

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина»

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

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2022

Работа выполнена на кафедре органической и биомолекулярной химии Химико-технологического института Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

**Научный руководитель:**

доктор химических наук, профессор РАН  
**ЗЫРЯНОВ Григорий Васильевич**

**Официальные оппоненты:**

**МУСТАФИН Ахат Газизьянович**,  
доктор химических наук, профессор,  
Уфимский институт химии - обособленное  
структурное подразделение ФГБНУ  
Уфимского федерального исследовательского  
центра Российской академии наук, г. Уфа,  
заведующий лабораторией органических  
функциональных материалов;

**АБАШЕВ Георгий Георгиевич**,  
доктор химических наук,  
ФГАОУ ВО «Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет», г. Пермь, профессор кафедры  
органической химии;

**КРИТЧЕНКОВ Илья Сергеевич**,  
кандидат химических наук,  
ФГБУ ВО «Санкт-Петербургский  
государственный университет», г. Санкт-  
Петербург, доцент кафедры общей и  
неорганической химии

Защита состоится «20» июня 2022 г. в 14:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 1.4.03.09 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»:

<https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=3435>

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Поспелова Татьяна Александровна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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. 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  $\pi$ - $\pi$  укладку между полимерными цепями, нарушая ее.

Что касается бензоаннелированных аналогов **EDOT**, например, недавно опубликованном 3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофене, **PheDOT**, 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. 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 пленок.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- Разработать методику синтеза новых производных **PheDOT** с электроноакцепторными группами в бензольном кольце (**EWG-PheDOT**) и их аналогов с расширенной боковой  $\pi$ -ароматической и гетароматической системой (**ArDOT**).
- 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.
- Сравнить данные теоретических DFT-расчетов с таковыми, полученными экспериментальным путем при помощи циклической вольтамперометрии.
- Синтезировать мономеры **PheDOT** и их электрополимеризованные полимеры, исследовать поверхностные свойства последних для оценки факторов, влияющих на формирование морфологии поверхности.

- Разработать методику синтеза плоских сопряженных 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.

**Научная новизна и теоретическая значимость работы.** Предложен удобный однореакторный метод синтеза новых производных **PheDOT** с электроакцепторными группами в бензольном кольце (**EWG-PheDOT**) и их аналогов с расширенной боковой  $\pi$ -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  $\pi$ -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, расчетов 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 электроакцепторными группами в бензольном кольце (**EWG-PheDOT**) и их аналогов (с расширенной боковой  $\pi$ -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 сопряженных 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 ученых по органической химии (Красновидово, 2016), международной конференции по науке и технологии синтетических металлов «ICSM-2016», (Гуанчжоу, Китай, 2016), 13-й Международном симпозиуме по функциональным  $\pi$ -электронным системам (F $\pi$ 13) (Гонг-Конг, 2017), III Международной конференции “Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов” MOSM 2019 (Екатеринбург, 2019).

**Публикации.** Основные положения диссертационной работы опубликованы в 9 научных работах, из них 4 статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из четырех 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. Baxter и И. Ф. Перепичка (Бангорский университет, Англия) - за проведение квантово-химических расчетов 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 Cote 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 ГОС ХТИ д.х.н., профессору В.А. Бакулеву, профессору кафедры ОиБХ ХТИ чл.-корр. РАН В. Л. Русинову, 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).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Результаты данного диссертационного исследования изложены в трех разделах: аналитическом обзоре литературы, обсуждении результатов и экспериментальной части. В первой главе представлен анализ современных подходов к синтезу мономеров тиофенового ряда и олигомеров/полимеров на их основе как компонентов устройств молекулярной электроники. В экспериментальной части описаны использованное оборудование, методы проведения синтеза новых 3,4-фенилендиокситиофенов и олигомеров на их основе, а также спектральные характеристики полученных соединений.

# 1. Синтез 3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофенов, функционализированных электроноакцепторными фрагментами

На начальном этапе работы нами был разработан одnoreакторный метод синтеза новых производных 3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофена с электроноакцепторными группами в бензольном кольце (**EWG-PheDOT 2'-16'**) и их аналогов (с расширенной боковой  $\pi$ -системой или с гетероароматическими кольцами **ArDOT 17'-21'**) в условиях микроволнового излучения. Метод основан на реакции 2,5-диалкоксикарбонил-3,4-дигидрокситиофенов с электрофильными ароматическими/гетероароматическими соединениями в полярных апротонных растворителях (в основном, в N,N-диметилацетамиде (ДМАА), а также в N,N-диметилформамиде (ДМФА) и пиридине) (Схема 1).

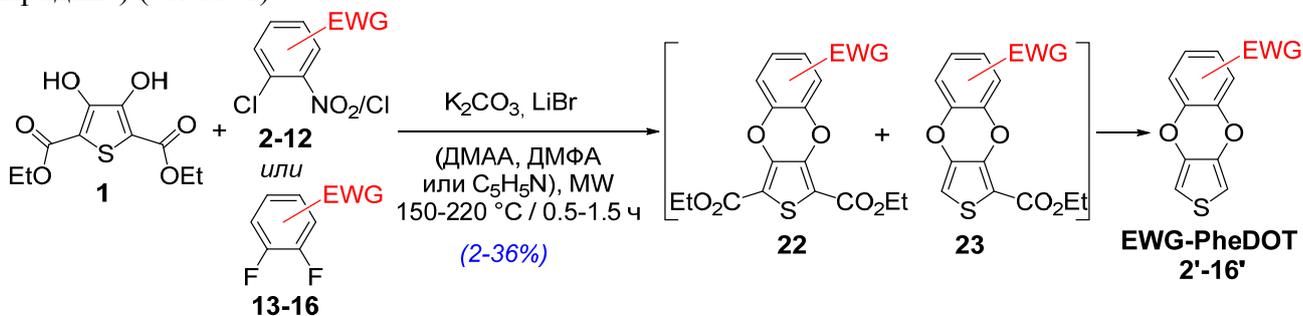


Схема 1. Микроволновый синтез EWG-PheDOT.

В реакции с тиофеном (1) исследована большая серия электроноакцепторных ароматических соединений (2-16) и успешно получены функционализированные EWG-PheDOT (3'-16') (Рисунок 1). Синтезированные мономеры представлены на Рисунке 1.

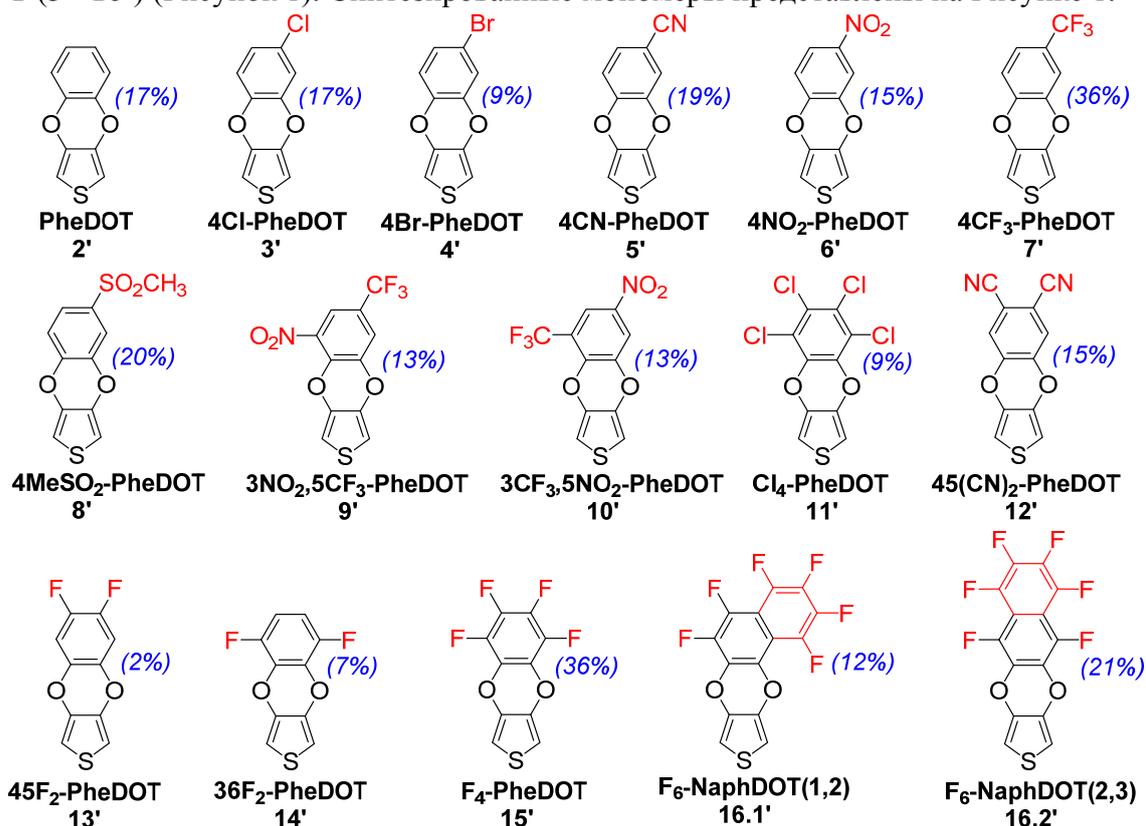
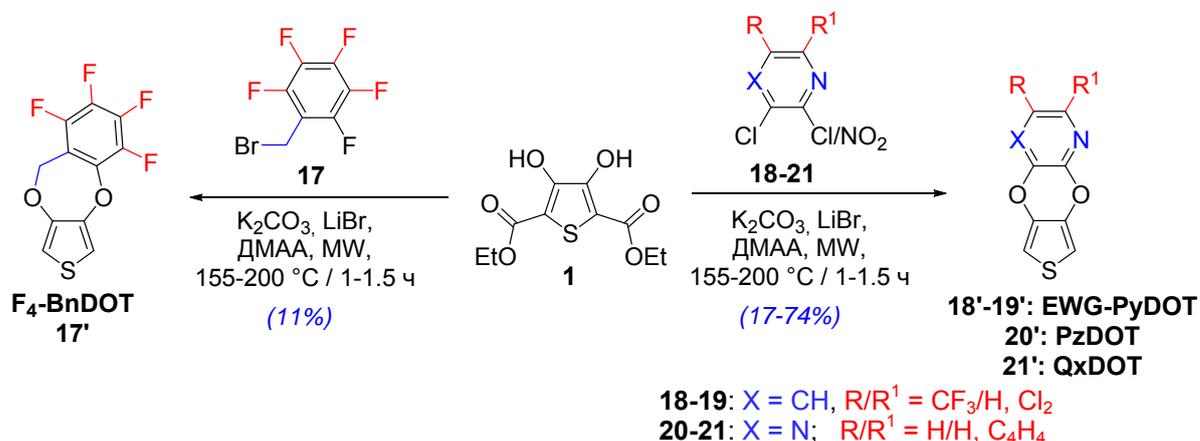


Рисунок 1 - Серия EWG-PheDOT с различными заместителями в бензольном кольце.

После получения серии EWG-PheDOT (3'-16') с различными электроноакцепторными заместителями в бензольном кольце была проведена реакция (1) с другими электрофилами, а именно перфторбензилбромидом (17), замещенными пиридинами (18, 19) и пиразинами (20, 21), что позволило нам успешно получить аналоги PheDOT, а именно F<sub>4</sub>-BnDOT (17'), EWG-PyDOT (18'-19'), PzDOT (20') и QxDOT (21') соответственно (Схема 2).



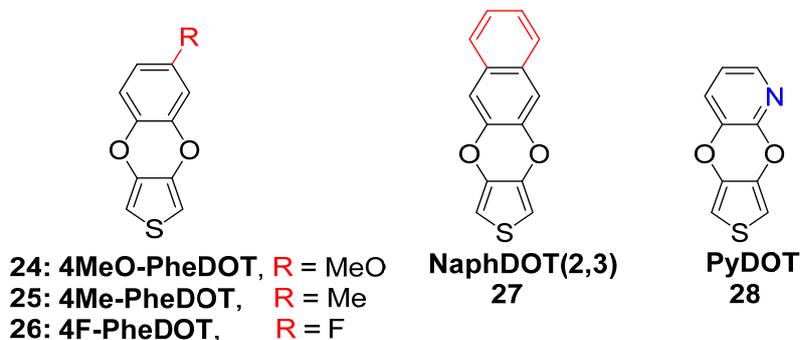
**Схема 2.** Микроволновый синтез аналогов **PheDOT**.

