **F-QxDOT-F (13)** с доминирующим переходом с переносом заряда очень незначителен, и его полоса излучения смещена в сторону более высокой длины волны.

На характеристики эмиссии органических молекул влияют различные внешние условия, такие как, например, ограниченная динамика молекулы в твердом состоянии, то есть формирование самоорганизующегося монослоя. Фотофизические исследования тримеров в твердом состоянии рассмотрены ниже.

Таблица 15. Данные спектров поглощения (λ_{abs}) и фотолюминесценции (λ_{PL}), PLQY (Φ_{PL}), для тримеров **F-P-F (12)** и **F-QxDOT-F (13)**, измеренные в растворе дихлорметана

Соединение	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ [нм]	$\lambda_{\text{PL}}^{\text{a}}$ ($\lambda_{\text{exc}}^{\text{b}}$) [нм]	(Φ_{PL}) ^c
F-P-F (12)	366sh, 379 , 400sh	419 , 446, 475sh (379)	28.8%
F-QxDOT-F (13)	300, 366	412sh, 446 , 468 (366)	1.3%

^a Самый выраженный пик выделен жирным шрифтом, sh = плечо. ^b λ_{exc} длина волны возбуждения.

^c Абсолютные квантовые выходы фотолюминесценции (Φ_{PL} , PLQY) измеренные на интегрирующей сфере.

2.4.5 Фотофизические исследования тримеров в твердом состоянии

Для приготовления тонких пленок использовалось устройство для нанесения покрытий с программным вращением от Laurell Technologies, модель WS-650Mz-23NPP / LITE. От 10 до 15 капель растворенного образца с концентрацией 2 г/л капают на кварцевую пластину, затем её помещали горизонтально в устройство для нанесения покрытий и вращали со скоростью 3000 об/мин в течение 30 секунд.

На Рисунке 2.49 показаны спектры поглощения и фотолюминесценции флуорен-тиофеновых тримеров в твердом состоянии. По сравнению со спектрами в жидком состоянии (Рисунок 2.47) поглощение всех тримеров не сильно меняется. Тем не менее, максимум флуоресценции **F-P-F (12)** смещен в красную область ($\lambda_{\text{PL}} = 454$ нм), в то время как флуоресценция **F-QxDOT-F (13)** остается в прежнем диапазоне. Форма полосы флуоресценции **F-QxDOT-F (13)** может быть не совсем достоверной из-за низкого качества пленки.

Снижение энергии флуоресценции у тримера **F-P-F (12)** может быть вызвано π - π -укладкой в твердом состоянии, что приводит к батохромному сдвигу полосы флуоресценции.

В случае тримера **F-QxDOT-F (13)** компактная укладка затруднена. Теоретический расчет пиразина показывает, что укладка в сэндвич-конфигурации вызывает существенное электростатическое отталкивание за счёт двух атомов азота [187]. Кроме того, Т-образную укладку или клиновидную конфигурацию геометрически сложно реализовать.

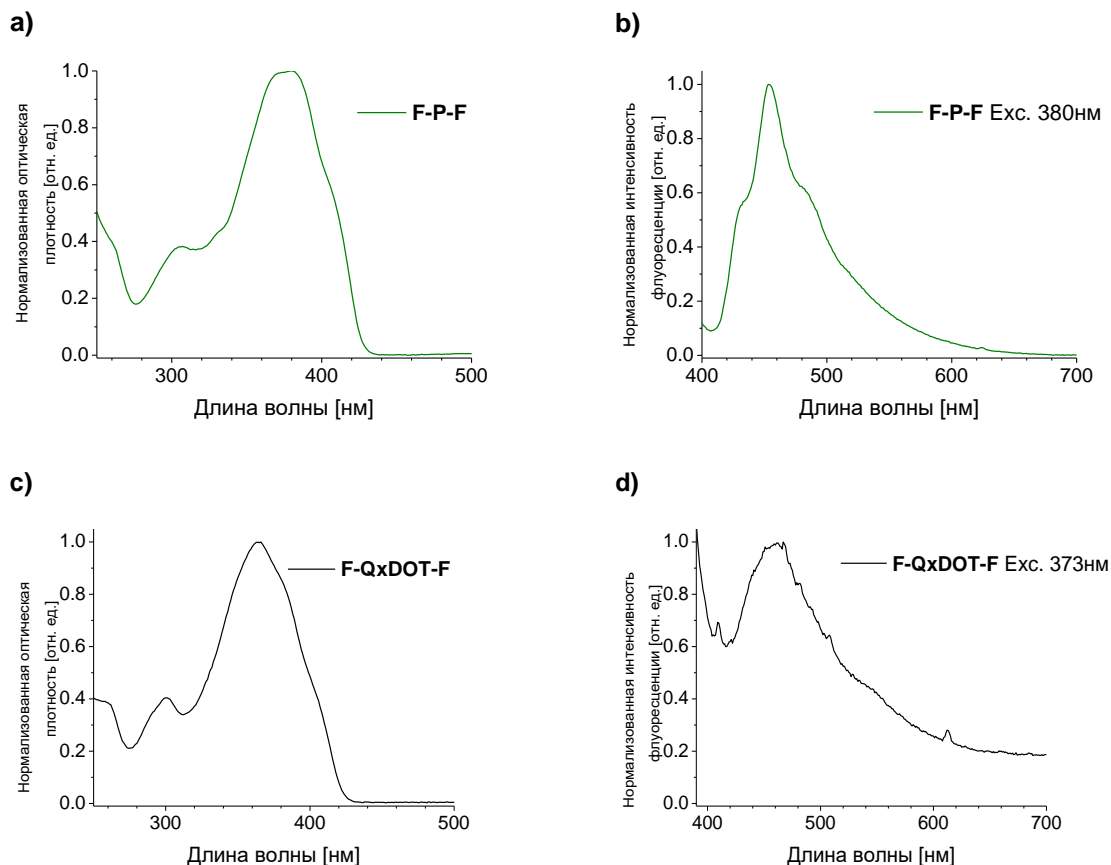


Рисунок 2.49 - Нормализованные УФ-спектры поглощения (а, с) и фотолюминесценции (b, d) пленок тримеров. Пленки тримера **F-P-F (12)** получены из раствора CHCl_3 , пленки тримера **F-QxDOT-F (13)** получены из раствора дихлорметана. Длины волн возбуждения, использованные для измерений фотолюминесценции, показаны на графиках

Измерение PLQY (Таблица 16) показывает, что квантовый выход **F-P-F (12)** уменьшается в твердом состоянии. **F-QxDOT-F (13)** показывает как в твердом состоянии, так и в растворе дихлорметана очень низкую интенсивность флуоресценции и квантовый выход.

Таблица 16. Данные УФ-спектров поглощения (λ_{abs}) и фотолюминесценции (λ_{PL}), PLQY (Φ_{PL}) для тримеров **F-P-F (12)** и **F-QxDOT-F (13)**, измеренные в твёрдом состоянии

Соединение	λ_{abs} [нм]	$\lambda_{\text{PL}} (\lambda_{\text{exc}})$ [нм]	(Φ_{PL})	Форма
F-P-F (12)	371sh, 380 , 403sh	433sh, 454 , 482sh (380)	11.1%	плёнка (из CHCl_3)
F-QxDOT-F (13)	330, 373	459 (373)	0.4%	плёнка (из CH_2Cl_2)

По сравнению с Рисунком 2.48, на котором представлен флуоресцентный цвет соединений в растворе дихлорметана, излучаемый цвет тримеров **F-P-F (12)** и **F-QxDOT-F (13)** в твёрдом состоянии слегка смещён от синего к голубому.

Цвет соединения определяется сопряжением π -систем, расположение орбиталей влияет на характеристику люминесценции. По спектрам фотолюминесценции тримера **F-P-F (12)** характер местного возбуждения является преобладающим в растворе дихлорметана. В твердом состоянии локальное возбуждение проявляется с меньшей интенсивностью фотолюминесценции, а переход с наибольшей интенсивностью смещен батохромно.

2.4.6 Спектроэлектрохимические исследования тримеров (12 и 13)

Спектроэлектрохимические исследования (SEC) включают в себя оптические и электрохимические методы для изучения окислительно-восстановительной химии, катион-радикалов и анионов тримера, которые появляются во время окисления и восстановления, и могут быть охарактеризованы спектроскопически *in situ*. Спектры поглощения были измерены в растворах тримеров (12 и 13) одновременно с приложенным электрическим потенциалом. Изменения в оптической плотности можно интерпретировать как измененную пропорцию концентрации нейтральных и радикальных частиц, которая появляется с увеличением напряжения. Из-за различного электронного распределения радикалов по сравнению с нейтральными молекулами уровень ВЗМО/НСМО смещен и возможен даже новый переход, что приводит к новым характеристикам поглощения и может быть обнаружено с помощью комбинации спектроскопии УФ-ВО и циклической вольтамперометрии.

SEC измеряется с помощью спектрометра Shimadzu UV-3600, а электрический потенциал - с помощью потенциостата/гальваностата Metrohm Autolab PGSTAT302N. На Рисунке 2.50 изображена принципиальная схема оборудования для спектроэлектрохимических измерений [188]. В кварцевой кювете с длиной пути 1 мм образец растворяют в дихлорметане с

0.2 М Вu₄PВF₄ в качестве электролита. Процедура измерения аналогична процедуре проведения измерений для циклической вольтамперометрии.



Рисунок 2.50 - Принципиальная схема спектроэлектрохимического оборудования

Измерения УФ-ВО и CV для тримеров **F-QxDOT-F (13)** и **F-P-F (12)** представлены на Рисунке 2.51a-c и 2.52 соответственно. Данные рисунка демонстрируют изменения интенсивности поглощения при переходе от нейтральной молекулы к катион-радикалу (Рисунок 2.51a), и переходе от катион-радикала до дикатиона (Рисунок 2.51b). Также представлено двумерное изображение поглощения с увеличением напряжения (Рисунок 2.51c).

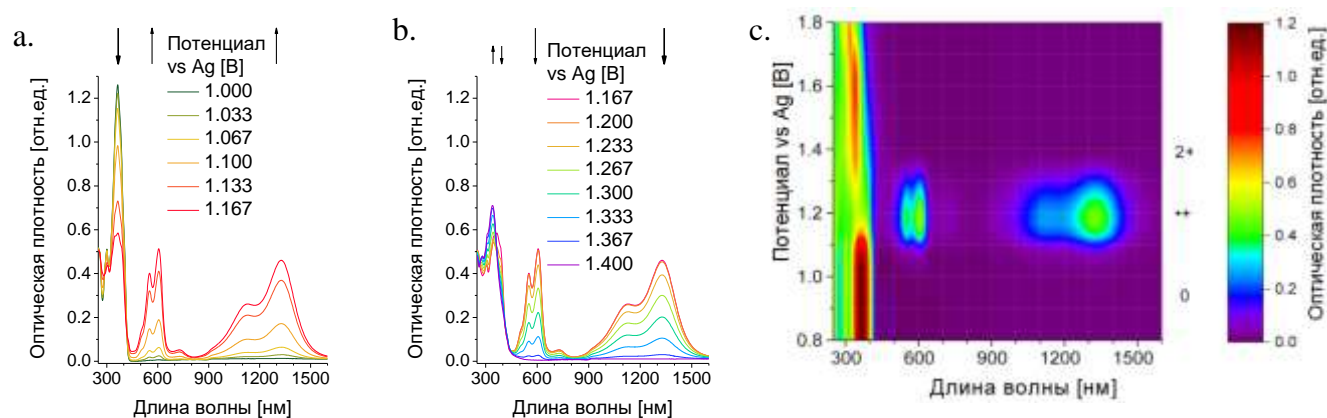


Рисунок 2.51 - Спектроэлектрохимические исследования (УФ-ВО и CV) **F-QxDOT-F (13)** окисления в CH₂Cl₂ с 0.2 М Вu₄PВF₄, 20 °С при различных приложенных потенциалах: а) изменение интенсивности поглощения при переходе от нейтральной молекулы к катион-радикалу; б) переход от катион-радикала до дикатиона; в) двумерное изображение поглощения с увеличением напряжения. Ag электрод сравнения. Концентрация каждого катион-радикала достигает максимума примерно на 0,4 В выше, чем при соответствующем измерении CV в CH₂Cl₂

На основании данных Рисунка 2.51а-с видно, что катион-радикалы **F-QxDOT-F (13)** показывают полосу поглощения около 550 нм и около 1200 нм, эти две полосы исчезают с дальнейшим увеличением потенциала, в то время как возникает новая полоса около 340 нм. Поглощение новых полос **F-QxDOT-F (13)** составляет лишь часть основной полосы нейтральных молекул, и полоса поглощения нейтральных молекул продолжает существовать даже при более высоком напряжении. Оставшиеся исходные полосы поглощения указывают на то, что либо катион-радикалы тримера (**13**) обладают высокой энергией и смещают равновесие в сторону нейтральных частиц, либо катионы-радикалы быстро реагируют с окружающими молекулами или растворителем и возвращаются в нейтральное состояние.

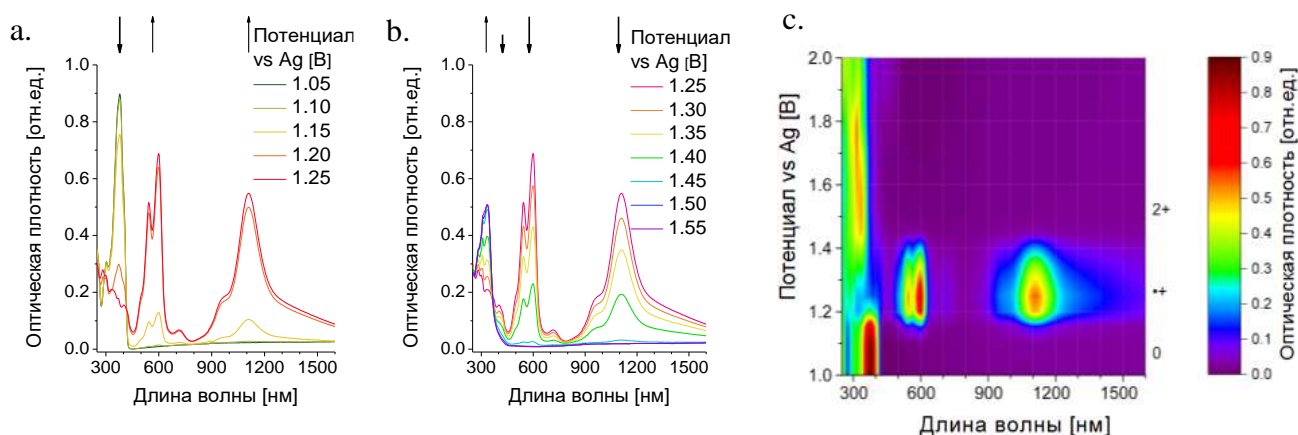
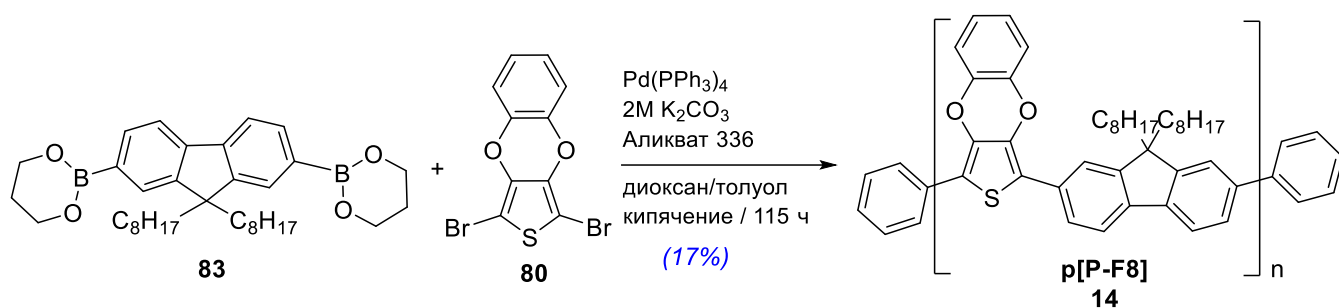


Рисунок 2.52 - Спектроэлектрохимические исследования (УФ-ВО и CV) **F-P-F (12)** окисления в CH_2Cl_2 с 0.2M Bu_4PBF_4 , 20 °C при различных приложенных потенциалах: а) изменение интенсивности поглощения при переходе от нейтральной молекулы к катион-радикалу; б) переход от катион-радикала до дикатиона; в) двумерное изображение поглощения с увеличением напряжения. Ag электрод сравнения.

На основании данных Рисунка 2.52а-с видно, что радикальные катионы **F-P-F (12)** показывают полосу поглощения около 500 нм и дополнительную полосу в инфракрасной области около 1100 нм (Рисунок 2.52), что хорошо заметно на 2D-карте. Эти две новые полосы имеют несколько более низкое поглощение, по сравнению с основной полосой поглощения нейтральных молекул.

2.4.7 Синтез и характеристика PheDOT-сополимера (14)

Бромированный PheDOT (**80**), который также использовался для синтеза тримера **F-P-F (12)**, взаимодействовал с соединением (**83**) и K_2CO_3 в реакторе Carousel 12 Plus в присутствии катализаторов $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ и Аликват 336 в атмосфере аргона в течение 115 часов при кипении с получением сополимера **p[P-F8] (14)** (Схема 2.14).



2.4.8 Фотофизические изучения PheDOT-сополимера p[P-F8] (14) в растворе

УФ-спектры и спектры фотолюминесценции **p[P-F8]** (**14**) показаны на Рисунке 2.53 и приведены в Таблице 17. Все измерения выполнены при комнатной температуре в растворе дихлорметана.

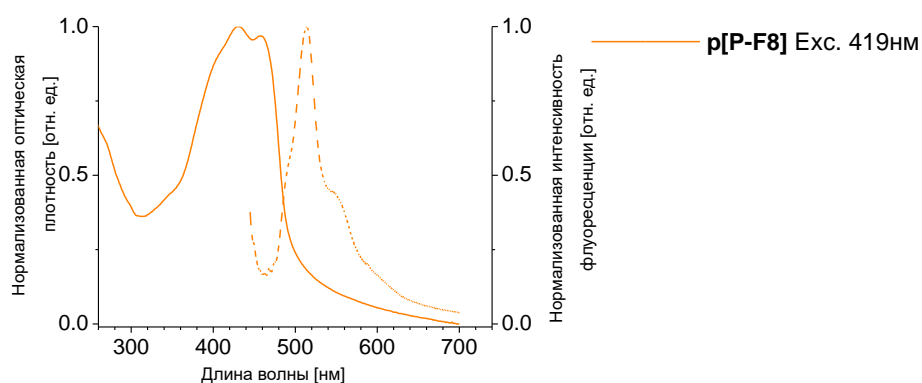


Рисунок 2.53 - Нормализованный УФ-спектр поглощения (сплошная линия) и спектр фотолюминесценции (прерывистая линия) сополимера **p[P-F8]** (**14**) в дихлорметане. Длина волны возбуждения, использованная для измерения фотолюминесценции, показана на графике

По сравнению со структурным аналогом (тример **F-P-F** (**12**)) полоса поглощения и флуоресценции сополимера **p[P-F8]** (**14**) смещена на 50 нм в сторону большей длины волны. Этот батохромный сдвиг не только указывает на более низкий уровень энергии ВЗМО и НСМО, но также свидетельствует об уменьшении ширины запрещенной зоны в результате полимеризации. Уменьшение ширины запрещенной зоны характерно для объемных соединений в отличие от мономерных молекул, где большее количество молекулярных орбиталей объединяется и формирует электронную зонную структуру.

Флуоресценция **p[P-F8]** (**14**) демонстрирует преобладающий характер локального возбуждения с умеренным квантовым выходом 47.9 %.

Таблица 17. Данные УФ-спектра поглощения (λ_{abs}) и фотолюминесценции (λ_{PL}), PLQY (Φ_{PL}) для сополимера **p[P-F8] (14)**, измеренные в растворе дихлорметана

Соединение	λ_{abs} [нм]	$\lambda_{\text{PL}} (\lambda_{\text{exc}})$ [нм]	(Φ_{PL})
p[P-F8] (14)	427, 450sh	471, 505, 543sh (427)	47.9%

Цвет флуоресценции у **p[P-F8] (14)** в зеленовато-синем диапазоне. Фактический цвет флуоресценции сополимера **(14)** в растворе дихлорметана под ультрафиолетовым излучением показан на Рисунке 2.54.



Рисунок 2.54 - Фотографии плёнки **p[P-F8] (14)** (1) и раствора **p[P-F8] (14)** (2) в дихлорметане при УФ-облучении с $\lambda=360$ нм

2.4.9 Фотофизические изучения PheDOT-сополимера **p[P-F8] (14)** в твёрдом состоянии

Пленки сополимера **(14)** формировались методом капельного литья, а не методом центрифугирования, что приводит к получению очень тонких пленок с незначительным поглощением и флуоресценцией. Фотофизические измерения выполняли аналогично измерениям для пленок тримеров **(12 и 13)**, данные о поглощении и флуоресценции представлены на Рисунке 2.55 и приведены в Таблице 18.

Помимо расширения полосы поглощения у **p[P-F8] (14)** по сравнению со спектрами в дихлорметане УФ-спектр поглощения сохраняет максимум при той же длине волны, и форма спектра поглощения остается аналогичной. С другой стороны, полоса флуоресценции сополимера **(14)** в твердом состоянии смещена приблизительно на 40 нм в сторону большей длины волны что приводит к изменению цвета флуоресценции. Также наблюдается изменение формы профиля флуоресценции. Изменение цвета флуоресценции сополимера **p[P-F8] (14)** является значительным, от светло-голубого в растворе до желтовато-зеленого в пленках (Рисунок 2.54). Несмотря на низкий квантовый выход, показанный при измерении PLQY, визуально наблюдается флуоресценция пленок сополимера **p[P-F8] (14)** (Рисунок 2.54).

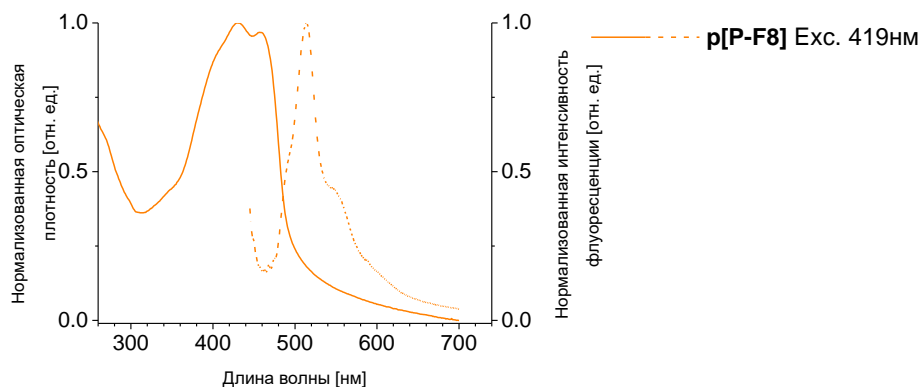


Рисунок 2.55 - Нормализованные УФ-спектры поглощения и спектры фотолюминесценции пленок сополимера **p[P-F8]** (**14**), полученных методом капельного литья из раствора хлорбензола

Таблица 18. Данные УФ-спектра поглощения (λ_{abs}) и фотолюминесценции (λ_{PL}), PLQY (Φ_{PL}) для сополимера **p[P-F8]** (**14**), измеренные в твердом состоянии

Соединение	λ_{abs} [нм]	$\lambda_{\text{PL}} (\lambda_{\text{exc}})$ [нм]	(Φ_{PL})	Форма
p[P-F8] (14)	403sh, 431 , 459	493sh, 514 , 550sh (432)	1.6%	пленка (из $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$)

Изменения фотофизических свойств полимерной пленки **p[P-F8]** (**14**) по сравнению с полимером в растворе довольно похоже на аналогичные изменения в УФ-спектрах и фотолюминесценции соответствующего ему тримера **F-P-F** (**12**). Батохромный сдвиг спектров флуоресценции около 40 нм и гашение PLQY являются характеристиками, которые проявляются как для полимера (**14**), так и для тримера (**12**).

2.4.10 Спектроэлектрохимические исследования сополимера **p[P-F8]** (**14**)

Измерения SEC сополимера (**14**) выполнялись в тех же условиях, что и измерения тримера (**12**). Наряду со структурным сходством между тримером **F-P-F** (**12**) и сополимером **p[P-F8]** (**14**) его спектры SEC также показывают заметную корреляцию. И **F-P-F** (**12**), и **p[P-F8]** (**14**) имеют катион-радикал, который переживает широкий диапазон электрического потенциала. Сигнал для катион-радикалов появляется при длине волны 550 нм для **F-P-F** (**12**) (Рисунок 2.52а-с) и около 650 нм для **p[P-F8]** (**14**) (Рисунок 2.56а-с), эти два сигнала распространяются в диапазоне 0,3–0,4 В и показывают значительное поглощение. Сигнал в инфракрасной области существует параллельно и в том же диапазоне. Очевидно, что вся полоса

поглощения катион-радикалов из **p[P-F8]** (14) смещена в красноволновую область по сравнению с **F-P-F** (12), что вызвано полимеризацией.

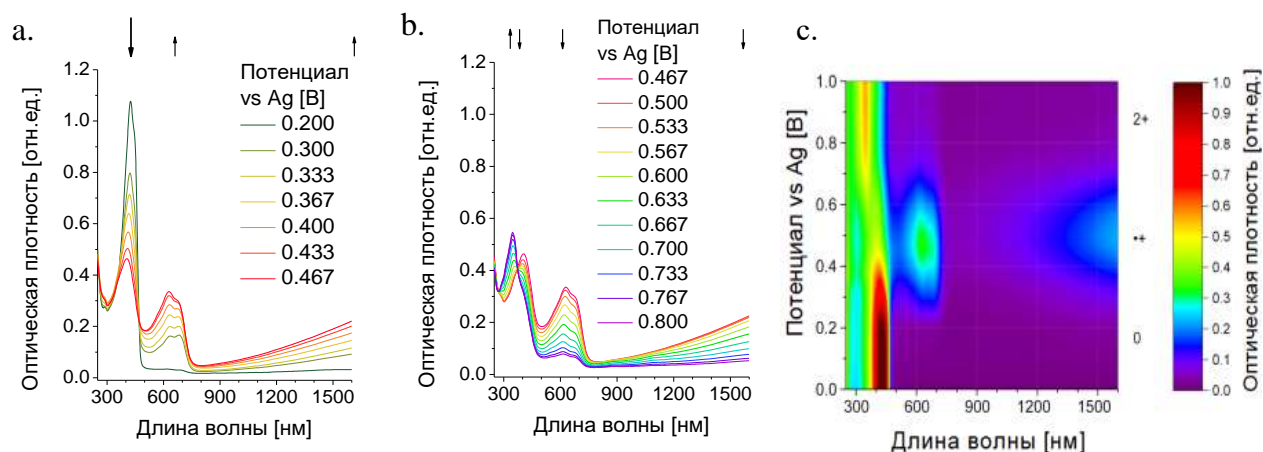


Рисунок 2.56 - Спектроэлектрохимические исследования (УФ-ВО и CV) **p[P-F8]** (14) окисления в CH_2Cl_2 с 0.2 М Bu_4PBF_4 , 20 °С при различных приложенных потенциалах: а) изменение интенсивности поглощения при переходе от нейтральной молекулы к катион-радикалу; б) переход от катион-радикала до дикатиона; в) двумерное изображение поглощения с увеличением напряжения. Ag электрод сравнения.

