

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
имени Н.С. ЕНИКОЛОПОВА РАН (ИСПМ РАН)

На правах рукописи



Борщев Олег Валентинович

**Разветвленные олигоариленсиланы с эффективным внутримолекулярным
переносом энергии**

1.4.7 – высокомолекулярные соединения, химические науки

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники Института синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН)

Научный консультант:

Пономаренко Сергей Анатольевич
доктор химических наук, чл.-корр. РАН,
Институт синтетических полимерных материалов
имени Н.С. Ениколопова РАН, директор, заведующий
лабораторией Функциональных материалов для
органической электроники и фотоники

Официальные оппоненты:

Шифрина Зинаида Борисовна
доктор химических наук,
Институт элементоорганических соединений
Российской Академии наук им. А. Н. Несмеянова
(ИНЭОС РАН), заведующая лабораторией
Макромолекулярной химии

Будыка Михаил Федорович
доктор химических наук,
Институт проблем химической физики РАН
(ИПХФ РАН), заведующий лабораторией
Органической и супрамолекулярной фотохимии

Гойхман Михаилом Яковлевич
доктор химических наук,
Институт высокомолекулярных соединений РАН
(ИВС РАН), ведущий научный сотрудник лаборатории
Полимерных наноматериалов и композиций для
оптических сред

Ведущая организация: Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, Центр фотохимии РАН

Защита состоится « 21 » октября 2021 года в 11:00 на заседании диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01) в ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН по адресу: 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70.

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

Автореферат разослан « ___ » _____ 2021 г

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01)

кандидат химических наук



Солодухин А. Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Одним из основных направлений развития химической науки является создание материалов с заданными свойствами. Понимание основных закономерностей структура-свойства для различных классов соединений позволяет существенно сократить исследовательские работы по созданию новых материалов, и за счет этого снизить их себестоимость. Удобной синтетической платформой для получения новых материалов с заданными свойствами, в том числе оптическими, является химия кремния. Активное развитие кремнийорганических олигомеров и полимеров связано с богатыми возможностями по дизайну и синтезу новых молекул различной архитектуры и химического строения.

Эффективное смещение длины волны света является актуальной задачей во многих областях науки и техники. Наиболее широко сместители спектра используются в различных оптоэлектронных приборах, которые применяются в фотонике, ядерной физике и физике элементарных частиц. Так, в большинстве детекторов Черенковского излучения используются смещающие спектр устройства, что связано с низкой чувствительностью фотоприемников в ультрафиолетовой области спектра света. Детекторы низкоэнергетических элементарных частиц на основе благородных газов содержат в своем составе материалы, переизлучающие ультрафиолетовое свечение в видимую область спектра. Для увеличения эффективности преобразования солнечного света в электрическую энергию в фотовольтаических элементах проводят модификацию спектральных характеристик падающего света. Все современные системы освещения используют при своей работе переизлучение голубого или ультрафиолетового света от светодиода в зеленую, желтую или красную области спектра для получения белого света.

Смещение длины волны органическими соединениями осуществляется, как правило, за счёт фотолюминесценции, которая почти всегда обусловлена π -электронной системой отдельной молекулы. Кремнийорганические олигомеры, объединяющие в своем составе различные сопряженные ароматические фрагменты через атом кремния, открывают новые возможности по настраиванию оптических свойств материалов в зависимости от потребностей. В таких системах возможен эффективный внутримолекулярный перенос энергии с внешних фрагментов к центральному хромофору, поэтому мы будем называть их кремнийорганическими молекулярными антеннами (КМА). Управление свойствами новых люминофоров может быть осуществлено при решении **фундаментальной задачи** о влиянии химической природы, числа и соотношения хромофорных групп, объединенных в одной кремнийорганической структуре, а также её молекулярной архитектуры на оптические (квантовый выход люминесценции, коэффициент экстинкции, эффективность внутримолекулярного переноса энергии), термические и пленкообразующие свойства. Создание подходов к синтезу новых эффективных органических

смещителей оптического спектра с заданными свойствами является **актуальной прикладной проблемой**, решение которой позволит изготавливать новые оптические материалы с уникальными свойствами.

Степень разработанности темы.

На момент постановки диссертационной работы были описаны несколько кремнийорганических звездообразных олигомеров, содержащих в своем составе одинаковые олигофеновые фрагменты [H. Tang et al. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2000, 1976–1979; M. Ishikawa et al. *Organometallics* 2001, 20, 5331-5341]. Первые КМА были получены в ИСПМ РАН в 2007 году и представляли собой разветвленные или дендритные структуры, в которых битиофеновые донорные фрагменты через атом кремния соединялись с тер- или кватротиофеновыми акцепторными фрагментами [Борцев О.В. *Дисс. к-та хим. наук, М.: ИСПМ, 2007*]. В 2015 году китайские ученые теоретически исследовали внутримолекулярный перенос энергии в молекуле, содержащей бифенильный и стильбеновый фрагменты, связанные через кремний [J. Wang et al. *J. Phys. Chem. A* 2015, 119, 27, 6937–6948]. Однако систематического исследования влияния природы хромофорных групп и архитектуры молекулы на оптические (квантовый выход люминесценции, коэффициент экстинкции, эффективность внутримолекулярного переноса энергии и др.), термические (термо- и термоокислительная стабильность) свойства, фазовое поведение КМА не проводилось.

Диссертационная работа была выполнена в Институте синтетических полимерных материалов им Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН) с 2008 по 2021 годы. Разработка подходов к синтезу и исследование свойств новых люминесцентных материалов, изложенные в данной работе, являлись основой научно-исследовательских проектов, поддержанных грантами Минобрнауки РФ (МК-129.2009.3, МК-1528.2011.3, МК-6758.2013.3, МК-6501.2015.3, МК-364.2017.3), ОХНМ РАН, РФФИ (12-03-31757мол_a, 13-02-01313а, 13-03-01315а, 13-03-12451офи_m2, 13-03-12472офи_m2, 16-02-00931а, 16-03-01118а, 16-33-01100мол_a, 18-03-00699а, 18-29-17006мк, 18-33-20050мол_a_вед) и РФФИ (14-13-01478, 18-12-00499) и темами Госзадания ИСПМ РАН 2008 – 2021 годов.

Цели и задачи. Основной целью работы является выявление фундаментальных взаимосвязей между химической структурой, молекулярной архитектурой и свойствами новых разветвлённых олигоариленилсиланов, обладающих эффективным внутримолекулярным переносом энергии и являющихся перспективными материалами для органической фотоники и электроники. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Разработать синтетические подходы и получить широкий ряд новых разветвленных олигоариленилсиланов, отличающихся друг от друга степенью разветвления и химической природой арильных или гетероарильных фрагментов. При этом в качестве объектов

сравнения необходимо также синтезировать их линейные аналоги. Доказать чистоту и подтвердить химическую структуру полученных соединений, используя комплекс современных физико-химических методов.

2. Исследовать спектрально-люминесцентные свойства полученных соединений. Определить коэффициент экстинкции, квантовый выход люминесценции, эффективность внутримолекулярного переноса энергии. Выявить влияние природы хромофорных групп и молекулярной архитектуры на оптические свойства КМА. Исследовать механизм внутримолекулярного переноса энергии в КМА.
3. Исследовать термо- и термоокислительную стабильность полученных соединений. Показать определяющие факторы, повышающие устойчивость новых материалов.
4. Изучить растворимость и фазовое поведение полученных соединений. Определить, как можно направленно управлять пленкообразующими свойствами КМА.
5. Исследовать возможные области применения новых материалов с уникальными оптическими свойствами.

Научная новизна. Разработаны синтетические подходы и получена большая библиотека новых разветвлённых олигоариленилсиланов, отличающихся друг от друга архитектурой и химической природой арильных или гетероарильных групп. Подобраны оптимальные химические реакции для получения КМА в зависимости от химического строения донорных и акцепторных фрагментов.

Показано, что при синтезе сопряженных олигомеров по реакциям металлорганического синтеза возможно образование побочных продуктов, существенно влияющих на оптические свойства материалов. Разработаны методики очистки сопряженных олигомеров и КМА, позволяющие снизить концентрацию примесей до не детектируемых значений.

Полученные в ходе выполнения работы знания позволяют настраивать оптические свойства КМА в широких диапазонах. Показано, что возможно увеличение поглощающей способности молекул без изменения спектральных характеристик, за счет регулирования количества донорных фрагментов. Настройка максимума спектра поглощения КМА без трансформации люминесцентного спектра осуществима в широком диапазоне. Излучаемый свет зависит от природы акцепторного хромофора и может устанавливаться независимо от максимума поглощения системы.

Доказана универсальность подхода создания кремнийорганических молекул с эффективным внутримолекулярным переносом энергии за счет соединения различных хромофоров через атом кремния на примере широкого ряда молекул различного строения.

Показано, что фазовое поведение зависит от природы внешних фрагментов КМА. Подбирая донорные хромофоры и концевые группы, можно создавать как кристаллические, так и аморфные молекулы, способные образовывать качественные оптические пленки.