Следует отметить, что с электронно-дефицитными (аза)гетероциклами реакция протекала более эффективно, чем для EWG-функционализированных бензолов, что позволило получить целевые продукты с выходами до 74%.

### 1.1. DFT расчеты полимеров

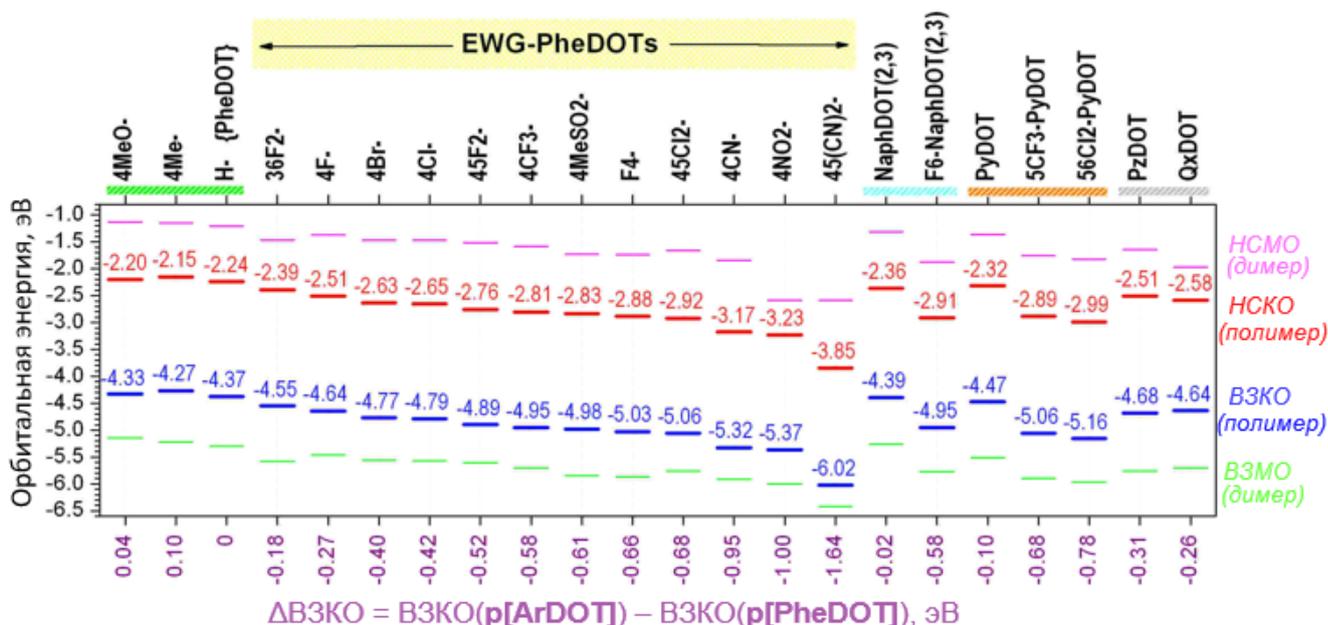
Полимеры **p[PheDOT]** и **p[ArDOT]** были синтезированы по стандартным процедурам путем электрополимеризации соответствующих мономеров.

С целью поиска наиболее оптимальной структуры и расчета предполагаемых энергетических характеристик в рамках работы методом функционала плотности (DFT) на уровне теории B3LYP/6-31G (d) в газовой фазе нами была изучена геометрия и электронные структуры сопряженных олигомеров и полимеров, полученных из синтезированных мономеров **ArDOT** (**2'-8'**, **12'-16.2'**, **18'-21'**). Для расчетов полимеров методом периодических граничных условий (PBC) на том же уровне теории (Рисунок 3) были использованы структуры димеров (**ArDOT**)<sub>2</sub>, оптимизированные на уровне B3LYP/6-31G (d). Помимо синтезированных в работе **ArDOT** (**2'-8'**, **12'-16.2'**, **18'-21'**), в эти расчеты были включены несколько других схожих молекул, чтобы получить более полную картину влияния боковых арилендиокси-фрагментов на структуру и орбитальные энергии полимеров (а именно **4MeO-PheDOT** (**24**), **4Me-PheDOT** (**25**), **4F-PheDOT** (**26**), **NaphDOT(2,3)** (**27**) и **PyDOT** (**28**), Рисунок 2).



**Рисунок 2** - Мономеры, используемые для расчетов полимеров методом PBC.

Результаты расчетов наглядно демонстрируют, что структурные изменения в бензольном кольце в **p[PheDOT]** полимерах могут быть эффективным способом управления их энергией граничных орбиталей и способности к *p*-/*n*-допированию, при этом не наблюдается влияния структурных изменений на ширину запрещенной зоны полимеров. Следует отметить, что изменение энергий ВЗМО и НСМО не превышало 1.6 эВ, что, согласно данным литературы, является оптимальным для практического применения.



**Рисунок 3** - Расчеты DFT V3LYP/6-31G(d) в газовой фазе (методом PBC для полимеров): граничные энергии орбит  $p[\text{ArDOT}]$  полимеров (Высшая Занятая Кристаллическая Орбиталь (ВЗКО) и Низшая Свободная Кристаллическая Орбиталь (НСКО) и  $(\text{ArDOT})_2$  димеров (ВЗМО и НСМО); нижняя шкала показывает отношение ВЗКО  $p[\text{ArDOT}]$  против ВЗКО  $p[\text{PheDOT}]$ .

## 1.2. Электрохимические характеристики и данные УФ-ВО спектроскопии

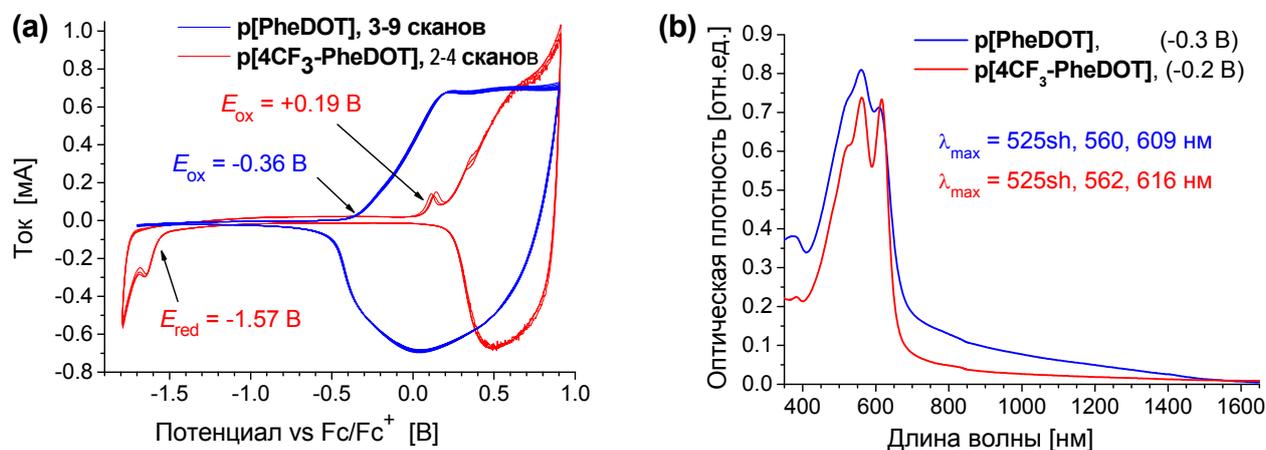
Согласно данным DFT-исследований, функционализация  $p[\text{PheDOTs}]$  в бензольном кольце сильно влияет на энергии ВЗМО/НСМО полимеров, но при этом не влияет на ширину запрещенной зоны.

Для экспериментального подтверждения данных расчетов с помощью циклической вольтамперометрии и методов УФ-ВО электронной абсорбционной спектроскопии нами были исследованы свойства двух синтезированных в рамках данной работы полимеров, а именно  $p[\text{PheDOT}]$  ( $p[2']$ ) и  $p[4\text{CF}_3\text{-PheDOT}]$  ( $p[7']$ ). Полимеры были получены путем электрохимической полимеризации соответствующих мономеров ( $2'$  и  $7'$ ) в виде нерастворимых полимерных пленок, которые осаждались на диски Pt (для экспериментов по циклической вольтамперометрии (CV) или на стеклянные подложки ITO (оксид индия-олова, для спектроскопических исследований) из мономерных растворов в дихлорметане при потенциодинамических условиях. Выбор  $4\text{CF}_3\text{-PheDOT}$  ( $7'$ ) в качестве электронодефицитного мономера для сравнения с  $\text{PheDOT}$  ( $2'$ ) был сделан на основе DFT расчетов, согласно которым в полимере наблюдается снижение энергетического уровня ВЗМО (на 0.58 эВ, Рисунок 3).

Исследования методом CV на полимерных пленках в 0,1 М  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{ацетонитриле}$  показали, что оба полимера способны к обратимому  $p$ -допированию, причем они демонстрируют устойчивое циклическое допирование/дедопирование (Рисунок 4а). При этом  $p[4\text{CF}_3\text{-PheDOT}]$  ( $p[7']$ ) окисляется ( $p$ -допируется) при более высоком потенциале, чем  $p[\text{PheDOT}]$  ( $p[2']$ ), что подтверждает его слабую способность как донора электронов (Рисунок 4а). Анодный сдвиг потенциала начала окисления ( $E_{\text{ox}}$ ) для  $p[7']$  достигает 0.55 В (от -0.36 В до + 0.19 В по сравнению с  $\text{Fc} / \text{Fc}^+$  образцом), что отлично согласуется с расчетами DFT (разница в ВЗКО  $p[\text{PheDOT}]$  ( $p[2']$ ) и  $p[4\text{CF}_3\text{-PheDOT}]$  ( $p[7']$ ) из расчетов DFT составляет 0.58 В, Рисунок 3). Для  $p[4\text{CF}_3\text{-PheDOT}]$  ( $p[7']$ ) наблюдалось электрохимически необратимое  $n$ -допирование при  $E_{\text{red}} = -1.57$  В (Рисунок 4а). Из наложений  $p$ - и  $n$ -допирующих процессов была оценена ширина запрещенной зоны этого полимера равная  $E_g^{\text{CV}} = 1.76$  эВ, что близко к рассчитанному  $E_g \sim 1.8$  эВ для  $p[\text{PheDOT}]$  ( $p[2']$ ).

УФ-спектры поглощения полимерных пленок  $p[\text{PheDOT}]$  ( $p[2']$ ) и  $p[4\text{CF}_3\text{-PheDOT}]$  ( $p[7']$ ) (нанесенных на подложки из ITO-стекла) в нелегированных состояниях регистрировались в спектроэлектрохимической установке (SEC) с использованием системы 0.1

М  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  / ацетонитрил с применимыми отрицательными потенциалами (0.2-0.3) В, которые соответствуют нейтральным состояниям полимеров. Результаты (Рисунок 4b) показывают, что УФ-спектры двух полимеров близки друг к другу как по максимуму поглощения, так и границе красной зоны самой длинной полосы поглощения, соответствующей оптической энергетической щели этих полимеров. Было обнаружено, что энергетические щели **p[PheDOT]** (**p[2']**) и **p[4CF<sub>3</sub>-PheDOT]** (**p[7']**), оцененные по их спектрам поглощения, очень похожи и достигают 1.83 эВ (676 нм) и 1.87 эВ (662 нм) соответственно. Эти результаты подтверждают, что ширина запрещенной зоны **p[PheDOT]** (**p[2']**) не зависит от введения электрооакцепторных  $\text{CF}_3$ -групп и подтверждает результаты наших расчетов DFT и экспериментов CV.



**Рисунок 4** - Сравнение свойств **p[PheDOT]** (**p[2']**) и **p[4CF<sub>3</sub>-PheDOT]** (**p[7']**) в пленках: (a) циклические вольтамперограммы полимерных пленок (соответственно 7 и 3 последовательных сканирования) в ацетонитриле, 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ , скорость сканирования 100 мВ/с (ток для **p[4CF<sub>3</sub>-PheDOT]** (**p[7']**) был умножен на коэффициент  $\times 6.5$  для удобства сравнения); (b) УФ-спектры поглощения **p[PheDOT]** (**p[2']**) и **p[4CF<sub>3</sub>-PheDOT]** (**p[7']**) полимерных пленок (электроосажденных на стекле ИТО) в нелегированном состоянии; 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ /ацетонитрил; потенциалы по сравнению с серебряным электродом сравнения.