Таким образом, синтезированный на данном этапе новый **PheDOT**-сополимер (14), демонстрирует наиболее перспективные фотофизические характеристики, а именно, высокий квантовый выход (47.9%) в растворе дихлорметана и батохромный сдвиг максимума флуоресценции по сравнению с ранее полученными тримерами типа **F-P-F**.

3. Экспериментальная часть

Контроль за ходом реакции, индивидуальностью и чистотой синтезированных соединений проводился при помощи тонкослойной хроматографии на пластинках Merck TLC alumina plate (силикагель 60 микрон). ^1H , ^{13}C и ^{19}F ЯМР спектры были записаны на спектрофотометре Bruker Avance Ultrashield 400+ с внутренним стандартом TMS в CHCl_3 и C_6F_6 . ИК-спектры измерены на ИК-Фурье спектрометре Bruker Alpha (*НПВО*, ZnSe).

EI масс-спектры были записаны на приборе Thermo Scientific ITQ 900 или спектрометре Bruker MicroTOF при ионизирующем напряжении 70 эВ с прямым вводом образца в источник. Образцы готовили в хлороформе. Масс-спектры MALDI-TOF были записаны на спектрометре Bruker Reflex IV, работающем при ускоряющем напряжении 20 кВ в положительном режиме положительных ионов с импульсной экстракцией ионов (200 нс). Образцы готовили из раствора тетрагидрофурана с использованием α -циано-4-гидроксикоричной кислоты (CHCA) в качестве матрицы.

Реакции, с использованием микроволнового излучения проводили в микроволновом реакторе CEM Discovery SP (300 W), оснащённым CEM Explorer 12 Hybrid автосемплером.

Флэш-хроматографическую очистку продуктов проводили на хроматографе Teledyne Isco Combiflash Rf 200 с использованием 60 микронного силикагеля марки Grace LC, 40-60 микрон.

Электронные УФ-спектры поглощения были записаны на сканирующем двухлучевом UV-Vis-NIR спектрофотометре Shimadzu UV-3600 в стандартных кварцевых кюветах с толщиной 10 мм в растворах дихлорметана или о-дихлорбензола.

Спектры фотолюминесценции были записаны на флуоресцентном спектрометре HORIBA Jobin Ivon, модель Fluoromax-4 в стандартных кварцевых кюветах 10x10 мм в растворах дихлорметана или о-дихлорбензола.

Монокристаллы изученных **ArDOT** были получены перекристаллизацией чистых образцов из соответствующих растворителей (петролейный эфир, дихлорметан, толуол, этилацетат или их смеси) или медленным испарением их раствора при комнатной температуре. Рентгеноструктурное исследование соединений было выполнено на дифрактометре Bruker D8Venture (CMOS-детектор Photon100, $\text{CuK}\alpha$ -микроисточник, фокусирующие зеркала; соединения **32n**, **36F₂-PheDOT (1m)** и **PzDOT (3a)**) и Agilent XCalibur (Sapphire-3 CCD детектор, тонкофокусная герметичная трубка, графитовый монохроматор; соединения **F₄**-

PheDOT (1n), **3NO₂5CF₃-PheDOT (1h)**, **56Cl₂-PyDOT (2b)**, **5CF₃-PyDOT (2a)** и **QxDOT (3b)**) при 120.0 К. Данные зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных CCDC 1553610–1553617.

Расчеты методом DFT проводились с помощью программы Gaussian 09, а орбитали визуализировались с помощью программы Gaussview 5.0. Расчеты проводились как в газовой фазе, так и в растворах с использованием модели поляризуемого континуума.

Электрохимические эксперименты проводили на потенциостате-гальваностате Autolab PGSTAT-302N. Циклическую вольтамперометрию (CV) проводили в трехэлектродной ячейке, оснащенной платиновым диском ($d = 1.6$ мм) в качестве рабочего электрода, платиновой проволокой в качестве противоиэлектрода и электродом сравнения Ag / Ag⁺ (0.01 М AgNO₃ и 0.1 М Bu₄NPF₆ в MeCN). Потенциалы корректировали окислительно-восстановительной парой ферроцен / ферроцений (Fc / Fc⁺) в качестве внутреннего стандарта.

Абсолютный квантовый выход образцов измерен на спектрофлуориметре Horiba Jobin Yvon Fluoromax-4 с использованием интегрирующей сферы Horiba F-3018.

Спектроэлектрохимические измерения проводились на спектрометре Shimadzu UV-3600, а электрический потенциал был приложен с помощью потенциостата-гальваностата Metrohm Autolab PGSTAT302N.

3.1 Микроволновый синтез PheDOT и его аналогов

Общая методика

Диэтил-3,4-дигидрокси-2,5-тиофендикарбоксилат был получен по описанной методике из тиодигликолевой кислоты [189].

В сухую ампулу микроволнового реактора (35 мл), снабжённого магнитной мешалкой добавляют диэтил-3,4-дигидрокси-2,5-тиофендикарбоксилат (**15**) (0.101-2.002 г, 0.39-7.69 ммоль, 1.00 экв.), K₂CO₃ (0.055-1.067 г, 0.40-7.72 ммоль, 1.00-1.06 экв.), электрофильный реагент (**16-30**, **35-37**) (1.0–1.3 экв.), LiBr (0.02-0.32 г, 0.23-3.68 ммоль, 0.44-0.79 экв.), а затем ДМАА, ДМФА (в синтезе **4NO₂-PheDOT (1e)**) или пиридин (в синтезе **45(CN)₂-PheDOT (1k)**) (10–12 мл). Далее заполняют ампулу азотом, герметизируют силиконовой крышкой и продолжают его барботировать при перемешивании в течение 5–10 мин. Затем смесь облучают в микроволновом реакторе в 2 этапа: 1) 50–100 °С / 5–20 мин (для растворения и гомогенизации реакционной смеси); 2) 150–220 °С / 0.5–1.5 ч. После охлаждения до комнатной температуры темно-коричневую смесь разбавляют водой (100 мл) и экстрагируют CH₂Cl₂ или ЭА (3 × 100

мл). Объединенные органические слои промывают водой (2–3 раза), сушат над MgSO_4 и упаривают растворитель. Полученный сырой продукт очищают флэш-хроматографией на силикагеле с подходящим растворителем в качестве элюента (PE, толуол, CH_2Cl_2 , PE/ CH_2Cl_2 , гептан или PE/ЭА). После флэш-хроматографии для получения аналитически чистого продукта в некоторых случаях соединение перекристаллизовывают из гексана, гептана или смеси гептан/хлороформ.

Бензо[*b*]тиено[3,4-*e*][1,4]диоксин (PheDOT, 1a). Бесцветный порошок, выход 0.024 г (1.6%). Т. пл. > 150 °С. ИК-спектр, cm^{-1} : 3102, 3075. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) 6.43 (2H, с, тиофен), 6.92 (4H, с, Ph).

6-Хлорбензо[*b*]тиено[3,4-*e*][1,4]диоксин (4Cl-PheDOT, 1b). Бесцветный порошок, выход 0.145 г (16.8%). Т. пл. > 150 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) 6.44 (1H, д, $J = 3.6$ Гц, тиофен), 6.46 (1H, д, $J = 3.6$ Гц, тиофен), 6.84 (1H, д, $J = 8.6$ Гц, Ph), 6.90 (1H, дд, $J = 8.6$ Гц, $J = 2.3$ Гц, Ph), 6.93 (1H, д, $J = 2.3$ Гц, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (DEPTQ, 100 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) 101.3 (CH, тиофен), 101.5 (CH, тиофен), 117.0 (CH), 117.5 (CH), 123.5 (CH), 128.1, 138.3, 138.6, 139.7, 141.2. Масс-спектр (EI+): m/z 223.95 (M^+ , 100%), 225.95 (37.61%); рассчитано для $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{ClO}_2\text{S}$: 223.97 (100.0%), 225.97 (37.0%).

6-Бромбензо[*b*]тиено[3,4-*e*][1,4]диоксин (4Br-PheDOT, 1c). Бесцветный порошок, выход 0.139 г (9.0%). Т. пл. > 150 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) 6.44 (1H, д, $J = 3.6$ Гц, тиофен), 6.46 (1H, д, $J = 3.6$ Гц, тиофен), 6.79 (1H, д, $J = 8.6$ Гц, Ph), 7.03 (1H, дд, $J = 8.6$ Гц, $J = 2.3$ Гц, Ph), 7.07 (1H, д, $J = 2.3$ Гц, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (DEPTQ, 100 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) 101.4 (CH, тиофен), 101.6 (CH, тиофен), 115.1 (C), 118.0 (CH, Ph), 119.9 (CH, Ph), 126.5 (CH, Ph), 138.3 (C), 138.6 (C), 140.2 (C), 141.5 (C). Масс-спектр (EI+): m/z 267.95 (M^+ , 100.0%, ^{79}Br), 270.00 (M^+ , 99.47%, ^{81}Br); рассчитано для $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{BrO}_2\text{S}$: 267.92 (97.8%, ^{79}Br), 269.92 (100.0%, ^{81}Br).

Бензо[*b*]тиено[3,4-*e*][1,4]диоксин-6-карбонитрил (4CN-PheDOT, 1d). Бесцветный порошок, выход 0,242 г (19.4%). Т. пл. > 150 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) 6.50 (1H, д, $J = 3.6$ Гц, тиофен), 6.52 (1 H, д, $J = 3.6$ Гц, тиофен), 6.98 (1H, д, $J = 8.4$ Гц, Ph), 7.19 (1H, д, $J = 1.9$ Гц, Ph), 7.24 (1H, дд, $J = 8.4$ Гц, $J = 1.9$ Гц, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) 102.2 (CH, тиофен), 102.5 (CH, тиофен), 107.1 (C, Ph), 117.8 (CH, Ph), 117.9 (CN), 120.6 (CH, Ph), 128.2 (CH, Ph), 137.6 (C, тиофен), 137.7 (C, тиофен), 141.3 (C, Ph), 144.6 (C, Ph). Масс-спектр (EI+): m/z 214.95 (M^+ , 100.0%); рассчитано для $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{NO}_2\text{S}$: 215.00.

6-Нитробензо[*b*]тиено[3,4-*e*][1,4]диоксин (4NO₂-PheDOT, 1e). Светло-желтый порошок, выход 23.6 мг (15%). Т. пл. > 150 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 6.54 (1H, д, *J* = 3.6 Гц, тиофен), 6.56 (1H, д, *J* = 3.6 Гц, тиофен), 7.02 (1H, д, *J* = 8.9 Гц, Ph), 7.82 (1H, д, *J* = 2.6 Гц, Ph), 7.87 (1H, дд, *J* = 8.9 Гц, *J* = 2.6 Гц, Ph). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 102.4 (CH, тиофен), 102.8 (CH, тиофен), 112.9 (CH, Ph), 116.9 (CH, Ph), 119.7 (CH, Ph), 137.1 (C, Ph), 137.5, 140.9, 143.5, 146.0. Масс-спектр (EI+): *m/z* 235.05 (M⁺, 100%); рассчитано для: C₁₀H₅NO₄S: 234.99.

6-(Трифторметил)бензо[*b*]тиено[3,4-*e*][1,4]диоксин (4CF₃-PheDOT, 1f). Бесцветный порошок, выход 0.715 г (35,8%). Т. пл. > 150 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 6.48 (1H, д, *J* = 3.6 Гц, тиофен), 6.49 (1H, д, *J* = 3.6 Гц, тиофен), 6.98 (1H, д, *J* = 8.4 Гц, Ph), 7.19 (2H, м, Ph). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 101.8 (CH, тиофен), 101.9 (CH, тиофен), 114.4 (CH, Ph), 117.2 (CH, Ph), 120.8 (CH, Ph), 123.5 (CF₃), 126.1 (C, Ph), 138.1 (C, тиофен), 138.2 (C, тиофен), 141.0 (C, Ph), 143.4 (C, Ph). Спектр ЯМР ¹⁹F (376 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) -63.52 (3F, с, CF₃). Масс-спектр (EI+): *m/z* 258.05 (M⁺, 100%); рассчитано для C₁₁H₅F₃O₂S: 258.00.

6-(Метилсульфонил)бензо[*b*]тиено[3,4-*e*][1,4]диоксин (4MeSO₂-PheDOT, 1g). Бесцветный порошок, выход 193 мг (18.7%). Т. пл. > 150 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 3.05 (3H, с, CH₃), 6.52 (1H, д, *J* = 3.6 Гц, тиофен), 6.54 (1H, д, *J* = 3.6 Гц, тиофен), 7.07 (1H, д, *J* = 8.4 Гц, Ph), 7.50 (1H, д, *J* = 2.0 Гц, Ph), 7.52 (1H, дд, *J* = 8.4 Гц, *J* = 2.0 Гц, Ph). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 44.6 (CH₃), 102.2, 102.5, 116.5, 117.7, 123.3, 135.6, 137.7, 137.8, 141.3, 145.1. Масс-спектр (EI+): *m/z* 268.10 (M⁺, 100%); рассчитано для C₁₁H₈O₄S₂: 267.99.

5-Нитро-7-(трифторметил)бензо[*b*]тиено[3,4-*e*][1,4]диоксин (3NO₂,5CF₃-PheDOT, 1h). Светло-желтый порошок, выход 150 мг (12.8%). Т. пл. > 150 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 6.59 (1H, д, *J* = 3.6 Гц, тиофен), 6.72 (1H, д, *J* = 3.6 Гц, тиофен), 7.39 (1H, д, *J* = 2.0 Гц, Ph), 7.83 (1H, д, *J* = 2.0 Гц, Ph). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 103.0, 104.5, 117.2 (CH, Ph), 118.1 (CH, Ph), 125.3 (C, Ph), 122.3 (CF₃), 136.0, 136.7, 138.2, 138.5, 142.9. Спектр ЯМР ¹⁹F (376 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) -64.13 (3F, с, CF₃). Масс-спектр (EI+): *m/z*: 303.05 (100%); рассчитано для C₁₁H₄F₃NO₄S: 302.98.

7-Нитро-5-(трифторметил)бензо[*b*]тиено[3,4-*e*][1,4]диоксин (3CF₃,5NO₂-PheDOT, 1i). Светло-желтый порошок, выход 154 мг (13.1%). Т. пл. > 150 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 6.60 (1H, д, *J* = 3.6 Гц, тиофен), 6.71 (1H, д, *J* = 3.6 Гц, тиофен), 7.98 (1H, д, *J* = 2.6 Гц, Ph), 8.16 (1H, д, *J* = 2.6 Гц, Ph). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 103.1 (CH, тиофен), 104.3 (CH, тиофен), 115.9, 117.2 (C, Ph), 119.1 (CH, Ph), 121.5 (CF₃), 136.2, 136.6, 142.0,

142.3, 144.3. Спектр ЯМР ^{19}F (376 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) -63.63 (3F, с, CF_3). Масс-спектр (EI+): m/z 303.05 (M^+ , 100%); рассчитано для $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{F}_3\text{NO}_4\text{S}$: 302.98.

5,6,7,8-Тетрахлорбензо[*b*]тиено[3,4-*e*][1,4]диоксин (Cl₄-PheDOT, 1j). Бесцветный порошок, выход 105 мг (9.2%). Т. пл. > 150 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) 6.65 (1H, с, тиофен). Спектр ЯМР ^{13}C (DEPTQ, 100 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) 103.1 (CH, тиофен), 120.4, 127.0, 136.9, 137.8. Масс-спектр (EI+): m/z 325.90 (80%), 327.95 (100%), 329.90 (51%) [M^+ с $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ распределением]; рассчитано для $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O}_2\text{S}$ (для естественного $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ распределения): 325.85 (78.2%), 327.85 (100.0%), 329.85 (47.9%).

Бензо[*b*]тиено[3,4-*e*][1,4]диоксин-6,7-дикарбонитрил (45(CN)₂-PheDOT, 1k). Желтоватый порошок, выход 208 мг (15%). Т. пл. > 150 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) 6.61 (2H, с, тиофен), 7.29 (2H, с, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) 103.8, 111.3, 114.5, 122.1, 136.5, 144.6. Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, DMSO-d_6): δ (м. д.) 104.3, 110.2, 115.2, 122.6, 136.1, 144.2. Масс-спектр (EI+): m/z 240.08 (M^+ , 100%); рассчитано для $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$: 240.00.

6-Бензо[*b*]тиено[3,4-*e*][1,4]диоксин-6,7-дикарбонитрил (45F₂-PheDOT, 1l). Бесцветный порошок, выход 17 мг (2%). Т. пл. > 150 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) 6.45 (2H, с, тиофен), 6.78 (2H, дд, $J = 9.2$ Гц, 8.8 Гц, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) 101.6 (CH, тиофен), 105.7 (м), 136.5 (дд, $J = 6.4$ Гц, $J = 6.3$ Гц), 138.0 (C, тиофен), 145.7 (дд, $^1J_{\text{C-F}} = 246.1$ Гц, $^2J_{\text{C-F}} = 15.8$ Гц, Ph). Спектр ЯМР ^{19}F (376 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) -143.85 (2F, с). Масс-спектр (EI+): 226.00 (M^+ , 100%); рассчитано для $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{F}_2\text{O}_2\text{S}$: 225.99.

5,8-Дифторбензо[*b*]тиено[3,4-*e*][1,4]диоксин (36F₂-PheDOT, 1m). Бесцветный порошок, выход 58.5 мг (6.7%). Т. пл. > 150 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) 6.60 (2H, с, тиофен), 6.74–6.69 (2H, м, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) 102.7 (CH, тиофен), 109.2 (CH, дд, $^2J_{\text{C-F}} = 16.8$ Гц, $^3J_{\text{C-F}} = 11.2$ Гц, Ph), 131.5 (дд, $^2J_{\text{C-F}} = 12.6$ Гц, $^3J_{\text{C-F}} = 6.8$ Гц, Ph), 137.2 (C, тиофен), 146.9 (дд, $^1J_{\text{C-F}} = 245.0$ Гц, $^4J_{\text{C-F}} = 3.9$ Гц, Ph). Спектр ЯМР ^{19}F (376 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) -140.53 (2F, с). Масс-спектр (EI+): m/z 226.05 (M^+ , 100%); рассчитано для $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{F}_2\text{O}_2\text{S}$: 225.99 (100.0%).

5,6,7,8-Тетрафторбензо[*b*]тиено[3,4-*e*][1,4] диоксин (F₄-PheDOT, 1n). Бесцветный порошок, выход 0.719 г (35.6%). Т. пл. > 150 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) 6.63 (2H, с, тиофен). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) 103.2 (CH, с, тиофен), 128.2 (м), 135.7 (м), 136.4 (с, тиофен), 138.1 (м). Спектр ЯМР ^{19}F (376 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) -166.23 – -166.39 (2F, м), -163.27 – -163.43 (2F, м). Спектр ЯМР ^{19}F (377 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) -166.3 – -166.5

(2F, м), –163.35–163.5 (2F, м). Масс-спектр (EI+): m/z 262.05 (M^+ , 100%); рассчитано для $C_{10}H_2F_4O_2S$: 261.97.

Этил-5,6,7,8-тетрафторбензо[*b*]тиено[3,4-*e*][1,4]диоксин-1-карбоксилат (32n).

Бесцветный порошок. Т. пл. > 150 °С. R_f (PE:CH₂Cl₂, 1:1) = 0.32. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 1.40 (3H, т, J = 7.1 Гц, CH₃), 4.38 (2H, к, J = 7.1 Гц, CH₂), 6.83 (1H, с, тиофен). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) {были обнаружены только тиофеновые ароматические углеродные атомы; атомы углерода бензольного кольца выглядят как мультиплеты очень низкой интенсивности из-за взаимодействия Н – F}, 14.1 (CH₃), 61.6 (CH₂), 108.1 (с, CH, тиофен), 128.2–127.8 (м, C–F, Ph), 137.0–135.5 (м, C–F, Ph), 136.3 (с, C), 139.0–137.8 (м, C–F, Ph), 139.0 (с, C), 160.1 (с, C=O). Спектр ЯМР ¹⁹F (376 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) –165.30 (1F, тд, J = 21.7, 3.3 Гц), –164.75 (1F, тд, J = 21.7, 2.8 Гц), –163.13 (1F, ддд, J = 21.5, 5.6, 3.3 Гц), –161.64 (1F, ддд, J = 21.6, 5.7, 2.9 Гц). Масс-спектр (EI+): m/z 334.01; рассчитано для $C_{13}H_6F_4O_4S$: 333.99.

1,2,3,4,5,6-Гексафторнафто[2,1-*b*]тиено[3,4-*e*][1,4]диоксин {F₆-NaphDOT (1,2), 1o’}.

Бесцветный порошок, выход 16.6 мг (12.2%). Т. пл. > 150 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 6.62 (1H, д, J = 3.6 Гц, тиофен), 6.64 (1H, д, J = 3.6 Гц, тиофен). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 103.3 (2C, тиофен), {идентификация других пиков в области 133–144 м. д. была затруднена из-за низкой растворимости соединения и низкой интенсивности сигналов за счет C–F взаимодействия}, 136.4, 137.2. Спектр ЯМР ¹⁹F (376 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) –157.4–157.6 (1F, м), –157.0–157.2 (1F, м), –155.1–155.2 (1F, м), –150.3–150.6 (1F, м), –144.5–147.9 (1F, м), –144.0–144.2 (1F, м). Масс-спектр (EI+): m/z 348.01 (M^+ , 100.0%); рассчитано для $C_{14}H_2F_6O_2S$: 347.97.

5,6,7,8,9,10-Гексафторнафто[2,3-*b*]тиено[3,4-*e*][1,4]диоксин {F₆-NaphDOT(2,3), 1o}.

Бесцветный порошок, выход 28.9 мг (21.3%). Т. пл. > 150 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 6.74 (2H, с, тиофен). Спектр ЯМР ¹³C (DEPTQ, 100 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 103.5 (2C, тиофен), {идентификация других пиков в области 133–144 м. д. была затруднена из-за низкой растворимости соединения и низкой интенсивности сигналов из-за C – F взаимодействия}. Спектр ЯМР ¹⁹F (376 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) –157.6–157.8 (2F, м), –147.7–148.1 (2F, м), –146.5–146.8 (2F, м). Масс-спектр (EI+): m/z 348.05 (M^+ , 100.0%); рассчитано для $C_{14}H_2F_6O_2S$: 347.97.

5,6,7,8-Тетрафтор-9H-бензо[*e*]тиено[3,4-*b*][1,4]диоксепин (F₄-BnDOT, 38). Бесцветный порошок, выход 0.120 г (11.1%). Т. пл. > 150 °С. R_f : 0.85 (CH₂Cl₂), 0.83 (толуол), 0.23 (PE). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 5.24 (2H, д, J = 1.5 Гц, CH₂), 6.44 (1H, д, J = 4.2 Гц, тиофен), 6.87 (1H, д, J = 4.2 Гц, тиофен). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 60.3 (CH₂,

д, $^3J_{C-F} = 4.3$ Гц), 104.3 (СН, с, тиофен), 108.7 (СН, с, тиофен), 114.4 (дд, $J = 16.1$ Гц, $J = 3.6$ Гц), 136.2 (м), 138.5 (м), 140.3 (м), 140.8 (м), 142.3 (с), 142.7 (м), 145.0 (м), 145.3 (с). Спектр ЯМР ^{19}F (376 МГц, $CDCl_3$): δ (м. д.) 162.65 (1F, дд, $J = 22.2$ Гц, 20.7 Гц), -157.61 (1F, дд, $J = 21.1$ Гц, 10.5 Гц), -154.91 (1F, тд, $J = 20.8$ Гц, 1.9 Гц), -146.16 (1F, ддд, $J = 22.5$ Гц, 11.1 Гц, 1.9 Гц). Масс-спектр (EI^+): m/z 276.05 (M^+ , 100 %); рассчитано для $C_{11}H_4F_4O_2S$: 275.99.

Соединение 47. Бесцветный порошок, выход 241 мг (2.5%). Т. пл. > 150 °С. R_f : 0.19 (PE). Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$): δ (м. д.) 4.24 (2H, с, тиофен(C2)- CH_2 - C_6F_5), 5.23 (2H, с, тиофен(C3)-O- CH_2 - C_6F_4 -O), 6.31 (1H, с, тиофен Н-5). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $CDCl_3$): δ (м. д.) 19.2 ($C_6F_5-CH_2$), 60.3 (O- CH_2 - C_6F_4), 101.3 (СН, с, тиофен), 112.3 (м), 114.5 (м), 121.4 (С, с, тиофен), 136.3 (м), 138.3 (м), 138.8 (м), 139.0 (С, с, тиофен), 140.4 (м), 140.7 (м), 141.7 (м), 142.7 (м), 143.9 (м), 144.9 (С, с, тиофен), 145.3 (м), 146.34 (м). Спектр ЯМР ^{19}F (376 МГц, $CDCl_3$): δ (м. д.) -161.92 (1F, т, $J = 21.4$ Гц), -161.90 (1F, т, $J = 21.2$ Гц), -160.94 (1F, т, $J = 21.5$ Гц), -155.98 (1F, м), -155.82 (1F, т, $J = 20.8$ Гц), -153.31 (1F, т, $J = 20.8$ Гц), -144.67 (1F, дд, $J = 22.4$, 10.5 Гц), -142.49 (1F, т, $J = 8.6$ Гц), -142.43 (1F, т, $J = 8.6$ Гц). Масс-спектр (EI^+): m/z 455.97 (M^+ , 100 %); рассчитано для $C_{18}H_5F_9O_2S$: 455.99.

3-Трифторметилтиено[3',4':5,6][1,4]диоксино[2,3-*b*]пиридин (5CF₃-PyDOT, 2a). Бесцветный порошок, выход 641 мг (74%). Т. пл. > 150 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$): δ (м. д.) 6.55 (1H, д, $J = 3.6$ Гц, тиофен), 6.65 (1H, д, $J = 3.6$ Гц, тиофен), 7.44 (1H, д, $J = 1.9$ Гц, Ph), 8.16 (1H, уш.с, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $CDCl_3$): δ (м. д.) 102.6 (СН, тиофен), 103.7 (СН, тиофен), 121.9 (СН), 122.7 (CF₃), 124.0, 136.8, 137.0, 137.9, 139.0, 150.5. Спектр ЯМР ^{19}F (376 МГц, $CDCl_3$): δ (м. д.) -63.18 (3F, с, CF₃). Масс-спектр (EI^+): m/z 259.00 (M^+ , 100%); рассчитано для $C_{10}H_4F_3NO_2S$: 258.99.