Разработан подход к получению люминесцентных кремнийорганических композиций за счет введения КМА, содержащих реакционноспособные группы на периферии, в кремнийорганические олигомеры и полимеры.

Предложена платформа для создания люминесцентных материалов с заданными свойствами, обеспечивающая большую вариативность основных характеристик люминофоров и изделий на их основе.

Теоретическая и практическая значимость работы. Выявлены основные фундаментальные взаимосвязи между химической структурой, молекулярной архитектурой и свойствами новых разветвлённых олигоариленилсиланов, обладающих эффективным внутримолекулярным переносом энергии. Разработаны подходы для синтеза КМА, состоящих из хромофорных фрагментов различной химической природы. Продемонстрировано, что путем направленного синтеза можно управлять оптическими свойствами новых разветвлённых олигоариленилсиланов. Выработанные методологические подходы создают теоретический базис для разработки новых люминесцентных молекул и спектросмещающих материалов на их основе.

Впервые разработаны научные основы создания люминофоров с заданными оптическими свойствами. Предложенный в работе подход к модификации КМА реакционноспособными группами по периферии позволяет вводить эффективные люминофоры в кремнийорганические матрицы и получать термостойкие люминесцентные композиции. Продемонстрирован подход к увеличению КПД работы органических солнечных батарей за счет добавления спектросмещающего слоя, содержащего КМА и переизлучающего высокоэнергетические фотоны в область максимальной эффективности фотовольтаической ячейки. С использованием синтезированных КМА созданы высокоэффективные детекторы радиационного излучения и элементарных частиц, обладающие характеристиками, превосходящими коммерчески доступные образцы.

Методология и методы исследования. Методология работы заключалась в выявлении основных закономерностей между химической структурой, молекулярной архитектурой и оптическими, термическими свойствами и фазовым поведением новых разветвлённых олигоариленилсиланов. Для синтеза КМА использовались различные реакции металлоорганического синтеза (Сузуки, Кумады, Хека, прямого арилирования) и реакции взаимодействия литий- и магнийорганических производных с хлор- и алкоксисиланами. Строение и чистота промежуточных соединений и целевых продуктов подтверждались

комплексом современных физико-химических методов анализа: ЯМР-спектроскопии, ГПХ-спектроскопии, тонкослойной хроматографии, масс-спектрометрии, элементного анализа.

Для исследования свойств и строения новых синтезированных модельных соединений и разветвлённых олигоариленилсиланов, обладающих эффективным внутримолекулярным переносом энергии, использован широкий спектр современных физико-химических методов: рентгеноструктурный анализ, УФ-спектроскопия, флуоресцентная спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термогравиметрия и др.

Положения, выносимые на защиту.

- 1) Универсальный подход к созданию кремнийорганических молекул с эффективным внутримолекулярным переносом энергии и высоким квантовым выходом люминесценции за счет соединения различных хромофоров через атом кремния.
- 2) Процесс молекулярного самодопирования органических олигомеров при их получении по реакциям металлорганического синтеза.
- 3) Направленные методы синтеза КМА различного строения.
- 4) Теоретические расчеты спектральных свойств КМА.
- 5) Влияние природы и числа донорных фрагментов на свойства КМА.
- 6) Влияние природы акцепторных фрагментов на свойства КМА.
- 7) Научные основы создания люминофоров на основе разветвленных олигоариленилсиланов с заданными оптическими свойствами.
- 8) Новый подход к созданию эффективных пластмассовых сцинтилляторов, быстрых сцинтилляционных волокон и спектросмещающих полимерных композитов на основе использования КМА.
- 9) Новый подход к созданию люминесцентных кремнийорганических композиций с высоким содержанием люминофоров.
- 10) Совокупность научных идей, методов, подходов и результатов как новое научное направление «Разветвленные олигоариленилсиланы с эффективным внутримолекулярным переносом энергии», нацеленное на выявление влияния химического строения и архитектурной организации кремнийорганических олигомеров на оптические свойства, эффективность внутримолекулярного переноса энергии, термо- и термоокислительную стабильность, фазовое поведение новых материалов на их основе, а также на возможность их применения в устройствах органической фотоники и электроники.

Личный вклад автора. Выбор направления исследования, явившегося предметом диссертации, постановка задач, дизайн новых молекул, разработка синтетических подходов, обобщение полученных результатов и формулировка научных выводов, которые выносятся на защиту, принадлежат лично автору настоящей работы. Все работы, связанные с синтезом,

очисткой новых разветвлённых олигоариленилсиланов и подготовкой образцов к последующим исследованиям, описанные в диссертации, выполнены автором в сотрудничестве с коллегами, аспирантами и стажерами лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники ИСПМ РАН. Исследования полученных соединений и материалов на их основе различными физико-химическими методами анализа проведены в рамках сотрудничества с коллегами из ИСПМ РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, С.-Петербургского университета, ИК РАН, НИОХ СО РАН, МИФИ, ЦЕРН (Швейцария), компании Курарэй (Япония) и Вюрцбургского университета (Германия).

Степень достоверности и апробация результатов. Осуществимость предложенных подходов к синтезу новых разветвлённых олигоариленилсиланов подтверждается большой библиотекой полученных КМА, строение которых доказано современными физико-химическими методами анализа. Достоверность полученных закономерностей структура – свойства обеспечена широким набором объектов исследования и квалифицированным использованием современных методов исследования новых люминесцентных соединений, а также публикацией основных полученных результатов в ведущих российских и зарубежных научных журналах, входящих в базу данных Web of Science.

Основные результаты работы представлялись автором лично и обсуждались на ведущих российских и международных научных форумах: Международный симпозиум «Технологии для полимерной электроники ТРЕ08» (Рудольштад, Германия, 2008); Всероссийская Конференция по Макромолекулярной химии (Улан-Удэ, 2008); Международные конференции «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии» ИСМАРТ 2008, ИСМАРТ 2010, ИСМАРТ 2012, ИСМАРТ 2016 (Харьков, Украина, 2008; 2010; Дубна, Россия, 2012; Минск, Беларусь, 2016); Международный Дендримерный Симпозиум IDS6 (Стокгольм, Швеция, 2009); I, II, III, IV, V, VII Всероссийских школах-конференциях для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (Московская обл., 2009, 2010, 2011, 2012, 2015, 2018); Международная молодежная научно-техническая конференция «Люминесцентные процессы в конденсированных средах» (Харьков, Украина, 2009); V, VI и VII Всероссийские Каргинские конференции «Полимеры - 2010», «Полимеры - 2014» и «Полимеры - 2017» (Москва, 2010, 2014, 2017); XI, XII, XIII и XIV Андриановские Конференции «Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение» (Москва, 2010, 2013, 2015, 2018); Всероссийская конференция "Фотоника органических и гибридных наноструктур" (Черноголовка, Россия, 2011); 10-й Международный симпозиум по функциональным p-электронным системам (Пекин, Китай, 2011); Европейский химический конгресс (Прага, Чехия, 2012); Международные конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры - 2013», «Олигомеры - 2015» и «Олигомеры - 2017» (Ярославль, 2013; Волгоград, 2015; Черноголовка,

2017); 9-ом Международном симпозиуме по кремнийорганическим полимерам ISPO-2013 (Москва, 2013); Международные осенние школы-конференции по органической электронике IFSOE (Московская обл., 2014, 2015, 2016, 2018, 2019, 2020); Международная конференция Новые Фотодетекторы PD-15 (Троицк, Россия, 2015); Междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы» (Москва, Россия, 2017, 2018; 2019); Международные конференции по органической электронике ICOE-2016, ICOE-2017 (Братислава, Словакия, 2016; Санкт-Петербург, Россия, 2017); Открытый конкурс-конференция научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров «ИНЭОС OPEN CUP» (Москва, Россия, 2017, 2018).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы изложено в 48 научных статьях в российских и международных журналах, в 11 российских патентах и 16 патентах иностранных государств.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 333 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Поскольку в основе работы лежит синтез и выявление закономерностей структура-свойства для молекулярных систем, обладающих эффективным внутримолекулярным переносом энергии, то **литературный обзор** посвящен эффективным сместителям спектра света, основанным на органических молекулах, в которых хромофорные фрагменты связаны воедино спейсерами различной природы и длины. Для достижения поставленной цели были разработаны подходы, синтезированы и исследованы новые разветвленные олигоарилениланы, в которых акцепторные фрагменты имели различное строение: олиготиофенфенилены, олигофениленвинилены, арилбутадиены, олигооксазолфенилены и олигоариленилбензотиадиазолы.