Поскольку синтезированные мономеры **ArDOT** (Рисунок 1, Схема 1) не содержат солюбилизирующих групп, ожидается, что их полимеры будут нерастворимыми материалами (аналогичными **p[PheDOT]** (**p[2']**) и **p[4CF<sub>3</sub>-PheDOT]** (**p[7']**), что, вероятно, ограничивает дальнейшее продолжение этих исследований и требует синтеза соответствующих аналогов **EWG-PheDOT** с дополнительно введенными линейными или разветвленными солюбилизирующими группами.

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

Далее нами были синтезированы олигомеры на основе 3,4-фенилендиоксифена: **(2Naph-PheDOT)<sub>2</sub>** (**30**) и **(2Naph-PheDOT)<sub>3</sub>** (**33**) (Схема 3), а также его производные, замещенные в бензольном кольце фрагментами нафталина, **2-нафтилметил-(2Naph-PheDOT)** (**29**) и **1-нафтилметил-(1Naph-PheDOT)** (**41**) (Схемы 4 и 5), 9-антраценилметил-группами (**9Ant-PheDOT** (**56**)) (Схема 6). Далее было изучено влияние структурных изменений в мономерах на наноструктуру поверхности и парагидрофобные свойства полученных электрополимеризованных полимерных пленок. К сожалению, из-за очень низкой растворимости тримера **(2Naph-PheDOT)<sub>3</sub>** (**33**) он не использовался для электрополимеризации, полимер на его основе получен не был и в рамках работы не изучался.

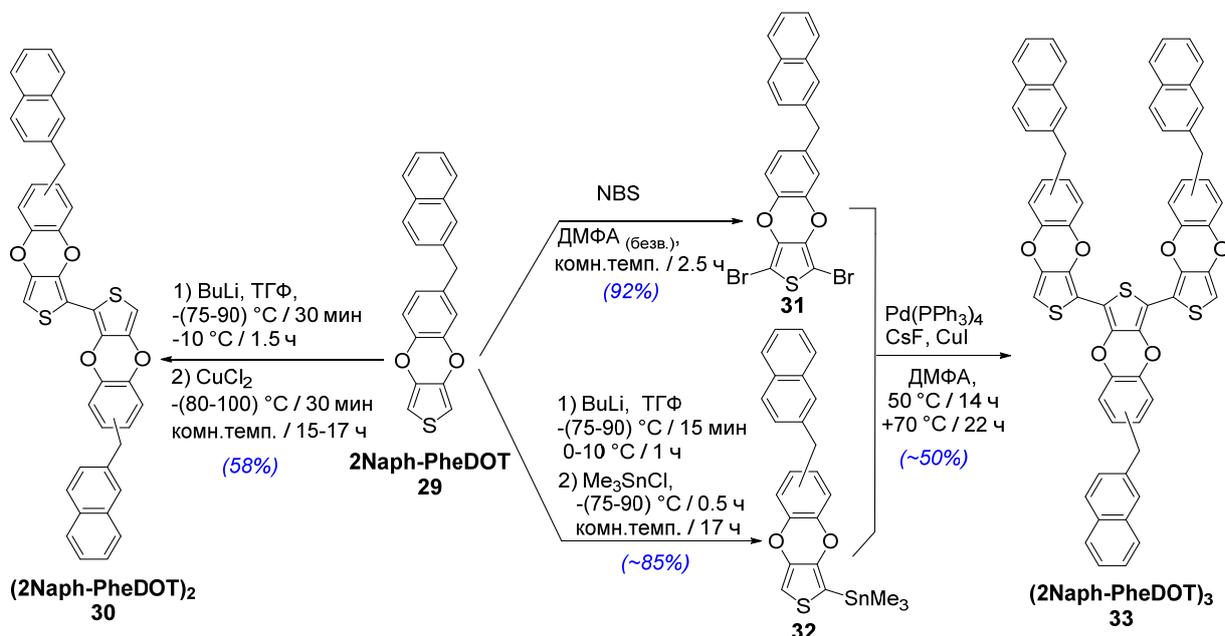


Схема 3. Синтез димера (2Naph-PheDOT)<sub>2</sub> (30) и тримера (2Naph-PheDOT)<sub>3</sub> (33). Олигомеры получены в виде смеси региоизомеров.

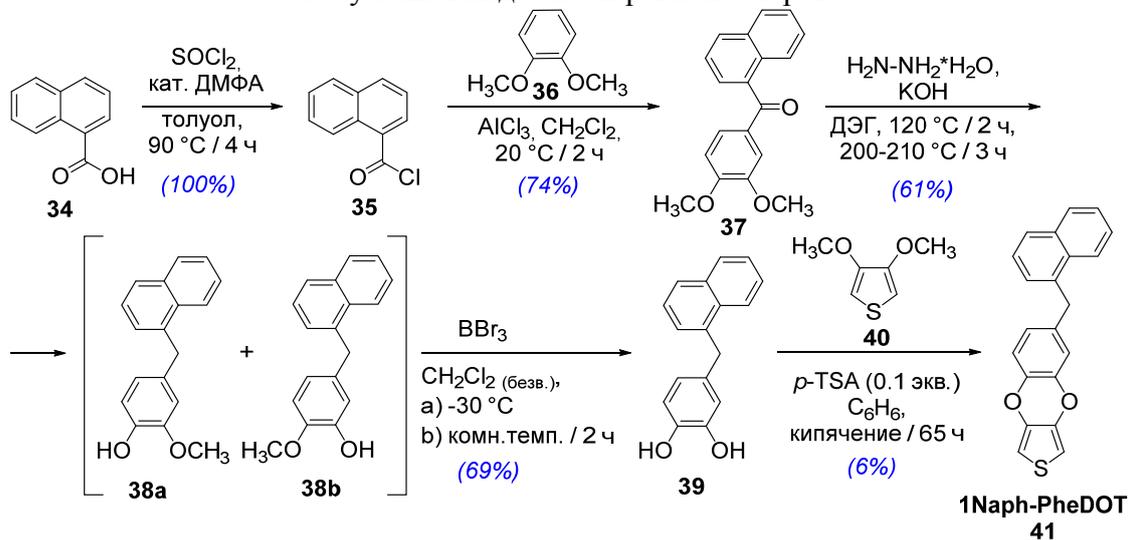


Схема 4. Синтез 1Naph-PheDOT (41).

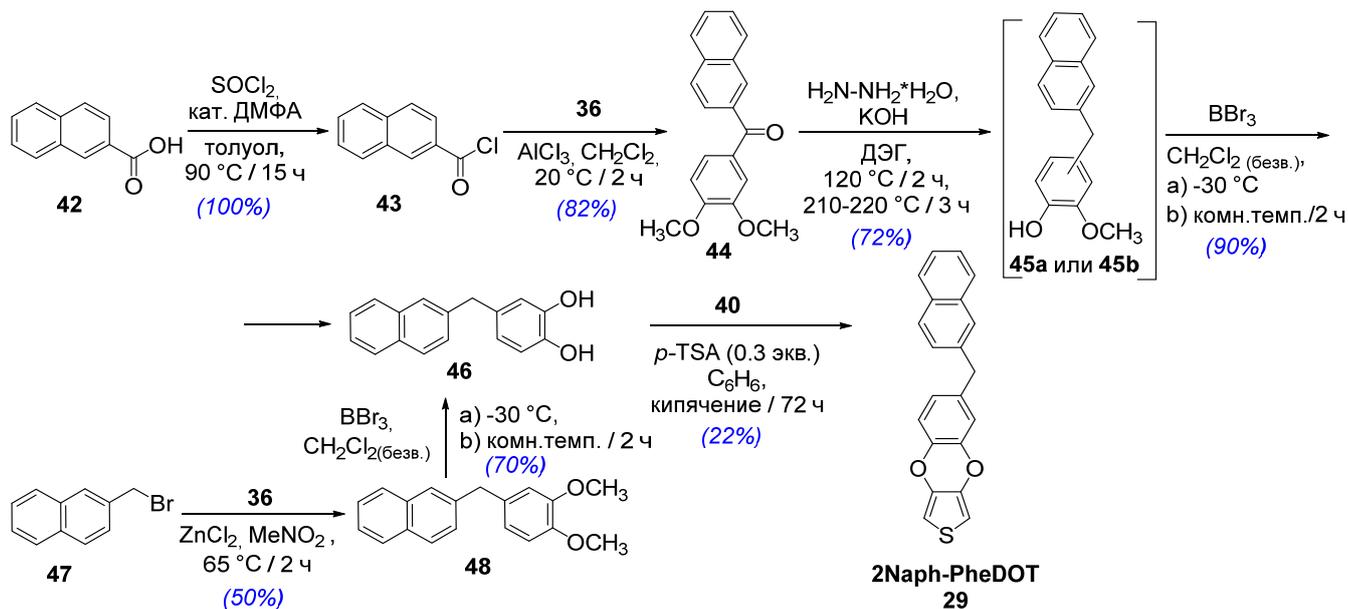


Схема 5. Синтез 2Naph-PheDOT (29).

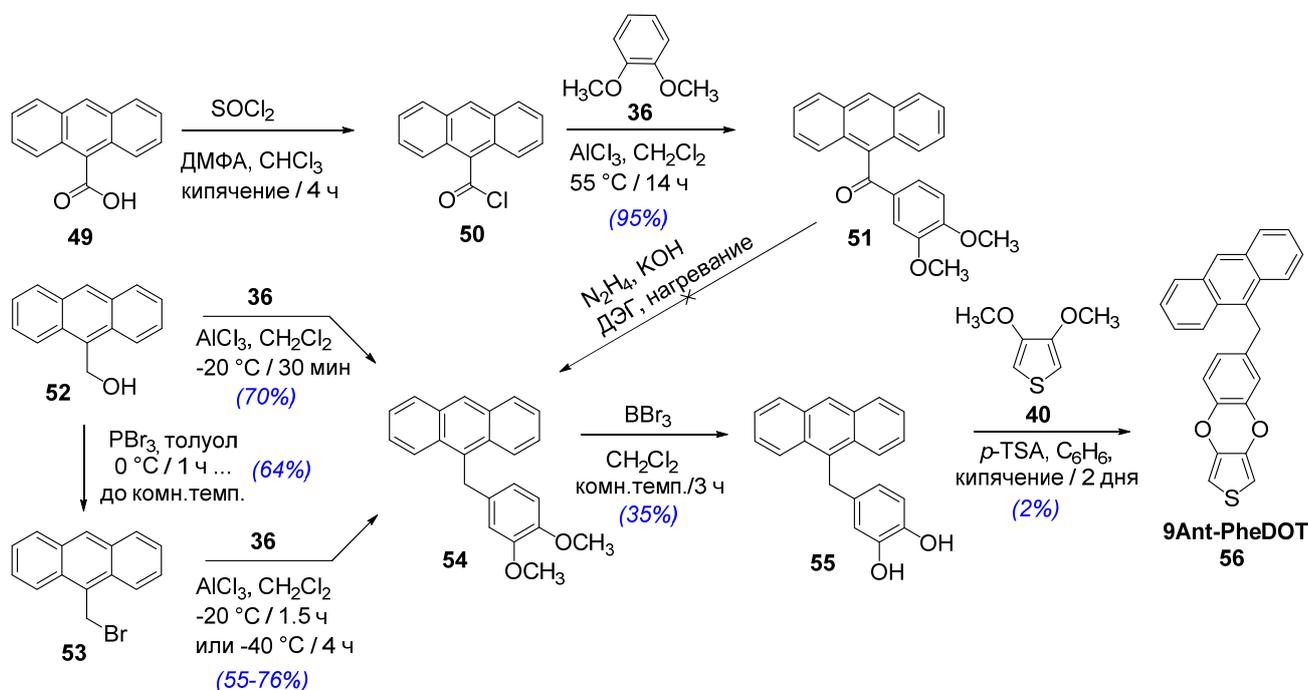


Схема 6. Синтез 9Ant-PheDOT (56).