2,3-Дихлортиено[3',4':5,6][1,4]диоксино[2,3-*b*]пиридин (56Cl₂-PyDOT, 2b). Светло-желтые кристаллы, выход 166 мг (16.6%). Т. пл. > 150 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$): δ (м. д.) 6.53 (1H, д, $J = 3.6$ Гц, тиофен), 6.61 (1H, д, $J = 3.6$ Гц, тиофен), 7.36 (1H, с). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $CDCl_3$): δ (м. д.) 102.7 (СН, тиофен), 103.6 (СН, тиофен), 124.8, 127.0, 136.0, 136.8, 137.7, 139.0, 145.5. Масс-спектр (EI^+): m/z 259.00 (M^+ , 100%, $^{35}Cl/^{35}Cl$), 261.00 (68%, $^{35}Cl/^{37}Cl$), 262.95 (13%, $^{37}Cl/^{37}Cl$), рассчитано для $C_9H_3Cl_2NO_2S$: 258.93 (100.0%), 260.92 (68.4%), 262.92 (13.2%).

Тиено[3',4':5,6][1,4]диоксино[2,3-*b*]пирозин (PzDOT, 3a). Бесцветный порошок, выход 0.283 г (38.2%). Т. пл. > 150 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$): δ (м. д.) 6.66 (2H, с, тиофен), 7.88 (2H, с, пирозин). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $CDCl_3$): δ (м. д.) 103.5 (СН, тиофен), 137.0, 137.5, 144.9. Масс-спектр (EI^+): m/z 192.01 (100%); рассчитано для $C_8H_4N_2O_2S$: 192.00.

Тиено[3',4':5,6][1,4]диоксино[2,3-*b*]хиноксалин (QxDOT, 3b). Желтый порошок, выход 388 мг (41.7%). Т. пл. > 150 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 6.75 (2H, с, тиофен), 7.62 (2H, дд, *J* = 6.3 Гц, 3.5 Гц), 7.85 (2H, дд, *J* = 6.3 Гц, 3.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 103.7 (CH, тиофен), 127.3, 129.0, 137.1, 138.6, 143.1. Масс-спектр (TOF EI+): *m/z* 242.09 (M⁺, 100%); рассчитано для C₁₂H₆N₂O₂S: 242.01.

6,7-Дихлорбензо[*b*]тиено[3,4-*e*][1,4]диоксин (45Cl₂-PheDOT, 46)

В атмосфере азота смесь 3,4-диметокситиофена (**44**) (3.00 г, 20.8 ммоль, 1.00 экв.), 4,5-дихлорокатехола (**45**) (10.00 г, 55.9 ммоль, 2.69 экв.) и *p*-толуолсульфоновой кислоты (2.50 г, 14.5 ммоль, 0.70 экв.) в бензоле (50 мл) перемешивают при кипячении с обратным холодильником в течение 70 часов. За ходом реакции следят с помощью ТСХ (по исчезновению 3,4-диметокситиофена **44**). После завершения реакции коричневую смесь охлаждают, выдерживают в холодильнике в течение 1 ч и отфильтровывают от нерастворимого материала (в основном, избытка 3,4-дихлорокатехола), который промывают бензолом (3 x 10 мл). Объединенные бензольные растворы промывают 5% раствором Na₂CO₃ (20 мл) и водой (3 x 30 мл), сушат над MgSO₄, фильтруют и растворитель упаривают досуха. Сырой продукт очищают флэш-хроматографией на силикагеле (элюент: PE) с получением соединения **45Cl₂-PheDOT (46)** (0.270 г, 5%) в виде белого порошка.

6,7-Дихлорбензо[*b*]тиено[3,4-*e*][1,4]диоксин (45Cl₂-PheDOT, 46) Бесцветный порошок, выход 0.270 г (5%). Т. пл. > 150 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 6.47 (2H, с, тиофен), 7.02 (2H, с, Ph). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 101.9 (CH), 118.1 (CH), 126.4 (C), 137.9 (C), 139.9 (C). Масс-спектр (EI+): *m/z* 257.89 (M⁺, 100%), 259.91 (65%); рассчитано для C₁₀H₄ClO₂S: 257.93 (100.0%), 259.93 (68.5%).

3.2 Синтез 1Naph-PheDOT (4) и 2Naph-PheDOT (6)

Общая методика синтеза (3,4-диметоксифенил)(нафталин-1-ил)метанона (51) и (3,4-диметоксифенил)(нафталин-2-ил)метанона (56) [5]

Синтез 1. В трехгорлой круглодонной колбе (250 мл) растворяют 1-нафтойную кислоту (**48**) / 2-нафтойную кислоту (**54**) (20.04 / 20.58 г, 116 / 120 ммоль, 1.0 экв.) в толуоле (90 мл). К этому раствору добавляют SOCl₂ (13 мл, 180 ммоль, 1.5 экв.), каталитическое количество ДМФА (3 капли) и смесь нагревают при перемешивании до 90 °С в течение 4 часов. Смесь охлаждают, толуол и избыток тионилхлорида отгоняют в вакууме (примерно 20 мбар; нагревая смесь в конце до ~ 100 °С для выпаривания всех летучих компонентов). Полученный 1-

нафтоилхлорид (**49**) / 2-нафтоилхлорид (**55**) (22.2 / 22.78 г, >100%; грязно-белый порошок) используют на следующей стадии без дополнительной очистки и характеристики структуры.

Синтез 2. Реакцию проводят в атмосфере азота. В трехгорлой круглодонной колбе (1 л) полученный 1-нафтоилхлорид (**49**) / 2-нафтоилхлорид (**55**) растворяют в безводном CH_2Cl_2 (600 мл) и 1,2-диметоксибензоле (**50**) (16 / 17.9 мл, 125 / 140 ммоль, 1.08 / 1.16 экв.). Реакционную смесь охлаждают до 0 °С и добавляют безводный AlCl_3 (18.7 / 18.2 г, 140 / 136 ммоль, 1.21 / 1.17 экв.) порциями в течение 5-10 минут, поддерживая температуру от 0 до +10 °С. Далее реакцию смесь медленно нагревают до комнатной температуры, перемешивают при комнатной температуре в течение 1 часа, а затем с обратным холодильником в течение 24 часов. Далее к перемешиваемой смеси медленно добавляют разбавленную HCl (концентрация \approx 1 М; 250 мл), органический слой отделяют и водный слой экстрагируют CH_2Cl_2 (3 \times 150 мл). Объединенные органические слои промывают насыщенным раствором Na_2CO_3 (150 мл), сушат над MgSO_4 , фильтруют, растворитель упаривают и остаток сушат в вакууме (для удаления избытка 1,2-диметоксибензола) с получением сырого продукта (33.8 г, 99% / 36.7 г, > 100%) в виде вязкого оранжево-коричневого масла / вязкого светло-коричневого полутвердого вещества. Для реакции с **49**: Неочищенный продукт растворяют в CH_2Cl_2 и пропускают через колонку с силикагелем (D \times H \approx 4.5 \times 9 см), которую затем промывают CH_2Cl_2 (800 мл). Упариванием растворителя получают сырой продукт (31.6 г, 93%) в виде светло-желтого полутвердого вещества. Его перекристаллизовывают из минимального количества метанола с получением чистого соединения **51** (25.08 г, 74%) в виде бесцветных кристаллов. Для реакции с **55**: Неочищенный продукт перекристаллизовывают из этанола с получением чистого соединения **56** (28.73 г, 82%) в виде светло-бежевого порошка.

(3,4-Диметоксифенил)(нафталин-1-ил)метанон (51). Бесцветные кристаллы, выход 25.08 г (74%). Т. пл. > 150 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) 3.93 (3H, с, OCH_3), 3.95 (3H, с, OCH_3), 6.81 (1H, д, $J = 8.4$ Гц), 7.28 (1H, дд, $J = 7.3, 1.9$ Гц), 7.58–7.45 (4H, м), 7.66 (1H, д, $J = 1.8$ Гц), 7.91 (1H, д, $J = 7.7$ Гц), 7.99 (2H, т, $J = 7.1$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) 56.0 (OCH_3), 56.1 (OCH_3), 109.8, 111.4, 124.3, 125.7, 126.3, 126.4, 126.8, 127.0, 128.3, 130.6, 130.9, 131.1, 133.6, 136.9, 149.1, 153.6, 196.7 (C=O). Масс-спектр (EI^+): m/z 292.10 (M^+ , 100 %); рассчитано для $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_3$: 292.11.

(3,4-Диметоксифенил)(нафталин-2-ил)метанон (56). Светло-бежевый порошок, выход 28.73 г (82%). Т. пл. > 150 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) 3.92 (3H, с, OCH_3), 3.94 (3H, с, OCH_3), 6.89 (1H, д, $J = 8.3$ Гц), 7.42 (1H, дд, $J = 8.2$ Гц), 7.52 (2H, м), 7.57 (1H, м), 7.89 (4H, м), 8.23 (1H, с).

Общая методика синтеза 4-(нафталин-1-илметил)бензол-1,2-диола (53) и 4-(нафталин-2-илметил)бензол-1,2-диола (58) [5]

Синтез 1. В круглодонной колбе (500 мл) растворяют 1-нафтоил-3,4-диметоксибензол (**51**) / 2-нафтоил-3,4-диметоксибензол (**56**) (22.1 / 18.78 г, 76 / 64 ммоль, 1.00 экв.) в диэтиленгликоле (ДЭГ) (150 мл) при небольшом нагревании. К этому раствору добавляют гидразингидрат (60% N₂H₄ в H₂O; 30 / 25 мл, 370 / 305 ммоль, 4.9 / 4.8 экв.) и KOH (19.2 г, 342 ммоль, 4.5 / 5.34 экв.) и смесь перемешивают при 120 °С в течение 2 часов. Температуру повышают до 190 °С с отгонкой летучих соединений (вода, избыток гидразина и частично ДЭГ). Смесь перемешивают при 200–210 °С / 120–130 °С в течение 3 / 2 часов, охлаждают до комнатной температуры, разбавляют водой и несколько раз экстрагируют CH₂Cl₂. Объединенные слои CH₂Cl₂ промывают разбавленной HCl, затем водой, сушат над MgSO₄, фильтруют и упаривают досуха с получением сырого продукта (16.32 / 16.85 г) в виде коричневого масла. Неочищенный продукт растворяют / суспендируют в минимальном количестве толуола (для реакции с **51**) / CH₂Cl₂ (для реакции с **56**) и очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент: толуол для реакции с **51**; CH₂Cl₂ для реакции с **56**) с получением соединения **52** (12.2 г, 61%) / **57** (12.21 г, 72%) в виде желтоватого порошка. По данным ЯМР ¹H полученные соединения представляют собой смесь двух деметилированных региоизомеров (**52a** и **52b**) (в соотношении ~ 1:1) / (**57a** и **57b**) (в соотношении ~ 2:3). Таким образом, помимо восстановления карбонильной группы в реакции Кижнера-Вольфа происходит частичное деметилирование во время нагревания промежуточного гидразона в щелочных условиях при высокой температуре.

Соединения (52a+52b). Желтый порошок, выход 12.2 г (61%). Т. пл. > 150 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃, 5120 сканов): δ (м. д.) [3.84 + 3.78] (6H, с, 2×OCH₃), [4.37 + 4.35] (4H, с, 2×CH₂), [5.52 + 5.47] (2H, с, 2×OH), 6.84–6.62 (6H, м, бензол), 7.32–7.26 (2H, м, нафталин), 7.50–7.37 (6H, м, нафталин), 7.78–7.71 (2H, м, нафталин), 7.88–7.81 (2H, м, нафталин), 8.05–7.95 (2H, м, нафталин). Масс-спектр (EI⁺): *m/z* 264.15 (M⁺, 100 %); рассчитано для C₁₈H₁₆O₂: 264.12.

Соединения (57a+57b). Желтый порошок, выход 12.21 г (72%). Т. пл. > 150 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃, 5120 сканов): δ (м. д.) [3.84 + 3.79] (6H, с, 2×OCH₃), [4.06 + 4.03] (4H, с, 2×CH₂), [5.55 + 5.49] (2H, с, 2×OH), 6.80–6.65 (6H, м, benzene), 7.35–7.26 (2H, м, нафталин), 7.49–7.35 (4H, м, нафталин), 7.60–7.53 (2H, м, нафталин), 7.85–7.66 (6H, м, нафталин). Масс-спектр (EI⁺): *m/z* = 264.17 (M⁺, 100 %); рассчитано для C₁₈H₁₆O₂: 264.12.

Синтез 2. В атмосфере азота в трехгорлой круглодонной колбе (500 мл / 1 л), оснащенной магнитной мешалкой, термометром, барботером и капельной воронкой, соединения (**52a** + **52b**) / (**57a** + **57b**) растворяют в безводном CH_2Cl_2 (350 / 450 мл). Раствор охлаждают до -30°C и при перемешивании по каплям в течение 20 минут добавляют раствор VBr_3 (17.0 / 16.7 мл, 179 / 176 ммоль, 3.87 / 3.83 экв.) в безводном CH_2Cl_2 (50 / 100 мл). Далее реакционную смесь нагревают до комнатной температуры и перемешивают в течение двух часов. После чего смесь разбавляют водой (350 мл) и перемешивают при комнатной температуре в течение 2 часов. Смесь насыщают хлоридом натрия, органический слой отделяют и водный слой экстрагируют CH_2Cl_2 (4 x 150 мл). Объединенные органические слои промывают раствором хлорида натрия (2 x 500 мл), сушат над MgSO_4 , фильтруют и растворитель упаривают с получением сырого продукта **53** / **58**. Сырой продукт очищают флэш-хроматографией на силикагеле (УФ-детекция при $\lambda = 304$ и 318 нм, элюент: CH_2Cl_2 : Et_2O =1:1) с получением чистого соединения **53** (7.96 г, выход 69% на стадии (B), общий выход 40% на двух стадиях) в виде серого кристаллического вещества / **58** (10.47 г, выход 90% на стадии (B), общий выход 65% в двух стадиях) в виде белого порошка.

4-(Нафталин-1-илметил)бензол-1,2-диол (53). Бесцветные кристаллы, выход 7.96 г (69%). Т. пл. $> 150^\circ\text{C}$. $R_f = 0.88$ (Et_2O); 0.80 (EtOAc); 0.20 (CH_2Cl_2). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) 4.34 (2H, с, CH_2), 4.99 (2H, с, OH), 5.00 (1H, с, OH), 6.68–6.65 (2H, м, бензол H-3,6), 6.77 (1H, д, $J = 8.0$ Гц, бензол H-5), 7.29 (1H, д, $J = 7.0$ Гц, нафталин), 7.46–7.39 (3H, м, нафталин), 7.75 (1H, д, $J = 8.2$ Гц, нафталин), 7.86–7.84 (1H, м, нафталин), 7.98–7.95 (1H, м, нафталин). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) 38.3, 115.3, 115.7, 121.2, 124.3, 125.5, 125.5, 125.9, 127.1, 127.2, 128.6, 132.1, 133.8, 133.9, 136.7, 141.6, 143.4. Масс-спектр (EI^+): m/z 250.09 (M^+ , 100 %); рассчитано для $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$: 250.10.

4-(Нафталин-2-илметил)бензол-1,2-диол (58). Бесцветный порошок, выход 10.47 г (90%). Т. пл. $> 150^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , 5120 сканов): δ (м. д.) 4.03 (2H, с, CH_2), 5.02 (1H, с, OH), 5.06 (1H, с, OH), 6.73–6.65 (2H, м, бензол), 6.79 (1H, д, $J = 7.9$ Гц, бензол), 7.30 (1H, дд, $J = 8.0$ Гц, нафталин), 7.48–7.39 (2H, м, нафталин), 7.61 (1H, с, нафталин), 7.82–7.72 (3H, м, нафталин).

Альтернативный способ получения 4-(нафталин-2-илметил)бензол-1,2-диола (58)

Синтез 1. В атмосфере азота в двухгорлую круглодонную колбу (250 мл) с магнитной мешалкой, добавляют 1,2-диметоксибензол (**50**) (4.13 г, 29.9 ммоль, 2.96 экв.), безводный ZnCl_2 (1.51 г, 11.1 ммоль, 1.09 экв.) и безводный нитрометан (100 мл). К этой смеси добавляют 2-(бромметил)нафталин (**59**) (2.238 г, 10.1 ммоль, 1.00 экв.) и смесь перемешивают в течение двух

часов при 64 °С. Нитрометан выпаривают при пониженном давлении, в реакционную колбу добавляют CH₂Cl₂ (50 мл) и H₂O (100 мл) и смесь оставляют перемешиваться в течение ночи. Слой CH₂Cl₂ отделяют, и водный слой экстрагируют CH₂Cl₂ (2 × 30 мл). Объединенные органические слои промывают водой (3 × 30 мл), сушат над MgSO₄, фильтруют, растворитель упаривают и остаток сушат в вакууме (при 0.02 мбар; для удаления избытка 1,2-диметоксибензола) с получением сырого соединения **60** (2.54 г, 90%) в виде коричневого масла. Сырой продукт очищают флэш-хроматографией на силикагеле (УФ-детекция при λ = 285, 300 нм, элюент: PE, затем PE:CH₂Cl₂ = 1:1, 1:2) с получением почти чистого соединения **60** (1.43 г, 50%) в виде светло-коричневого масла. Было обнаружено, что во время реакции происходит диалкилирование с образованием побочного продукта **60a**, который был идентифицирован с помощью MS. В случае PE:CH₂Cl₂ пятна **60** и **60a** частично перекрываются, поэтому целевой продукт **60** частично загрязнен диалкилированным продуктом **60a** (~ 7%), но разделение можно улучшить с использованием толуола в качестве элюента.

2-(3,4-Диметоксибензил)нафталин (60). Светло-коричневое масло, выход 1.43 г (50%). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 3.81 (3H, с, OCH₃), 3.86 (3H, с, OCH₃), 4.09 (2H, с, CH₂), 6.82–6.75 (3H, м, бензол), 7.31 (1H, д, J = 9.9 Гц, нафталин), 7.47–7.40 (2H, м, нафталин), 7.61 (1H, с, нафталин), 7.81–7.67 (3H, м, нафталин). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 41.6, 55.8, 55.9, 111.2, 112.3, 121.0, 125.3, 125.9, 126.9, 127.5, 127.5, 127.6, 128.0, 132.1, 133.5, 133.6, 138.8, 147.5, 149.0. Масс-спектр (EI⁺): m/z 278.14 (M⁺, 100 %); рассчитано для C₁₉H₁₈O₂: 278.13.

Соединение 60a. Масс-спектр (EI⁺): m/z 418.16 (M⁺, 100 %); рассчитано для C₁₉H₁₈O₂: 418.19.

Синтез 2. Соединение **58** может быть получено деметилированием диметоксипроизводного **60** BBr₃ в условиях, аналогичных описанным выше для смеси (**57a** + **57b**), с выходом 70%.

Общая методика синтеза 6-(нафталин-1-илметил)бензо[b]тиено[3,4-*e*]-[1,4]диоксина (1Naph-PheDOT, 4) и 6-(нафталин-2-илметил)бензо[b]тиено[3,4-*e*]-[1,4]диоксина (2Naph-PheDOT, 6)

2Naph-PheDOT (6) был получен ранее с выходом 5% [5]. С помощью описанной ниже методики выход был увеличен до 22%.

В атмосфере азота 3,4-диметокситиофен (**44**) (2.04 / 2.10 г, 14.1 / 14.6 ммоль, 1.00 экв.), 4-(нафталин-1-илметил)бензол-1,2-диол (**53**) / 4-(нафталин-2-илметил)бензол-1,2-диол (**58**) (8.00

/ 10.87 г, 32.0 / 43.4 ммоль, 2.27 / 2.97 экв.), моногидрат п-толуолсульфоновой кислоты (270 / 832 мг, 1.42 / 4.37 ммоль, 0.10 / 0.30 экв.) и бензол (80 / 75 мл) добавляют в одnogорлую круглодонную колбу (250 мл), оборудованную экстрактором Сокслетта с экстракционной гильзой, содержащей молекулярные сита (4Å). Реакционную смесь кипятят при перемешивании с обратным холодильником (масляная баня, 100 °С) в течение 65 / 72 часов. После охлаждения до комнатной температуры смесь фильтруют через колонку с силикагелем (D×H = 4,5×8 см, элюент: толуол). Растворитель упаривают досуха с получением неочищенного соединения **1Naph-PheDOT (4)** (1.36 г, 29%) / **2Naph-PheDOT (6)** (1.52 г, 32%) в виде коричневого масла. Сырой продукт очищают флэш-хроматографией на силикагеле (УФ-детекция при $\lambda = 284, 305$ нм, элюент: PE:CH₂Cl₂=1:0.6) с получением чистого соединения **1Naph-PheDOT (4)** (279 мг, 6%) / **2Naph-PheDOT (6)** (1.04 г, 22%) в виде белого кристаллического вещества.

6-(Нафталин-1-илметил)бензо[*b*]тиено[3,4-*e*]-[1,4]диоксин (1Naph-PheDOT, 4).

Бесцветные кристаллы, выход 279 мг (6%). Т. пл. > 120 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 4.35 (2H, с, CH₂), 6.37 (1H, д, $J = 3.6$ Гц, тиофен), 6.40 (1H, д, $J = 3.6$ Гц, тиофен), 6.72 (1H, с, бензол H-3), 6.83–6.76 (2H, м, бензол H-5,6), 7.30 (1H, д, $J = 6.9$ Гц, нафталин), 7.47–7.41 (3H, м, нафталин), 7.77 (1H, д, $J = 8.2$ Гц, нафталин), 7.87–7.85 (1H, м, нафталин), 7.95–7.93 (1H, м, нафталин). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 38.2, 100.7, 100.8, 116.6, 116.8, 123.7, 124.1, 125.5, 125.6, 126.0, 127.3, 127.3, 128.7, 131.9, 133.9, 136.0, 136.5, 139.1, 139.1, 140.6. Масс-спектр (EI⁺): m/z 330.11 (M⁺, 100 %); рассчитано для C₂₁H₁₄O₂S: 330.07.

6-(Нафталин-2-илметил)бензо[*b*]тиено[3,4-*e*]-[1,4]диоксин, (2Naph-PheDOT, 6).

Бесцветные кристаллы, выход 1.04 г (22%). Т. пл. 121–122 °С. R_f = 0.65 (CH₂Cl₂:PE/1:1), 0 (PE). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 4.04 (2H, с, CH₂), 6.38 (1H, д, $J = 3.6$ Гц, тиофен), 6.40 (1H, д, $J = 3.6$ Гц, тиофен), 6.82–6.75 (2H, м), 6.84 (1H, д, $J = 8.1$ Гц), 7.29 (1H, д, $J = 8.4$ Гц), 7.50–7.37 (2H, м), 7.61 (1H, уш.с.), 7.85–7.72 (3H, м). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 4.04 (2H, с, CH₂), 6.38 (1H, д, $J = 3.6$ Гц, тиофен), 6.40 (1H, д, $J = 3.6$ Гц, тиофен), 6.82–6.73 (2H, м), 6.84 (1H, д, $J = 8.2$ Гц), 7.29 (1H, д, $J = 8.4 = 1.6$ Гц), 7.48–7.38 (2H, м), 7.61 (1H, уш.с.), 7.82–7.72 (3H, м).

3.3 Синтез 9Ant-PheDOT (5)

Синтез антрацен-9-ил(3,4-диметоксифенил)метанола (63)

Синтез 1. В атмосфере азота в трехгорлую круглодонную колбу (500 мл), оборудованную обратным холодильником, магнитной мешалкой, термометром и масляным барботером добавляют 9-антраценкарбоновую кислоту (**61**) (10.3 г, 46.3 ммоль, 1.00 экв.), SOCl₂

(20.0 мл, 276 ммоль, 6.0 экв.), каталитическое количество ДМФА (четыре капли) и хлороформ (100 мл). Реакционную смесь перемешивают при кипении в течение 4 часов (масляная баня, 95 °С). После чего хлороформ и SOCl_2 отгоняют (масляная баня, 120 °С), а остаточный SOCl_2 удаляют в вакууме (20 мбар, масляная баня, 120 °С). Полученное твердое вещество желтого цвета антрацен-9-карбонилхлорид (**62**) (11.2 г, 100%) используют на следующей стадии без очистки и характеристики.

Синтез 2. В атмосфере азота в колбу с полученным антрацен-9-карбонилхлоридом (**62**) (11.2 г, 46.4 ммоль, 1.00 экв.) добавляют 1,2-диметоксибензол (**50**) (6.42 г, 46.5 ммоль, 1.00 экв.) и безводный CH_2Cl_2 (250 мл). Раствор охлаждают до -30 °С и одной порцией добавляют безводный AlCl_3 (6.47 г, 48.5 ммоль, 1.05 экв.). Реакционную смесь нагревают до комнатной температуры, перемешивают в течение 45 минут и затем кипятят с обратным холодильником в течение 14 часов. Смесь охлаждают до комнатной температуры, разбавляют 5% водным HCl (170 мл), перемешивают в течение одного часа, органический слой отделяют и водный слой экстрагируют CH_2Cl_2 (2×100 мл). Объединенные органические слои промывают насыщенным раствором Na_2CO_3 (250 мл), H_2O (250 мл), сушат над MgSO_4 , фильтруют и растворитель упаривают с получением чистого соединения **63** (15.1 г, 95%) в виде желтого порошка.

Антрацен-9-ил(3,4-диметоксифенил)метанон (63). Желтый порошок, выход 15.1 г (95%). Т. пл. > 200 °С. R_f : 0.43 (CH_2Cl_2); 0 (PE). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) 3.88 (3H, с, OCH_3), 3.97 (3H, с, OCH_3), 6.67 (1H, д, $J = 8.3$ Гц, бензол Н-5), 7.01 (1H, д, $J = 7.9$ Гц, бензол Н-6), 7.39 (3H, т, $J = 7.6$ Гц, антрацен Н-2,7), 7.47 (2H, т, $J = 7.4$ Гц, антрацен Н-3,6), 7.75 (2H, д, $J = 8.7$ Гц, антрацен Н-1,8), 7.81 (1H, с, бензол Н-3), 8.06 (2H, д, $J = 8.5$ Гц, антрацен Н-4,5), 8.55 (1H, с, антрацен Н-10). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) 56.1, 110.1, 110.3, 125.4, 126.4, 126.9, 128.1, 128.5, 128.7, 131.0, 131.5, 134.3, 149.4, 154.1, 198.7. Масс-спектр (EI^+): m/z 342.08 (M^+ , 100 %); рассчитано для $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_3$: 342.13.

Попытки восстановления антрацен-9-ил(3,4-диметоксифенил)метанона (63) до 9-(3,4-диметоксибензил)антрацена (66) по реакции Кижнера-Вольфа

В то время как восстановление карбонильной группы гидразином в присутствии KOH по Кижнеру-Вольфу работает хорошо, и мы успешно использовали его для восстановления производных нафталина (см. выше), попытка применить эту реакцию к производному антрацена **63** оказалась безуспешной с получением сложной смеси неразделимых соединений. Одним из побочных процессов было отщепление антрацена, который выделили с выходом 26%.