1. Новые кремнийорганические «молекулярные антенны» и модельные соединения на основе олиготиофенфениленов

1.1. Синтез и свойства модельных соединений

Первые КМА были получены в ИСПМ РАН в 2007 году и представляли собой разветвленные или дендритные структуры, в которых битиофеновые донорные фрагменты через атом кремния соединялись с тер- или кватротиофеновыми акцепторными группами [Борцев О.В. *Дисс. к-та хим. наук, М.: ИСПМ, 2007*]. В таких молекулах эффективность внутримолекулярного переноса энергии достигала 95%, однако квантовый выход фотолюминесценции (PLQY) составлял только 12%, что объясняется низким PLQY для центральных олиготиофеновых фрагментов. Известно, что олиготиофенфенилены обладают большим PLQY по сравнению с олиготиофенами, поэтому на первом этапе работы нами были синтезированы модельные

сопряженные олигомеры с различным числом ароматических фрагментов и концевыми триметилсилильными группами, выступающими в роли акцепторов в КМА. Рассмотрим этот процесс на примере молекулы **TMS-PTTP-TMS**, которая была синтезирована тремя различными способами (Рисунок 1). По первому способу сначала по реакции металлоорганического синтеза в условиях Кумады с использованием полученного *in situ* тиенилмагний бромида был наработан 2,2'-битиофен (**1**) с выходом чистого продукта 90%. Бромированием последнего N-бромсукцинимидом в ДМФА получили 5,5'-дибром-2,2'-битиофен (**2**) с выходом 80%. Литиированием 1,4-дибромбензола (**3**) получили его монолитиевое производное, взаимодействием которого *in situ* с триметилхлорсиланом получили 1-бromo-4-(триметилсилил)бензол (**4**) с выходом 91%. Литиированием последнего с последующим взаимодействием с 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксисбороланом (IPTMDOB) было получено борорганическое производное триметилсилилбензола (**5**) практически с количественным выходом (98%). Затем полученное борорганическое производное вводили в реакцию металлоорганического синтеза в условиях Сузуки с 5,5'-дибром-2,2'-битиофеном (**2**) с образованием искомого олигомера [13, 26]. Выход целевого продукта составил 72% (Рисунок 1а).

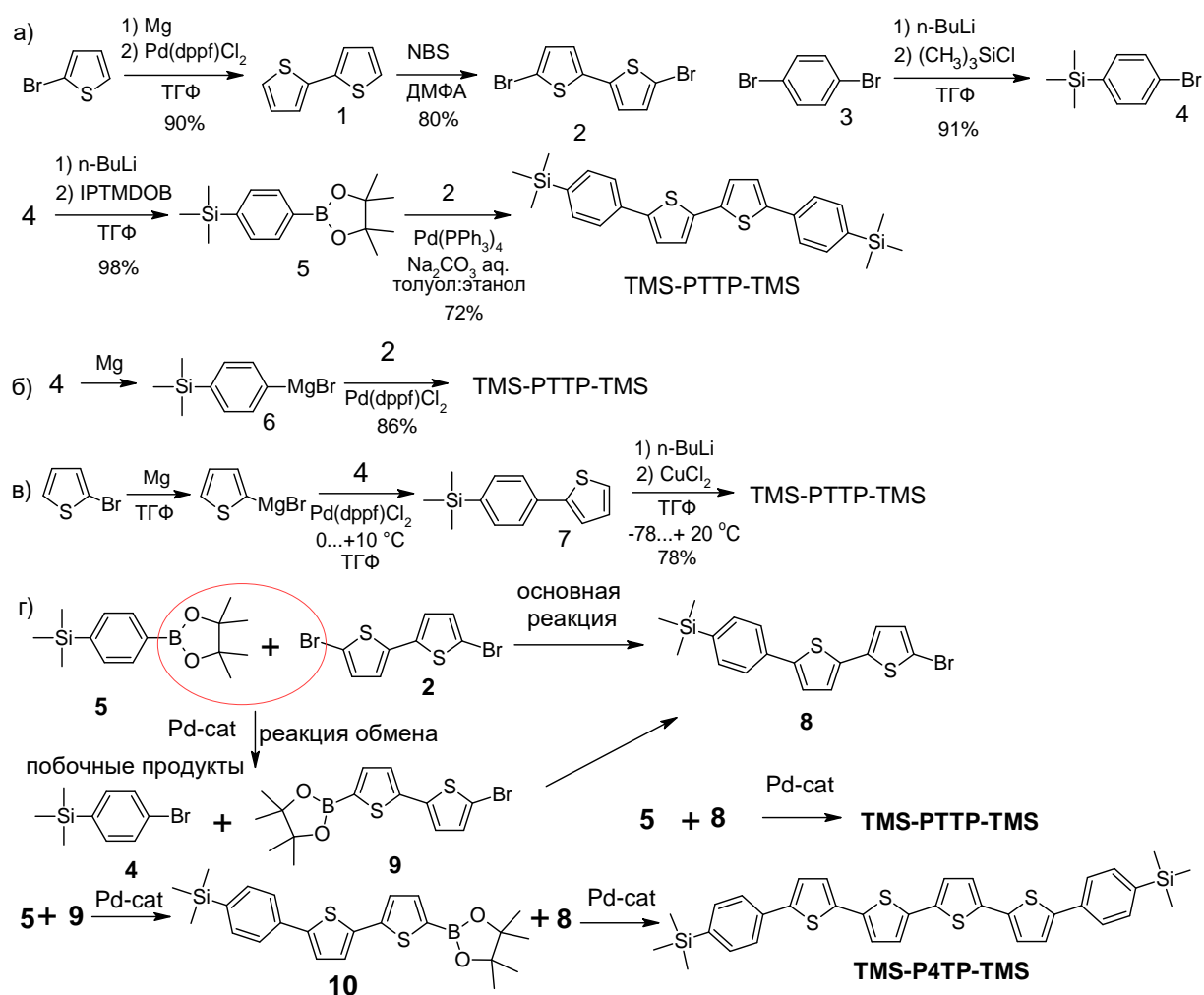


Рисунок 1 – Схема синтеза олиготиофен-фенилена **TMS-PTTP-TMS** различными методами и схема образования побочных продуктов

Второй подход был основан на реакции металлоорганического синтеза в условиях Кумады (Рисунок 16). Для этого при взаимодействии соединения **4** с магнием получали магниорганическое производное **6**, которое вступало в реакцию с **2** в присутствии палладиевого катализатора с образованием искомого **TMS-PTTP-TMS** с реакционным выходом 86%.

Третий подход заключался в сдвигании триметил[4-(2-тиенил)фенил]силана (**7**), полученного взаимодействием тиенилмагний бромида с 1-бromo-4-(триметилсилил)бензолом (**4**) в условиях реакции Кумады. В данном случае выход целевого олигомера **TMS-PTTP-TMS** составил 78%.

При контроле за реакцией методом гель-проникающей хроматографии, на приборе, оборудованном колонкой, работающей в олигомерном диапазоне, и диодным матричным детектором, позволяющим отличать олигомеры с разной длиной сопряжения за счет получения одновременно с ГПХ-кривой спектров поглощения всех присутствующих на ней пиков, нами было замечено, что помимо целевых продуктов происходит образование небольшого количества побочных соединений с большей длиной сопряжения, которые встраивались в кристаллы целевых соединений. Этот процесс мы назвали «молекулярным самодопированием» [26]. На рисунке 1г показаны возможные пути образования побочного продукта с большей длиной сопряжения TMS-P4TP-TMS при синтезе TMS-PTTP-TMS по реакции Сузуки.

Помимо **TMS-PTTP-TMS** был синтезирован широкий ряд модельных молекул, содержащих в своем составе различное число арильных фрагментов, их разное сочетание и концевые триметилсилильные группы. Молекулярная структура и индивидуальность всех впервые полученных соединений были доказаны методами ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si в сочетании с данными аналитической ГПХ. Чистота новых соединений была доказана методом элементного анализа.

Анализ данных исследования оптических свойств синтезированных модельных соединений показал, что введение атома кремния приводит к небольшому батохромному сдвигу максимумов спектров поглощения и люминесценции и увеличению PLQY. К факторам, повышающим PLQY молекулы, можно отнести: введение флуореновых фрагментов в структуру сопряженных олигомеров, увеличение длины сопряжения, введение перфторированных бензольных фрагментов и концевых триметилсилильных групп. Кроме того, было показано, что при синтезе сопряженных олигомеров по реакциям металлоорганического синтеза в присутствии производных палладия, возможно образование побочных продуктов, которые могут существенно повлиять на оптические свойства материалов, изготовленных на основе синтезируемых молекул. Разработана люминесцентная методика, позволяющая определять содержание примеси побочного продукта в основном олигомере в концентрациях до 0,001%.

1.2. Синтез и свойства кремнийорганических «молекулярных антенн» на основе олиготиофенфениленов

Исследуемые в работе кремнийорганические молекулярные антенны (КМА) представляют собой разветвлённые олигоарилениланы, обладающие эффективным внутримолекулярным переносом энергии. В КМА два типа различных хромофоров соединены через атом кремния, благодаря чему разрывается сопряжение между ними и происходит их фиксация в пространстве на расстоянии 1-2 нм, необходимом для эффективного переноса энергии по механизму Ферстера. Стратегию синтеза КМА можно разделить на несколько этапов (Рисунок 2). На первом из них, используя различные реакции металлорганического синтеза, получают монофункциональное производное внешнего донорного хромофора (Рисунок 2а). Затем оно реагирует с многофункциональным разветвляющим кремнийорганическим центром с образованием монодендрона, после чего проводится его функционализация, если это необходимо (Рисунок 2б). На последнем этапе полученный монодендрон вступает в реакцию в условиях металлорганического синтеза с дифункциональным коммерчески доступным, либо синтезированным центром (Рисунок 2в).