Синтезированные мономеры 2Naph-PheDOT (29), 1Naph-PheDOT (41), 9Ant-PheDOT (56) и димер (2Naph-PheDOT)<sub>2</sub> (30) были электрополимеризованы в потенциостатических и потенциодинамических условиях (Рисунок 5a-d) с образованием полимерных поверхностей различной морфологии.

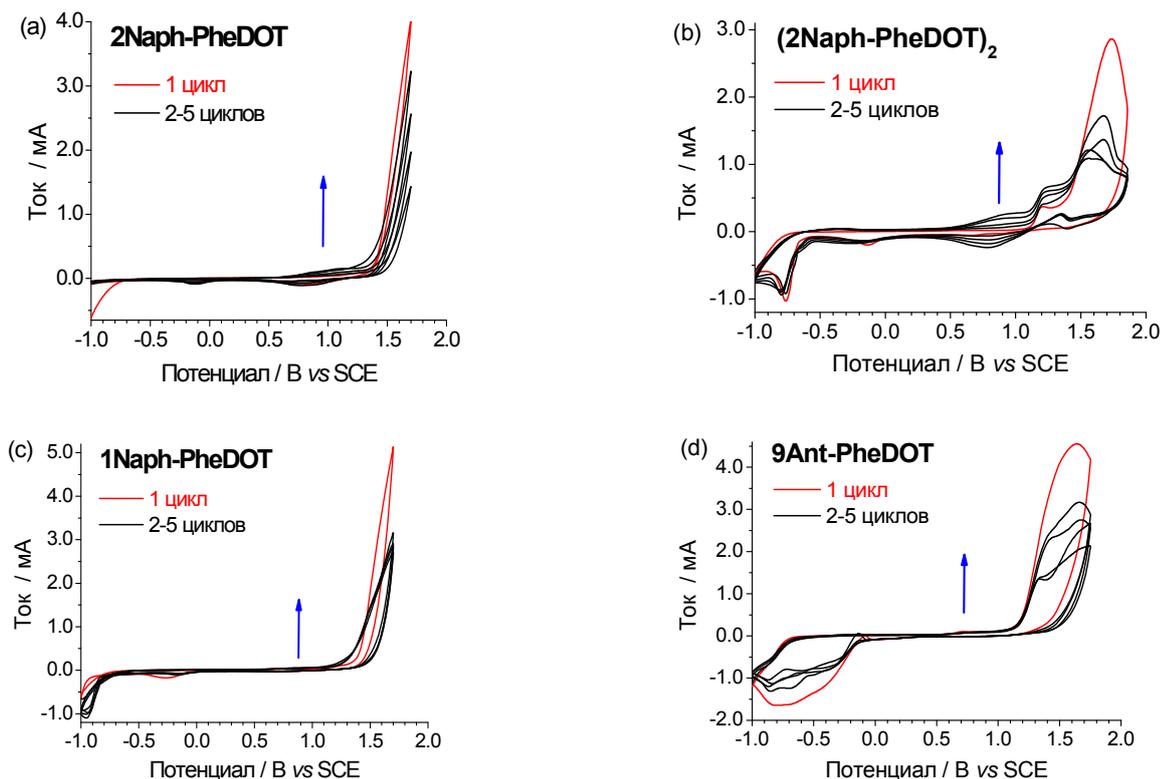
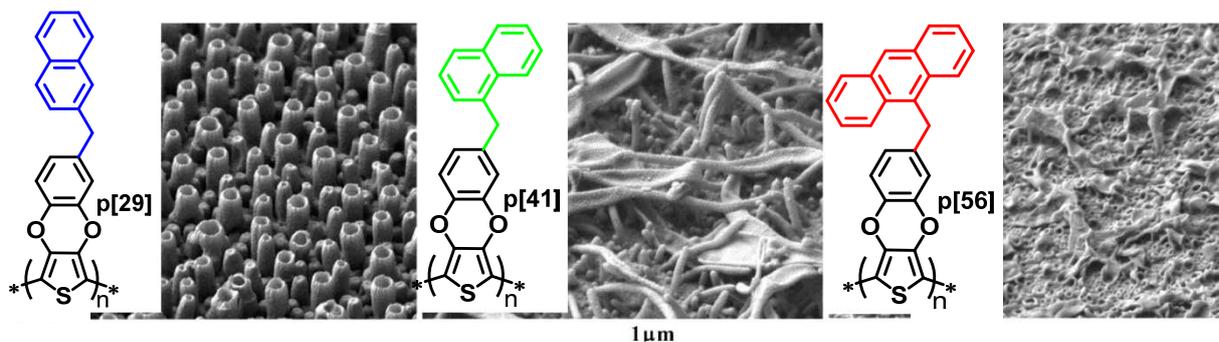


Рисунок 5 – Электрополимеризация мономеров (10 мМ): (а) 2Naph-PheDOT (29) (10 мМ), (с) 1Naph-PheDOT (41) (10 мМ) и (d) 9Ant-PheDOT (56); и (b) димера (2Naph-PheDOT)<sub>2</sub> (30) (0.5 мМ) циклической вольтамперометрией (0.1 МВu<sub>4</sub>NCIO<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), скорость сканирования 20мВ/с.

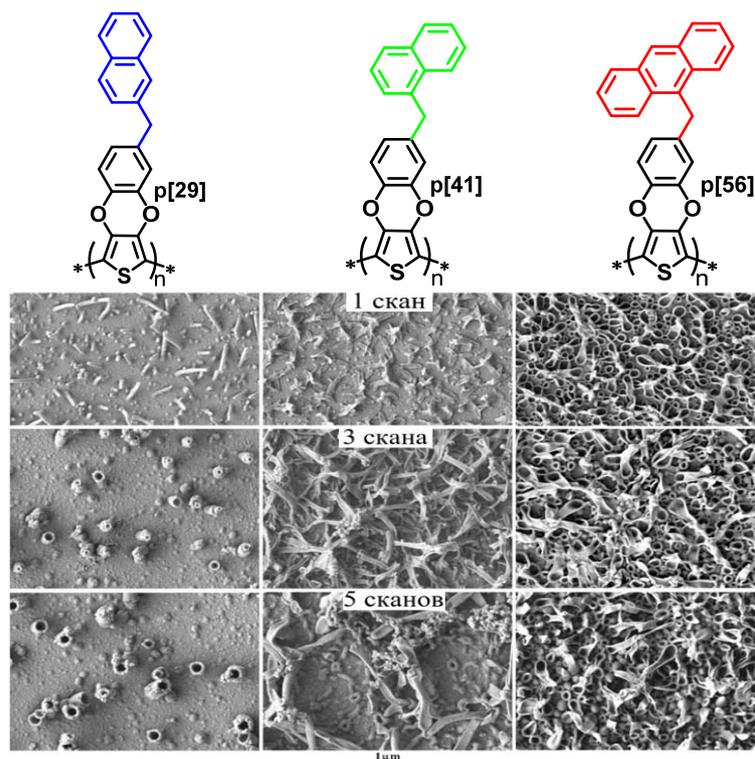
Согласно данным SEM-микроскопии, поверхностные наноструктуры практически одинаковы для 1Naph-PheDOT (41) и 9Ant-PheDOT (56) независимо от метода электрополимеризации (Рисунки 6 и 7). Несмотря на то, что при потенциодинамической полимеризации 2Naph-PheDOT (29) также образуются вертикально ориентированные нанотрубки, их количество меньше, чем при потенциостатическом осаждении, и они не

покрывали всю поверхность подложки. Электрополимеризация димера **(2Naph-PheDOT)<sub>2</sub> (30)** в потенциодинамических условиях также приводит к образованию менее однородной поверхности, состоящей из объектов в форме закрытых колпачков. При этом наблюдаются существенные отличия с результатами, полученными путем потенциостатической электрополимеризации (Рисунок 8, левый и правый столбец).

Следует также отметить, что даже при небольших изменениях в структуре мономеров **PheDOT**, например, путем варьирования природы боковых групп (2-/1-нафтил- или 9-антраценил-), нами наблюдалось образование совершенно разных поверхностных наноструктур полимерных пленок: от растущих в одном направлении (1D) вертикально ориентированных нанотрубок для **2Naph-PheDOT (29)**, к лентообразным наноструктурам (2D) для **1Naph-PheDOT (41)** или смеси этих двух структур для **9Ant-PheDOT (56)** (Рисунок 6).



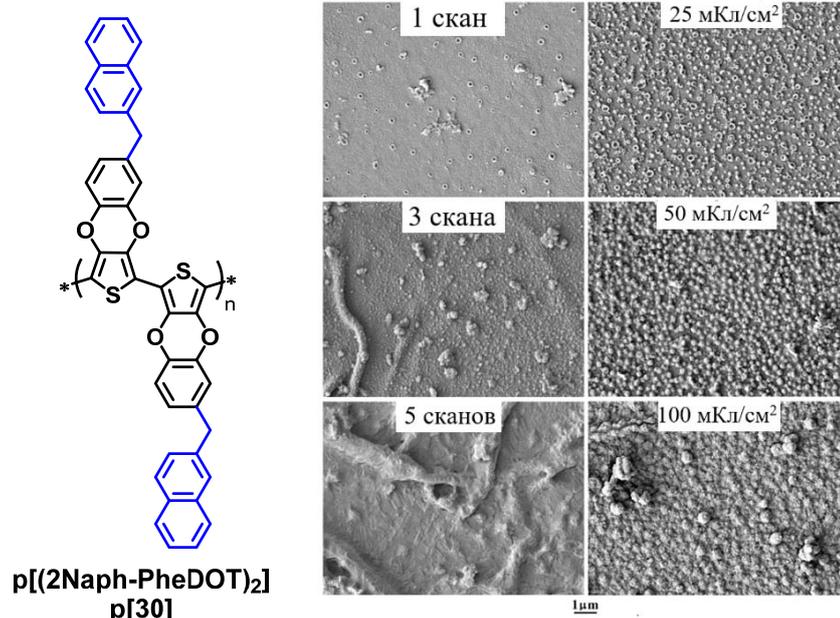
**Рисунок 6** - SEM изображения полимерных поверхностей, электроосажденных из мономеров **2Naph-PheDOT (29)**, **1Naph-PheDOT (41)** и **9Ant-PheDOT (56)** (10 мМ) в 0.1 М Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в потенциостатических условиях при постоянном потенциале E<sup>ox</sup> ≈ 1.70 – 1.80 V vs. SCE и заряды осаждения Q<sub>s</sub> = 100 мКл/см<sup>2</sup>. Наклон основания: 45 °; увеличение: ×10000.



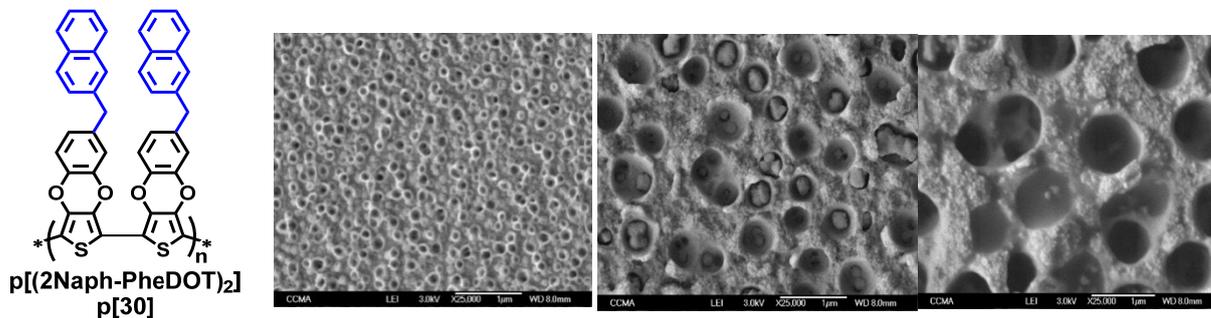
**Рисунок 7** - SEM изображения полимерных поверхностей, электроосажденных из мономеров **2Naph-PheDOT (29)**, **1Naph-PheDOT (41)** и **9Ant-PheDOT (56)** (10 мМ) в 0.1 М Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> методом циклической вольтамперометрии (E = -1/+ 1.70–1.80 V vs. SCE) через 1, 3 и 5 сканов. Увеличение: ×10000.