Антрацен-9-ил(3,4-диметоксифенил)метанол (**63**) (14.90 г, 43.5 ммоль, 1.00 экв.) и гидразингидрат (13.0 г, 260 ммоль, 6 экв.) перемешивают в диэтиленгликоле (150 мл) в течение 1 ч до полного растворения. Добавляют КОН (11.0 г, 196 ммоль, 4.5 экв.) и смесь перемешивают при 120 °С в течение 2 часов. Нагревают реакционную массу до 200 °С и отгоняют избыток гидразина и воды. Затем смесь перемешивают при 215 °С в течение 2 часов, а затем при 225 °С в течение дополнительных 1.5 часов. Смесь охлаждают до комнатной температуры, разбавляют водой (400 мл) и подкисляют концентрированной HCl (~ 22 мл) до pH ~ 2. Добавляют толуол (200 мл) и реакционную смесь перемешивают в течение 15 минут. Органический слой отделяют, и водный слой экстрагируют Et₂O (4 x 150 мл). Объединенные органические слои промывают водой (3 x 100 мл), сушат над MgSO₄ и фильтруют. Диэтиловый эфир выпаривают, а остаточный толуольный раствор пропускают через колонку с силикагелем, которую затем промывают толуолом, получая сырую смесь продуктов (8.2 г). Неочищенный продукт очищают на колонке с силикагелем (HxD = 25x5 см, элюент: толуол). Первая выделенная фракция - чистый антрацен (2.01 г, 26%). Следующие фракции представляют собой сложную смесь, которую трудно разделить.

9-(Бромметил)антрацен (**65**) [190]

В атмосфере азота в трехгорлой круглодонной колбе (1 л) растворяют антрацен-9-илметанол (**64**) (15.04 г, 72.2 ммоль, 1.00 экв.) в толуоле (400 мл) и раствор охлаждают до 0 °С. К этому раствору по каплям добавляют PBr₃ (9.0 мл, 95 ммоль, 1.32 экв.) в течение 20 минут и смесь перемешивают при 0 °С в течение одного часа. Смесь нагревают до комнатной температуры и разбавляют насыщенным раствором Na₂CO₃ (170 мл). Слой толуола отделяют, и водную фазу экстрагируют толуолом (2 x 50 мл). Объединенные органические слои промывают водой (2 x 100 мл), а затем рассолом (100 мл), сушат над MgSO₄, фильтруют, концентрируют (путем отгонки некоторого количества толуола) до объема ~150 мл и оставляют кристаллизоваться в течение ночи в холодильнике при приблизительно +5 °С. Осадок фильтруют, промывают холодным толуолом (50 мл) и сушат с получением чистого 9-(бромметил)антрацена (**65**) (12.5 г, 64%) в виде желтого кристаллического вещества.

9-(Бромметил)антрацен (65**).** Желтые кристаллы, выход 12.5 г (64%). Т. пл. > 200 °С. R_f: 0.83 (толуол). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 5.55 (2H, с, CH₂), 7.50 (2H, т, J = 7.5 Гц, H-3,6), 7.66–7.62 (2H, м, H-2,7), 8.04 (2H, д, J = 8.5 Гц, H-4,5), 8.31 (2H, д, J = 8.9 Гц, H-1,8), 8.50 (1H, с, H-10).

9-(3,4-Диметоксибензил)антрацен (66)

Метод А. В атмосфере азота в трехгорлую круглодонную колбу добавляют антрацен-9-илметанол (**64**) (510 мг, 2.45 ммоль, 1.00 экв.), 1,2-диметоксибензол (**50**) (402 мг, 2.91 ммоль, 1.19 экв.) и безводный CH_2Cl_2 (45 мл). Смесь охлаждают до $-70\text{ }^\circ\text{C}$ и одной порцией добавляют безводный AlCl_3 (318 мг, 2.40 ммоль, 0.98 экв.). Реакционную смесь нагревают до $-45\text{ }^\circ\text{C}$ (30 минут), до $-30\text{ }^\circ\text{C}$ (30 мин) и до $-20\text{ }^\circ\text{C}$ (30 мин). Далее её перемешивают при $-20\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 минут, медленно разбавляют 5% раствором HCl (40 мл) и перемешивают в течение 15 минут. Органический слой отделяют, и водную фазу экстрагируют CH_2Cl_2 (2×20 мл). Объединенные органические слои промывают водой (3 x 40 мл), сушат над MgSO_4 , фильтруют и растворитель упаривают досуха с получением сырого продукта (830 мг, $> 100\%$) в виде порошка желтого цвета. Сырой продукт очищают флэш-хроматографией на силикагеле (колонка 80 г, УФ-обнаружение при $\lambda = 285, 380$ нм, элюент: толуол) с получением чистого соединения **66** (563 мг, 70%) в виде желтого порошка. Спектры ЯМР соединения совпадают с продуктом **66**, полученным из 9-(бромметил)антрацена **65**.

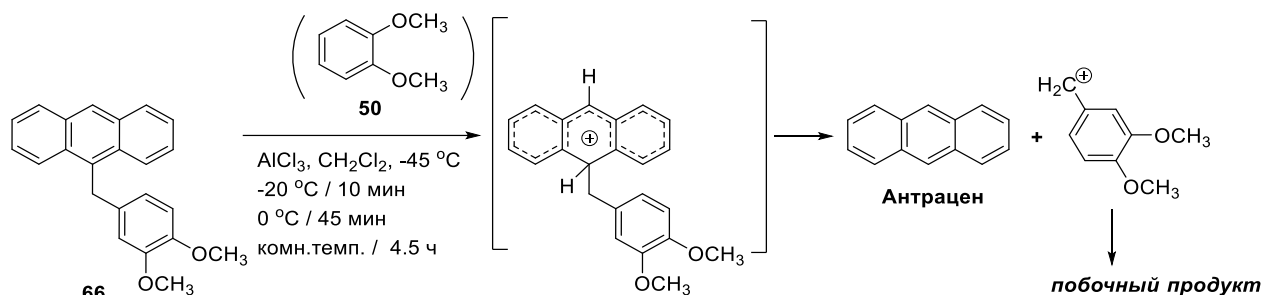
Метод В. В атмосфере азота в трехгорлую круглодонную колбу (100 мл) добавляют 9-(бромметил)антрацен (**65**) (500 мг, 1.84 ммоль, 1.00 экв.), 1,2-диметоксибензол (**50**) (263 мг, 1.90 ммоль, 1.03 экв.) и безводный CH_2Cl_2 (45 мл). Смесь охлаждают до $-75\text{ }^\circ\text{C}$ и одной порцией добавляют безводный AlCl_3 (236 мг, 1.77 ммоль, 0.96 экв.). Реакционную смесь нагревают до $-40\text{ }^\circ\text{C}$ (20 мин), перемешивают при $-40\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч и медленно разбавляют 5% раствором HCl (40 мл). Органический слой отделяют, и водную фазу экстрагируют CH_2Cl_2 (2×20 мл). Объединенные органические слои промывают водой (3 x 40 мл), сушат над Na_2SO_4 , фильтруют и растворитель упаривают досуха с получением сырого продукта (705 мг, $> 100\%$) в виде желтого полутвердого вещества. Сырой продукт очищают флэш-хроматографией на силикагеле (УФ-детекция при $\lambda = 285, 380$ нм, элюент: толуол) с получением чистого соединения **66** (333 мг, 55%) в виде желтого кристаллического вещества.

9-(3,4-Диметоксибензил)антрацен (66). Желтые кристаллы, выход 333 мг (55%). Т. пл. $> 140\text{ }^\circ\text{C}$. R_f : 0.7 (CH_2Cl_2); 0.65 (Et_2O); 0.3 (толуол). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) 3.73 (3H, с, OCH_3), 3.78 (3H, с, OCH_3), 4.96 (2H, с, CH_2), 6.51 (1H, д, $J = 8.2$ Гц, бензол Н-6), 6.66 (1H, д, $J = 8.2$ Гц, бензол Н-5), 6.79 (1H, с, бензол Н-3), 7.48–7.45 (4H, м, антрацен Н-2,3,6,7), 8.05–8.03 (2H, м, антрацен Н-1,8), 8.24–8.22 (2H, м, антрацен Н-4,5), 8.44 (1H, с, антрацен Н-10). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) 33.1, 55.8, 55.8, 111.2, 111.5, 120.0, 124.8, 124.9, 125.8, 126.5, 129.1, 130.5, 131.6, 131.9, 133.4, 147.2, 148.9. Масс-спектр (EI^+): m/z 328.09 (M^+ , 100 %); рассчитано для $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_2$: 328.15.

Метод С. Масштабируемый синтез

В атмосфере азота в трехгорлую круглодонную колбу (1 л) добавляют 9-(бромметил)антрацен (**65**) (10.91 г, 40.2 ммоль, 1.00 экв.), 1,2-диметоксибензол (**50**) (6.11 г, 44.2 ммоль, 1.1 экв.) и безводный CH_2Cl_2 (500 мл). Смесь охлаждают до $-75\text{ }^\circ\text{C}$ и одной порцией добавляют безводный AlCl_3 (1.61 г, 12.1 ммоль, 0.3 экв.). Реакционную смесь нагревают до $-20\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 40 мин, перемешивают при $-20\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1,5 ч, медленно разбавляли 5% раствором HCl (500 мл) и перемешивают в течение 1 ч. Слой CH_2Cl_2 отделяют, и водную фазу экстрагируют CH_2Cl_2 (3×100 мл). Объединенные органические слои промывают водой (3×80 мл), сушат над MgSO_4 , фильтруют и растворитель упаривают досуха с получением сырого продукта (14.2 г, $> 100\%$) в виде желто-коричневого масла. Сырой продукт очищают флэш-хроматографией на силикагеле (УФ-детекция при $\lambda = 285, 380$ нм, элюент: толуол), вымывая сначала антрацен (567 мг, 6.53%), а затем частично чистый продукт (12.35 г, 93%). Этот сырой продукт дополнительно очищают флэш-хроматографией на силикагеле (УФ-детекция при $\lambda = 285, 380$ нм; элюент: толуол) с получением соединения **66** (10.1 г, 76%) в виде желтого порошка. Согласно спектру ЯМР ^1H чистота образца составляет ок. 85–90%, и его можно использовать в дальнейшем синтезе катехола **67** без дополнительной очистки.

Исследование стабильности соединения **66** в кислых условиях



При проведении синтеза соединения **66** с нагреванием реакционной смеси в конце реакции до комнатной температуры (перед гашением смеси водой) выход продукта был существенно ниже. Было также обнаружено, что в реакции образовывалось некоторое количество антрацена (что контролировалось ТСХ реакционной смеси или ТСХ-анализом сырого продукта). Это предполагает низкую стабильность соединения **66** в кислых условиях (в присутствии AlCl_3 в качестве кислоты Льюиса). Для проверки этого предположения был проведен эксперимент по контролю превращений смеси чистого соединения **66** с AlCl_3 в сухом CH_2Cl_2 в атмосфере азота.

В атмосфере азота 9-(3,4-диметоксибензил)антрацен (**66**) (20 мг, 0.061 ммоль) и 1,2-диметоксибензол (**50**) (17.3 мг, 0.123 ммоль) растворяют в сухом CH_2Cl_2 (2 мл) и смесь

охлаждают до $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Сухой AlCl_3 (8.2 мг, 0.061 ммоль) добавляют одной порцией и смесь перемешивают, постепенно повышая температуру и контролируя реакцию при помощи ТСХ:

$-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ (светло-желтоватый раствор) // от $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 10 мин (светло-коричневатый раствор), от $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 мин (светло-коричневый раствор) // $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 45 мин (коричневый раствор), от $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 мин (коричневый раствор) // $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4,5 часа.

Некоторое количество антрацена обнаружено методом ТСХ после перемешивания реакционной смеси при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 минут. Относительная интенсивность антраценового пятна увеличивается при перемешивании смеси при комнатной температуре, при этом через 1,5-3 часа образуется значительное количество антрацена. Это подтверждает, что целевой продукт **66**, полученный алкилированием по Фриделю-Крафтсу 1,2-диметоксибензола (**50**) 9-бромметилантраценом (**65**), нестабилен в кислых условиях при комнатной температуре. Следовательно, температура реакции во время алкилирования не должна превышать -20 – $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (мы не смогли провести реакцию алкилирования при нагревании, и значительное количество антрацена было обнаружено методом ТСХ в неочищенном продукте). Эта нестабильность, скорее всего, является реакцией, катализируемой кислотой Бренстеда: она начинается с протонирования С-1 атома антрацена с образованием карбокатиона, за которым следует отщепление 3,4-диметоксибензильного катиона и повторная ароматизация антраценового кольца (кислотный катализ также возможен). Это также может (по крайней мере частично) объяснить низкие выходы катехола **67** в реакции деметилирования соединения **66** более слабой кислотой Льюиса VBr_3 .

9-(3,4-Дигидроксибензил)антрацен (**67**)

В атмосфере азота в трехгорлую круглодонную колбу (500 мл) добавляют 9-(3,4-диметоксибензил)антрацен (**66**) (7.74 г, 23.6 ммоль, 1.00 экв.) и безводный CH_2Cl_2 (240 мл). Смесь охлаждают до $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ и в реакционную колбу добавляют раствор VBr_3 (9.0 мл, 95 ммоль, 4.0 экв.) в безводном CH_2Cl_2 (22 мл) по каплям при помощи шприца в течение 20 минут. Реакционная смесь самопроизвольно нагревается до комнатной температуры и её перемешивают в течение трех часов. Реакционную смесь медленно разбавляют H_2O (300 мл) и перемешивают в атмосфере азота в течение 45 минут. Органический слой отделяют, и водную фазу экстрагируют CH_2Cl_2 (3×100 мл). Объединенные органические слои промывают водой (4 \times 200 мл), сушат над MgSO_4 , фильтруют и растворитель упаривают, получая неочищенное соединение **67** (6.60 г, 93%) в виде серо-коричневого твердого вещества. Неочищенный продукт очищают флэш-хроматографией на силикагеле (УФ-детекция при $\lambda = 285, 390$ нм, элюент:

CH₂Cl₂*) с получением чистого катехола (**67**) (2.48 г, 35%) в виде грязно-белого кристаллического вещества.

*Повторные синтезы / очистка показали, что очистка этого соединения с помощью флэш-хроматографии лучше работает при градиенте элюента от толуола до толуола:Et₂O = 4:1, что дает аналитически чистое соединение **67** в виде бесцветного кристаллического вещества.

9-(3,4-Дигидроксибензил)антрацен (67). Бесцветные кристаллы, выход 2.48 г (35%). Т. пл. > 140 °С. R_f: 0.68 (Et₂O), 0.58 (Et₂O:толуол = 1:1), 0.51 (Et₂O:толуол = 1:2), 0.24 (Et₂O:толуол = 1:4), 0.12 (CH₂Cl₂); 0.07 (толуол); 0.04 (Et₂O:PE = 4:1); 0 (PE). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 4.84 (1H, с, OH), 4.88 (2H, с, CH₂), 4.91 (1H, с, OH), 6.50 (1H, д, J = 1.7 Гц, бензол), 6.64 (1H, дд, J = 8.0, 1.8 Гц, бензол H-5), 6.71 (1H, д, J = 8.2 Гц, бензол H-6), 7.47–7.42 (4H, м, антрацен H-2,3,6,7), 8.04–7.99 (2H, м, антрацен H-1,8), 8.22–8.17 (2H, м, антрацен H-4,5), 8.42 (1H, с, антрацен H-10). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 32.7, 115.2, 115.3, 120.6, 124.7, 124.9, 125.8, 126.5, 129.1, 130.4, 131.6, 132.0, 133.9, 141.6, 143.3. Масс-спектр (EI⁺): m/z 300.27 (M⁺, 100 %); рассчитано для C₂₁H₁₆O₂: 300.12.

6-(Антрацен-9-илметил)бензо[b]тиено[3,4-e][1,4]диоксин (9Ant-PheDOT, 5)

В атмосфере азота 9-(3,4-дигидроксибензил)антрацен (**67**) (2.228 г, 7.42 ммоль, 1.00 экв.), 3,4-диметокситиофен (**44**) (1.338 г, 9.28 ммоль, 1.25 экв.) и моногидрат п-толуолсульфоновой кислоты (0.142 г, 0.747 ммоль, 0.10 экв.) в бензоле (18 мл) нагревают с обратным холодильником в течение 48 часов (исходная желтая суспензия растворяется при нагревании с обратным холодильником, и смесь меняет цвет до темно-коричневого в течение реакции). Растворитель удаляют в вакууме, остаток переносят на колонку с силикагелем (3 x 10 см, элюент: PE:толуол=2:1) с получением сырого продукта (857 мг, ~ 30%) в виде желтого порошка. Неочищенный продукт очищают флэш-хроматографией на силикагеле (УФ-детекция при λ = 285, 380 нм, элюент: PE, PE:толуол = 2:1). Первая фракция, вымытая PE, представляет собой антрацен (598 мг, 45%). Дальнейшее вымывание с градиентом от PE до PE:толуол, 2:1, дает неочищенное соединение **9Ant-PheDOT (5)** (123 мг, 4.4%) в виде желтого порошка (чистота ~ 80%, согласно ¹H ЯМР). Этот продукт снова очищают флэш-хроматографией ({80 г + 40 г} колонки RediSep™ Gold, сферический силикагель 20-40 мкм; УФ-детекция при λ = 285, 380 нм; элюент: PE: толуол, 7:3) с получением чистого соединения **9Ant-PheDOT (5)** (48 мг, 1.7%) в виде светло-желтого порошка. На последней стадии соединение **9Ant-PheDOT (5)** также может быть очищено перекристаллизацией из CH₂Cl₂ с получением аналитически чистого образца.

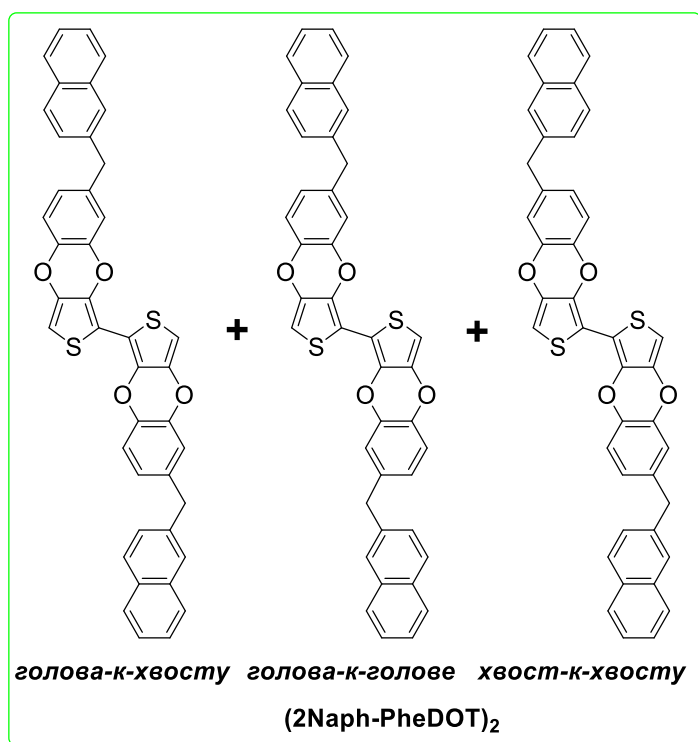
6-(Антрацен-9-илметил)бензо[*b*]тиено[3,4-*e*][1,4]диоксин (9Ant-PheDOT, 5). Светло-желтый порошок, выход 48 мг (1.7%). Т. пл. > 120 °С. R_f : 0.46 (PE:толуол = 2:1). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) 4.91 (2H, с, CH_2), 6.30 (1H, д, $J=3.56$ Гц, тиофен), 6.36 (1H, д, $J=3.6$ Гц, тиофен), 6.60 (1H, с, бензол Н-3), 6.80–6.70 (2H, м, бензол Н-5,6), 7.54–7.41 (4H, м, антрацен Н-2,3,6,7), 8.07–8.0 (2H, м, антрацен Н-1,8), 8.24–8.11 (2H, м, антрацен Н-4,5), 8.44 (1H, с, антрацен Н-10). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) 32.6 (CH_2), 100.7, 100.8, 116.3, 116.6, 123.2, 124.5, 124.9, 126.0, 126.8, 129.2, 130.4, 131.2, 131.6, 136.7, 138.9, 139.0, 139.1, 140.7. Масс-спектр (EI^+): m/z 380.09 (M^+ , 100 %); рассчитано для $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$: 380.10.

3.4 Синтез димера (2Naph-PheDOT)₂ (7) [109]

Синтез 1. В атмосфере азота в сухую двугорлую круглодонную колбу добавляют **2Naph-PheDOT (6)** (160 мг, 0.484 ммоль, 1.00 экв.) и безводный ТГФ (10 мл). Раствор перемешивают и охлаждают до $-(80-90)$ °С, и *n*-BuLi (1,6 М в гексане, 0.34 мл, 0.544 ммоль, 1.12 экв.) добавляют по каплям в течение 10 минут в реакционную колбу, поддерживая температуру в диапазоне $-(75 - 80)$ °С. Реакционная смесь самопроизвольно нагревается до $+10$ °С и её перемешивают при этой температуре еще 1 час. Смесь снова охлаждают до $-(80-90)$ °С, быстро добавляют в одну порцию безводный (высушенный в печи при ~ 170 °С) CuCl_2 (70 мг, 0.521 ммоль, 1.08 экв.), далее смесь самопроизвольно нагревается до комнатной температуры и её перемешивают при этой температуре в течение 17 часов. Тетрагидрофуран удаляют, продувая смесь азотом, к остатку добавляют теплый толуол (10 мл) и смесь фильтруют через короткую колонку с силикагелем (высота 3 см), вымывая продукт теплым толуолом (5×10 мл). Растворитель упаривают, получая сырой продукт (100 мг, 62.9%) в виде желтого порошка. Неочищенный продукт очищают флэш-хроматографией на силикагеле (УФ-детекция при 295, 320 нм; элюенты: PE (для удаления побочных продуктов), затем толуол) с получением чистого димера **(2Naph-PheDOT)₂ (7)** (60 мг, 38%) в виде желтоватого порошка. Растворимость димера **(2Naph-PheDOT)₂ (7)** низкая, поэтому очистка большого количества на колонке (хотя и эффективная) проблематична. Продукт может быть более эффективно очищен перекристаллизацией из бензола или толуола (после начальной предварительной очистки на короткой колонке), как показано в Синтезе 2.

Синтез 2. В атмосфере азота в трехгорлую круглодонную колбу добавляют **2Naph-PheDOT (6)** (502 мг, 1.50 ммоль, 1.00 экв.) и безводный ТГФ (25 мл). Перемешиваемый раствор охлаждают до -90 °С и *n*-BuLi (1.6 М в гексане, 1.00 мл, 1.60 ммоль, 1.05 экв.) добавляют в реакционную колбу по каплям в течение 10 минут, поддерживая температуру реакционной смеси на уровне $-(80 - 90)$ °С. Смесь перемешивают при $-(70-80)$ °С в течение 15 минут, затем

дают медленно нагреться до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (примерно 1.5 часа) и перемешивают при этой температуре в течение 30 минут. Смесь снова охлаждают до $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и добавляют в одну порцию безводный (высушенный в печи при $\sim 170\text{ }^{\circ}\text{C}$) CuCl_2 (220 мг, 1.60 ммоль, 1.08 экв.). Смеси дают медленно нагреться до комнатной температуры и перемешивают в течение 15 часов (в атмосфере азота). Тетрагидрофуран упаривают досуха, к остатку добавляют воду (25 мл), смесь перемешивают в течение 30 мин и твердое вещество отфильтровывают, промывают гексаном и сушат в вакууме, получая неочищенный продукт (567 мг) в виде серого (светло-голубоватого) твердого вещества (цвет от следов соли Cu). Неочищенный продукт суспендируют в горячем толуоле, переносят на колонку с силикагелем (DxH $\sim 2\text{-}8\text{ см}$) и промывают горячим толуолом ($\sim 500\text{ мл}$). Раствор толуола концентрируют до объема приблизительно 20 мл и оставляют кристаллизоваться. Осадок отфильтровывают, промывают холодным толуолом (0.5 мл) и сушат в вакууме с получением чистого димера **(2Naph-PheDOT)₂** (**7**) (290 мг, 58%) в виде белого кристаллического вещества. Согласно ЯМР соединение находится в виде 3 региоизомеров:



(2Naph-PheDOT)₂ (**7**). Бесцветные кристаллы, выход 290 мг (58%). Т. пл. $> 250\text{ }^{\circ}\text{C}$. $R_f = 0.75$ (толуол); 0.23 (PE). Спектр ЯМР $^1\text{H}^*$ (400 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) [4.05 + 4.04] (4H в общем, два синглета от региоизомеров, CH_2), [6.40 + 6.38 + 6.35] (2H в общем, три синглета от региоизомеров, тиофен H-5,5'), 6.97–6.70 (6H, м, бензол), 7.29 (2H, м, нафталин H-3,3'), 7.50–7.38 (4H, м, нафталин H-6,6',7,7'), 7.61 (2H, уш.с., нафталин H-1,1'), 7.85–7.72 (6H, м, нафталин H-4,4',5,5',8,8'). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}^{**}$ (100 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) [41.2 + 41.2] (CH_2), 99.4, 99.4, 109.7, 109.7, 109.8, 116.6, 116.9, 116.9, 117.2, 117.2, 117.5, 124.1, 124.1, 124.4, 125.4, 125.4, 126.0,

127.0, 127.0, 127.3, 127.4, 127.4, 127.5, 127.5, 127.6, 128.2, 132.1, 133.5, 134.8, 134.9, 136.8, 136.9, 137.1, 137.1, 138.0, 138.1, 138.5, 138.6, 138.6, 139.0, 139.0, 139.1, 140.5, 140.5, 140.5. Масс-спектр (EI+): m/z 658.18 (M^+ , 100%); рассчитано для $C_{42}H_{26}O_4S_2$: 658.13. Масс-спектр (ESI+): m/z 659.3 (MH^+ , 100%); рассчитано для $C_{42}H_{26}O_4S_2$: 658.13.

** в ЯМР 1H спектре, три сигнала тиофена при [6.40 + 6.38 + 6.35] имеют близкую интенсивность. После перекристаллизации из бензола наблюдалось снижение интенсивности сигналов при 6,40 и 6,35 м.д. по сравнению с интенсивностью среднего сигнала при 6.38, что указывает на то, что один из региоизомеров имеет более низкую растворимость и кристаллизуется первым. Общий интеграл этих трех сигналов не меняется при перекристаллизации и остается равным 2H.*

*** Поскольку продукт представляет собой смесь региоизомеров, общее количество углеродных сигналов не совпадает с одной структурой изомера.*

3.5 Синтез тримера (2Naph-PheDOT)₃ (8)

1,3-Дибром-6-(нафталин-1-илметил)бензо[*b*]тиено[3,4-*e*][1,4]диоксин (68)

Бромирование **2Naph-PheDOT** (6) проводили N-бромсукцинимидом (NBS) в ДМФА аналогично бромированию незамещенного **PheDOT** (1a) [109]. В атмосфере азота **2Naph-PheDOT** (6) (100.0 мг, 0.303 ммоль, 1.00 экв.) растворяют в безводном ДМФА (1 мл) и к реакционной смеси добавляют N-бромсукцинимид (NBS) (115.3 мг, 0.648 ммоль, 2.14 экв.) в одну порцию и перемешивают при комнатной температуре 2,5 часа, защищая от света. За ходом реакции следят с помощью ТСХ [элюент: PE:CH₂Cl₂ = 2:1]. Полученный белый осадок фильтруют, промывают теплой водой (76 мл) и сушат в вакууме с получением чистого соединения **68** (134.5 мг, 92%) в виде белого порошка.