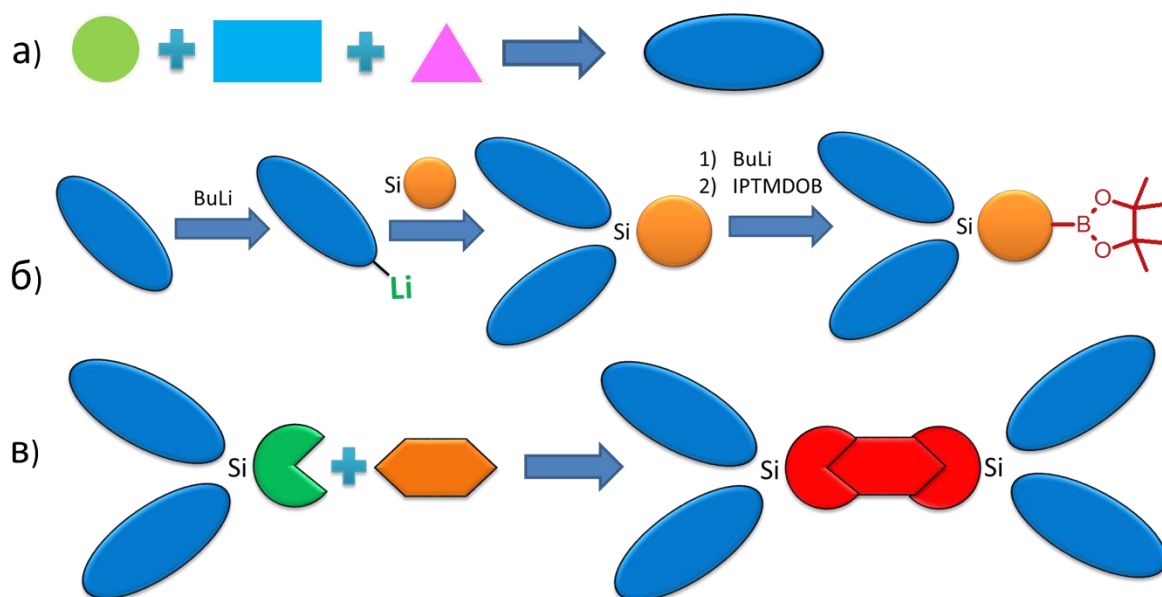


Рисунок 2 – Этапы синтеза КМА

В качестве внешних хромофоров в КМА может быть использовано большое число различных олигомеров, обладающих набором определенных физико-химических свойств: большим молярным коэффициентом экстинкции, поглощением в различных областях спектра, высокой стабильностью и др. Одними из широко используемых люминофоров в фотонике являются производные п-терфенила, тиофенфенилены и олиготиофены. Поэтому, используя различные реакции металлорганического синтеза, нами были синтезированы 4-бром-2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенил, 4-бромо-4''-(триметилсилил)-1,1':4',1''-терфенил, 4-бромо-4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил, 2-(4-метилфенил)тиофен, 2-(4'-триметил[1,1'-бифенил]-4-

ил)тиофен, 5-гексил-2,2'-битиофен и 5-гексил-2,2':5',2''-тертиофен в качестве монофункциональных производных внешних донорных хромофоров.

Необходимые для синтеза КМА функциональные монодендроны получали по общей схеме (Рисунок 26). Ранее полученные донорные фрагменты литировали BuLi с образованием литиевой соли. Последняя взаимодействовала при пониженных температурах с соответствующим кремнийорганическим разветвляющим центром, в результате чего получали монодендрон, который в дальнейшем последовательно литировали и проводили обмен лития на борорганический остаток по реакции с IPTMDOB, что приводило к получению необходимого функционального монодендрона.

Синтез КМА на основе олиготиофенфениленов осуществляли по реакции металлорганического синтеза в условиях Сузуки, которая хорошо зарекомендовала себя при получении различных сопряженных олигомеров. Все реагенты в атмосфере аргона растворяли в смеси толуол:этиловый спирт и нагревали до кипения. За ходом реакции следили с помощью ГПХ-анализа в режиме *in situ* путем отбора проб из реакционной смеси и их анализом на хроматографе. Полученные КМА на основе олиготиофенфениленов и реакционные выходы представлены ниже (Рисунок 3).

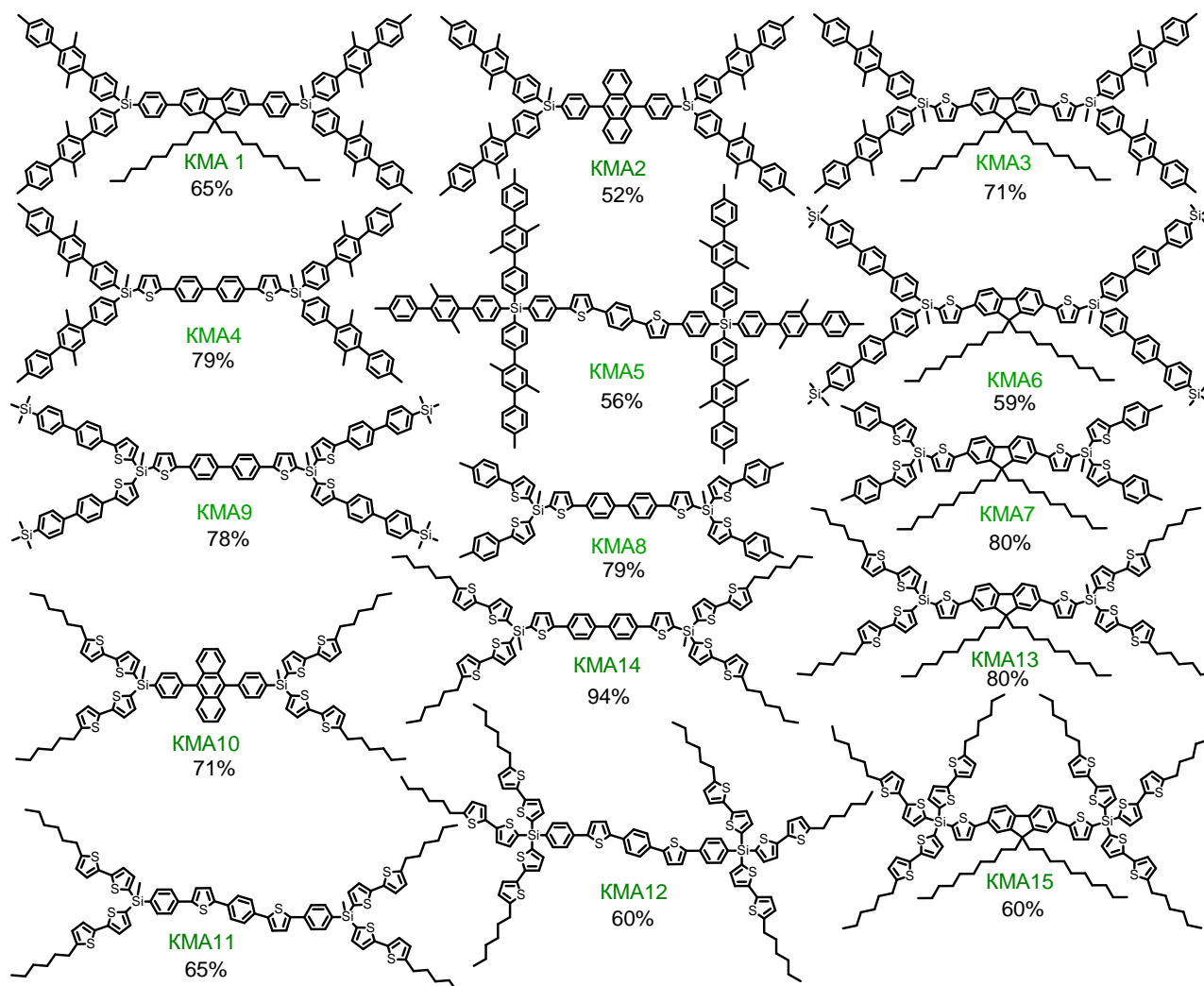


Рисунок 3 – Структурные формулы и реакционные выходы, полученных КМА на основе олиготиофенфениленов

Для очистки и выделения новых соединений в индивидуальном состоянии использовался комплекс современных физико-химических методов, таких как перекристаллизация, классическая колоночная хроматография, флэш-хроматография и гель-проникающая хроматография. Идентификация новых КМА осуществлялась комплексом физико-химических методов: гель-проникающей хроматографии с детекцией по показателю преломления и спектрам поглощения в видимом и УФ диапазоне спектра, ^1H -, ^{13}C - и ^{29}Si - ЯМР- спектроскопии, а также элементного анализа и масс-спектроскопии.