Несмотря на то, что мономер **2Naph-PheDOT (29)** и димер **(2Naph-PheDOT)<sub>2</sub> (30)** имеют совершенно различную растворимость и реакционную способность, при электрополимеризации оба они образуют полимер формально одной и той же химической структуры. Но при этом поверхности полимера **p[2Naph-PheDOT] (p[29])**, электроосажденные из **2Naph-PheDOT (29)** и

(2Naph-PheDOT)<sub>2</sub> (30), обладали совершенно разной наноструктурой. Так, в отличие от 2Naph-PheDOT (29), который образует на поверхности вертикально выровненные нанотрубки полимера, полимеризация (2Naph-PheDOT)<sub>2</sub> (30) приводит к образованию сферических частиц (3D) в случае, когда Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> используется в качестве электролита (Рисунок 8), или же мембранной структуре со сферическими отверстиями (3D) в случае применения более гидрофобного Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (Рисунок 9).



**Рисунок 8** - SEM изображения полимерных поверхностей, электроосажденных из димера (2Naph-PheDOT)<sub>2</sub> (30) (0.5 мМ) в 0.1 М Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в потенциодинамических условиях с ( $E = -1 / +1.67$  В) после 1, 3 и 5 сканов (слева), и в потенциостатических условиях при постоянном потенциале  $E^{ox} = 1.67$  В и зарядах осаждения  $Q_s = 25, 50$  и  $100$  мКл/см<sup>2</sup> (справа). Увеличение:  $\times 10000$ .



**Рисунок 9** - SEM изображения полимерных поверхностей, электроосажденных из димера (2Naph-PheDOT)<sub>2</sub> (30) (0.5 мМ) в 0.1 М Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в потенциостатических условиях при постоянном потенциале  $E^{ox} = 1.67$  В и зарядах осаждения  $Q_s = 25, 100$  и  $400$  мКл/см<sup>2</sup> (слева направо). Увеличение:  $\times 25000$ .

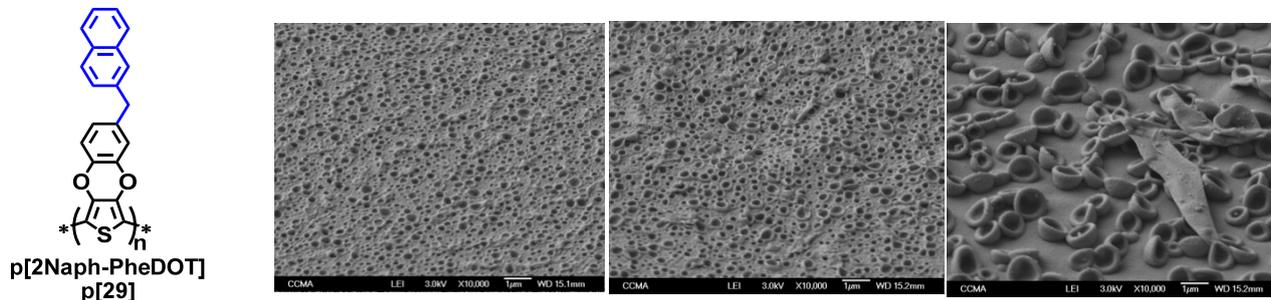
Дополнительно, в рамках работы нами было исследовано влияние содержания воды в растворителе на структуру полученных нанопленок. В данном случае, растворенная вода использовалась для образования газовых пузырьков (O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>) во время электрополимеризации и создания поверхностных наноструктур.

Известно, что в процессе электрополимеризации, когда в системе присутствуют следы воды (из растворителя, соли или воздуха), возможен электролиз воды с образованием газов O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> в пределах используемого диапазона сканируемых потенциалов. Так, при анодном сканировании при положительных потенциалах  $\sim 1.5-2.0$  В относительно SCE окисление следов воды может привести к образованию газообразного O<sub>2</sub> (Уравнение 1). Этот процесс трудно фиксировать с помощью циклической вольтамперометрии, поскольку окисление тиофеновых мономеров (и димеров) происходит при одинаковых потенциалах (Уравнение 2). При катодном сканировании при отрицательных потенциалах от  $-0.2$  до  $-1.0$  В образование газообразного H<sub>2</sub> может происходить в результате восстановления H<sup>+</sup> и следов воды в растворителе (Уравнения 3

и 4). Следует также отметить, что при циклической вольтамперометрической электрополимеризации образование газообразного  $H_2$  (Уравнение 3) возможно не только из-за восстановления  $H^+$ , образующегося при окислении воды (Уравнение 1), но также из-за восстановления  $H^+$ , образующегося из мономера (Уравнение 2) (таким образом, 1 моль мономера может генерировать 1 моль  $H_2$ ). Такое образование газов  $O_2$  и  $H_2$ , проявляющихся в виде пузырьков на поверхности сформированных полимерных пленок важно для формирования пористых наноструктур, поскольку пузырьки выступают как матрицы в процессе электрополимеризации.



Нами было исследовано влияние присутствия воды в растворителе на морфологию поверхности полимерных пленок, полученных из **2Naph-PheDOT (29)**. Так, в растворе коммерческого дихлорметана (в котором присутствуют только следы воды) данный мономер в результате электрополимеризации приводил к образовыванию нанобъектов исключительно в виде длинных вертикально выровненных нанотрубок (Рисунки 6, 7). Когда использовался дихлорметан, в котором была растворена вода (до 0.2 %), то наноструктура поверхности резко менялась (Рисунок 10). 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 большого количества плотно расположенных наноструктур полусферической формы на поверхности ( $d \sim 100 - 300$  нм) и, тем самым, созданию мембранной структуры полимерной пленки. С увеличением количества сканирований при потенциодинамической полимеризации размер этих нанобъектов возрастал до 600 - 1000 нм, при этом их количество уменьшилось, по-видимому, за счет выравнивания поверхности между ними. И хотя эти нанобъекты не были идеально выровнены, их четкая форма указывает на механизм образования, заключающийся в росте полимерных оболочек вокруг пузырьков газа на поверхности.



**Рисунок 10** - SEM изображения **p[2Naph-PheDOT] (p[29])** полимерных поверхностей, полученных электрополимеризацией **2Naph-PheDOT (29)** (10 мМ) в 0.1 М  $Bu_4NClO_4 / (CH_2Cl_2 + H_2O$  (до 0.2 %)) в потенциодинамических условиях циклической вольтамперометрией ( $E = -1 / +1.8$  В) после 1, 3 и 5 сканов (слева направо). Наклон субстрата:  $45^\circ$ ; увеличение:  $\times 10000$ .

Интересно также, что, в зависимости от природы мономера и заряда осаждения в случае электрополимеризации в потенциостатических условиях (Таблица 1) и количества сканирований в случае электрополимеризации методом циклической вольтамперометрии (Таблица 2), сформированные наноструктуры, имея различную геометрию, обладают различной смачиваемостью поверхности: от гидрофильной (с видимым углом контакта капли воды  $\theta_w \sim 40 - 70^\circ$ ) до сильно гидрофобной ( $\theta_w$  до  $129 - 134^\circ$ ) (Таблицы 1, 2).

**Таблица 1.** Шероховатость поверхности и видимые углы смачивания различных полимеров в зависимости от приложенного заряда при постоянном потенциале<sup>a</sup>

Мономер (концентрация) <sup>b</sup>	Заряд осаждения [мКл/см <sup>2</sup> ]	Ra [нм] <sup>c</sup>	Rq [нм] <sup>c</sup>	$\theta_w$ [град] <sup>d</sup>
<b>2Naph-PheDOT (29)</b> (10 мМ)	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
<b>(2Naph-PheDOT)<sub>2</sub> (30)</b> (0.5 мМ)	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
<b>1Naph-PheDOT (41)</b> (10 мМ)	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
<b>9Ant-PheDOT (56)</b> (10 мМ)	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

<sup>a</sup> Электроосаждение проводилось в 0.1 М Вu<sub>4</sub>NCIO<sub>4</sub> / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (как и в Таблице 2). <sup>b</sup> Мономеры, используемые для электрополимеризации, и их концентрации. <sup>c</sup>Ra и Rq арифметическая и квадратичная шероховатость поверхности полимера соответственно. <sup>d</sup> $\theta_w$  контактный угол капли воды с поверхностью полимера.

**Таблица 2.** Шероховатость поверхности и видимые углы смачивания различных полимеров в зависимости от количества сканирований осаждения методом циклической вольтамперометрии

Мономер (концентрация)	Количество сканов осаждения	Ra [нм]	Rq [нм]	$\theta_w$ [град]
<b>2Naph-PheDOT (29)</b> (10 мМ)	1	47 ± 8	62 ± 11	104 ± 4
	3	53 ± 16	96 ± 40	110 ± 4
	5	57 ± 8	84 ± 12	103 ± 2
<b>(2Naph-PheDOT)<sub>2</sub> (30)</b> (0.5 мМ)	1	28 ± 6	39 ± 12	110 ± 1
	3	156 ± 10	226 ± 23	56 ± 4
	5	192 ± 9	280 ± 13	77 ± 10
<b>1Naph-PheDOT (41)</b> (10 мМ)	1	45 ± 3	59 ± 4	88 ± 3
	3	159 ± 5	238 ± 30	134 ± 2
	5	225 ± 10	320 ± 7	133 ± 1
<b>9Ant-PheDOT (56)</b> (10 мМ)	1	86 ± 20	104 ± 22	76 ± 2
	3	200 ± 10	257 ± 15	120 ± 3
	5	380 ± 70	504 ± 90	129 ± 1

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

На следующем этапе нами были синтезированы сопряженные олигомеры на основе 3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофена с солюбилизирующими *n*-гексаноильными группами и исследованы их свойства.

Известно, что увеличение длины сопряженной цепи приводит к резкому падению растворимости полимерных материалов, в связи с чем для повышения растворимости в сопряженные олигомеры и полимеры вводят солюбилизирующие группы. Так, введение алкильных групп является общеприменимым подходом при разработке растворимых материалов, в том числе олиго/политиофенов для создания органических полевых транзисторов (OFET) *p*-типа. Таким образом, солюбилизирующие группы являются важными структурными элементами олигомеров, в частности, на основе **PheDOT**, для которых уже ранее полученные тримеры демонстрируют низкую растворимость в органических растворителях.

При разработке материалов для OFET *n*-типа донорные алкильные группы, повышающие энергию HСМО орбиталей олигомеров, неприемлемы. В связи с этим нами были использованы солюбилизирующие заместители на основе электрон-акцепторных гексаноильных фрагментов. На Схеме 7 представлена функционализация мономеров **PheDOT**.

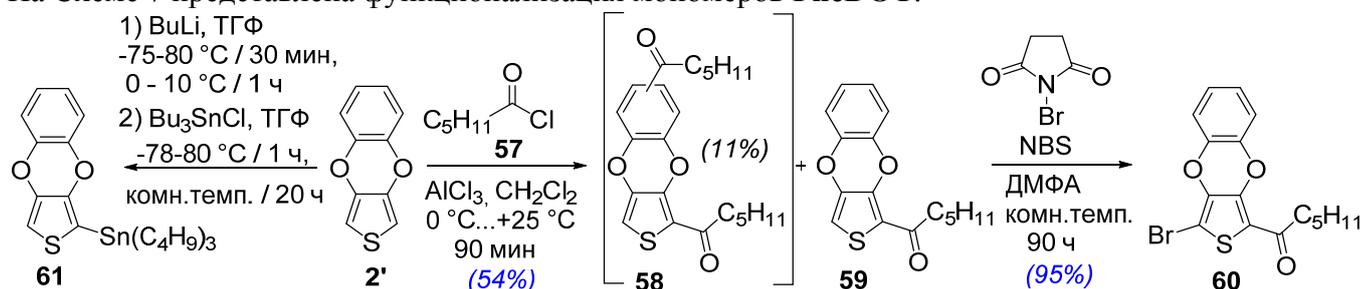


Схема 7. Введение функциональных групп в тиофеновое ядро **PheDOT**.

В синтезе несимметричного моно-гексаноилзамещенного димера **PheDOT** (**62**) была использована реакция Стилле, ранее успешно применяемая для синтеза олигомеров **EDOT** (Схема 8). Далее при помощи Pd-катализируемой реакции борилирования по методу Мийара была осуществлена димеризация бром-замещенного димера (**63**) для получения тетрамера (**65**) (Схема 8).