1,3-Дибром-6-(нафталин-1-илметил)бензо[*b*]тиено[3,4-*e*][1,4]диоксин (68).

Бесцветный порошок, выход 134.5 мг (92%). Т. пл. > 120 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 4.06 (2H, с, CH₂), 6.86 (1H, д, $J = 9.4$ Гц), 6.88 (1H, с), 6.95 (1H, д, $J = 8.1$ Гц), 7.28 (1H, д, $J = 8.4$ Гц), 7.50–7.40 (2H, м), 7.62 (1H, уш.с.), 7.85–7.75 (3H, м). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 41.2 (CH₂), 86.8, 86.9, 116.8, 117.3, 124.7, 125.5, 126.1, 127.1, 127.3, 127.5, 127.6, 128.3, 132.1, 133.5, 137.3, 137.4, 137.7, 137.7, 138.2, 139.7. Масс-спектр (EI+): m/z 487.95 (M^+ , 100%, $^{79}Br/^{79}Br$), 489.92 (58.1%, $^{79}Br/^{78}Br$), 486.02 (48.5%, $^{81}Br/^{81}Br$); рассчитано для $C_{21}H_{12}Br_2O_2S$: 487.89 (100%, $^{79}Br/^{79}Br$), 485.89 (51.4%, $^{79}Br/^{78}Br$), 489.89 (48.6%, $^{81}Br/^{81}Br$).

**Триметил(7-(нафталин-1-илметил)бензо[*b*]тиено[3,4-*e*][1,4]диоксин-1-ил)станнан
(69)**

В атмосфере азота в трехгорлой колбе **2Naph-PheDOT (6)** (243 мг, 0.735 ммоль, 1.00 экв.) растворяют в сухом ТГФ (10 мл) и смесь охлаждают до $-(80-90)^\circ\text{C}$. К этому раствору по каплям добавляют *n*-BuLi (1.6 М в гексане, 0.51 мл, 0.816 ммоль, 1.11 экв.) в течение 10 минут, поддерживая температуру в диапазоне $-(75-80)^\circ\text{C}$. Смеси дают медленно нагреться до $+10^\circ\text{C}$ в течение примерно 30 минут и перемешивают при этой температуре еще 1 час. Затем раствор снова охлаждают до $-(80-90)^\circ\text{C}$ и добавляют по каплям раствор Me_3SnCl (1.0 М в ТГФ, 0.83 ммоль, 1.13 экв.) в течение 10 минут при интенсивном перемешивании. Этому раствору дают нагреться до комнатной температуры и перемешивают в течение 17 часов. Растворитель упаривают, продувая колбу азотом, и остаток разбавляют 5% раствором NH_4Cl (20 мл) и гексаном (20 мл). Органический слой отделяют, а водный слой экстрагируют гексаном (2×8 мл). Объединенные органические слои промывают водой (15 мл), фильтруют через мембранный фильтр с размером пор 0,5 мкм, гексан выпаривают и остаток сушат в вакууме (0.03 мбар) с получением соединения **69** (349 мг, 96%) в виде желтоватого масла. По данным ЯМР ^1H чистота образца составляет $\sim 85\%$. Его используют на следующем этапе без дополнительной очистки.

**Триметил(7-(нафталин-1-илметил)бензо[*b*]тиено[3,4-*e*][1,4]диоксин-1-ил)станнан
(69).** Желтоватое масло, выход 349 мг (96%). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) [9H в общем, два региоизомера: (0.39, т, $J_{\text{H-Sn}} = 28.8$ Гц) + (0.38, т, $J_{\text{H-Sn}} = 29.2$ Гц), $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$], 4.04 (2H, с, CH_2), [1H в общем, два региоизомера: (6.64, т, $J_{\text{H-Sn}} = 6.6$ Гц) + (6.62, т, $J_{\text{H-Sn}} = 6.8$ Гц), тиофен H-2/5], 6.85–6.72 (3H, м), 7.33–7.26 (1H, м), 7.34–7.28 (2H, м), 7.62 (1H, уш.с.), 7.84–7.72 (3H, м).

2Naph-PheDOT тример, $(2\text{Naph-PheDOT})_3$ (8)

Реакцию проводят в атмосфере аргона. В колбу добавляют соединение **69** (340 мг / чистота 85%, 0.586 ммоль, 2.42 экв.), соединение **68** (118 мг, 0.242 ммоль, 1.00 экв.), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (28 мг, 0.024 ммоль), 0.1 экв.), сухой CuI (9.1 мг, 0.048 ммоль, 0.2 экв.) и сухой CsF (147 мг, 0.968 ммоль, 4.0 экв.) и сушат в вакууме (<0.05 мбар) в течение 1 час. Колбу продувают аргоном, добавляют сухой ДМФА (4 мл) и смесь перемешивают при $+50^\circ\text{C}$ в течение 14 часов, а затем при $+70^\circ\text{C}$ в течение 22 часов, в течение которых цвет смеси (суспензии) меняется от светло-коричневого до более темного коричневатого-оранжевого. За ходом реакции следили при помощи ТСХ. После завершения реакции растворитель упаривают досуха, к остатку добавляют 10% раствор HCl (20 мл) и смесь перемешивают в течение 10 минут. Осадок отфильтровывают,

промывают теплой водой (10 x 10 мл) и сушат в вакууме с получением сырого соединения (391 мг, > 100%) в виде коричневого твердого вещества. Неочищенный продукт переносят в аппарат Сокслета с короткой колонкой с силикагелем (DxH = 2 x 4 см) и промывают горячим PE (4 x 300 мл). После выпаривания PE получают исходный мономер **2Naph-PheDOT (6)** (94 мг) в виде белого твердого вещества. Остаточный продукт на колонке с силикагелем в аппарате Сокслета затем экстрагируют горячим толуолом в течение 2 дней с получением (после выпаривания растворителя) неочищенного тримера **(2Naph-PheDOT)₃ (8)** (99.6 мг, 41.7%) в виде светло-коричневого твердого вещества. Дальнейшая экстракция остатка в аппарате Сокслета горячим толуолом в течение 1 дня дает дополнительную порцию несколько менее чистого тримера **(2Naph-PheDOT)₃ (8)** (19.7 мг, 8.2%) в виде светло-коричневого твердого вещества. Тример **(2Naph-PheDOT)₃ (8)** является очень нерастворимым соединением, поэтому нам не удалось записать спектр ЯМР ¹H хорошего качества, чтобы он мог идентифицировать и правильно интегрировать все сигналы. Тример был охарактеризован MALDI MS, который показывает хорошее совпадение экспериментального и теоретического масс-спектров (включая массовое распределение изотопов молекулярного иона).

(2Naph-PheDOT)₃ (8). Светло-коричневый порошок, выход 99.6 мг (50%). Т. пл. > 250 °C. Масс-спектр (MALDI): *m/z* 986.1841; рассчитано для C₆₃H₃₈O₆S₃: 986.1831.

3.6 Синтез несимметричного гексаноил-замещенного димера PheDOT (9)

3,4-Диметокситиофен (44) [191]

Реакцию проводят в атмосфере азота. В трёхгорлую колбу добавляют метилат натрия (354.0 г, 6.55 моль, 6.01 экв.) и метанол (1,2 л). После растворения метилата натрия добавляют йодид калия (6.59 г, 39.7 ммоль), сухой CuO (90.0 г, 1.13 моль) и 3,4-дибромтиофен **(70)** (264.3 г, 1.09 моль, 1.00 экв.). Реакционную массу перемешивают при температуре 84 °C в течение 24 часов, контроль за температурным режимом осуществляют при помощи термометра. По завершении реакции концентрируют реакционную смесь при помощи вакуумной отгонки части метанола (200 мбар, 45 °C) до объёма 500 мл и выливают в воду (3.5 л). 3,4-диметокситиофен экстрагируют из водного слоя диэтиловым эфиром (6x350 мл), объединённые эфирные экстракты сушат над безводным Na₂SO₄, отфильтровывают и упаривают эфир досуха. Получают 156.9 г (99.6%) неочищенного продукта в виде масла коричневого цвета. Полученный продукт очищают вакуумной перегонкой от примеси 3-метокситиофена [b.p. ~65 °C/10–12 мбар]. Получают чистый 3,4-диметокситиофен **(44)** [b.p. ~80 °C/1–1.5 мбар] в виде прозрачного масла с выходом 142.5 г (91%).

3,4-Диметокситиофен (44). Бесцветное масло, выход 142.5 г (91%). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) 3.86 (6H, с, 2 CH_3), 6.19 (2H, с, тиофен). ИК-спектр, cm^{-1} : 3113, 2948, 2025, 1571.

3,4-(1,2-Фенилендиокси)тиофен (PheDOT, 1a) [3]

Метод А. Реакцию проводят в атмосфере азота. В сухую трёхгорлую колбу с термометром и насадкой Дина-Старка загружают 3,4-диметокситиофен (**44**) (19.2 г, 0.119 моль, 90% чистоты, 1.00 экв.), катехол (**71**) (57.7 г, 0.524 моль, 4.40 экв.), бензол (250 мл) и моногидрат пара-толуолсульфонокислоты (1.54 г, 8.89 ммоль, 0.07 экв.). Реакцию проводят при перемешивании при кипении растворителя ($t = 80\text{ }^\circ\text{C}$), реакционная масса в растворе коричневого цвета. Протекание реакции контролируют отбором проб и их анализом при помощи тонкослойной хроматографии на силикагеле [элюент: петролейный эфир]. (В ходе реакции не наблюдают отделения воды при помощи насадки Дина-Старка, вероятно, вследствие образования большого количества метанола в реакции). Через 45 часов реакционную колбу оставляют охлаждаться до комнатной температуры, затем помещают в холодильник на 30 минут, отфильтровывают непрореагировавший катехол и промывают его бензолом (9x50 мл). Объединённые фильтраты предварительно очищают от смолы, пропуская через колонку с 2 см силикагеля. Далее концентрируют очищенный фильтрат до объёма 250 мл, промывают его 10% раствором соды (3x100 мл) и водой (3x80 мл), сушат над безводным MgSO_4 , отфильтровывают и упаривают бензол досуха. Получают 16.97 г (74.3%) неочищенного продукта в виде порошка жёлтого цвета. Сырой продукт очищают флэш хроматографией на силикагеле (УФ-детекция при $\lambda=285, 298\text{ нм}$, элюент: петролейный эфир) с получением чистого 3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофена (**1a**) (белые кристаллы) с выходом 7.31 г (32 %).

Метод В. Реакцию проводят в атмосфере азота. В сухую двухгорлую колбу загружают 3,4-диметокситиофен (**44**) (97.4 г, 0.675 моль, 1.00 экв.), катехол (**71**) (259 г, 2.36 моль, 3.49 экв.), толуол (1.1 л) и моногидрат пара-толуолсульфонокислоты (7.65 г, 40.2 ммоль, 0.06 экв.). Реакцию проводят при перемешивании при температуре $90\text{ }^\circ\text{C}$. Протекание реакции контролируют отбором проб и их анализом при помощи ТСХ [элюент: PE]. Через 160 часов реакционную колбу охлаждают до комнатной температуры, помещают в холодильник на 1 час для кристаллизации катехола, отфильтровывают непрореагировавший катехол (**71**) и промывают его толуолом (9x70 мл). Объединённые фильтраты предварительно очищают от смолы, пропуская его через колонку с 3 см силикагеля и упаривают толуол досуха. 3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофен (**1a**) экстрагируют из полученного порошка оранжевого цвета горячим

гексаном в три этапа: первый - 10x100 мл, второй – 6x100 мл, третий -3x150 мл, и последовательно пропускают экстракты каждого этапа через колонку с 10 см слоем силикагеля. Далее подупаривают гексан из экстракта с первого этапа и при охлаждении выкристаллизовывают из него белый осадок, который промывают далее холодным гексаном (2x20 мл) и сушат. Получают чистый 3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофен (**1a**) с выходом 20.96 г (16.2 %) в виде кристаллов белого цвета. Упаривают гексан из очищенного силикагелем экстракта второго и третьего этапа, наносят образовавшийся влажный белый осадок на силикагель и очищают флэш хроматографией на силикагеле (УФ-детекция при $\lambda=285, 298$ нм, элюент: PE). В процессе очищения на колонке выделяют чистый 3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофен (**1a**) (белые кристаллы) с выходом 7.22 г (5.6 %). Суммарный выход чистого 3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофена составил 28.2 г (21.8 %).

2-н-Гексаноил-3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофен (**74**)

Реакцию проводят в атмосфере азота. В сухую трёхгорлую колбу добавляют безводный AlCl_3 (4.44 г, 33.3 ммоль, 2.09 экв.), **PheDOT (1a)** (3.02 г, 15.9 ммоль, 1.00 экв.) и сухой дихлорметан (250 мл). Реакционную смесь охлаждают льдом и ацетоном до 0 °С. При –5 °С и интенсивном перемешивании в течение 15 минут добавляют раствор гексаноил хлорида (**72**) (2.24 г, 16.6 ммоль, 1.04 экв.) в CH_2Cl_2 (20 мл). После чего оставляют реакционную смесь самопроизвольно нагреваться до комнатной температуры. Протекание реакции контролируют отбором проб и их анализом при помощи ТСХ. Через 50 часов реакционную смесь заливают разбавленной HCl и отделяют органический слой. Водный слой промывают CH_2Cl_2 (4x20 мл), объединённые органические слои промывают насыщенным раствором Na_2CO_3 до нейтральной среды, и образовавшийся водный слой Na_2CO_3 промывают CH_2Cl_2 (2x40 мл). Затем сушат объединённые органические слои над MgSO_4 , отфильтровывают и упаривают растворитель досуха. Получают 4.71 г (>100%) неочищенного продукта в виде масла янтарного цвета. Полученный продукт очищают флэш хроматографией на силикагеле (УФ-детекция при 300 нм, элюент: PE: CH_2Cl_2 = (1:1)). В процессе очищения на колонке выделяют непрореагировавший исходный **PheDOT (1a)** (0.438 г, 9.6 %), чистый 2-гексаноил-3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофен (**74**) в виде белых кристаллов (2.47 г, 54%; 63 % с учётом непрореагировавшего **PheDOT (1a)**). При повышении градиента CH_2Cl_2 до соотношения PE: CH_2Cl_2 =1:4 выделяют второй продукт реакции – 2-гексаноил-3,4-(3{4}-гексаноил-1,2-фенилендиокси)тиофен (**73**) (0.487 г, 10.7 %).

2-н-Гексаноил-3,4-(3{4}-гексаноил-1,2-фенилендиокси)тиофен (74). Бесцветные кристаллы, выход 2.47 г (54%). Т. пл. > 150 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) 0.90–0.96 (6H, м, 2 CH_3), 1.32–1.46 (8H, м, 2x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.70–1.80 (4H, м,

2xCH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.91 (2H, т, $J = 7.92$ Гц, Ph-COCH₂-C₄H₉), 2.95 (2H, т, $J=7.5$ Гц, Th-COCH₂-C₄H₉), 6.78 (1H, с, тиофен), 6.99 (1H, д, $J = 9.00$ Гц, Ph), 7.61–7.65 (2H, м, Ph). Масс-спектр (EI+), m/z 386.1351 (M⁺, 100%); рассчитано для C₂₂H₂₆O₄S: 386.1552.

2-*n*-Гексаноил -3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофен (73). Желтоватый порошок, выход 0.487 г (10.7 %). Т. пл. > 150 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 0.93 (3H, т, $J = 7.04$ Гц, CH₃), 1.36–1.43 (4H, м, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.75 (2H, м, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.94 (2H, т, $J = 7.48$ Гц, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 6.72 (1H, с, тиофен), 6.93–6.97 (4H, м, Ph). ИК-спектр, см⁻¹: 2953, 2923, 1651 (C=O). Масс-спектр (EI+), m/z 288.0835 (M⁺, 100%); рассчитано для C₁₆H₁₆O₃S: 288.0820.

2-Бром-5-*n*-гексаноил-3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофен (75)

Реакцию проводят в атмосфере азота. В сухой двухгорлой колбе при комнатной температуре растворяют 2-гексаноил-3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофен (**74**) (2.00 г, 6.94 ммоль, 1.00 экв.) в ДМФА (35 мл) и добавляют в одну порцию NBS (1.69 г, 9.49 ммоль, 1.37 экв.). Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 124 часов. Протекание реакции контролируют отбором проб и их анализом при помощи ТСХ. По завершении реакции отфильтровывают образовавшийся осадок жёлтого цвета и промывают его на фильтре водой (7x50 мл) и сушат в вакууме. Получают 2.51 г (98%) неочищенного продукта в виде жёлтого порошка. Полученный продукт очищают флэш хроматографией на силикагеле (УФ-детекция при 350 нм, элюент: PE:CH₂Cl₂ = 2:1). Выход чистого 2-бром-5-гексаноил-3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофена (**75**) (бесцветные кристаллы) составляет 2.40 г (94 %).

2-Бром-5-*n*-гексаноил-3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофен (75). Бесцветные кристаллы, выход 2.40 г (94 %). Т. пл. > 150 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 0.93 (3H, т, $J = 7.02$ Гц, CH₃), 1.37–1.40 (4H, м, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.74 (2H, м, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.91 (2H, т, $J = 7.46$ Гц, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 7.03–7.05 (4H, м, C₆H₄). ИК-спектр, см⁻¹: 2951, 2928, 2864, 1652 (C=O), 1505, 1488, 808. Масс-спектр (EI+), m/z 366.0024 (M⁺, 100%); рассчитано для C₁₆H₁₅BrO₃S: 365.9925.

2-Трибутилстанил-3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофен (77)

Реакцию проводят в атмосфере азота. В сухую трёхгорлую колбу добавляют **PheDOT (1a)** (0.95 г, 4.9 ммоль, 1.0 экв.) и сухой тетрагидрофуран (ТГФ) (35 мл). Реакционную смесь охлаждают на бане с этанолом и жидким азотом до -(75-80) °С. При -(75-80) °С и интенсивном перемешивании в течение 15 минут добавляют *n*-BuLi (1.6 М в гексане, 3.3 мл, 5.3 ммоль, 1.08 экв.), поддерживая при помощи жидкого азота заданную температуру реакционной массы –

75...–80 °С. После чего оставляют реакционную смесь самопроизвольно нагреваться до 0 °С, а затем перемешиваться в течение 1 часа. Далее снова охлаждают реакционную смесь до –(78-80) °С и при интенсивном перемешивании в течение 10 минут добавляют раствор Bu_3SnCl (1.80 г, 5.5 ммоль, 1.12 экв.) в сухом ТГФ (10 мл), поддерживая при помощи жидкого азота заданную температуру в реакционной массе. После чего оставляют реакционную смесь самопроизвольно нагреваться до комнатной температуры. Через 20 часов реакционную смесь разбавляют 5% раствором NH_4Cl (150 мл) и CH_2Cl_2 (100 мл) и отделяют органический слой. Водный слой промывают CH_2Cl_2 (2x50 мл), далее объединённые органические слои промывают 5% раствором NH_4Cl (2x40 мл), объединённые CH_2Cl_2 слои сушат над безводным MgSO_4 , отфильтровывают, упаривают растворитель. Получают 2.52 г неочищенного продукта **77** в виде масла янтарного цвета. Продукт используют в дальнейших синтезах без дополнительной очистки.

2-Трибутилстанил -3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофен (77). Желтое масло, выход 2.52 г (>100%). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ (м. д.) 0.90 (9H, т, $J = 7.32$ Гц, $\text{SnC}_9\text{H}_{18}(\text{CH}_3)_3$), 1.10–1.20 (6H, м, $\text{SnC}_6\text{H}_{12}(\text{CH}_2)_3\text{C}_3\text{H}_9$), 1.28-1.40 (6H, м, $\text{SnC}_3\text{H}_6(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_{15}$), 1.49–1.68 (6H, м, $\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{C}_9\text{H}_{21}$), 6.66 (1H, т, $J = 5.48$ Гц, тиофен), 6.83–6.93 (4H, м, Ph).

5-*n*-Гексаноил-2,2'-бис-[3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофен] (9)

Синтез А. В сухую ампулу микроволнового реактора (10 мл), снабжённого магнитной мешалкой добавляют 2-бром-5-гексаноил-3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофен (**75**) (97.9 мг, 0.267 ммоль, 1.00 экв.), катализатор $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (9.80 мг, 0.014 ммоль, 0.05 экв.), **Bu₃Sn-PheDOT (77)** (145.6 мг, 0.304 ммоль, 1.14 экв.). Затем ампулу продувают аргоном и добавляют сухой ТГФ (1.5 мл). Далее реакционную массу облучают в микроволновом реакторе при 100 °С в течение 4 часов. Контроль за проведением реакции осуществляют при помощи ТСХ. По завершении реакции, массу разбавляют CH_2Cl_2 (15 мл), отфильтровывают чёрный осадок и промывают его CH_2Cl_2 (5x10 мл). Фильтрат жёлтого цвета промывают водой (2x5 мл), сушат над безводным MgSO_4 , отфильтровывают, упаривают растворитель досуха. Полученный жёлтый неочищенный осадок наносят очищают флэш-хроматографией на силикагеле (УФ-детекция при 340 нм, элюент: PE: CH_2Cl_2 =1:1). Выход чистого димера **9** (жёлтый порошок) составляет 65.0 мг (51%).

Синтез В. В сухую ампулу микроволнового реактора (10 мл), снабжённого магнитной мешалкой добавляют 2-бром-5-гексаноил-3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофен (**75**) (101 мг, 0.275 ммоль, 1.0 экв.), CuI (2.6 мг, 0.014 ммоль, 0.05 экв.), PdCl_2 (2.5 мг, 0.014 ммоль, 0.05 экв.), трициклогексилфосфин (PCu_3) (7.5 мг, 0.027 ммоль, 0.1 экв.), **Bu₃Sn-PheDOT (77)** (155 мг, 0.323

ммоль, 1.17 экв.), CsF (9.0 мг, 0.592 ммоль, 2.15 экв.). Затем ампулу продувают аргоном и добавляют сухой ДМФА (1 мл). Далее реакционную массу облучают в микроволновом реакторе при 80 °С в течение 1 часа. Протекание реакции контролируют отбором проб и их анализом при помощи ТСХ. По завершении реакции, массу разбавляют CH₂Cl₂ (50 мл), отфильтровывают чёрный осадок разложившегося катализатора и промывают его CH₂Cl₂ (5x10 мл). Фильтрат жёлтого цвета промывают водой (3x5 мл) и сушат над Na₂SO₄, отфильтровывают, упаривают досуха. Получают 0.22 г (>100%) неочищенного продукта в виде жёлтого порошка. Полученный продукт очищают флэш хроматографией на силикагеле (УФ-детекция при 350 нм, элюент: PE:CH₂Cl₂=1:1). Выход чистого димера **9** (жёлтый порошок) составляет 77.0 мг (58 %).

Синтез С. В сухую ампулу микроволнового реактора (10 мл), снабжённого магнитной мешалкой добавляют 2-бром-5-гексаноил-3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофен (**75**) (100 мг, 0.272 ммоль, 1.00 экв.), CuI (3.0 мг, 0.016 ммоль, 0.06 экв.), Pd(PPh₃)₄ (14.9 мг, 0.013 ммоль, 0.05 экв.), Bu₃Sn-PheDOT (**77**) (146.0 мг, 0.305 ммоль, 1.12 экв.), CsF (9.0 мг, 0.593 ммоль, 2.18 экв.). Затем ампулу продувают аргоном и добавляют сухой ДМФА (1 мл). Далее реакционную массу облучают в микроволновом реакторе при 80 °С в течение 1 часа. Протекание реакции контролируют отбором проб и их анализом при помощи ТСХ. По завершении реакции, массу разбавляют CH₂Cl₂ (50 мл), отфильтровывают чёрный осадок, промывают его CH₂Cl₂ (5x10 мл). Фильтрат жёлтого цвета промывают водой (3x5 мл) и сушат над Na₂SO₄, отфильтровывают, упаривают досуха. Получают 235 мг (>100%) неочищенного продукта в виде жёлтого порошка. Полученный продукт очищают флэш хроматографией на силикагеле (УФ-детекция при 350 нм, элюент: PE:CH₂Cl₂ =1:1). Выход чистого димера **9** (жёлтый порошок) составляет 96.0 мг (74 %).

5-н-Гексаноил-2,2'-бис-[3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофен] (9). Жёлтый порошок, выход 96.0 мг (74 %). Т. пл. > 250 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 0.94 (3H, т, J = 7.02 Гц, CH₃), 1.35–1.46 (4H, м, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.72–1.78 (2H, м, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.92 (2H, т, J = 7.5 Гц, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 6.47 (1H, с, тиофен), 6.87–6.99 (7H, м, 2Ph), 7.04–7.09 (1H, м, 2Ph). ИК-спектр, см⁻¹: 2956, 2928, 2856, 1643 (C=O), 1254. Масс-спектр (EI+), m/z 476.0859 (M⁺, 100%); рассчитано для C₂₆H₂₀O₅S₂: 476.0752.

3.7 Синтез симметричного тетрамера PheDOT с гексаноильными группами (11)

5-Бром-5'-н-гексаноил-2-2'-бис-[3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофен] (78)

Реакцию проводят в атмосфере аргона. В сухую колбу добавляют 5-н-гексаноил-бис-PheDOT димер (**9**) (0.16 г, 0.34 ммоль, 1.00 экв.), сухой ДМФА (4.0 мл) и в одну порцию NBS (0.090 г, 0.51 ммоль, 1.5 экв.). Реакционную массу перемешивают при комнатной температуре в

течение 11 дней. Протекание реакции контролируют отбором проб и их анализом при помощи ТСХ. По завершении реакции, в реакционную массу добавляют дихлорметан (10 мл) и промывают водой (3x3 мл), сушат над Na₂SO₄, отфильтровывают и упаривают досуха. Получают 0.19 г (>100%) неочищенного продукта в виде жёлтого порошка. Вследствие того, что продукт загрязнён сукцинимидом, к нему добавляют 100 мл воды и оставляют перемешиваться на сутки. Далее отфильтровывают продукт, промывают на фильтре горячей водой (3x30 мл) и высушивают образующийся желтоватый порошок. Выход чистого 5-бром-5'-н-гексаноил-бис-PheDOT (**78**) составляет 0.148 г (79%).

5-Бром-5'-н-гексаноил-2-2'-бис-[3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофен] (**78**). Желтоватый порошок, выход 0.148 г (79%). Т. пл. > 250 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 0.94 (3H, т, *J* = 6.98 Гц, CH₃), 1.41–1.42 (4H, м, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.77 (2H, м, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.95 (2H, т, *J* = 7.46, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 6.96–7.08 (7H, м, 2Ph), 7.10–7.16 (1H, м, 2Ph). ИК-спектр, см⁻¹: 2952, 2931, 2867, 1648 (C=O), 1215, 895. Масс-спектр (EI+), *m/z* 553.95 (M⁺, 100%); рассчитано для C₂₆H₁₉BrO₅S₂: 553.99.