Для новых КМА были исследованы оптические характеристики, такие как спектры поглощения, возбуждения и люминесценции, а также определены квантовый выход люминесценции и эффективность внутримолекулярного переноса энергии (Таблица 1). PLQY новых КМА в разбавленном растворе ТГФ превышал 75%, эффективность внутримолекулярного переноса энергии составила от 61 до 99+/-2%.

Таблица 1 – Спектрально-люминесцентные характеристики синтезированных КМА на основе олиготиофенфениленов

Соединение	Максимумы спектра поглощения, нм	Максимумы спектра люминесценции, нм	Квантовый выход люминесценции PLQY, %	Эффективность переноса энергии ETE, %
КМА1	213, 262,335	377, 390	85	92
КМА2	213, 262, 375, 396	416, 436	82	93
КМА3	213, 262,366	390, 420	78	81
КМА4	213, 262,342	390, 412	78	96
КМА5	213, 266, 387	435, 465	84	61
КМА6	295, 366	398, 420	90	96
КМА7	308, 366	398, 420	85	91
КМА8	310, 342	390, 412	75	99
КМА9	330	392, 412	85	-
КМА10	333, 376, 396	417, 433	82	81
КМА11	335, 386	436, 465	87	97
КМА12	338, 389	439, 468	91	97
КМА13	337	398, 420	85	-
КМА14	337	391, 412, 439	87	-
КМА15	337	396, 419, 443	75	-

Рассмотрим оптические свойства КМА на примере соединения **КМА12**, его модели-донора (**TMS-2T-Hex**) и акцептора (**TMS-PTPTP-TMS**) в разбавленных растворах ТГФ, представленные ниже (Рисунок 4). Для целей сравнения спектры поглощения построены в виде

распределений молярных коэффициентов экстинкции (ϵ). Спектры поглощения всех синтезированных КМА являются суперпозицией спектров поглощения донорных и акцепторных фрагментов. Причём хорошая сходимость экспериментального и расчётного спектров поглощения, указывает на то, что π – электроны периферийных хромофорных групп изолированы от π – электронов центрального фрагмента атомом кремния. Спектр поглощения **КМА12** (Рисунок 4а) имеет два максимума при 338 и 389 нм, соответствующие его донорному и акцепторному компонентам соответственно. ϵ донорного пика **КМА12** ($138300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) в 6 раз выше, чем у **TMS-2Т-Нex** ($19300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Это означает, что все шесть донорных фрагментов вносят аддитивный вклад в спектр поглощения КМА. ϵ акцепторного пика **КМА12** ($75500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) примерно на 20% выше, чем у **TMS-PTPTP-TMS** ($62700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), что объясняется влиянием близко расположенных донорных фрагментов [18].

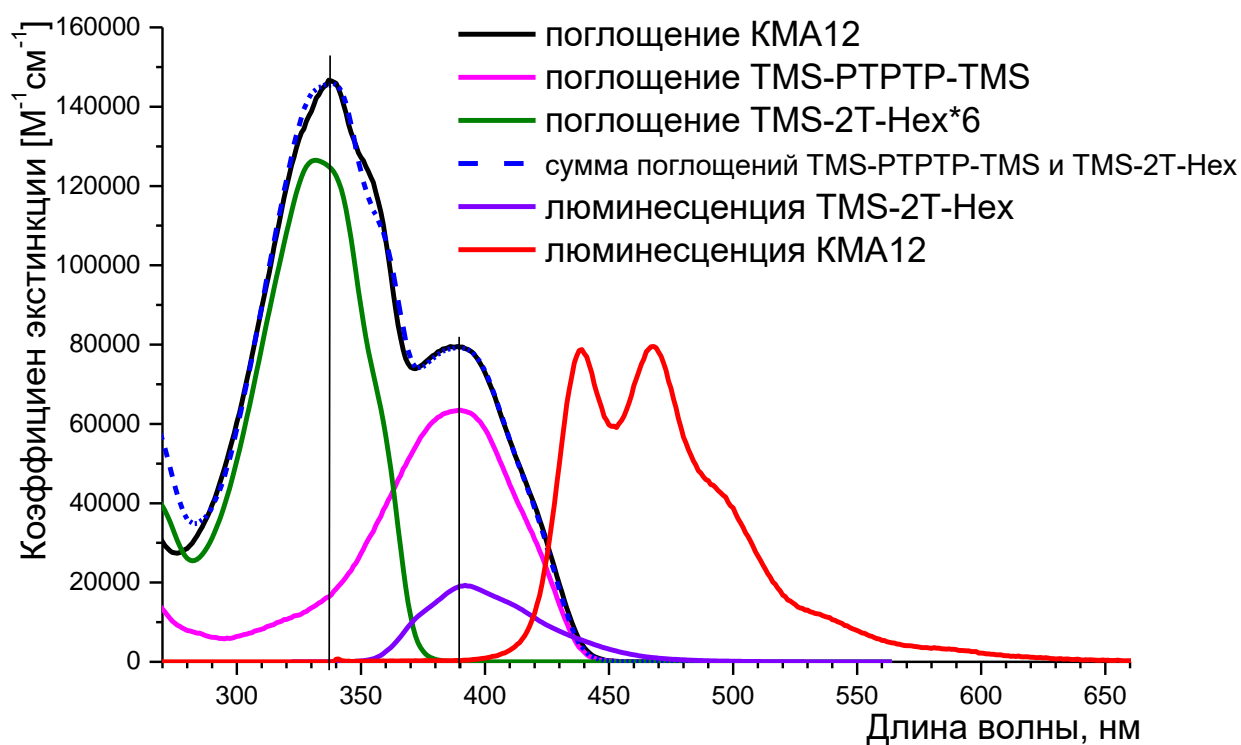


Рисунок 4 – Оптические свойства **КМА12** и модельных соединений в разбавленных р-рах ТГФ

На спектре люминесценции **КМА12** присутствуют два пика примерно равной интенсивности с максимумами при 439 и 468 нм. При этом было обнаружено, что если на его раствор сколь угодно малой концентрации действовать светом с различной длиной волны в диапазоне 300-450 нм, то спектр люминесценции остается неизменным и совпадает со спектром излучения **TMS-PTPTP-TMS**, моделирующего акцептор. Любые следы излучения от донорных фрагментов, смоделированных с помощью **TMS-2Т-Нex** с максимумом фотолюминесценции при 377 нм, отсутствуют. Это свидетельствует об очень эффективном внутримолекулярном переносе энергии от донорных к акцепторному фрагментам внутри **КМА12**, который может быть описан в рамках модели диполь-дипольного переноса Фёрстера. Оцененная эффективность

внутримолекулярного переноса энергии (ЕТЕ) равна 97%. Следует отметить, что высокоэффективный ЕТЕ приводит к большому псевдостоксовому сдвигу (разность максимумов спектров донорного поглощения и акцепторного излучения) в 101 нм, что имеет первостепенное значение для КМА из-за отсутствия какого-либо излучения от донорных фрагментов.

Таким образом, в поглощении световой энергии участвуют как внешние, так и центральный фрагменты КМА, а излучает только центральный. На основании вышесказанного можно сделать вывод, что для новых КМА наблюдается безызлучательный перенос энергии с периферических на центральные звенья. Варьирование различных хромофорных групп на периферии позволило изменять максимум спектра поглощения люминофоров от 213 до 396 нм. Изменяя структуру центрального люминофора, можно настраивать излучение КМА.

Исследование фазового поведения полученных КМА показало, что структура центрального фрагмента, так же, как и строение внешних хромофорных групп, существенно влияет на термические свойства новых соединений. Изменяя химическое строение хромофорных фрагментов, составляющих КМА, можно получить как аморфные, так и кристаллические материалы. Так, температура стеклования синтезированных структур менялась от -15°C до $+150^{\circ}\text{C}$ (Таблица 2). При этом люминофоры, содержащие в структуре 5-гексилбифениофеновые фрагменты (**КМА11-КМА15**) и 9,9-дидецилфлуореновые звенья (**КМА1, КМА3, КМА6, КМА7, КМА13, КМА15**), показали более низкие температуры стеклования (от -15 до 85°C), чем их аналоги на основе бифенила и 9,10-дифенилантрацена (**КМА2, КМА4**). Максимальной температурой плавления обладал люминофор **КМА5** (267°C).

Таблица 2 - Термические свойства синтезированных КМА

Соединение	Температура стеклования, $^{\circ}\text{C}$	Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	Температура 5% потери массы, $^{\circ}\text{C}$	
			В атмосфере азота	В атмосфере воздуха
1	2	3	4	5
КМА1	65	-	400	390
КМА2	150	200	440	450
КМА3	85	-	405	360
КМА4	134	177	430	440
КМА5	178	267	485	472
КМА6	30	-	450	445
КМА7	29	-	445	444
КМА8	72	215	444	442
КМА9	-	122	464	460
КМА10	-12	94	443	420

1	2	3	4	5
КМА11	60	132	445	341
КМА12	-2	118	442	406
КМА13	-15	-	445	437
КМА14	-10	88	443	353
КМА15	-18	-	421	339

Термическую и термоокислительную стабильность полученных КМА изучали с помощью термогравиметрического анализа (ТГА), при съемке в азоте и на воздухе, соответственно. Анализ ТГА полученных КМА показал, что потеря 5% массы в азоте для всех соединений находится в пределах 400-485 °С, а в присутствии кислорода снижается до 339-472 °С. В инертной атмосфере термостойкость всех КМА практически совпадает, что может быть связано с близким химическим строением синтезированных молекул. В то же время, при проведении измерений на воздухе наблюдается значительно меньшая термоокислительная стабильность для КМА, содержащих в своем составе алифатические фрагменты. Это может быть объяснено большей термоокислительной стабильностью ароматических фрагментов по сравнению с алифатическими. Полученные результаты говорят о высокой термической стабильности полученных кремнийорганических соединений, достаточной для их применения в органической оптоэлектронике и фотонике.