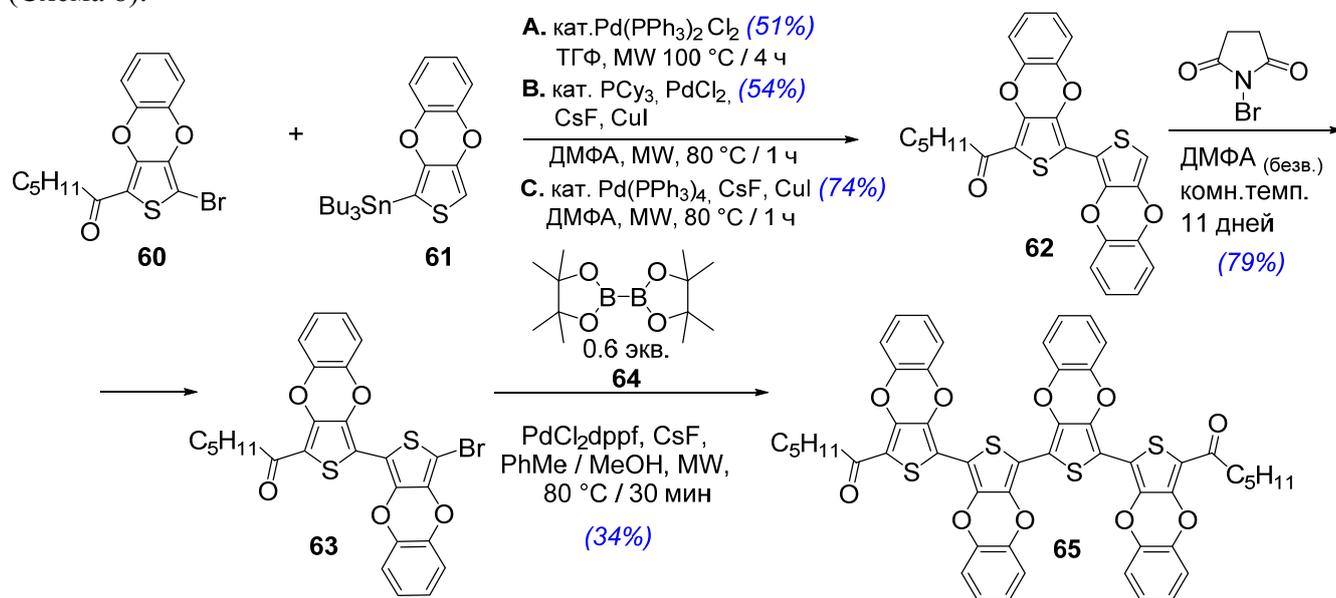


Схема 8. Синтез тетрамера **PheDOT** (**65**).

К сожалению, несмотря на введение солюбилизирующих гексаноильных групп с повышением длины сопряженной олигомерной цепи, растворимость соединений уменьшалась, и полученный тетрамер демонстрировал низкую растворимость в органических растворителях. Хотя плохая растворимость и ожидалась в более длинных олигомерах, растворимость тетрамера (**65**) резко контрастирует с ранее описанным тетрамером **EDOT** с двумя концевыми *n*-гексильными группами, который достаточно легко растворяется в ТГФ и хлороформе. По

нашему мнению, низкая растворимость вызвана сильными  $\pi$ - $\pi$  взаимодействиями между ароматическими фрагментами в олигомерах на основе **PheDOT**, в отличие от родственных систем на основе **EDOT**. Более того, сильное  $\pi$ - $\pi$  взаимодействие может вызывать весьма высокую подвижность зарядов в системах на основе **PheDOT**.

Также, реакцией гомо-сочетания галогенированного производного **PheDOT** (**60**) в присутствии тетрабутилдистаннана и  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  в качестве катализатора был получен симметричный димер (**66**) с выходом 38% (Схема 9).

Несмотря на присутствие двух солюбилизирующих групп симметричный димер (**66**) демонстрировал крайне низкую растворимость в органических растворителях, даже в сравнении с вышеописанным моноацилированным несимметричным димером (**62**) (Схема 8). Всё это подтверждает предположение, что симметрия молекул оказывает значительное влияние на растворимость олигомеров: растворимость симметричных молекул резко снижается.

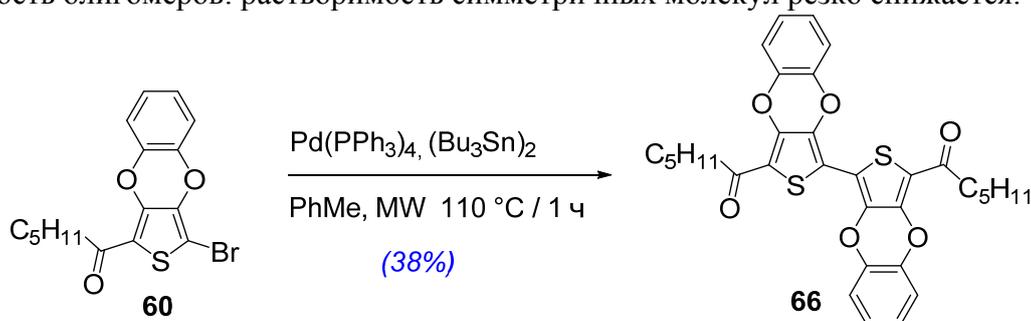


Схема 9. Синтез симметричного димера **PheDOT** (**66**).

### 3.1. Исследование спектров УФ- и фотолюминесценции синтезированных производных **PheDOT**

Спектры поглощения синтезированных соединений измерялись в растворах дихлорметана. В случае тетрамера (**65**), ввиду его крайне низкой растворимости в дихлорметане и других растворителях, измерения проводились в растворе *o*-дихлорбензола. Спектры поглощения олигомеров **PheDOT** показаны на Рисунке 11.

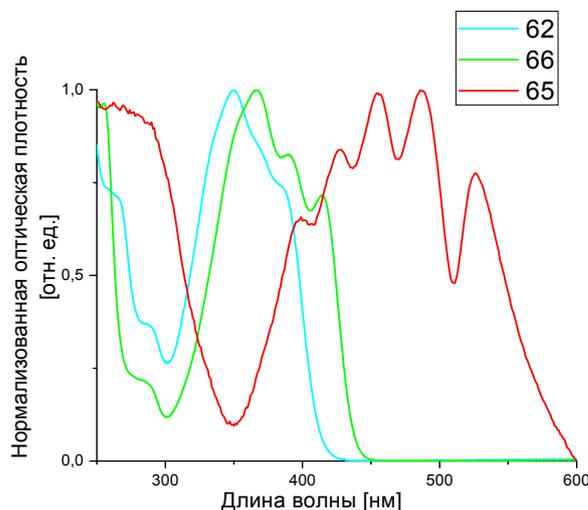


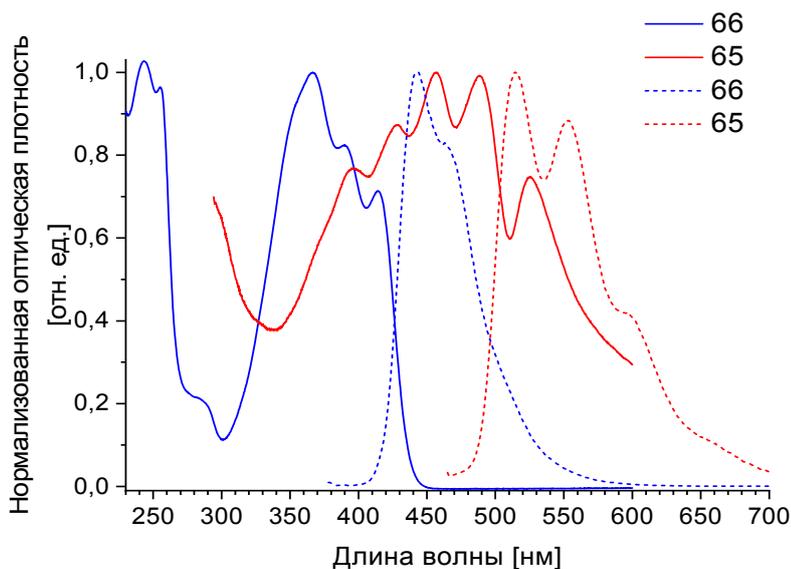
Рисунок 11 - УФ-спектры поглощения производных **PheDOT** (**62**, **66**) в дихлорметане и в *o*-дихлорбензоле для тетрамера (**65**).

Можно увидеть, что для данного ряда соединений наблюдается некоторое расщепление длинноволнового поглощения с появлением полос с колебательной структурой в спектре, особенно выраженных в случае симметричного димера (**66**). Такое расщепление полос  $\pi$ - $\pi^*$  переходов обычно наблюдается для жестких упорядоченных систем, что свидетельствует в данном случае о планаризации димеров, обусловленной взаимодействиями между атомами S и O соседних молекул **PheDOT**, с укорачиванием S...O контактов. Дальнейший существенный

батохромный сдвиг полосы длинноволнового поглощения в видимую область (~400–550 нм) и его расщепление на полосы с колебательной структурой, свидетельствующее о жесткой плоской структуре молекулы, наблюдается также при переходе к тетрамеру (65).

Для ряда **PheDOT** в УФ-спектрах наблюдаются: (1) появление полос с колебательной структурой в спектрах поглощения как следствие жесткой планарной структуры 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, длинноволновая полоса обычно имеет довольно узкий пик с резким снижением интенсивности поглощения в длинноволновой части, что и наблюдается в спектре димера (66) (Рисунок 11). В случае же тетрамера (65), наиболее длинноволновые полосы поглощения имеют более низкую интенсивность и демонстрируют значительный батохромный сдвиг. Предположительно, это связано с агрегацией тетрамера (65). 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** (65, 66) были записаны спектры фотолюминесценции при возбуждении растворов образцов на соответствующих длинноволновых максимумах поглощения олигомеров (в случае тетрамера (65) 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 12.



**Рисунок 12** – УФ-спектры поглощения (сплошные линии) и спектры фотолюминесценции (прерывистые линии) дигексаноильных производных **PheDOT** димера (66) (в дихлорметане) и тетрамера (65) (в *o*-дихлорбензоле).

Спектры фотолюминесценции также показывают батохромный сдвиг при увеличении длины цепи сопряжения (перехода от димера к тетрамеру), а также ярко выраженный колебательный характер. В случае димеров нами наблюдались «классические» для жестких сопряженных систем спектры с зеркальным распределением полос с колебательной структурой в спектрах поглощения/фотолюминесценции. 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.

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

Далее нами были синтезированы флуорен-тиофен-содержащие тримеры посредством кросс-сочетания по методу Сузуки дибромзамещенных тиофенов (**67**, **70**) с флуоренбороновой кислотой (**68**) (Схемы 10 и 11).

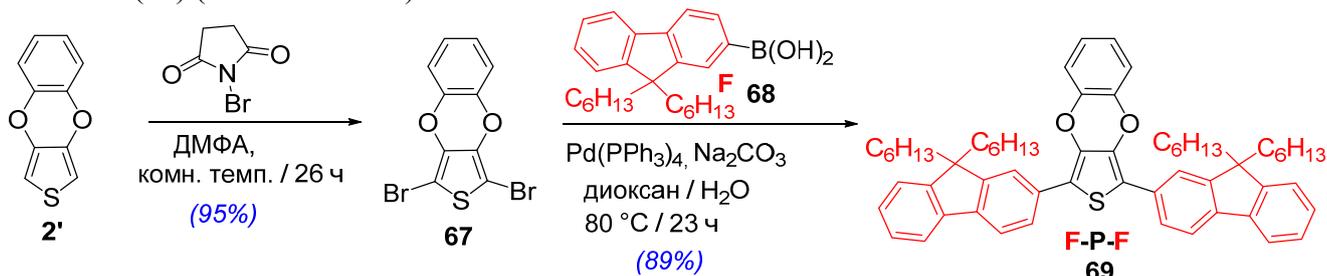


Схема 10. Синтез тримера F-P-F (**69**).