5,5'''-Ди-н-гексаноил-2,2':5',2'':5'',2'''-тетра-[3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофен] (**11**)

[186]

В сухую ампулу микроволнового реактора (10 мл), снабжённого магнитной мешалкой добавляют 5-бром-5'-н-гексаноил-бис-PheDOT (**78**) (30.0 мг, 0.054 ммоль, 1.0 экв.), диборалан (**79**) (8.0 мг, 0.032 ммоль, 0.59 экв.), PdCl₂dppf (2.0 мг, 0.003 ммоль, 0.06 экв.), CsF (40.0 мг, 0.263 ммоль, 4.87 экв.). Затем ампулу продувают аргоном и добавляют дегазированный толуол (1 мл) и метанол (0.5 мл). Далее реакционную массу облучают в микроволновом реакторе при 80 °С в течение 30 минут, при 100 °С в течение 1 часа, 120 °С – 30 минут. Протекание реакции контролируют отбором проб и их анализом при помощи ТСХ. По завершении реакции, отфильтровывают оранжевый осадок и промывают его метанолом (2x1.5 мл), затем дихлорметаном (5x0.7 мл). Получают 16 мг (31 %) чистого продукта **11** в виде оранжевого порошка.

5,5'''-Ди-н-гексаноил-2,2':5',2'':5'',2'''-тетра-[3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофен] (**11**). Оранжевый порошок, выход 16 мг (31 %). Т. пл. > 250 °С. Спектр ИК-спектр, см⁻¹: 3418, 2925, 1646 (C=O), 1491, 1454. Масс-спектр (MALDI-TOF), *m/z* 950.210 (M⁺, 100%); рассчитано для C₅₂H₃₈O₁₀S₄: 950.135.

3.8 Синтез симметричного гексаноил-замещенного димера PheDOT (**10**)

5,5'''-Ди-н-гексаноил-2,2':5',2'':5'',2'''-тер-[3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофен] (**10**)

В сухую ампулу микроволнового реактора (10 мл), снабжённого магнитной мешалкой добавляют 2-бром-5-гексаноил-3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофен (**75**) (100.0 мг, 0.272 ммоль, 1.00 экв.), Pd(PPh₃)₄ (15.2 мг, 0.013 ммоль, 0.05 экв.), затем ампулу продувают аргоном и добавляют сухой толуол (1.5 мл), (Bu₃Sn)₂ (95.0 мг, 0.164 ммоль, 0.60 экв.). Далее реакционную массу облучают в микроволновом реакторе при 110 °С в течение 1 часа, 120 °С – 1 час. Протекание реакции контролируют отбором проб и их анализом при помощи ТСХ. По завершении реакции, массу разбавляют CH₂Cl₂ (60 мл), отфильтровывают чёрный осадок с жёлтыми кристаллами и промывают его CH₂Cl₂ (7x10 мл) для того, чтобы вымыть жёлтое вещество в фильтрат, но вымывают только часть вещества, так как оно малорастворимо в CH₂Cl₂. Фильтрат жёлтого цвета промывают водой (3x4 мл) и сушат над Na₂SO₄, отфильтровывают, упаривают CH₂Cl₂ и сушат в вакууме (0.05 мбар). Получают 0.15 г (100 %) неочищенного продукта в виде жёлтого порошка. Полученный продукт очищают флэш хроматографией на силикагеле (УФ-детекция при 350 нм, элюент: толуол). Выделяют 4.0 мг (2,6 %) смеси 2-гексаноил-3,4-(фенилендиокси)тиофена (**10** в соотношении (6–8):1 соответственно, и 10,0 мг (6.4 %) чистого **10**. Оставшийся на фильтре чёрный осадок с жёлтым веществом растворяют в 50 мл хлороформа при кипении и отфильтровывают чёрный осадок разложившегося катализатора, упаривают CH₂Cl₂ досуха. Получают 0.05 г (32 %) чистого продукта **10** в виде жёлтого порошка. Суммарный выход **10** составляет 0.06 г (38 %).

5,5''-Ди-*n*-гексаноил-2,2':5',2''-тер-[3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофен] (10**).** Жёлтый порошок, выход 0.06 г (38 %). Т. пл. > 250 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 0.94 (6H, т, *J* = 6.94 Гц, 2CH₃), 1.31–1.48 (8H, м, 2CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.74–1.79 (4H, м, 2CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.98 (4H, т, *J* = 7.44 Гц, 2CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 7.03–7.10 (6H, м, Ph), 7.13–7.17 (2H, м, Ph). ИК-спектр, см⁻¹: 2926, 2950, 2861, 1644 (C=O), 1299. Масс-спектр (EI+), *m/z* 574.11 (M⁺, 100%); рассчитано для C₃₂H₃₀O₆S₂: 574.15.

3.9 Синтез тримеров F-P-F (**12**) и F-QxDOT-F (**13**)

Общая методика синтеза 1,3-дибромбензо[*b*]тиено[3,4-*e*][1,4]диоксина (**80**) и 1,3-дибромтиено[3',4':5,6][1,4]диоксино[2,3-*b*]хиноксалина (**82**)

PheDOT (1a) (2.00 г, 10.5 ммоль, 1.00 экв.) / **QxDOT (3b)** (1.00 г, 4.13 ммоль, 1.00 экв.) растворяют в сухом ДМФА (35 / 65 мл). Добавляют NBS (4.0 / 2.05 г, 22.5 / 11.52 ммоль, 2.14 / 2.78 экв.) в одну порцию и смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 2 / 26 часов. Смесь охлаждают до 0 °С, перемешивают в течение 30 мин, отфильтровывают осадок и затем промывают холодным ДМФА и водой с получением чистого соединения **80** (3.47 г, 95%) / **82** (1.50 г, 91%) в виде белых кристаллов.

1,3-Дибромбензо[*b*]тиено[3,4-*e*][1,4]диоксин (80). Белый порошок, выход 3.47 г (95%). Т. пл. 153-154 °С. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 6.97–7.00 м.д. (2H, м), 7.01–7.04 (2H, м).

1,3-Дибромтиено[3',4':5,6][1,4]диоксино[2,3-*b*]хиноксалин (82). Бесцветный порошок, выход 1.50 г (91%). Т. пл. > 150 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 7.72–7.65 (2H, м), 7.94–7.87 (2H, м). Масс-спектр (EI⁺): *m/z* 399.98 (100.0%, ⁷⁹Br/⁷⁹Br), 401.88 (51.4%, ⁷⁹Br/⁷⁸Br), 398.13 (48.6%, ⁸¹Br/⁸¹Br); рассчитано для C₁₂H₄Br₂N₂O₂S: 399.83 (100.0%, ⁷⁹Br/⁷⁹Br), 397.84 (51.4%, ⁷⁹Br/⁷⁸Br), 401.83 (48.6%, ⁸¹Br/⁸¹Br).

Общая методика синтеза 1,3-бис(9,9-дигексил-9H-флуорен-2-ил)бензо[*b*]тиено[3,4-*e*][1,4]диоксина (F-P-F, 12) и 1,3-бис(9,9-дигексил-9H-флуорен-2-ил)тиено[3',4':5,6][1,4]диоксино[2,3-*b*]хиноксалина (F-QxDOT-F, 13)

Реакцию проводят в атмосфере аргона. В колбу добавляют Br₂-PheDOT (80) / Br₂QxDOT (82) (200 / 400 мг, 0.575 / 1.0 ммоль, 1.00 экв.), В(OH)₂FINex₂ (81) (435 / 869 мг, 1.15 / 2.17 ммоль, 2.0 / 2.17 экв.), Pd(PPh₃)₄ (6.0 / 34.7 мг, 0.005 / 0.03 ммоль, 0.01 / 0.03 экв.) и заполняют её аргоном. Далее добавляют шприцом дегазированный раствор (2 мл) Na₂CO₃ (424.0 / 849 мг, 4.0 / 8.0 ммоль, 6.96 / 8.00 экв.), дегазированный диоксан (3.0 / 8.0 мл) и дегазированную H₂O (3.0 мл) и нагревают реакционную смесь до 80 °С в течение 4 часов и до 90 °С в течение 26 часов без доступа света. Реакционную массу разбавляют водой (10 / 30 мл) и экстрагируют CH₂Cl₂ (20 мл). Водный слой промывают CH₂Cl₂ (3 x 10 мл), объединённые органические слои сушат над MgSO₄, отфильтровывают его и упаривают CH₂Cl₂ с получением сырого продукта (600 / 993 мг, >100%) в виде масла зеленоватого цвета. Далее очищают его флэш-хроматографией на силикагеле (УФ-детекция при 340 / 380 нм элюент: PE / PE:CH₂Cl₂, 3:2). Выход чистого тримера F-P-F (12) (жёлтый кристаллический порошок) составляет 440 мг (89%) / F-QxDOT-F (13) (687 мг, 76%, ярко-желтый порошок).

1,3-Бис(9,9-дигексил-9H-флуорен-2-ил)бензо[*b*]тиено[3,4-*e*][1,4]диоксин (F-P-F, 12). Жёлтые кристаллы, выход 440 мг (89%). Т. пл. > 250 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 0.75–0.65 (8H, м, 4CH₂CH₂C₄H₉), 0.77 (12H, т, *J* = 6.9 Гц, 4C₃H₁₁CH₃), 1.17–1.02 (24H, м, 4C₂H₄C₃H₆CH₃), 2.10–1.95 (8H, м, 4CH₂C₅H₁₁), 7.03–6.97 (2H, м, *o*-фенилен), 7.10–7.03 (2H, м, *o*-фенилен), 7.38–7.28 (6H, м), 7.77–7.68 (6H, м), 7.80 (2H, д, *J* = 8.1 Гц). Масс-спектр (EI⁺): *m/z* 854.64 (M⁺, 100 %); рассчитано для C₆₀H₇₀O₂S: 854.51.

1,3-Бис(9,9-дигексил-9H-флуорен-2-ил)тиено[3',4':5,6][1,4]диоксино[2,3-*b*]хиноксалин (F-QxDOT-F, 13). Желтый порошок, выход 687 мг (76%). Т. пл. > 250 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 0.74 – 0.65 (8H, м, 4CH₂CH₂C₄H₉), 0.77 (12H, т, *J* =

6.8 Гц, $4C_5H_{11}CH_3$), 1.19–1.12 (24H, м, $4C_2H_4C_3H_6CH_3$), 2.14–1.96 (8H, м, $4CH_2C_5H_{11}$), 7.41–7.30 (6H, м), 7.67–7.62 (2H, м, хиноксалин), 7.69 (2H, с), 7.75 (2H, д, $J = 7.2$ Гц), 7.79 (2H, д, $J = 7.9$ Гц), 7.96–7.89 (2H, м, хиноксалин), 7.99 (2H, дд, $J = 8.0$ Гц). Масс-спектр (EГ⁺): $m/z = 907.67$ (M⁺, 100 %); рассчитано для $C_{62}H_{70}N_2O_2S$: 906.52.

3.10 Синтез сополимера р[P-F8] (14)

В атмосфере аргона в реакционную пробирку для карусельного параллельного реактора Radley добавляют **4,5-Br₂-PheDOT (80)** (175 мг, 0.503 ммоль, 1.00 экв.), соединение **83** (282 мг, 0.505 ммоль, 1.00 экв.), Pd(PPh₃)₄ (17 мг, 0.015 ммоль, 0.03 экв.), аликват 336 (10 капель). Далее в реакционную смесь с помощью шприца добавляют дегазированный 2М раствор K₂CO₃ (1.5 мл, 3.00 ммоль, 6.00 экв.), дегазированный толуол (4.0 мл) и диоксан (1.0 мл). Реакцию проводят при кипячении с обратным холодильником в течение 115 часов. Образовавшийся сополимер блокируют по концам последовательно бензолбороновой кислотой (30 мг) в дегазированном диоксане (0.5 мл) и бромбензоле (2 капли) при кипячении с обратным холодильником в течение 24 часов. После охлаждения смесь упаривают азотом, растворяют в CHCl₃ (5 мл) и выливают в смесь метанол (50 мл):ацетон (50 мл):концентрированная HCl (50 мл), затем перемешивают в течение 60 минут. Твердое вещество отфильтровывают, последовательно промывают водой (12x10 мл) и метанолом (2x10 мл) и сушат с получением сырого желтого продукта (357 мг, > 100%). Продукт последовательно экстрагируют в аппарате Сокслета метанолом (90 мл) в течение 16 часов и ацетоном (150 мл) в течение 12 часов для удаления низкомолекулярных фракций. Остаток соединения экстрагируют хлороформом (80 мл). Раствор хлороформа концентрируют до небольшого объема и выливают в метанол. Осадок отфильтровывают, промывают метанолом (2x6 мл) и сушат в сублимационной сушилке с получением сополимера **р[P-F8] (14)** (48 мг, 16.6%).

Соединение р[P-F8] (14). Жёлтый порошок, выход 48 мг (16.6%). Т. пл. > 250 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ (м. д.) 0.80 (6H, т, $J = 5.60$ Гц), 1.15 (24H, м), 2.12-2.16 (4H, м), 7.04-7.09 (4H, м), 7.80 (6H, м).

Заключение

1. Разработан удобный одностадийный, микроволновый метод синтеза производных 3,4-фенилендиокситиофена (**PheDOT**) с электроноакцепторными группами (**EWG-PheDOT**) в бензольном кольце и их аналогов (**ArDOT**) как перспективных строительных блоков для материалов органической электроники.
2. Данными DFT расчетов и экспериментальными методами показано, что введение заместителей в бензольный фрагмент **PheDOT** позволяет изменять величину энергии ВЗМО/НСМО на более чем 1.6 эВ, при этом слабо влияя на ширину запрещенной зоны полимеров **p[PheDOT]**, что является актуальным для конструкции органических материалов для OLED, OFET.
3. Разработан метод синтеза ряда функционализированных 3,4-фенилендиокситиофеновых мономеров с различными заместителями в бензольном кольце: **2Naph-PheDOT**, **1Naph-PheDOT** и **9Ant-PheDOT**, а также димера (**2Naph-PheDOT**)₂ и тримера (**2Naph-PheDOT**)₃, а также показано, что природа заместителей, условия электрополимеризации, природа электролита и содержание воды в растворителе существенно влияют на наноструктуру поверхности и гидрофобные свойства электрополимеризованных плёнок образующихся полимеров.
4. Предложен метод синтеза димеров и тетрамера на основе **PheDOT** с солюбилизирующими группами. Показано влияние структуры олигомеров на растворимость в органических растворителях.
5. Синтезированы и охарактеризованы тримеры и сополимер на основе мономера флуорен-**PheDOT**, как основы для конструирования донорно-акцепторных молекул.
6. Данными DFT расчётов и абсорбционной и эмиссионной спектроскопии для флуорен-тиофеновых тримеров показано влияние природы функциональных групп на энергию НСМО, величину запрещенной зоны, а также фотофизические свойства. Результаты DFT расчетов хорошо коррелировали с экспериментальными результатами.
7. Методами спектроскопического анализа (SEC) была продемонстрирована более низкая стабильность или время жизни окисленных форм **F-P-F** тримеров функционализированных электроноакцепторными фрагментами по сравнению с нефункционализированными тримерами.
8. Синтезирован сополимер **p[P-F8]**, который продемонстрировал высокий квантовый выход и батохромный сдвиг максимума фотолюминесценции в сравнении с тримером типа **F-P-F**.

Перспективы дальнейшей разработки темы диссертационного исследования основаны на модификации олигомеров **PheDOT** с более протяжёнными концевыми

солубилизирующими ацильными группами для повышения их растворимости (>C12). А также в будущей работе над разработкой донорно-акцепторных флуореновых соолигомеров и сополимеров могут быть использованы другие акцепторные группы для улучшения оптоэлектронных свойств материалов, также можно варьировать длину цепи и состав сополимеров, регулировать желаемое появление флуоресценции и повышать квантовую эффективность.

Список используемых сокращений

<i>Наименование</i>	<i>Обозначение</i>
PheDOT	3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофен
EDOT	3,4-этилендиокситиофен
PEDOT	Поли(3,4-этилендиокситиофен)
EWG	Электронно-акцепторные группы
ArDOT	Общая аббревиатура для всех синтезированных соединений: PheDOT, EWG-PheDOT и их аналогов с ароматическими/гетероароматическими боковыми фрагментами
Теория функционала плотности	DFT
Термически активируемая замедленная флуоресценция	TADF
Микроволновое излучение	MW
Двойное нуклеофильное ароматическое замещение	S_NAr
<i>N,N</i> -диметилацетамид	ДМАА
<i>N,N</i> -диметилформамид	ДМФА
Петролейный эфир	PE
Этилацетат	ЭА
Тетрагидрофуран	ТГФ
Диметилсульфоксид	ДМСО
Диэтиленгликоль	ДЭГ
<i>N</i> -бромсукцинимид	NBS
<i>p</i> -толуолсульфоновая кислота	<i>p</i> -TSA
Ферроцен	Fc
9,9-дигексилфлуорен-2-ил	Флуорен / F
Эквивалент	экв.
Метод периодических граничных условий	PBC
Тонкослойная хроматография	ТСХ
Ядерный магнитный резонанс	ЯМР
Ультрафиолетовый	УФ
Фотолюминесценция	PL

Квантовый выход фотолюминесценции	PLQY
Рентгеноструктурный анализ	РСА
Газовая хроматография/Масс-спектрометрия	GC-MS
Низшая свободная молекулярная орбиталь	НСМО
Высшая занятая молекулярная орбиталь	ВЗМО
Высшая занятая кристаллическая орбиталь	ВЗКО
Низшая свободная кристаллическая орбиталь	НСКО
Циклическая вольтамперометрия	CV
ITO	Оксид индия-олова
Насыщенный каломельный электрод	SCE
Спектроэлектрохимические исследования	SEC
Сканирующая электронная микроскопия	SEM
Органические полевые транзисторы	OFET
Органические светоизлучающие диоды	OLED

Список литературы

1. Heywang G. Poly(Alkylenedioxythiophene)s - New, Very Stable Conducting Polymers / G. Heywang, F. Jonas // *Adv. Mater.* – 1992. – Vol. 4. – P. 116–118.
2. Kirchmeyer, S. Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) / S. Kirchmeyer, K. Rauter // *J. Mater. Chem.* – 2005. – Vol. 15. – P. 2077–2088.
3. Roquet, S. 3,4-Phenylenedioxythiophene (PheDOT): a novel platform for the synthesis of planar substituted π -donor conjugated systems / S. Roquet, P. Leriche, I. Perepichka, B. Jousset, E. Levillain, P. Frère, J. Roncali // *J. Mater. Chem.* – 2004. – Vol. 14. – P. 1396–1400.
4. Darmanin, T. Recent Advances in the Potential Applications of Bioinspired Superhydrophobic Materials / T. Darmanin, J.-P. Laugier, F. Orange, F. Guittard // *J. Colloid Interface Sci.* – 2016. – Vol. 466. – P. 413–424.
5. Szczepanski, C. R. A Template-Free Approach to Nanotube-Decorated Polymer Surfaces Using 3,4-Phenylenedioxythiophene (PhEDOT) Monomers / C. R. Szczepanski, I. M'Jid, T. Darmanin, G. Godeau, F. Guittard // *J. Mater. Chem. A* - 2016. – Vol. 4. – P. 17308–17323.
6. Shirakawa, H. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(\text{CH})_x$ / H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Macdiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1977. – Vol. 578. – P. 578-580.
7. Teichler, A. Inkjet printing of chemically tailored light-emitting polymers / A. Teichler, Z. Shu, A. Wild, C. Bader, J. Nowotny, G. Kirchner, S. Harkema, J. Perelaer, U. S. Schubert // *Eur. Polym. J.* – 2013. – Vol. 49. – P. 2186-2195.
8. Comiskey, B. An electrophoretic ink for all-printed reflective electronic displays / B. Comiskey, J. D. Albert, H. Yoshizawa, J. Jacobson // *Nature* – 1998. – Vol. 394. – P. 253–255.
9. Roncali, J. Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications / J. Roncali // *Chem. Rev.* – 1992. – Vol. 92. – P. 711–738.
10. Burroughs, J. H. Light emitting diodes based on conjugated polymers / J. H. Burroughs, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. MacKay, R. H. Friend, P. L. Bums, A. B. Holmes // *Nature*. – 1990. – Vol. 347. – P. 539-541.

11. Reynolds, J. R. *Conjugated Polymers: Properties, Processing, and Applications* / J. R. Reynolds, B. C. Thompson, T. A. Skotheim // 4th ed., CRC Press, Boca Raton, FL. – 2019. <https://doi.org/10.1201/9780429190520>.
12. Holliday, S. Advances in charge carrier mobilities of semiconducting polymers used in organic transistors / S. Holliday, J. E. Donaghey, I. McCulloch // *Chem. Mater.* 26 – 2014. – Vol. 1. – P. 647-663.
13. Yang, S. Bandgap calculations for conjugated polymers / S. Yang, P. Olishevski, M. Kertesz // *Synth. Met.* – 2004. – Vol. 141. – P. 171–177.
14. Kertesz, M. Conjugated polymers and aromaticity / M. Kertesz, C. H. Choi, S. Yang // *Chem. Rev.* – 2005. – Vol. 105. – P. 3448–3481.
15. Gierschner, J. Optical Bandgaps of π -Conjugated Organic Materials at the Polymer Limit: Experiment and Theory / J. Gierschner, J. Cornil, H.-J. Egelhaaf // *Adv. Mater.* – 2007. – Vol. 19. – P. 173–191.
16. Cornil, J. *Electronic Materials: The Oligomer Approach* / J. Cornil, D. Beljonne, J. L. Brédas // eds. K. Müllen, G. Wegner - Wiley-VCH, Weinheim. - 1998. - P. 432–447.
17. Forrest, S. R. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic / S. R. Forrest // *Nature* – 2004. – Vol. 428. – P. 911–918.
18. Malliaras, G. *An Organic Electronics Primer* / G. Malliaras, R. H. Friend // *Phys. Today* – 2005. – Vol. 58. – P. 53–58.
19. Jenekhe, S. A. The Special Issue on Organic Electronics / S. A. Jenekhe // *Chem. Mater.* – 2004. – Vol. 16. – P. 4381–4382.
20. Dimitrakopoulos, C. D. *Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics* / C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant // *Adv. Mater.* – 2002. – Vol. 14. – P. 99–117.
21. Torsi, L. Intrinsic Transport Properties and Performance Limits of Organic Field-Effect Transistors / L. Torsi, A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, A. W. P. Fung, H. E. Katz // *Science* – 1996. – Vol. 272. – P. 1462–1464.
22. Bao, Z. Materials and fabrication needs for low-cost organic transistor circuits / Z. Bao // *Adv. Mater.* – 2000. – Vol. 12. – P. 227–230.
23. Burroughes, J. H. Light-emitting diodes based on conjugated polymers / J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes // *Nature* – 1990. – Vol. 347. – P. 539–541.

24. Friend, R. H. Electroluminescence in conjugated polymers / R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck // *Nature* – 1999. – Vol. 397. – P. 121–128.
25. Rost, H. Air-stable all-polymer field-effect transistors with organic electrodes / H. Rost, J. Ficker, J. S. Alonso, L. Leenders, I. McCulloch // *Synthetic Metals*. – 2004. – Vol. 145. – P. 83–85.
26. Newman, C. R. Introduction to Organic Thin Film Transistors and Design of n-Channel Organic Semiconductors / C. R. Newman, C. D. Frisbie, A. Demetrio, S. Filho, J.-L. Bredas, P.C. Ewbank, K. R. Mann // *Chem. Mater.* – 2004. – Vol. 16. – P. 4436–4451.
27. Grimsdale, A. C. Synthesis of Light-Emitting Conjugated Polymers for Applications in Electroluminescent Devices / A. C. Grimsdale, K. L. Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz, A. B. Holmes // *Chem. Rev.* – 2009. – Vol. 109. – P. 897–1091.
28. Cuendias, A. Conjugated rod–coil block copolymers and optoelectronic applications / A. Cuendias, R. C. Hiorns, E. Cloutet, L. Vignauc, H. Cramail // *Polym. Int.* – 2010. – Vol. 59. – P. 1452–1476.
29. Scharber, M. C. Low Band Gap Conjugated Semiconducting Polymers / M. C. Scharber, N. S. Sariciftci // *Adv. Mater. Technol.* – 2021. – Vol. 6. – P. 2000857.
30. Jenekhe, S. A. A class of narrow-band-gap semiconducting polymers / S. A. Jenekhe // *Nature* – 1986. – Vol. 322. – P. 345–347.
31. Chen, W.-C. Small-Bandgap Conducting Polymers Based on Conjugated Poly(heteroarylene methines). 2. Synthesis, Structure, and Properties / W.-C. Chen, S. A. Jenekhe // *Macromolecules* – 1995. – Vol. 28. – P. 465–480.
32. Gorman, C. B. Conjugated Polymers / C. B. Gorman, R. H. Grubbs // eds. J. L. Brédas, R. Silbey, Kluwer Academic Press, Dordrecht, 1991.
33. Wu, W. Nonlinear optical susceptibilities of conducting polymers / W. Wu, S. Kivelson // *Synth. Met.* – 1989. – Vol. 28. – P. D575–D584.
34. Dos Santos, D. A. Electronic structure of polyparaphenylene vinylene copolymers: The relationship to light-emitting characteristics / D. A. Dos Santos, C. Quattrocchi, R. H. Friend, J. L. Brédas // *J. Chem Phys.* – 1994. – Vol. 100. – P. 3301–3306.
35. Usta, H. n-Channel Semiconductor Materials Design for Organic Complementary Circuits / H. Usta, A. Facchetti, T. J. Marks // *Acc. Chem. Res.* 2011. – Vol. 44. – P. 501–510.

36. Pron, A. Electroactive materials for organic electronics: preparation strategies, structural aspects and characterization techniques / A. Pron, P. Gawrys, M. Zagorska, D. Djuradoa, R. Demadrillea // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – Vol. 39. – P. 2577–2632.
37. Sato, M. Soluble conducting polythiophenes / M. Sato, S. Tanaka, K. J. Kaeriyama // *Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1986. Vol. 285. – P. 873-874.
38. Lemaire, M., Roncali, J., Garnier, F., Garreau, R., Hannecart, E. // French Patent No. 86.04744, 4 April, 1986.
39. Yamomoto, T. Preparation of thermostable and electric-conducting poly(2,5-thienylene) / T. Yamomoto, K. Sanechika, A. Yamomoto // *J. Polym. Sci. C: Polym. Lett.* -1980. – Vol. 18. – P. 9–12.
40. Lin, J. W.-P. Synthesis and properties of poly(2,5-thienylene) / J. W.-P. Lin, L. P. Dudek // *J. Polym. Sci. A.: Polym. Chem.* – 1980. – Vol. 18. – P. 2869–2873.
41. Yoshino, K. Preparation and Properties of Conducting Heterocyclic Polymer Films by Chemical Method / K. Yoshino, S. Hayashi, R. Sugimoto // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1984. – Vol. 23. – P. L899-L900.
42. Elsenbaumer, R. L. Processible and environmentally stable conducting polymers / R. L. Elsenbaumer, K.-Y. Jen, R. Oboodi // *Synth. Met.* – 1986. – Vol. 15. – P. 169-174.
43. Xiao, Y. A novel series of copolymers containing 2,5-dicyano-1,4-phenylene-vinylene - Synthetic tuning of the HOMO and LUMO energy levels of conjugated polymer / Y. Xiao, W. Yu, S. Chua, W. Huang // *Chem. Eur. J.* – 2000. – Vol. 6. – P. 1318–1321.
44. Mao, H. Grignard synthesis of π -conjugated poly(3-alkylthiophenes): controlling molecular weights and the nature of terminal units / H. Mao, S. Holdcroft // *Macromolecules* – 1992. – Vol. 25. – P. 554-558.
45. Mao, H. Synthesis and structure-property relationships of regioirregular poly(3-hexylthiophenes) / H. Mao, B. Xu, S. Holdcroft // *Macromolecules* – 1993. – Vol. 26. – P. 1163-1169.
46. McCullough, R. D. Design, synthesis, and control of conducting polymer architectures: structurally homogeneous poly(3-alkylthiophenes) / R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, D. L. Anderson // *J. Org. Chem.* – 1993. – Vol. 58. – P. 904–912.
47. McCullough, R. D. Enhanced electrical conductivity in regioselectively synthesized poly(3-alkylthiophenes) / R. D. McCullough, R. D. Lowe // *Chem. Commun.* – 1992. – P. 70–72.