Таким образом, была разработана методика синтеза и получен представительный ряд КМА, обладающих эффективным внутримолекулярным переносом энергии, на основе разветвлённых олигоариленилсиланов. Показано, что уникальное строение разработанных КМА позволяет настраивать их оптические свойства и фазовое поведение в широком диапазоне. Возможно создание материалов с заданными максимумами спектров поглощения и излучающие свет в определенном диапазоне. Продемонстрировано, что возможно получение как аморфных, так и кристаллических молекул. Высокая стабильность новых материалов делает их перспективными для использования в устройствах органической фотоники и электроники.

2. Новые кремнийорганические «молекулярные антенны» на основе олигофениленвиниленов

Одним из доступных методов синтеза различных олиго- и полиариленилвиниленов является реакция Хека. Однако использование различных реагентов и подбор условий реакций не позволили синтезировать КМА на основе олигоариленилвиниленов в условиях Хека с удовлетворительными выходами. Поэтому в работе была предложена альтернативная схема двухстадийного синтеза с использованием борорганических производных в качестве бифункционального центра, которые в дальнейшем вступали в реакцию в условиях Сузуки с монодендронами, содержащими бромированный фрагмент (Рисунок 5). Используя данный

подход, удалось получить КМА, содержащие 2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенильные (**КМА16** и **КМА19**) или 5-(4-метилфенил)-2-фенил-1,3-оксазолные (**КМА17** и **КМА18**) донорные фрагменты и 1,4-бис((Е)-4-(триметилсилил)стирил)бензолный (**КМА16** и **КМА17**) или 9,10-бис((Е)-4-(триметилсилил)стирил)антраценовый (**КМА18** и **КМА19**) акцепторные фрагменты.

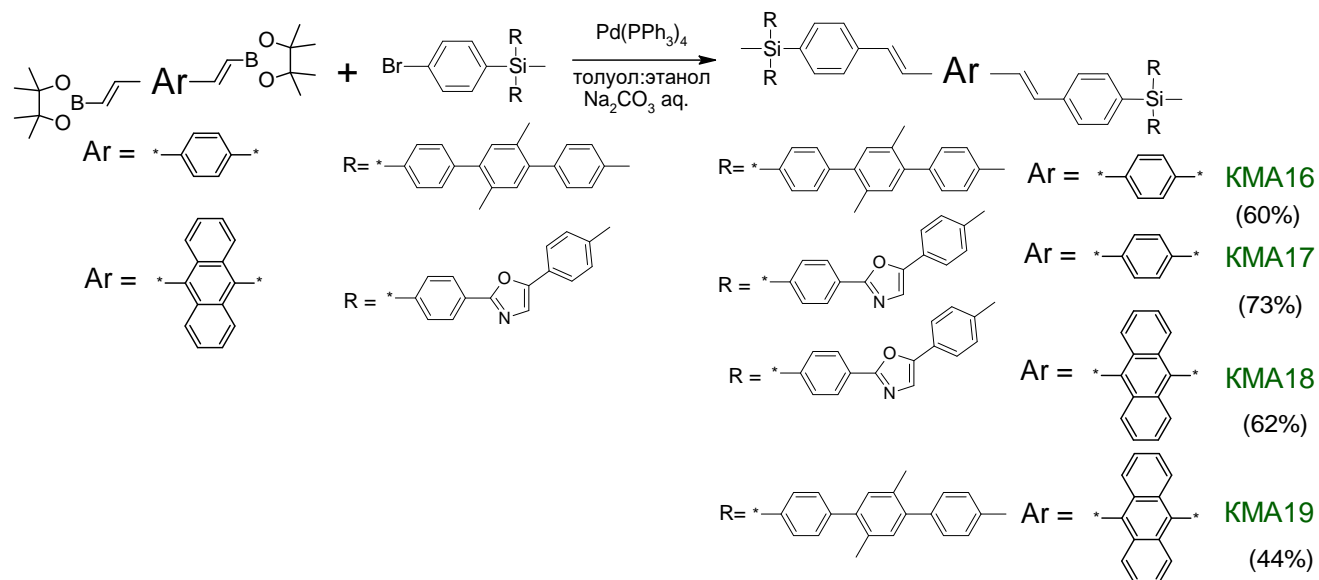


Рисунок 5 – Схема синтеза КМА на основе олигоариленивиниленов

Оптические свойства синтезированных разветвленных олигоариленивиниленов были изучены в растворе ТГФ, н-гексана и в блоке методами абсорбционной спектрофотометрии в спектральном диапазоне 200 – 650 нм и флуоресцентной спектроскопии в спектральном диапазоне 300 – 800 нм (Таблица 3).

Таблица 3 – Оптические свойства КМА и модельных соединений на основе олигоариленивиниленов

Вещество	ТГФ				Гексан			Блок	
	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	K_{ext} , л моль ⁻¹ см ⁻¹	PLQY, %	ETE %	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	PLQY, %	ETE %	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	PLQY, %
КМА16	260	94000	63+/-4	60	261	60+/-4	60	371	30+/-4
	368	64000	95+/-4		362	98+/-4			
КМА17	333	153000	85+/-4	90	329	34+/-4	40	340	17+/-4
	385	55000	92+/-4		380	90+/-4			
TMS-PVPVP-TMS	364	70000	94+/-4	-			-		80+/-4
КМА19	264	225000	21+/-4	60	261	32+/-4	60	422	41+/-4
	414	25000	34+/-4		410	58+/-4			
КМА18	319	143000	25+/-4	80	314	53+/-4	90	424	26+/-4
	413	25000	32+/-4		410	61+/-4			
TMS-PVAVP-TMS	412	20000	22+/-4	-			-		60+/-4

Исследование абсорбционно-флуоресцентных свойств новых КМА на основе олигоарилениленов показало, что процесс внутримолекулярного переноса энергии между возбужденными электронными состояниями, орбитали которых локализованы на разных фрагментах молекулы, может быть описан в рамках теории межмолекулярного переноса энергии Фёрстера. В отличие от молекулярных антенн на основе олигоарилениленов, тип растворителя может оказывать существенное влияние на процесс внутримолекулярного переноса энергии в молекулярных антеннах на основе олигоарилениленов (Таблица 3).

Термические свойства новых КМА были изучены методами ДСК и ТГА. Полученные данные по температурам стеклования, температурам 5%-ной потери массы в атмосфере воздуха и азота для новых соединений приведены ниже (Таблица 4). Исследование термических свойств синтезированных КМА на основе олигоарилениленов показало, что все они являются аморфными соединениями, обладающими термо- и термоокислительной стабильностью до 430 °С.

Таблица 4 - Термические свойства новых КМА на основе олигоарилениленов

Молекула	Температура стеклования, °С	Температура 5% потери массы, °С	
		В атмосфере азота	В атмосфере воздуха
КМА16	98	455	433
КМА17	106	458	450
КМА18	138	434	444
КМА19	152	440	438

Таким образом, на данном этапе работы были синтезированы и выделены в индивидуальном состоянии новые КМА на основе олигоарилениленов. Показаны возможности нескольких подходов к их синтезу с использованием реакций металлорганического синтеза в условиях Хека и Сузуки. Исследование оптических свойств разбавленных растворов и блока новых соединений продемонстрировало, что процесс внутримолекулярного переноса энергии между возбужденными электронными состояниями, орбитали которых локализованы на разных фрагментах молекулы, может быть описан в рамках теории межмолекулярного переноса энергии Фёрстера и зависит от природы растворителя. Все синтезированные новые КМА являются аморфными соединениями при нормальных условиях и стабильны до 430°С.

3. Новые кремнийорганические «молекулярные антенны» на основе ариленбутадиенов

В 2001 году была предложена новая концепция в люминесценции органических соединений, названная агрегационно-индуцированной эмиссией (АИЭ). В отличие от обычных красителей, люминофоры, обладающие эффектом АИЭ, демонстрируют слабое или незначительное излучение в разбавленном растворе, но интенсивно излучают в агрегированном

или твердом состоянии. Одним из люминофоров, для которого характерен эффект АИЭ и который широко используется в физике высоких энергий, является 1,1,4,4-тетрафенилбутadiен (ТРВ). Поэтому мы решили синтезировать ряд модельных соединений и КМА, в которых в качестве акцепторного фрагмента выступал бы ТРВ, а донорные хромофоры варьировались (Рисунок 6). Синтез таких систем можно осуществить при взаимодействии дифункционального центра с реакционноспособным монодендроном. В качестве основной реакции получения новых КМА на основе ариленбутadiенов была выбрана реакция металлорганического синтеза в условиях Сузуки.