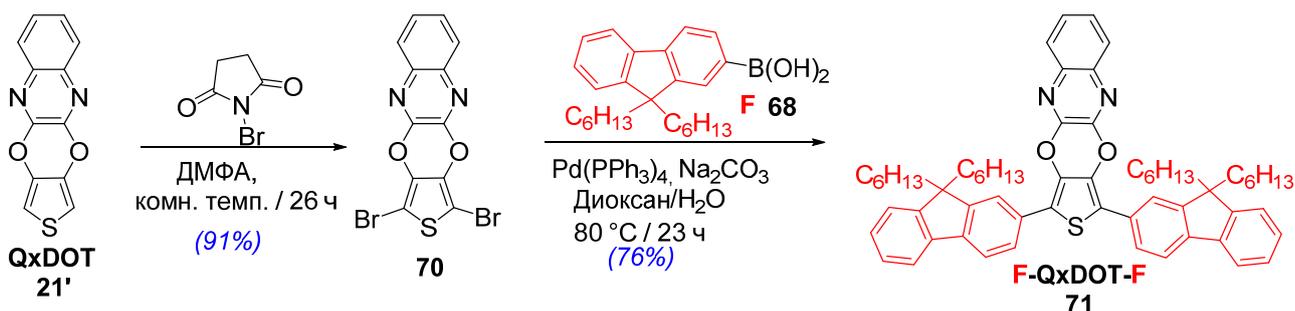


Схема 11. Синтез тримера F-QxDOT-F (**71**).

Исследуемые тримеры (**69** и **71**) представляют собой донорно-акцепторные флуорофоры, где центральный тиофеновый фрагмент является либо электронодонорным (по сравнению с боковыми флуоренами: в случае F-P-F (**69**)), либо электроноакцепторным (в случае с F-QxDOT-F (**71**)), а боковые флуореновые заместители выступают в качестве донорных групп.

Для полученных тримеров (**69**, **71**) были осуществлены DFT-расчеты (Таблицы 3–5), проведены измерения циклической вольтамперометрии (CV) (Таблицы 4–5), а также УФ- и фотолюминесцентные измерения (Таблица 6). Также были рассчитаны квантовые выходы PL (PLQY) как в растворах, так и в твердом состоянии (Таблица 6). Дополнительно, нами были проведены эксперименты по изучению явлений сольватохромизма, а также спектроскопические исследования (SEC).

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 (**69**, **71**) были проведены в растворе дихлорметана, расчеты выполнялись как в газовой фазе, так и в растворе дихлорметана с использованием модели поляризуемого континуума (Таблица 3). При более высоком базисном наборе (6 311G (d, p)) и рассмотрении влияния растворителей, орбитальная энергия как ВЗМО, так и НСМО немного уменьшилась по сравнению с базисным набором 6-31G (d), в то время как изменение запрещенной зоны было незначительным. Как и ожидалось, электроноакцепторные фрагменты уменьшили запрещенную зону: по сравнению с F-P-F (**69**), запрещенная зона F-QxDOT-F (**71**) снижается на 0.2 эВ.

Таблица 3. Энергетические характеристики тримеров **69** и **71**

Соединение	ВЗМО				НСМО				НСМО-ВЗМО			
	631d*	631d <sup>#</sup>	6311dp*	6311dp <sup>#</sup>	631d*	631d <sup>#</sup>	6311dp*	6311dp <sup>#</sup>	631d*	631d <sup>#</sup>	6311dp*	6311dp <sup>#</sup>
<b>69</b>	-5.05	-5.19	-5.30	-5.43	-1.56	-1.71	-1.81	-1.95	3.49	3.48	3.49	3.48
<b>71</b>	-5.15	-5.30	-5.39	-5.52	-1.92	-2.01	-2.16	-2.24	3.23	3.29	3.23	3.28

\*-в газовой фазе #-в растворе CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Электрохимическое поведение тримеров (**69**, **71**) было изучено методом циклической вольтамперометрии в растворах дихлорметана (для окисления) и ДМФА (для восстановления) с 0.1-0.2 М  $\text{Bu}_4\text{PBF}_4$  в качестве электролита со скоростью сканирования 100 мВ/с. Расчет DFT для уровня энергии ВЗМО с 6-311G (d,p) в растворе дихлорметана, как показано в Таблице 4, является на удивление точным.

**Таблица 4.** Экспериментальные и расчетные (DFT/B3LYP/6-311G(d,p)) значения ВЗМО для тримеров **F-P-F (69)** и **F-QxDOT-F (71)**. Измерение и расчет выполнены в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Соединение	ВЗМО <sup>CV</sup> [эВ]	ВЗМО <sup>DFT</sup> [эВ]
<b>F-P-F (69)</b>	-5.43	-5.43
<b>F-QxDOT-F (71)</b>	-5.54	-5.52

В целом, рассчитанные с помощью DFT уровни энергии НСМО выше, чем экспериментально измеренные при помощи метода циклической вольтамперометрии (примерно на -0.3 эВ), то есть DFT-расчеты переоценивают сродство к электрону заявленных соединений (Таблица 5). Однако, тенденция изменения энергий НСМО с изменением структуры соединения является аналогичной экспериментальной.

**Таблица 5.** Экспериментальные и расчетные (DFT/B3LYP/6-311G(d,p)) значения НСМО для тримеров **F-P-F (69)** и **F-QxDOT-F (71)**. Измерение и расчеты выполнены в ДМФА

Соединение	НСМО <sup>CV</sup> [эВ]	НСМО <sup>DFT</sup> [эВ]
<b>F-P-F (69)</b>	-2.32	-1.98
<b>F-QxDOT-F (71)</b>	-2.63	-2.26

Очевидно, что тримеры **69**, **71** демонстрируют батохромный сдвиг максимумов поглощения и испускания при переходе от растворов к полимерным пленкам, но при этом наблюдается тушение фотолюминесценции, что выражается в падении квантового выхода фотолюминесценции (Таблица 6).

**Таблица 6.** Данные спектров поглощения ( $\lambda_{\text{abs}}$ ) и фотолюминесценции ( $\lambda_{\text{PL}}$ ), PLQY ( $\Phi_{\text{PL}}$ ), для тримеров **F-P-F (69)** и **F-QxDOT-F (71)** в растворе дихлорметана и в твердом состоянии.

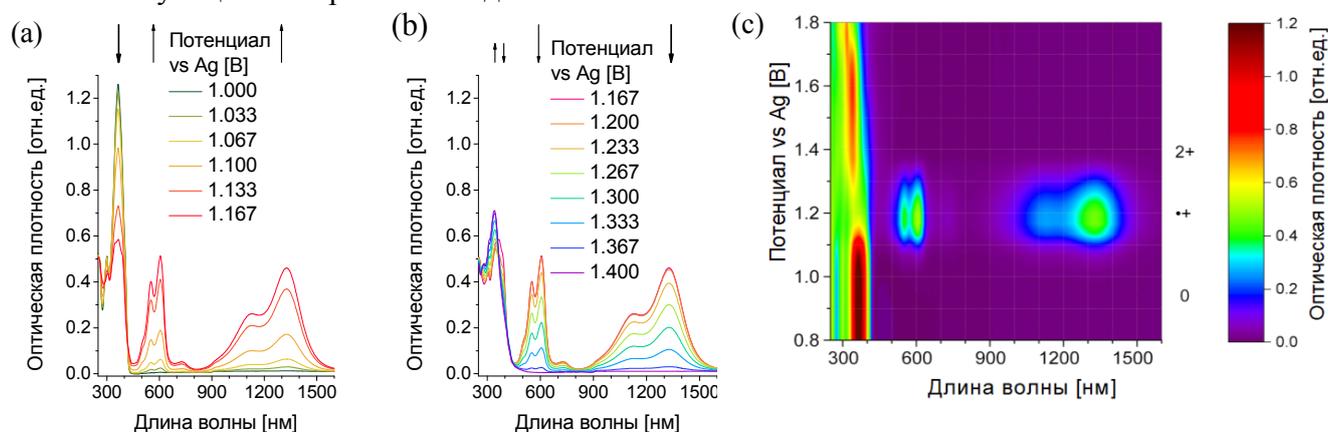
Соединение	$\lambda_{\text{abs}}^a$ [нм]	$\lambda_{\text{PL}}^a$ ( $\lambda_{\text{exc}}^b$ ) [нм]	( $\Phi_{\text{PL}}^c$ )
<b>F-P-F (69)</b>	366sh, <b>379</b> , 400sh	<b>419</b> , 446, 475sh (379)	28.8%
<b>F-QxDOT-F (71)</b>	300, <b>366</b>	412sh, <b>446</b> , 468 (366)	1.3%
<b>F-P-F (69)*</b>	371sh, <b>380</b> , 403sh	433sh, <b>454</b> , 482sh (380)	11.1%
<b>F-QxDOT-F (71)**</b>	330, <b>373</b>	<b>459</b> (373)	0.4%

\*- пленка (из  $\text{CHCl}_3$ ); \*\*- пленка (из  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

#### 4.1. Спектроэлектрохимические исследования

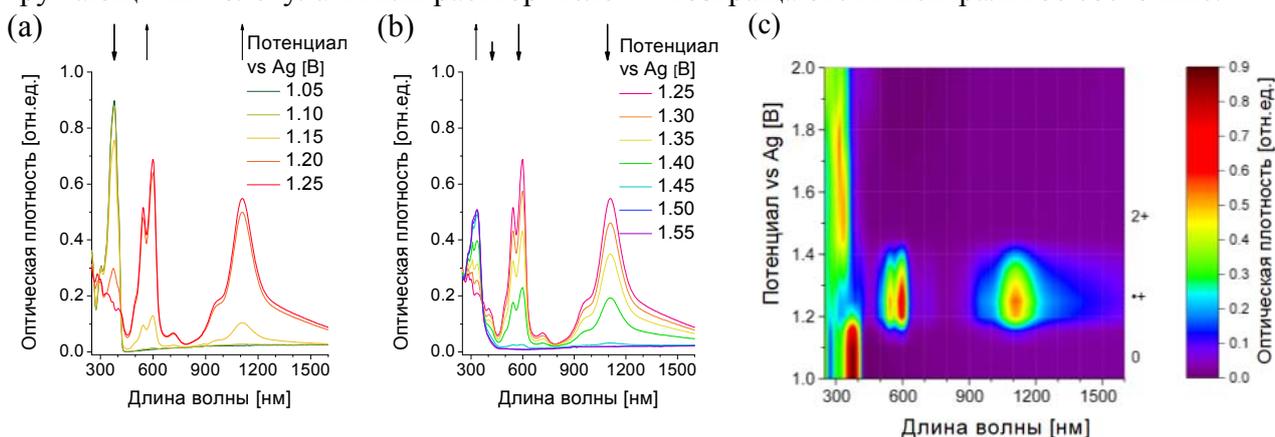
Для исследования окислительно-восстановительных процессов в олигомерах нами были проведены спектроэлектрохимические исследования (SEC). Так, были измерены спектры поглощения тримеров (**69** и **71**) в растворе дихлорметана с одновременным приложением электрического потенциала. Изменения в оптической плотности и интенсивности пиков можно интерпретировать по изменению соотношения концентраций нейтральных и радикальных частиц, которая появляется с увеличением напряжения. Из-за различного электронного распределения радикалов и нейтральных молекул уровень ВЗМО / НСМО смещается и возможен даже новый переход, что приводит к новым характеристикам поглощения, что и может быть обнаружено с помощью комбинации спектроскопии УФ-ВО и CV.

Измерения УФ-ВО и CV тримера **F-QxDOT-F (71)** представлены на Рисунке 13а-с. Данные рисунка демонстрируют изменения интенсивности поглощения при переходе от нейтральной молекулы к катион-радикалу (слева), и переходе от катион-радикала до дикатиона (в центре). Также представлено двумерное отображение поглощения с увеличением напряжения (справа). По результатам измерения видно, что в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  образование пика концентрации катион-радикала происходит при значениях примерно на 0,4 В выше, чем при соответствующем измерении методом CV.



**Рисунок 13** - Спектроэлектрохимические исследования (УФ-ВО и CV) окисления **F-QxDOT-F (71)** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в присутствии 0.2 М  $\text{Bu}_4\text{PBF}_4$  при 20 °С (электрод сравнения – Ag): (а) изменение интенсивности поглощения при переходе от нейтральной молекулы к катион-радикалу; (б) переход от катион-радикала до дикатиона; (с) двумерное изображение поглощения с увеличением напряжения.

На основании данных Рисунка 13а-с видно, что катион-радикалы **F-QxDOT-F (71)** демонстрируют 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 (71)** 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 обладают высокой энергией и смещают равновесие в сторону нейтральных частиц, либо катионы-радикалы быстро рекомбинируют при контакте с окружающими молекулами или растворителем и возвращаются в нейтральное состояние.