48. Chen, T. A. Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid-State Properties / T. A. Chen, X. Wu, R. D. Rieke // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – Vol. 117. – P. 233–244.
49. Chen, T. A. The first regioregular head-to-tail poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) and a regiorandom isopolymer: nickel versus palladium catalysis of 2(5)-bromo-5(2)-(bromozincio)-3-hexylthiophene polymerization / T. A. Chen, R. D. Rieke // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – Vol. 114. – P. 10087–10088.
50. Loewe, R. S. A Simple Method to Prepare Head-to-Tail Coupled, Regioregular Poly(3-alkylthiophenes) Using Grignard Metathesis / R. S. Loewe, S. M. Khersonsky, R. D. McCullough // *Adv. Mater.* – 1999. – Vol. 11. – P. 250–253.
51. McCullough, R. D. Self-assembly and disassembly of regioregular, water soluble polythiophenes: chemoselective ionchromatic sensing in water / R. D. McCullough, P. C. Ewbank, R. S. Loewe // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – Vol. 119. – P. 633–634.
52. Iraqi, A. Synthesis and Characterisation of Telechelic Regioregular Head-to-Tail Poly(3-alkylthiophenes) / A. Iraqi, G. W. Barker // *J. Mater. Chem.* – 1998. – Vol. 8. – P. 25–29.
53. Guillerez S. New convenient synthesis of highly regioregular poly(3-octylthiophene) based on the Suzuki coupling reaction / S. Guillerez, G. Bidan // *Synth. Met.* – 1998. – Vol. 93. – P. 123–126.
54. Liversedge, I. A. Suzuki route to regioregular polyalkylthiophenes using Ir-catalysed borylation to make the monomer, and Pd complexes of bulky phosphanes as coupling catalysts for polymerization / I. A. Liversedge, S. J. Higgins, M. Giles, M. Heeney, I. McCulloch // *Tetrahedron Lett.* – 2006. – Vol. 47. – P. 5143–5146.
55. Daoust, G. Structure-property relationships in alkoxy-substituted polythiophenes / G. Daoust, M. Leclerc // *Macromolecules* – 1991. – Vol. 24. – P. 455–459.
56. Feldhues, M., Mecklenburg, T., Wegener, P., Käampf, G. // *Eur. Patent EP 257, 573* (Hoechst AG), 1986.
57. Feldhues, M. Polyalkylthiophenes soluble electrically conducting polymers / M. Feldhues, G. Käampf, H. Litterer, T. Mecklenburg, P. Wegener // *Synth. Met.* – 1989. – Vol. 28. – P. 487–493.
58. Hagiwara, T. Synthesis and properties of poly(3,4-dimethoxythiophene) / T. Hagiwara, M. Yamaura, K. Sato, M. Hirasaka, K. Iwata // *Synth. Met.* – 1989. – Vol. 32. – P. 367–379.

59. Yamamoto, T. Polymers and oligomers with substituted 2,5-thienylene units. Preparation and electrical conductivity properties / T. Yamamoto, A. Kashiwazaki, K. Kato // *Makromol. Chem.* – 1989. – Vol. 190. – P. 1649–1654.
60. Fell, H. J. X-ray diffraction study of octylphenyl-substituted polythiophene / H. J. Fell, E. J. Samuelsen, J. Mårdalen, M. R. Andersson // *Synth. Met.* – 1995. – Vol. 69. – P. 283-284.
61. Chen, A.-A. Structure/properties of conjugated conductive polymers. 1. Neutral poly(3-alkylthiophene)s / A.-A. Chen, J.-M. Ni // *Macromolecules* – 1992. – Vol. 25. – P. 6081–6089.
62. Hiorns, R. C. High molecular weights, polydispersities, and annealing temperatures in the optimization of bulk-heterojunction photovoltaic cells based on poly(3-hexylthiophene) or poly(3-butylthiophene) / R. C. Hiorns, R. Bettignies, J. Leroy, S. Bailly, M. Firon, C. Sentein, A. Khoukh, H. Preud'homme, C. Dagon-Lartigau // *Adv. Funct. Mater.* – 2006. – Vol. 16. – P. 2263–2273.
63. Facchetti A. Gate dielectrics for organic field-effect transistors: New opportunities for organic electronics / A. Facchetti, M.-H. Yoon, J. Marks // *Adv. Mater.* – 2005. – Vol. 17. – P. 1705-1725.
64. De Rossi, F. Modified P3HT materials as hole transport layers for flexible perovskite solar cells / F. De Rossi, G. Renno, B. Taheri, N. Y. Nia, V. Ilieva, A. Fin, A. Di Carlo, M. Bonomo, C. Barolo, F. Brunetti // *J. Power Sources.* – 2021. – Vol. 494. – P. 229735.
65. Koster, L. J. A. Ultimate efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells / L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 88. – P. 093511.
66. You, J. Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers / J. You, L. Meng, T.-B.T. Bin Song, T.F.T.-F. Guo, W.H.W.-H. Chang, Z. Hong, H. Chen, H. Zhou, Q. Chen, Y. Liu, N. De Marco, Y. Yang // *Nat. Nanotechnol.* – 2016. – Vol. 11. – P. 75–81.
67. Ackermann, J. Control of growth and charge transport properties of quaterthiophene thin films via hexyl chain substitutions / J. Ackermann, C. Videlot, P. Dumas, A. El Kassmi, R. Guglielmetti, V. Safarov // *Org. Electr.* – 2004. – Vol. 5. – P. 213–222.
68. Chwang, A. B. Field effect transport measurements on single grains of sexithiophene: role of the contacts / A. B. Chwang, C. D. Frisbie // *J. Phys. Chem. B* – 2000. – Vol. 104. – P. 12202–12209.

69. Horowitz, G. The concept of threshold voltage in organic field-effect transistors / G. Horowitz, R. Hajlaoui, H. Bouchriha, R. Bourguiga, M. Hajlaoui // *Adv. Mater.* – 1998. Vol. 10. – P. 923–927.
70. Yamamoto, K. Effects of fluorine substitution in quinoidal oligothiophenes for use as organic semiconductors / K. Yamamoto, S. Kato, H. Zajaczkowska, T. Marszalek, P. W. M. Blom, Y. Ie // *J. Mater. Chem. C.* – 2020. – Vol. 8. – P. 3580-3588.
71. Sosorev, A. Yu. Fluorinated Thiophene-Phenylene Co-Oligomers for Optoelectronic Devices / A. Yu. Sosorev, V. A. Trukhanov, D. R. Maslennikov, O. V. Borshchev, R. A. Polyakov, M. S. Skorotetcky, N. M. Surin, M. S. Kazantsev., D. I. Dominskiy, V. A. Tafeenko, S. A. Ponomarenko, D. Yu. Paraschuk // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2020. – Vol. 12. – P. 9507–9519.
72. Ortiz, R. P. Azine- and Azole-Functionalized Oligo' and Polythiophene Semiconductors for Organic Thin-Film Transistors / R. P. Ortiz, H. Yan, A. Facchetti, T. J. Marks // *Materials.* – 2010. – Vol. 3. – P. 1533–1558.
73. Sun, Y. Advances in organic field-effect transistors / Y. Sun, Y. Liu, D. Zhu // *J. Mater. Chem.* – 2005. – Vol. 15. – P. 53-65.
74. Yang, K. Stable Organic Diradicals Based on Fused Quinoidal Oligothiophene Imides with High Electrical Conductivity / K. Yang, X. Zhang, A. Harbuzaru, L. Wang, Y. Wang, C. Koh, H. Guo, Y. Shi, J. Chen, H. Sun, K. Feng, M. C. R. Delgado, H. Y. Woo, R. P. Ortiz, X. Guo // *J. Am. Chem. Soc.* – 2020. – Vol. 142. – P. 4329–4340.
75. Zhang, C. n-Type Quinoidal Oligothiophene-Based Semiconductors for Thin-Film Transistors and Thermoelectrics / C. Zhang, X. Zhu // *Adv. Funct. Mater.* – 2020. – Vol. 30. – P. 2000765.
76. Pei, Q. Electrochromic and highly stable poly(3,4-ethylenedioxythiophene) switches between opaque blue-black and transparent sky blue / Q. Pei, G. Zuccarello, M. Ahlskog, O. Inganäs // *Polymer* – 1994. – Vol. 35. – P. 1347–1351.
77. Qian, Y. Conductivity Enhancement of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Lignosulfonate Acid Complexes via Pickering Emulsion Polymerization / Y. Qian, T. Wang, X. Qiu, D. Zhao, D. Liu, Y. Deng // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2016. – Vol. 4. – P. 7193-7199.
78. Zhang, M. An ultrahigh-rate electrochemical capacitor based on solution-processed highly conductive PEDOT:PSS films for AC line-filtering / M. Zhang, Q. Zhou, J. Chen, X. Yu, L. Huang, Y. Li, C. Li, G. Shi // *Energ. Environ. Sci.* – 2016. – Vol. 9. – P. 2005-2010.

79. Kumar, A. Conducting Poly(3,4-alkylenedioxythiophene) Derivatives as Fast Electrochromics with High-Contrast Ratios / A. Kumar, D. W. Welsh, M. C. Morvant, F. Piroux, K. A. Abboud, J. R. Reynolds // *Chem. Mater.* – 1998. – Vol. 10. – P. 896-902.
80. Macher, S. New Roll-to-Roll Processable PEDOT-Based Polymer with Colorless Bleached State for Flexible Electrochromic Devices / S. Macher, M. Schott, M. Sassi, I. Facchinetti, R. Ruffo, G. Patriarca, L. Beverina, U. Posset, G.A. Giffin, P. Lobmann // *Adv. Funct. Mater.* – 2020. – Vol. 30. – P. 1906254.
81. Roncali, J. 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) as a versatile building block for advanced functional π -conjugated systems / J. Roncali, P. Blanchard, P. Frère // *J. Mater. Chem.* – 2005. – Vol. 15. – P. 1589–1610.
82. Yamakawa, T., Ohtsuka, Y., Yano, H., Hayashi, S. // JP Patent JP2018/65778, 2018, A.
83. Zhang, L. 3,4-Ethylenedioxythiophene Functionalized with Tetrathiafulvalene: Synthesis and Selective Esterification / L. Zhang, C. Wu, C. Wang, H. Zuo, Y. J. Shen // *Heterocycl. Chem.* – 2014. – Vol. 51. – P. 1277.
84. Groenendaal, L. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future / L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielatzik, J. R. Reynolds // *Adv. Mater.* – 2000. – Vol. 12. – P. 481–494.
85. El-Maiss, J. Low bioaccumulative materials for parahydrophobic nanosheets with sticking behaviour / J. El-Maiss, T. Darmanin, F. J. Guittard // *Colloid Interface Sci.* – 2015. – Vol. 447. – P. 167-172.
86. Darmanin, T. Influence of the monomer structure and electrochemical parameters on the formation of nanotubes with parahydrophobic properties (high water adhesion) by a templateless electropolymerization process / T. Darmanin, J-P. Laugier, F. Orange, F. J. Guittard // *Colloid Interface Sci.* – 2016. – Vol. 466. – P. 413-424.
87. Roncali, J. Linear π -conjugated systems with tailored electronic properties / J. Roncali // *Ann. Rep. Progr. Chem. - Sect. C* – 1999. – Vol. 95. – P. 47–88.
88. Beaujuge, P. M. Spectral Engineering in π -Conjugated Polymers with Intramolecular Donor–Acceptor Interactions / P. M. Beaujuge, C. M. Amb, J. R. Reynolds // *Acc. Chem. Res.* – 2010. – Vol. 43. – P. 1396–1407.
89. Wolfs, M. Effect of hydrocarbon chain branching in the elaboration of superhydrophobic materials by electrodeposition of conducting polymers / M. Wolfs, T. Darmanin, F. Guittard // *Surf. Coat. Tech.* – 2014. – Vol. 259. – P. 594-598.

90. Dong, L. Chiral PEDOT-Based Enantioselective Electrode Modification Material for Chiral Electrochemical Sensing: Mechanism and Model of Chiral Recognition / L. Dong, Y. Zhang, X. Duan, X. Zhu, H. Sun, J. Xu // *Anal. Chem.* – 2017. – Vol. 89. – P. 9695-9702.
91. Conte, P. Spider-web-like fiber toward highly oleophobic fluorinated materials with low bioaccumulative potential / P. Conte, T. Darmanin, F. Guittard // *React. Funct. Polym.* – 2014. – Vol. 74. – P. 46-51.
92. Godeau, G. Nucleoside surfaces as a platform for the control of surface hydrophobicity / G. Godeau, F. Guittard, T. Darmanin // *RSC Adv.* – 2016. – Vol. 6. – P. 62471-62477.
93. Ming, S. Thiadiazolo[3,4-*c*]pyridine as an Acceptor toward Fast-Switching Green Donor–Acceptor-Type Electrochromic Polymer with Low Bandgap / S. Ming, S. Zhen, K. Lin, L. Zhao, J. Xu, B. Lu // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2015. – Vol. 7. – P. 11089-11098.
94. Xu, Z. Donor–acceptor type neutral green polymers containing 2,3-di(5-methylfuran-2-yl) quinoxaline acceptor and different thiophene donors / Z. Xu, M. Wang, J. Zhao, C. Cui, W. Fan, J. Liu // *Electrochim. Acta.* – 2014. – Vol. 125. – P. 241-249.
95. Ozdemir, S. Green to highly transmissive switching multicolored electrochromes: Ferrocene pendant group effect on electrochromic properties / S. Ozdemir, A. Balan, D. Baran, O. Dogan, L. Toppare // *React. Funct. Polym.* – 2011. – Vol. 71. – P. 168-174.
96. Chong, H. Step-Economical Syntheses of Functional BODIPY-EDOT π -Conjugated Materials through Direct C–H Arylation / H. Chong, H-A. Lin, M-Y. Shen, C-Y. Liu, H. Zhao, H-h. Yu // *Org. Lett.* – 2015. – Vol. 17. – P. 3198.
97. Poverenov, E. Flat conjugated polymers combining a relatively low HOMO energy level and band gap: Polyselenophenes versus polythiophenes / E. Poverenov, Y. Sheynin, N. Zamoshchik, A. Patra, G. Leitus, I. F. Perepichka, M. Bendikov // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22. – P. 14645–14655.
98. Grenier, C. R. G. Regiosymmetric poly(dialkylphenylenedioxythiophene)s: electron-rich, stackable pi-conjugated nanoribbons / C. R. G. Grenier, W. Pisula, T. J. Joncheray, K. Müllen, J. R. Reynolds // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – Vol. 46. – P. 714–717.
99. Shibasaki, K. Synthesis and characterization of soluble poly(3,4-phenylenedioxythiophene) / K. Shibasaki, M. Watanabe, M. Kijima // *Synth. Metals.* – 2015. – Vol. 205. – P. 18–22.
100. Shibasaki, K. Organic Photovoltaics Based on Poly(3,4-phenylenedioxy-2,5-thienylenevinylene)s / K. Shibasaki, T. Yasuda, M. Kijima // *Electrochemistry.* – 2017. – Vol. 85. – P. 241–244.

101. Darmanin, T. A One-Step Electrodeposition of Homogeneous and Vertically Aligned Nanotubes with Parahydrophobic Properties (High Water Adhesion) / T. Darmanin, F. Guittard // *J. Mater. Chem. A* – 2016. – Vol. 4. – P. 3197–3203.
102. Lakshmikantham, M. V. Alternate synthesis of tetraselenafulvalene / M. V. Lakshmikantham, M. P. Cava // *J. Org. Chem.* – 1976. – Vol. 41. P. 882.
103. Zong, K. 3,4-Alkylenedioxy ring formation via double Mitsunobu reactions: An efficient route for the synthesis of 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) and 3,4-propylenedioxythiophene (ProDOT) derivatives as monomers for electron-rich conducting polymers / K. Zong, L. Madrigal, L. B. Groenendaal, J. R. Reynolds // *Chem. Commun.* – 2002. – P. 2498–2499.
104. Xu, Z. Synthesis of large ring 3,4-alkylenedioxythiophenes (ADOT) derivatives via Mitsunobu reaction / Z. Xu, J.-H. Kang, F. Wanga, S.-M. Paek, S.-J. Hwang, Y. Kim, S.-J. Kim, J.-H. Choy, J. Yoon // *Tetrahedron Lett.* – 2011. – Vol. 52. – P. 2823–2825.
105. Akoudad, S. Low oxidation potential tetrathiafulvalene analogues based on 3,4-dialkoxythiophene π -conjugating spacers / S. Akoudad, P. Frère, N. Mercier, J. Roncali // *J. Org. Chem.* – 1999. – Vol. 64. – P. 4267–4272.
106. Welsh, D. M. Enhanced Contrast Ratios and Rapid Switching in Electrochromics Based on Poly(3,4-propylenedioxythiophene) Derivatives / D. M. Welsh, A. Kumar, E. W. Meijer, J. R. Reynolds // *Adv. Mater.* – 1999. – Vol. 11. – P. 1379–1382.
107. Cisneros-Pérez, P. A. Synthesis of bis-3,4-dialkoxythiophenes linked by a m-xylene bridge / P. A. Cisneros-Pérez, B. A. Frontana-Uribe, D. Martínez-Otero, E. Cuevas-Yáñez // *Tetrahedron Lett.* – 2016. – Vol. 57. – P. 5089–5093.
108. Cisneros-Pérez, P. A. Diprotodecarboxylation Reactions of 3,4-Dialkoxythiophene-2,5-dicarboxylic Acids Mediated by Ag_2CO_3 and Microwaves / P. A. Cisneros-Pérez, D. Martínez-Otero, E. Cuevas-Yáñez, B. A. Uribe-Frontana // *Synth. Commun.* – 2014. – Vol. 44. – P. 222–230.
109. Perepichka, I. F. Electronic Properties and Reactivity of Short-Chain Oligomers of 3,4-Phenylenedioxythiophene (PheDOT) / I. F. Perepichka, S. Roquet, P. Leriche, J.-M. Raimundo, P. Frère, J. Roncali // *Chem. Eur. J.* – 2006. – Vol. 12. – P. 2960–2966.
110. Zhang, J. Electrochemically polymerized poly(3,4-phenylenedioxythiophene) as efficient and transparent counter electrode for dye sensitized solar cells / J. Zhang, Y. Hao, L. Yang, H.

- Mohammadi, N. Vlachopoulos, L. Sun, A. Hagfeldt, E. Sheibani // *Electrochimica Acta*. – 2019. – Vol. 300. – P. 482-488.
111. Darmanin, T. Recent advances in the potential applications of bioinspired superhydrophobic materials / T. Darmanin, F. Guittard // *J. Mater. Chem. A* – 2014. – Vol. 2. – P. 16319-16359.
112. Tian, D. Patterning of controllable surface wettability for printing techniques / D. Tian, Y. Song, L. Jiang // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – Vol. 42. – P. 5184-5209.
113. Hou, J. Bio-Inspired Photonic-Crystal Microchip for Fluorescent Ultratrace Detection / Hou J., H. Zhang, Q. Yang, M. Li, Y. Song, L. Jiang // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – Vol. 53. – P. 5791-5795.
114. Darmanin, T. Superhydrophobic and superoleophobic properties in nature / T. Darmanin, F. Guittard // *Mater. Today* - 2015. – Vol. 18. – P. 273–285.
115. Koch, K. Multifunctional surface structures of plants: An inspiration for biomimetics / K. Koch, B. Bhushan, W. Barthlott // *Prog. Mater. Sci.* - 2009. – Vol. 54. - P. 137–178.
116. Koch, K. Diversity of structure, morphology and wetting of plant surfaces / K. Koch, B. Bhushan, W. Barthlott // *Soft Matter* - 2008. – Vol. 4. - P. 1943–1963.
117. Wenzel, R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water / R.N. Wenzel // *Ind. Eng. Chem.* – 1936. – Vol. 28. – P. 988.
118. Cassie, A.B.D. Wettability of porous surfaces / A.B.D. Cassie, S. Baxter // *Trans. Faraday Soc.* - 1944. – Vol. 40. – P. 546.
119. Papadopoulou, S. K. Superhydrophobic surfaces from hydrophobic or hydrophilic polymers via nanophase separation or electrospinning/electrospraying / S. K. Papadopoulou, C. Tsiptsias, A. Pavlou, K. Kaderides, S. Sotiriou, C. Panayiotou // *Colloids Surf. A* - 2011. – Vol. 387. - P. 71–78.
120. Bhushan, B. The rose petal effect and the modes of superhydrophobicity / B. Bhushan, M. Nosonovsky // *Phil. Trans. R. Soc. A* - 2010. – Vol. 368. – P. 4713–4728.
121. Melanie, N. MG-R. Questions and Answers on the Wettability of Nano-Engineered Surfaces / N. MG-R. Melanie, V. Krasimir // *Adv. Mater. Interfaces.* – 2017. – Vol. 4. – P. 1700381.
122. Szczepanski, C. R. Spontaneous, phase-separation induced surface roughness: A new method to design parahydrophobic polymer coatings with rose petal-like morphology / C. R. Szczepanski, T. Darmanin, F. Guittard // *ACS Appl. Mater. Interfaces* - 2016. – Vol. 8. – P. 3063–3071.

123. Balmert, A. Dry under water: Comparative morphology and functional aspects of air-retaining insect surface / A. Balmert, H. F. Bohn, P. Ditsche-Kuru, W. Barthlott // *J. Morphology* - 2011. – Vol. 272. - P. 442–451.
124. Marmur, A. Hydro- hygro- oleo- omni-phobic? Terminology of wettability classification / A. Marmur // *Soft Matter*. – 2012. – Vol. 8. - P. 6867–6870.
125. Mortier, C. Direct Electrodeposition of Superhydrophobic and Highly Oleophobic Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and Poly(3,4-propylenedioxythiophene) (PProDOT) Nanofibers / C. Mortier, T. Darmanin, F. Guittard // *ChemNanoMat* – 2017. – Vol. 3. – P. 885-894.
126. Mortier, C. The major influences of substituent size and position of 3,4-propylenedioxythiophene on the formation of highly hydrophobic nanofibers / C. Mortier, T. Darmanin, F. Guittard // *ChemPlusChem* – 2014. – Vol. 79. P. 1434-1439.
127. Lin, H.-A. Molecular or nanoscale structures? The deciding factor of surface properties on functionalized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanorod arrays / H.-A. Lin, S.-C. Luo, B. Zhu, C. Chen, Y. Yamashita, H.-H. Yu // *Adv. Funct. Mater.* – 2013. – Vol. 23. – P. 3212-3219.
128. Çağlar, A. Superhydrophobic-electrochromic PEDOT/PFHP bilayer surfaces / A. Çağlar, M. Yıldırım, U. Cengiz, İ. Kaya // *Thin Solid Films* – 2016. – Vol. 619. – P. 187-194.
129. Martin, C. R. Template Synthesis of Electronically Conductive Polymer Nanostructures / C. R. Martin // *Acc. Chem. Res.* – 1995. – Vol. 28. – P. 61-68.
130. Xiao, R. Controlled Electrochemical Synthesis of Conductive Polymer Nanotube Structures / R. Xiao, S. I. Cho, R. Liu, S. B. Lee // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 129. – P. 4483-4489.
131. Qu, L. Electrochemical Growth of Polypyrrole Microcontainers / L. Qu, G. Shi, F. Chen, J. Zhang // *Macromolecules* – 2003. – Vol. 36. – P. 1063-1067.
132. Yuan, J. Linear Arrangements of Polypyrrole Microcontainers / J. Yuan, L. Qu, D. Zhang, G. Shi // *Chem. Commun.* – 2004. – P. 994-995.
133. Darmanin, T. pH- and Voltage-Switchable Superhydrophobic Surfaces by Electro-Copolymerization of EDOT Derivatives Containing Carboxylic Acids and Long Alkyl Chains / T. Darmanin, F. Guittard // *ChemPhysChem* – 2013. – Vol. 14. – P. 2529 – 2533.
134. Gbilimou, A. A Templateless Electropolymerization Approach to Nanorings Using Substituted 3,4-Naphthalenedioxythiophene (NaPhDOT) Monomers / A. Gbilimou, T. Darmanin, G. Godeau, F. Guittard // *ChemNanoMat* – 2018. – Vol. 4. – P. 140-147.
135. Hughes, G. Electron-transporting materials for organic electroluminescent and electrophosphorescent devices / G. Hughes, M. R. Bryce // *J. Mater. Chem.* – 2005. – Vol. 15,

- Is. 1. – P. 94-107.
136. Takeda, N. Nature and Energies of Electrons and Holes in a Conjugated Polymer, Polyfluorene / N. Takeda, S. Asaoka, J. R. Miller // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128, Is. 50. – P. 16073- 16082.
137. Atienza-Castellanos, C. Determination of the attenuation factor in fluorene-based molecular wires / C. Atienza-Castellanos, M. Wielopolski, D. M. Guldi, C. van der Pol, M. R. Bryce, S. Filippone, N. Martin // *Chem. Commun.* – 2007. – Vol. 48. – P. 5164-5166.
138. Prins, P. Charge transport along coiled conjugated polymer chains / P. Prins, F. C. Grozema, F. Galbrecht, U. Scherf, L. D. A. Siebbeles // *Phys. Chem. C.* – 2007. – Vol. 111, Is.29. – P. 11104-11112.
139. Xie, L.-H. Polyfluorene-based semiconductors combined with various periodic table elements for organic electronics / L.-H. Xie, C.-R. Yin, W.-Y. Lai, Q.-L. Fan, W. Huang // *Prog. Polym. Sci.* – 2012. – Vol. 37, Is. 9. – P. 1192–1264.
140. Perepichka, I. F. Handbook of Thiophene-Based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics / I. F. Perepichka, D. F. Perepichka // Wiley. – 2009. – P. 910.
141. Darmanin, T. A Templateless Electropolymerization Approach to Porous Hydrophobic Nanostructures Using 3,4-Phenylenedioxythiophene Monomers with Electron-Withdrawing Groups / T. Darmanin, G. Godeau, F. Guittard, E. L. Klimareva, I. Schewtschenko, I. F. Perepichka // *ChemNanoMat.* – 2018. – Vol. 4. – P. 656–662.
142. Yoon, M.-H. Organic thin-film transistors based on carbonyl-functionalized quaterthiophenes: high mobility n-channel semiconductors and ambipolar transport / M.-H. Yoon, S. Dibenedetto, A. Facchetti, T. J. Marks // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127. – P. 1348–1349.
143. Skabara, P. J. Experimental and theoretical studies into the structural perturbations between neutral, oxidised and reduced forms of 1,4-dithiinoquinoxaline derivatives / P. J. Skabara, R. Berridge, K. Prescott, L. M. Goldenberg, E. Ortí, R. Viruela, R. Pou-Amérigo, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, S. J. Coles, M. B. Hursthouse // *J. Mater. Chem.* – 2000. – Vol. 10. – P. 2448–2457.
144. Vikramaditya, T. A PBC-DFT study of electronic properties of substituted polythiophenes / T. Vikramaditya, M. Saisudhakara, K. Sumithra // *J. Phys. Org. Chem.* – 2015. – Vol. 28. – P. 695–702.