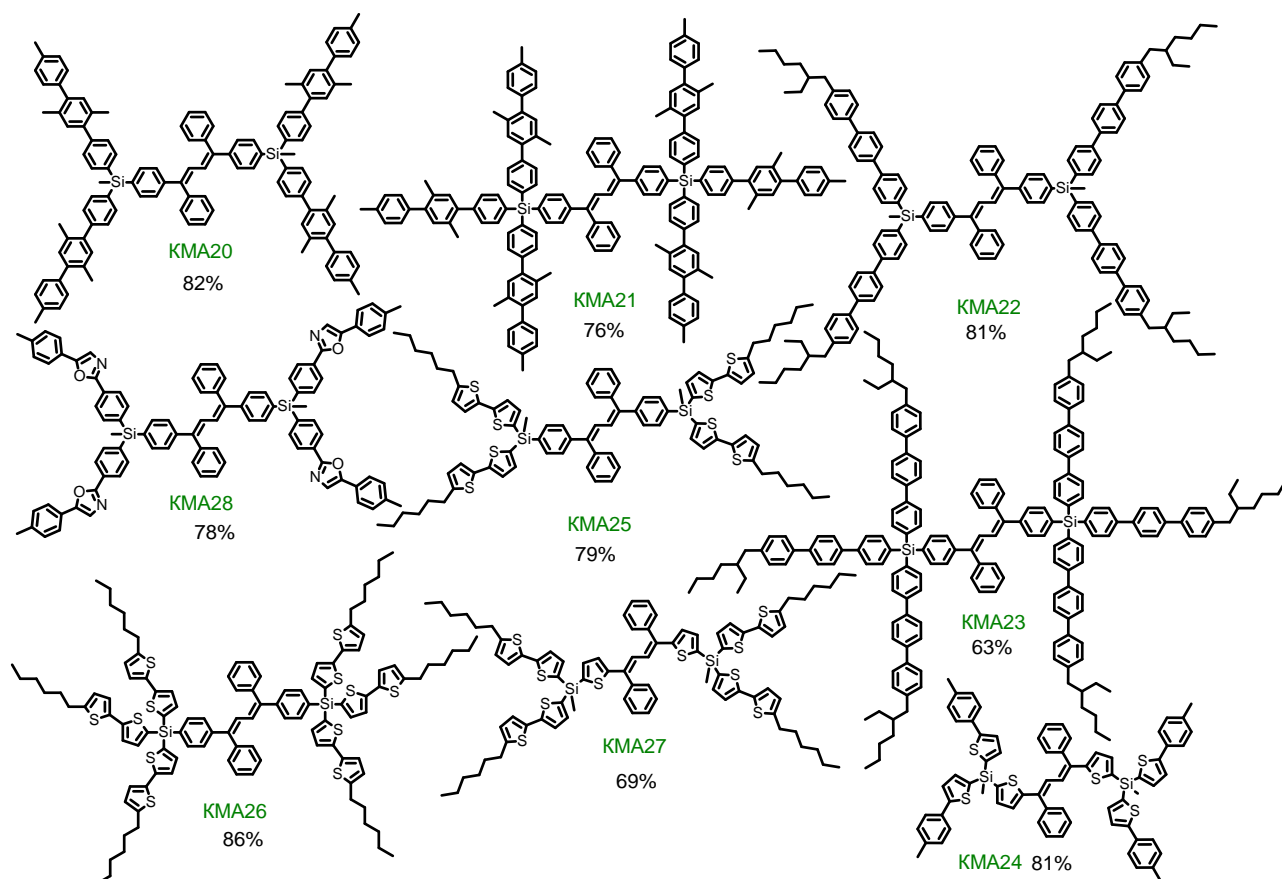


Рисунок 6 – Структурные формулы КМА на основе ариленбутadiенов

В связи с тем, что исследование оптических, в частности, спектрально-люминесцентных свойств новых КМА имело своей целью оценить перспективу их применения в качестве спектрсмещающих добавок в сцинтилляционных и спектрсмещающих волокнах (световодах), были проведены измерения спектров поглощения и флуоресценции растворов этих соединений в тетрагидрофуране (ТГФ), н-гексане и полистирольной матрице. Разбавленные до концентрации 10^{-5} – 10^{-6} моль/л растворы позволяют считать молекулу КМА изолированной. Примеры спектров поглощения и флуоресценции растворов КМА на основе олигоариленбутadiенов в ТГФ и н-гексане приведены ниже (Рисунок 7).

Хорошо видно, что спектры поглощения и флуоресценции люминофоров в ТГФ и н-гексане практически идентичны (Рисунок 7а,б). Спектры флуоресценции **КМА20**, **КМА21**, **КМА22**,

КМА23, КМА25, КМА26, КМА28 близки между собой и сходны со спектром **TMS-TPB-TMS** (центральный фрагмент), а спектры флуоресценции **КМА24** и **КМА27** смещены в красную область. Все спектры поглощения люминофоров представляют собой суперпозицию спектров поглощения составляющих их фрагментов (центрального и периферийных). Следовательно, делокализованные π -электроны этих фрагментов изолированы (основное свойство КМА). В отличие от формы и положения спектров флуоресценции люминофоров, которые практически совпадают, величина квантового выхода раствора люминофора в ТГФ меньше его квантового выхода в н-гексане в 8 – 10 раз. Известно, что молекула TPB в жидком растворе флуоресцирует очень слабо (PLQY менее 10%). При возбуждении в полосу поглощения центрального фрагмента (TPB) квантовый выход флуоресценции **КМА21** в н-гексане равен 89%. Таким образом, наблюдается увеличение PLQY для TPB, включенного в КМА, по сравнению с обычным тетрафенилбутадиеном. Этот эффект наблюдается впервые и, вероятно, обусловлен тем, какую преимущественно геометрию принимает молекула КМА в конкретном растворителе. Однако при возбуждении в полосу преимущественного поглощения периферийных фрагментов КМА квантовый выход флуоресценции меньше, что указывает на недостаточно высокую скорость переноса энергии электронного возбуждения от фрагмента донора к фрагменту акцептора.