**Рисунок 14** - Спектроэлектрохимические исследования (УФ-ВО и CV) окисления **F-P-F (69)** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в присутствии 0.2 М  $\text{Bu}_4\text{PBF}_4$  при 20 °С (электрод сравнения – Ag): (а) изменение интенсивности поглощения при переходе от нейтральной молекулы к катион-радикалу; (б) переход от катион-радикала до дикатиона; (с) двумерное изображение поглощения с увеличением напряжения.

Аналогично, на основании данных Рисунка 14а-с видно, что образование пика концентрации каждого из катион-радикалов происходит при значениях примерно на 0.4 В выше,

чем наблюдалось при соответствующем измерении методом CV в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Катион-радикалы **F-P-F** (**69**) показывают полосу поглощения около 500 нм и дополнительную полосу в инфракрасной области около 1100 нм (Рисунок 14а-с), что хорошо видно на 2D-карте. Эти две новые полосы имеют несколько более низкое поглощение по сравнению с основной полосой поглощения нейтральных молекул.

Таким образом, окисленные формы **F-P-F** (**69**) тримера, функционализованного электроноакцепторным фрагментом демонстрируют более низкую стабильность и время жизни по сравнению с нефункционализированными тримерами.

#### 4.2. Синтез и характеристика PheDOT-сополимера

Наконец, на заключительном этапе путем химической полимеризации дибромзамещенного тиофена (**73**) и производного флуорендибороновой кислоты (**72**) нами был синтезирован PheDOT-сополимер (**74**) с выходом до 17% (Схема 12).

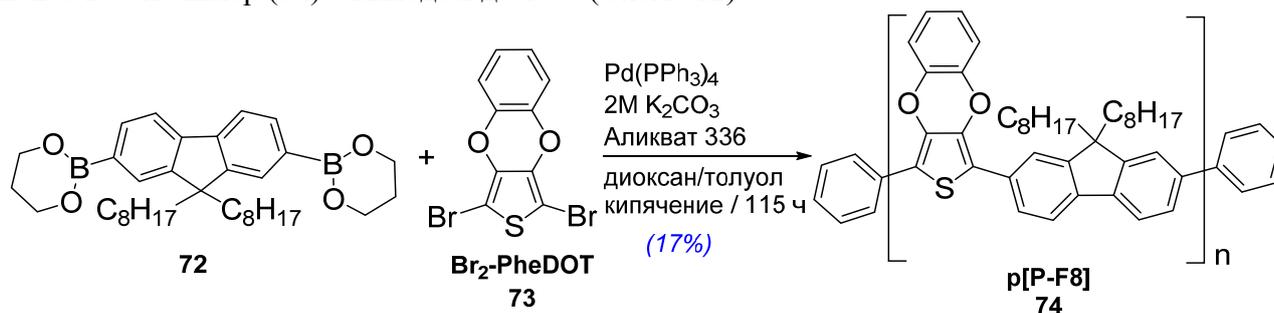


Схема 12. Реакция полимеризации **p[P-F8]** (**74**).

Измерения SEC сополимера (**74**) выполнялись в тех же условиях, что и измерения тримера (**69**). Наряду со структурным сходством между тримером **F-P-F** (**69**) и сополимером **p[P-F8]** (**74**) наблюдается некоторая корреляция в спектрах SEC последнего. Так, и **F-P-F** (**69**), и **p[P-F8]** (**74**) образуют катион-радикалы, которые существуют в широком диапазоне электрического потенциала. Однако, сигнал для катион-радикалов для **F-P-F** (**69**) (Рисунок 14а-с) появляется при длине волны 550 нм, тогда как для **p[P-F8]** (**74**) (Рисунок 15а-с) этот сигнал проявляется при  $\square$  650 нм, причем эти два сигнала показывают значительное поглощение в диапазоне 0.3–0.4 В. Сигнал в инфракрасной области существует параллельно и в том же диапазоне. Вероятно, смещение всей полосы поглощения катион-радикалов из **p[P-F8]** (**74**) в красноволновую область по сравнению с **F-P-F** (**69**) вызвано большей степенью сопряжения системы вследствие полимеризации.

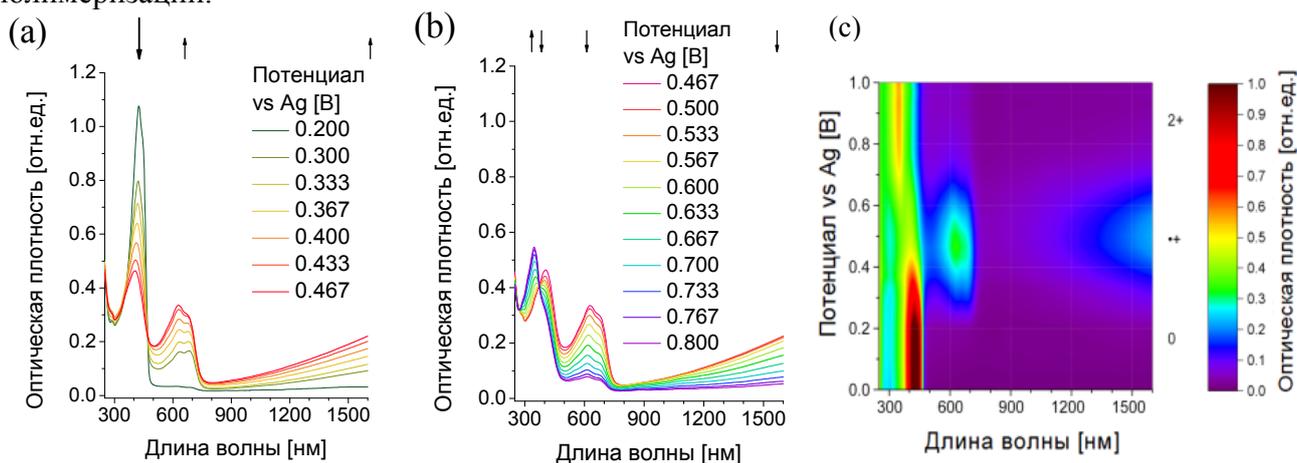


Рисунок 15 - Спектроэлектрохимические исследования (УФ-ВО и CV) окисления **p[P-F8]** (**74**) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в присутствии 0.2 М  $\text{Bu}_4\text{PBF}_4$ , при 20 °С (электрод сравнения – Ag): (а) изменение интенсивности поглощения при переходе от нейтральной молекулы к катион-радикалу; (б) переход от катион-радикала до дикатиона; (с) двумерное изображение поглощения с увеличением напряжения.

Изменения фотофизических свойств полимерной пленки **p[P-F8]** (**74**) по сравнению с полимером в растворе довольно похоже на аналогичные изменения в УФ-спектрах и

фотолюминесценции соответствующего ему тримера **F-P-F (69)** (Таблицы 6–7). Батохромный сдвиг спектров флуоресценции около 40 нм и значительное тушение фотолюминесценции (падение PLQY на 95–96%) при переходе от растворов к полимерным пленкам являются характеристиками, которые проявляются как для полимера (**74**), так и для обоих тримеров (**69**, **71**).

**Таблица 7.** Данные УФ-спектра поглощения ( $\lambda_{\text{abs}}$ ) и фотолюминесценции ( $\lambda_{\text{PL}}$ ), PLQY ( $\Phi_{\text{PL}}$ ) для сополимера **p[P-F8] (74)**, измеренные в растворе дихлорметана и в твердом состоянии.

Соединение	$\lambda_{\text{abs}}$ [нм]	$\lambda_{\text{PL}} (\lambda_{\text{exc}})$ [нм]	( $\Phi_{\text{PL}}$ )
<b>p[P-F8] (74)</b>	427, 450sh	471, 505, 543sh (427)	47.9%
<b>p[P-F8] (74)*</b>	403sh, 431, 459	493sh, 514, 550sh (432)	1.6%

\*-пленка (из  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ )

Таким образом, синтезированный на данном этапе новый **PheDOT**-сополимер (**74**), 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**.

### 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**)<sub>2</sub> и тримера (**2Naph-PheDOT**)<sub>3</sub>, а также показано, что природа заместителей, условия электрополимеризации, природа электролита и содержание воды в растворителе существенно влияют на наноструктуру поверхности и гидрофобные свойства электрополимеризованных пленок 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 расчетов 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 протяженными концевыми солюбилизирующими ацильными группами для повышения их растворимости ( $>\text{C}_{12}$ ). 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.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

**Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ**

1. Klimareva, E. L. 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. Krompiec, S. Baxter, **E. L. Klimareva**, D. Y. Yufit, D. G. Congrave, I. F. Perepichka // *J. Mater.Chem. C.* – 2018. – Vol. 6 (14). – P. 3743–3756 (0.94 п.л./0.5 п.л.). *Scopus, Web of Science.*
2. Klimareva, E. L. A Templateless Electropolymerization Approach to Porous Hydrophobic Nanostructures using 3,4-Phenylenedioxythiophene (PheDOT) Monomers with Electron-Withdrawing Groups / T. Darmanin, G. Godeau, F. Guittard, **E. L. Klimareva**, I. Schewtschenko, I. F. Perepichka // *ChemNanoMat.* – 2018. – Vol. 4 (7) – P. 656–662 (0.56 п.л./0.2 п.л.). *Scopus, Web of Science.*
3. Klimareva, E. L. Exceptionally strong effect of small structural variations in functionalized 3,4-phenylenedioxythiophenes on the surface nanostructure and parahydrophobic properties of their electropolymerized films / T. Darmanin, **E. L. Klimareva**, I. Schewtschenko, F. Guittard, I. F. Perepichka // *Macromolecules.* – 2019. – Vol. 52 (21) – P. 8088–8102 (0.9 п.л./0.4 п.л.). *Scopus, Web of Science.*
4. Klimareva, E. L. EDOT: methods of construction and (post)modification / **E. L. Klimareva**, G. V. Zyryanov // *ChemHeterocyclCompd.* – 2020. – Vol. 56 (9) – P. 1158–1160 (0.1 п.л./0.05 п.л.). *Scopus, Web of Science.*

**Публикации в других научных изданиях:**

5. Klimareva, E. L. Novel 3,4-(1,2-phenylenedioxy)thiophene (PheDOT) oligomers / **E. L. Klimareva**, D. G. Congrave, I. F. Perepichka // III International Scientific Conference “Chemistry in the Federal Universities”: proceedings papers. Ekaterinburg – UrFU. 2015. – С. 71–72 (0.12 п.л./0.08 п.л.).
6. Климарева, Е. Л. Синтез и свойства тетрамеров с солюбилизирующими группами на основе 3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофена / **Е. Л. Климарева**, И. Ф. Перепичка // WSOС 2016 Зимняя конференция молодых ученых по органической химии: сборник тезисов. Пансионат МГУ Краснови́дово. 2016. – С. 128 (0.03 п.л./0.02 п.л.).
7. Климарева, Е. Л. Flat end-capped oligomers based on 3,4-phenylenedioxy-thiophene and their fluorinated analogs / **E. L. Klimareva**, D. G. Congrave, I. F. Perepichka // International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals “ICSM-2016”: Book of Abstracts. Guangzhou, China 26 June – 1 July 2016. – С. 46 (0.05 п.л./0.02 п.л.).
8. Климарева, Е. Л. Functionalized 3,4-phenylenedioxythiophenes: facile one-pot microwave-assisted synthesis and efficient tuning of electronic properties of their polymers / M. Krompiec, S. N. Baxter, **E. L. Klimareva**, R. Beaumont, I. F. Perepichka // 13th International Symposium on Functional  $\pi$ -Electron Systems (F $\pi$ 13): Book of Abstracts. Hong Kong, 4–9 June 2017. – С. 135 (0.05 п.л./0.01 п.л.).
9. Климарева, Е. Л. Synthesis and properties new derivatives of 3,4-phenylenedioxythiophene / **Klimareva, E. L.**, Krompiec, M., Congrave, D. G., Baxter, S. N., Darmanin, T., Guittard, F., Schewtschenko, I., Perepichka, I. F., Zyryanov, G. V. // “Modern Synthetic Methodologies for Creating Medicines and Functional Materials” (MOSM 2019), Ekaterinburg, Russia, 13–16 November 2019. – С. 43 (0.05/0.02).