145. Zade, S. S. From short conjugated oligomers to conjugated polymers. Lessons from studies on long conjugated oligomers / S. S. Zade, N. Zamoschik, M. Bendikov // *Acc. Chem. Res.* – 2011. – Vol. 44. – P. 14–24.
146. Hutchison, G. R. Electronic structure of conducting polymers: Limitations of oligomer extrapolation approximations and effects of heteroatoms / G. R. Hutchison, Y.-J. Zhao, B. Delley, A. J. Freeman, M. A. Ratner, T. J. Marks // *Phys. Rev. B.* – 2003. – Vol. 68. – P. 035204.
147. Zade, S. S. Study of Hopping Transport in Long Oligothiophenes and Oligoselenophenes: Dependence of Reorganization Energy on Chain Length / S. S. Zade, M. Bendikov // *Chem. Eur. J.* – 2008. – Vol. 14. – P. 6734–6741.
148. Shao, S. Exploring the electrochromic properties of poly(thieno[3,2-b]thiophene)s decorated with electron-deficient side groups / S. Shao, J. Shi, I. Murtaza, P. Xu, Y. He, S. Ghosh, X. Zhu, I. F. Perepichka, H. Meng // *Polym. Chem.* - 2017. – Vol. 8. – P. 769–784.
149. Torras, J. Reviewing Extrapolation Procedures of the Electronic Properties on the π -Conjugated Polymer Limit / J. Torras, J. Casanovas, C. Alemán // *J. Phys. Chem. A.* – 2012. – Vol. 116. – P. 7571–7583.
150. Raimundo, J.-M. Push-pull chromophores based on 2, 2'-bi (3, 4-ethylenedioxythiophene)(BEDOT) π -conjugating spacer / J.-M. Raimundo, P. Blanchard, P. Frère, N. Mercier, I. Ledoux-Rak, R. Hierle, J. Roncali // *Tetrahedron Lett.* – 2001. – Vol. 42. – P. 1507–1510.
151. Silva, K. M. N. Long-Chain 3,4-Ethylenedioxythiophene/Thiophene Oligomers and Semiconducting Thin Films Prepared by Their Electropolymerization / K. M. N. Silva, E. Hwang, W. K. Serem, F. R. Fronczek, J. C. Garno, E. E. Nesterov // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2012. – Vol. 4. – P. 5430–5441.
152. Turbiez, M. Design of Organic Semiconductors: Tuning the Electronic Properties of π -Conjugated Oligothiophenes with the 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) Building Block / M. Turbiez, P. Frère, M. Allain, C. Vidélot, J. Ackermann, J. Roncali // *Chem. Eur. J.* - 2005. – Vol. 11. – P. 3742–3752.
153. McEntee, G. J. Synthesis and Electropolymerization of Hexadecyl Functionalized Bithiophene and Thieno[3,2-b]thiophene End-Capped with EDOT and EDTT Units / G. J. McEntee, P. J.

- Skabara, F. Vilela, S. Tierney, I. D. W. Samuel, S. Gambino, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, R. W. Harrington, W. Clegg // *Chem. Mater.* – 2010. – Vol. 22. – P. 3000–3008.
154. Morin, J.-F. Syntheses and Characterization of Electroactive and Photoactive 2,7-Carbazolenevinylene-Based Conjugated Oligomers and Polymers / J.-F. Morin, N. Drolet, Y. Tao, M. Leclerc // *Chem. Mater.* – 2004. – Vol. 16. – P. 4619–4626.
155. Thompson, B. C. Soluble Narrow Band Gap and Blue Propylenedioxythiophene-Cyanovinylene Polymers as Multifunctional Materials for Photovoltaic and Electrochromic Applications / B. C. Thompson, Y.-G. Kim, T. D. McCarley, J. R. Reynolds // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128. – P. 12714–12725.
156. Rudenko, A. E. Random Poly(3-hexylthiophene-co-3-cyanothiophene) Copolymers via Direct Arylation Polymerization for Organic Solar Cells with High Open-Circuit Voltage / A. E. Rudenko, P. P. Khlyabich, B. C. Thompson // *ACS Macro Lett.* - 2014. – Vol. 3. – P. 387–392.
157. Khlyabich, P. P. Random Poly(3-hexylthiophene-co-3-cyanothiophene) Copolymers with High Open-Circuit Voltage in Organic Solar Cells / P. P. Khlyabich, A. E. Rudenko, B. C. J. Thompson // *Polym. Sci. A.* – 2014. – Vol. 52. – P. 1055–1058.
158. Hergué, N. Electrogenerated Low Band Gap Polymers Based on the 3-Cyano-4-methoxythiophene Building Block / N. Hergué, C. Mallet, P. Frère, M. Allain, J. Roncali // *Macromolecules.* – 2009. – Vol. 42. – P. 5593–5599.
159. Gutzler, R. π -Electron Conjugation in Two Dimensions / R. Gutzler, D. F. Perepichka // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135. – P. 16585–16594.
160. Krompiec, M. P. 3,4-Phenylenedioxythiophenes (PheDOTs) functionalized with electron-withdrawing groups and their analogs for organic electronics. Remarkably efficient tuning the energy levels in flat conjugated polymers / M. P. Krompiec, S. N. Baxter, E. L. Klimareva, D. S. Yufit, D. G. Congrave, T. K. Britten, I. F. Perepichka // *J. Mater. Chem. C.* – 2018. – Vol. 6. – P. 3743–3756.
161. Bin, F. Electrochemical Polymerization of Anthracene in Boron Trifluoride Diethyl Etherate / F. Bin, L. Qu, G. Shi // *J. Electroanal. Chem.* – 2005. – Vol. 575. – P. 287–292.

162. Huang, Z. Electrochemical polymerization of naphthalene in the electrolyte of boron trifluoride diethyl etherate containing trifluoroacetic acid and polyethylene glycol oligomer / Z. Huang, L. Qu, G. Shi, F. Chen, X. Hong // *J. Electroanal. Chem.* – 2003. – Vol. 556. – P. 159–165.
163. Darmanin, T. Homogeneous Growth of Conducting Polymer Nanofibers by Electrodeposition for Superhydrophobic and Superoleophilic Stainless Steel Meshes / T. Darmanin, F. Guittard // *RSC Adv.* – 2014. – Vol. 4. – P. 50401-50405.
164. Darmanin, T. One-pot process to control the elaboration of non-wetting nanofibers / T. Darmanin, C. Mortier, F. Guittard // *Adv. Mater. Interfaces.* – 2014. – Vol. 1. – P. 1300094.
165. Feng, L. Petal effect: a superhydrophobic state with high adhesive force / L. Feng, Y. Zhang, J. Xi, Y. Zhu, N. Wang, F. Xia, L. Jiang // *Langmuir.* – 2008. – Vol. 24. – P. 4114- 4119.
166. Szczepanski, C. R. Recent advances in the study and design of parahydrophobic surfaces: From natural examples to synthetic approaches / C. R. Szczepanski, T. Darmanin, F. Guittard // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2017. – Vol. 241. – P. 37-61.
167. Zhao, Y. Towards Directional Assembly of Hierarchical Structures: Aniline Oligomers as the Model Precursors / Y. Zhao, J. Stejskal, J. Wang // *Nanoscale.* – 2013. – Vol. 5. – P. 2620–2626.
168. Chagas, G. R. One-Step and Templateless Electropolymerization Process Using Thienothiophene Derivatives To Develop Arrays of Nanotubes and Tree-like Structures with High Water Adhesion / G. R. Chagas, T. Darmanin, F. Guittard // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2016. – Vol. 8. – P. 22732–22743.
169. Poverenov, E. Major Effect of Electropolymerization Solvent on Morphology and Electrochromic Properties of PEDOT Films / E. Poverenov, M. Li, A. Bitler, M. Bendikov // *Chem. Mater.* – 2010. – Vol. 22. – P. 4019–4025.
170. Wolfs, M. Versatile Superhydrophobic Surfaces from a Bioinspired Approach / M. Wolfs, T. Darmanin, F. Guittard // *Macromolecules* – 2011. – Vol. 44. – P. 9286–9294.
171. Qu, L. Preparation of Polypyrrole Microstructures by Direct Electrochemical Oxidation of Pyrrole in an Aqueous Solution of Camphorsulfonic Acid / L. Qu, G. Shi, J. Yuan, G. Han, F. Chen // *J. Electroanal. Chem.* – 2004. – Vol. 561. – P. 149–156.

172. Thiam, E. h. Y. Designing Nanoporous Membranes through Templateless Electropolymerization of Thieno[3,4-b]thiophene Derivatives with High Water Content / E. h. Y. Thiam, A. Dramé, S. Sow, A. Sene, C. R. Szczepanski, S. Y. Dieng, F. Guittard, T. Darmanin // ACS Omega – 2019. – Vol. 4. – P. 13080–13085.
173. Sane, O. Nanotubular Structures Through Templateless Electropolymerization using Thieno[3,4-b]thiophene Derivatives with Different Substituents and Water Content / O. Sane, A. Diouf, M. Pan, G. M. Cruz, F. Savina, R. Méallet-Renault, S. Y. Dieng, S. Amigoni, F. Guittard, T. Darmanin // Electrochim. Acta – 2019. – Vol. 320. – P. 134594.
174. Parakhonskiy, B. Hollow Polypyrrole Containers with Regulated Uptake/Release Properties / B. Parakhonskiy, D. Andreeva, H. Möhwald, D. G. Shchukin // Langmuir – 2009. – Vol. 25. – P. 4780–4786.
175. Parakhonskiy, B. Polypyrrole Microcontainers: Electrochemical Synthesis and Characterization / B. Parakhonskiy, D. Shchukin // Langmuir – 2015. – Vol. 31. – P. 9214–9218.
176. Mitchell, R. H. N-Bromosuccinimide-dimethylformamide: a mild, selective nuclear monobromination reagent for reactive aromatic compounds / R. H. Mitchell, Y. Lai, V. R. Williams // J. Chem. Soc. – 1979. – Vol. 44. – P. 4733–4735.
177. Turbiez, M. Stable and Soluble Oligo(3,4-ethylenedioxythiophene)s End-Capped with Alkyl Chains / M. Turbiez, P. Frère, J. Roncali // J. Org. Chem. – 2003. – Vol. 68. – P. 5357–5360.
178. Stille, J. K. The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organotin Reagents with Organic Electrophiles [New Synthetic Methods (58)] / J. K. Stille // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1986. – Vol. 25. – P. 508–524.
179. Kappe, C. O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis / C. O. Kappe // Angew. Chem. Int. Ed. - 2004. – Vol. 43. – P. 6250–6284.
180. Baghbanzadeh, M. Palladium-Catalyzed Direct Arylation of Heteroaromatic Compounds: Improved Conditions Utilizing Controlled Microwave Heating / M. Baghbanzadeh, C. Pilger, C. O. Kappe // J. Org. Chem. – 2011. – Vol. 76. – P. 8138–8142.
181. Tierney, S. Microwave-assisted synthesis of polythiophenes via the Stille coupling / S. Tierney, M. Heeney, I. McCulloch // Synth. Met. – 2005. – Vol. 148. – P. 195–198.

182. Mee, S. P. H. Stille Coupling Made Easier - The Synergic Effect of Copper(I) Salts and the Fluoride Ion / S. P. H. Mee, V. Lee, J. E. Baldwin // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – Vol. 43. – P. 1132–1136.
183. Miyaura, N. Metal-Catalyzed Reactions of Organoboronic Acids and Esters / N. Miyaura // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* - 2008. – Vol. 81. – P. 1535–1553.
184. Ishiyama, T. Palladium(0)-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Alkoxydiboron with Haloarenes: A Direct Procedure for Arylboronic Esters / T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura // *J. Org. Chem.* – 1995. – Vol. 60. – P. 7508–7510.
185. Miyaura, N. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds / N. Miyaura, A. Suzuki // *Chem. Rev.* – 1995. – Vol. 95. – P. 2457–2483.
186. Melucci, M. Solution-Phase Microwave-Assisted Synthesis of Unsubstituted and Modified α -Quinque- and Sexithiophenes / M. Melucci, G. Barbarella, M. Zambianchi, P. Di Pietro, A. Bongini // *J. Org. Chem.* – 2004. – Vol. 69. – P. 4821–4828.
187. Mishra, B. K. Stacking Interaction in Pyrazine Dimer / B. K. Mishra, N. Sathyamurthy // *Journal of Theoretical and Computational Chemistry* – 2006. -Vol. 5. – P. 609-619.
188. Pluczyk, S. Using Cyclic Voltammetry, UV-Vis-NIR, and EPR Spectroelectrochemistry to Analyze Organic Compounds / S. Pluczyk, M. Vasylieva, P. Data // *J. Vis. Exp.* – 2018. – Vol. 140. – P. e56656.
189. Gogte, V. N. Synthesis of potential anticancer agents. – I. Synthesis of substituted thiophenes / V. N. Gogte, L. G. Shah, B. D. Tilak, K. N. Gadekar, M. B. Sahasrabudhe // *Tetrahedron* – 1967. – Vol. 23. – P. 2437–2441.
190. Lan, P. Polymer-Assisted Solution-Phase (PASP) Suzuki Couplings Employing an Anthracene-Tagged Palladium Catalyst / P. Lan, D. Berta, J. A. Porco, J. M. S. South, J. J. Parlow // *J. Org. Chem.* – 2003. – Vol. 68. – P. 9678–9686.
191. Soganci, T. Preparation of an EDOT-based polymer: optoelectronic properties and electrochromic device application / T. Soganci, G. Kurtay, M. Ak, M. Güllü // *RSC Adv.* – 2015. – Vol. 5. – P. 2630–2639.

Приложение. SEM-изображения полимерных поверхностей

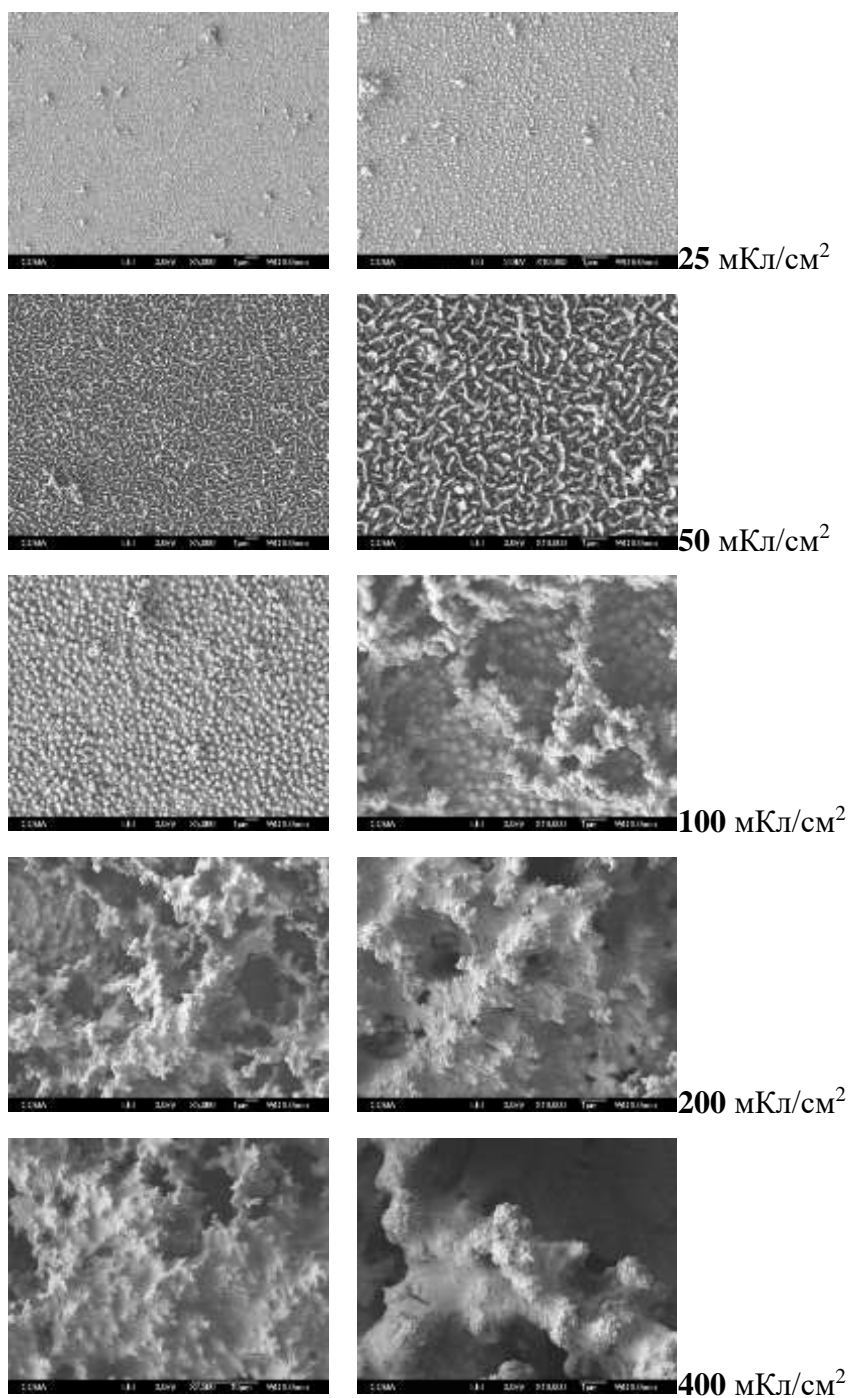
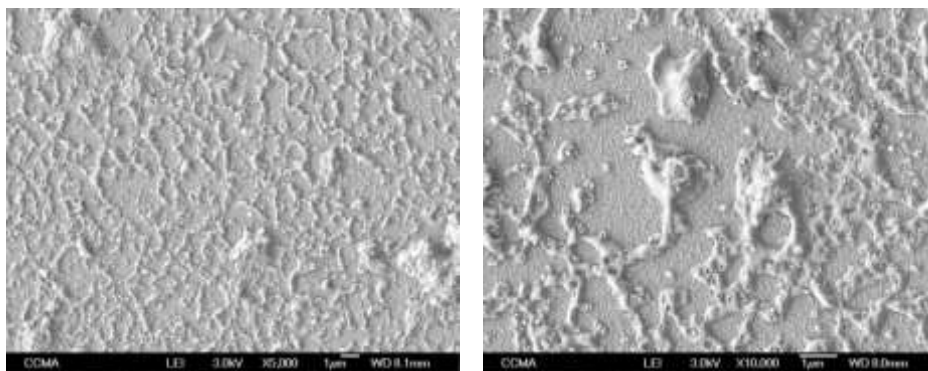
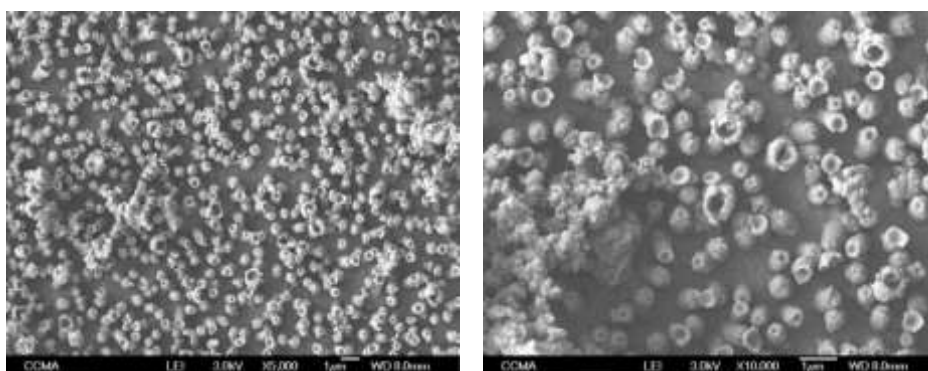


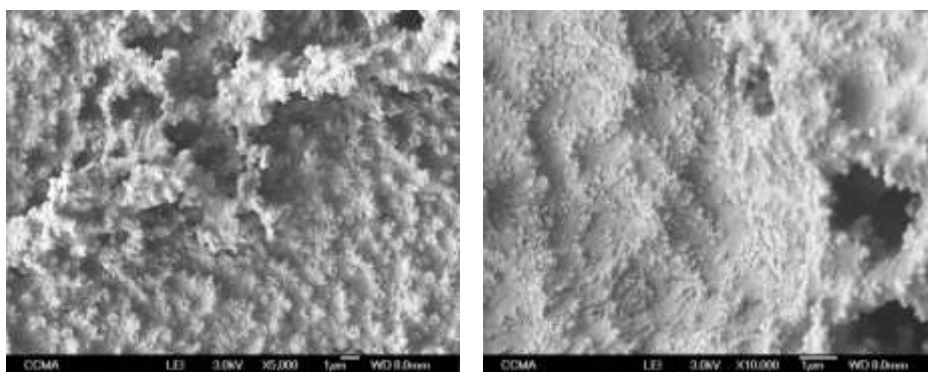
Рисунок 1 - SEM-изображения поверхностей полимера **p[1Naph-PheDOT]**, полученных электрополимеризацией **1Naph-PheDOT** (10 мМ) в 0,1 М $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ в потенциостатических условиях при постоянном потенциале $E^{\text{ox}} \approx 1.70 - 1.80$ В отн. SCE и зарядах осаждения $Q_s = 25, 50, 100, 200$ и 400 мКл/см². Увеличение: $\times 5000$ (левая колонка), $\times 10000$ (правая колонка).



1 скан

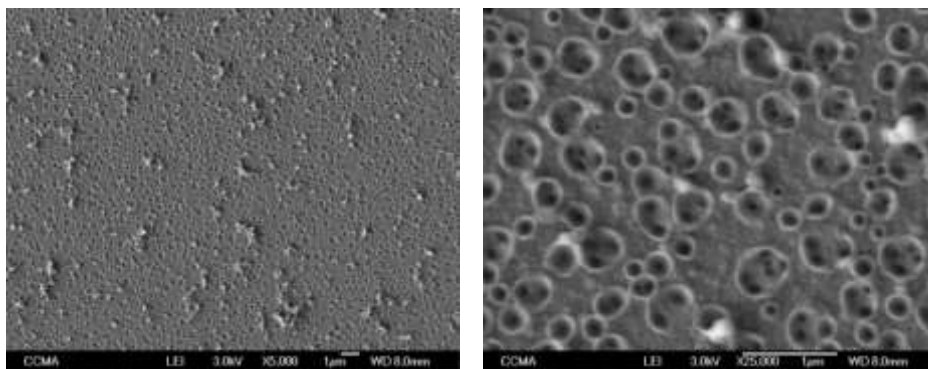


3 скана

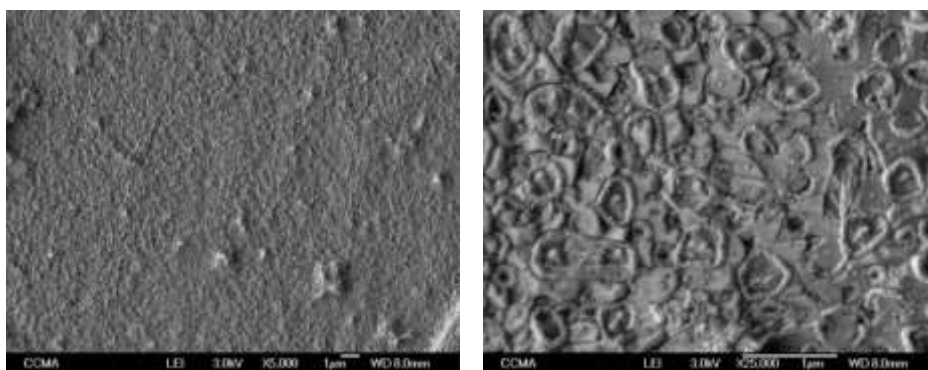


5 сканов

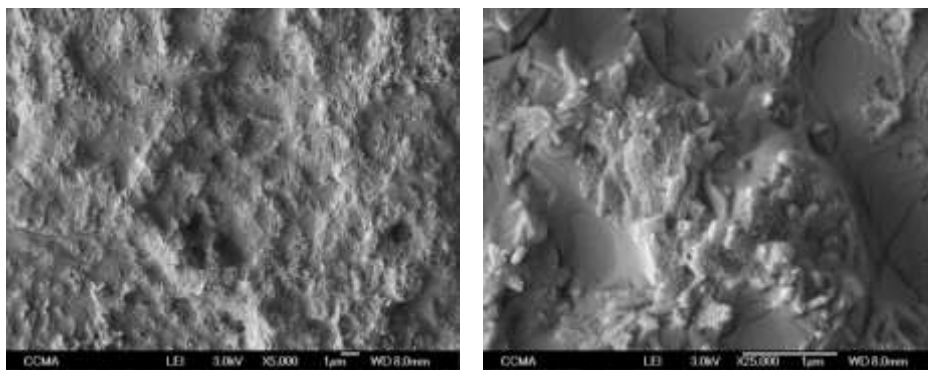
Рисунок 2 - SEM-изображения поверхностей полимера **p[1Naph-PheDOT]**, полученных электрополимеризацией **1Naph-PheDOT** (10 мМ) в 0,1 М $\text{Bu}_4\text{NPF}_6 / \text{CH}_2\text{Cl}_2$ в потенциодинамических условиях методом циклической вольтамперометрии ($E = -1 / +1.70-1.80$ В отн. SCE) после 1,3 и 5 сканов осаждения. Увеличение: $\times 5000$ (левая колонка), $\times 10000$ (правая колонка).



1 скан



3 скана



5 сканов

Рисунок 3 - SEM-изображения поверхностей полимера **p[2Naph-PheDOT]**, полученных электрополимеризацией димера **(2Naph-PheDOT)₂** (0.5 мМ) в 0,1 М Bu₄NPF₆/CH₂Cl₂ в потенцидинамических условиях методом циклической вольтамперометрии ($E = -1 / + 1.67$ В отн. SCE) после 1,3 и 5 сканов осаждения. Увеличение: $\times 5000$ (левая колонка), $\times 25000$ (правая колонка).