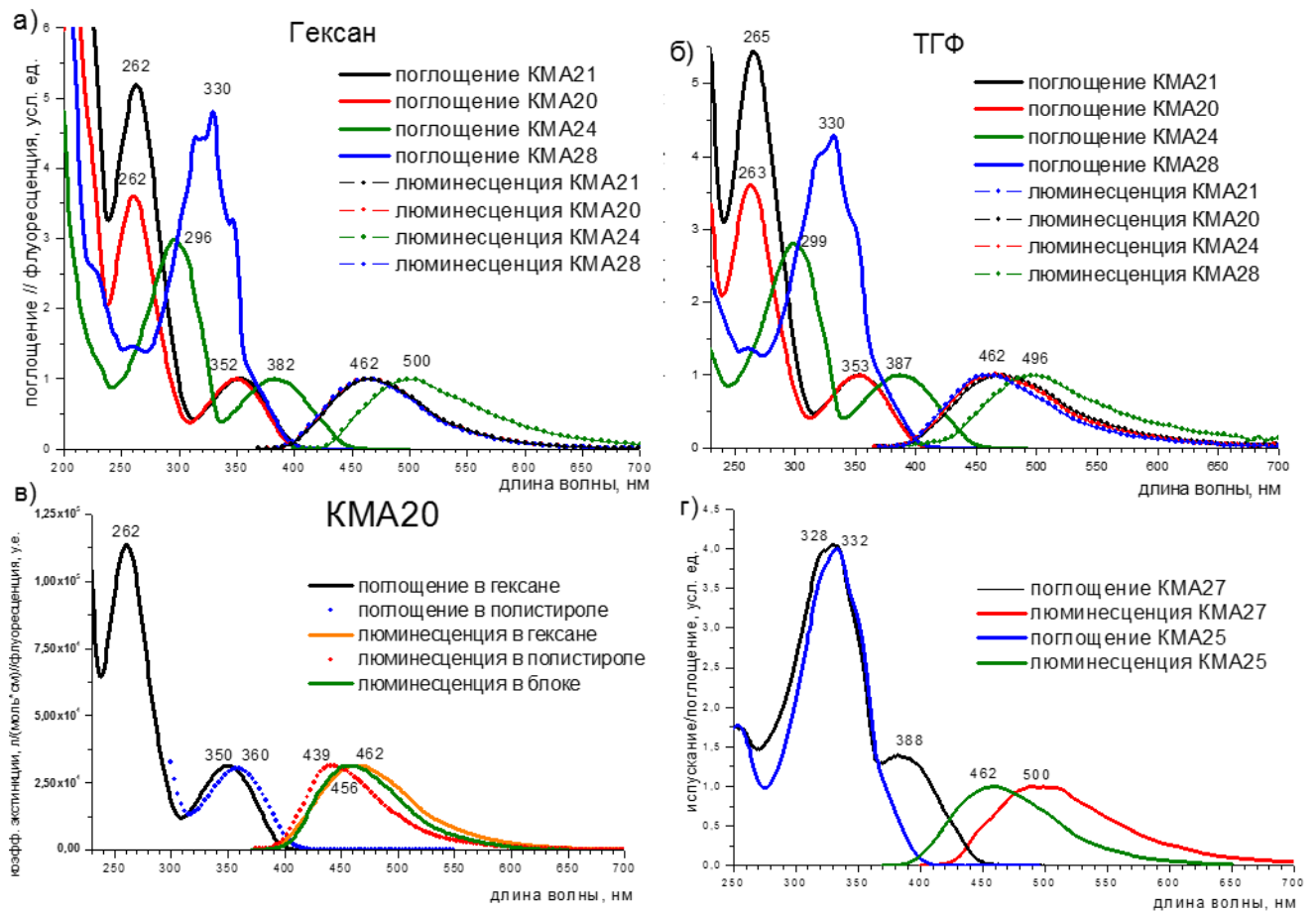


Рисунок 7 – Оптические свойства КМА на основе ариленбутадиенов

Таким образом, изучение спектрально-люминесцентных свойств новых люминофоров в растворе показало их пригодность для применения в качестве спектросмещающих добавок. Однако, поскольку основной областью применения новых люминофоров являются сцинтилляционные и спектросмещающие волокна на основе полистирола, требовалось выполнить измерения спектров поглощения и флуоресценции их твердых молекулярных растворов в полистироле. Форма спектральных полос по сравнению с раствором изменилась незначительно (Рисунок 7в). Имеет место небольшое (~ 15 нм) гипсохромное смещение максимума флуоресценции и батохромное – максимума длинноволновой полосы поглощения.

Термические свойства новых КМА на основе ариленбутадиенов были изучены методами ДСК и ТГА. Полученные данные по температурам стеклования и плавления, температурам 5%-ной потери массы в атмосфере воздуха и азота новых синтезированных соединений приведены ниже (Таблица 5). Из приведенных данных следует, что большинство изученных соединений являются аморфными, за исключением **КМА22** и **КМА23**, имеющих терфенильные донорные фрагменты, которые плавятся при относительно высокой температуре. Термо- и термоокислительная стабильность новых КМА позволяет их использовать в различных оптических устройствах.

Таблица 5 – Термические свойства новых КМА на основе ариленбутадиенов

Молекула	Температура стеклования, °С	Температура плавления, °С	Температура 5% потери массы, °С	
			В атмосфере азота	В атмосфере воздуха
КМА20	139	-	426	425
КМА21	169	-	459	453
КМА22	-	226	435	444
КМА23	-	311	440	438
КМА24	24	-	386	368
КМА25	2	-	415	309
КМА26	4	-	425	347
КМА27	-13	-	287	245
КМА28	132	-	436	358

Таким образом, на данном этапе работы были синтезированы и выделены в индивидуальном состоянии новые КМА на основе ариленбутадиенов. Исследование оптических свойств разбавленных растворов и полимерных композиций новых соединений продемонстрировало, что возможно создание люминофоров на основе ТРВ, эффективно излучающих не только в агрегированном состоянии, но и в растворах. Показано, что в зависимости от природы внешних хромофоров синтезированные КМА могут быть как аморфными, так и кристаллическими. Синтезированные КМА обладают достаточной термостабильностью для их практического применения.

4. Новые кремнийорганические «молекулярные антенны» на основе производных тиафена, бензола и бензотиадиазола

Интерес к молекулам, содержащим бензотиадиазольные (БТД) фрагменты, обусловлен их уникальными оптическими и электрическими свойствами. Известны различные полимеры и олигомеры, содержащие бензотиадиазольные фрагменты, которые находят свое применение в качестве материалов для солнечных батарей, тонкопленочных полевых транзисторов, обладающих как электронной, так и дырочной проводимостью (р- и n-типа) и др.

Опираясь на результаты, полученные на предыдущих этапах работы, и принимая во внимание все факторы, а именно, сложность синтеза, оптические и термические свойства, в качестве акцепторного фрагмента для новых молекулярных антенн были выбраны различные симметричные олигомеры на основе производных тиафена, бензола и бензотиадиазола. Синтез новых молекул основывался на хорошо зарекомендовавшей себя реакции металлорганического синтеза в условиях Сузуки. В реакцию вступали функциональные монодендроны с борорганическими остатками, синтезированные ранее, и дибромпроизводные, содержащие бензотиадиазольный фрагмент (Рисунок 8).

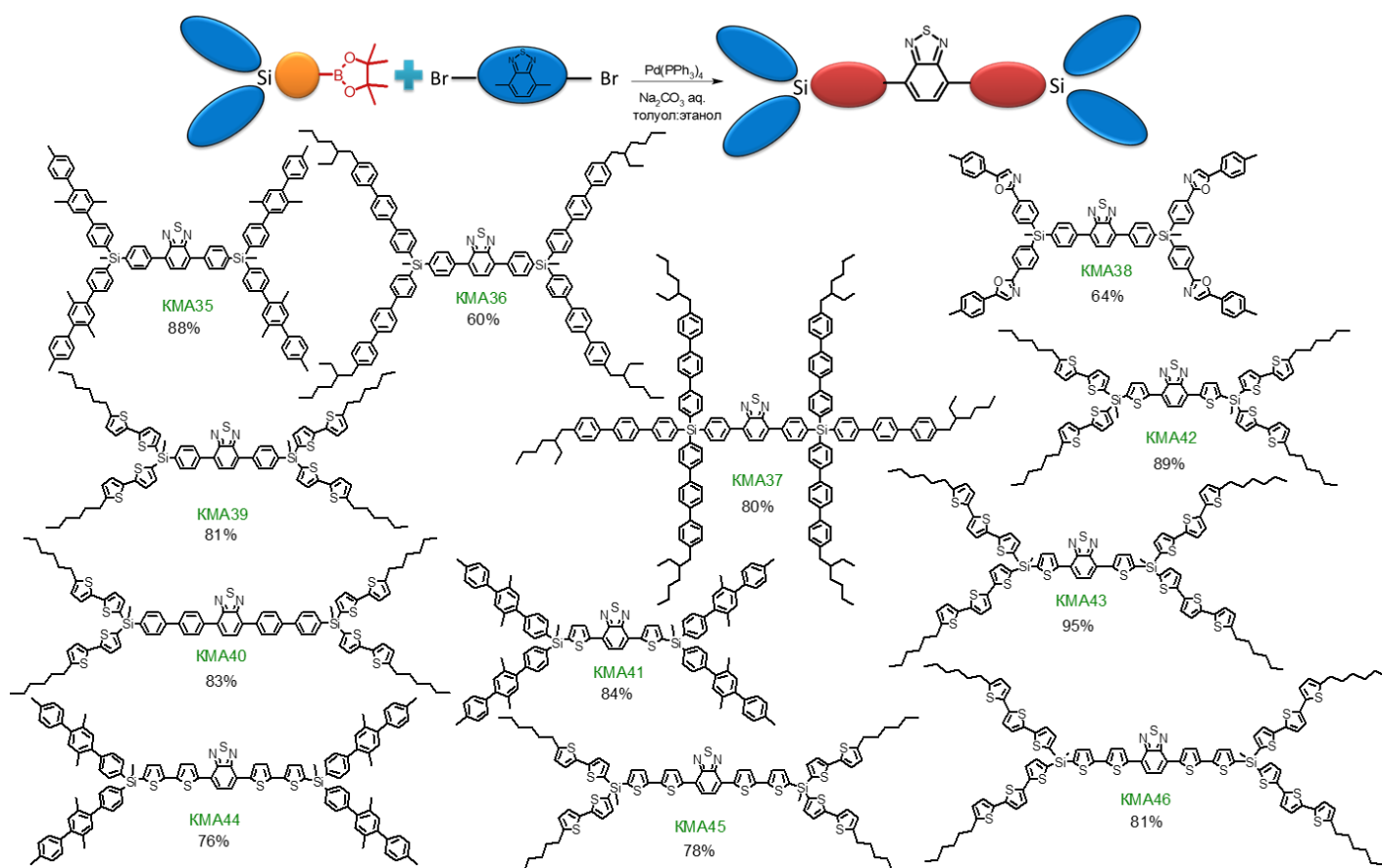


Рисунок 8 – Общая схема синтеза и примеры структурных формул КМА на основе производных тиафена, бензола и бензотиадиазола

Для очистки новых соединений использовался комплекс методов, включающий в себя перекристаллизацию, колоночную или препаративную хроматографию. Все новые КМА были

выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы современными физико-химическими методами анализов. Молекулярная структура и чистота полученных новых разветвленных кремнийорганических олигоарилениленов с различными донорными фрагментами были доказаны методами ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР-спектроскопии в сочетании с данными аналитической ГПХ и элементного анализа.

Оптические свойства полученных КМА изучали методом люминесцентной спектроскопии в разбавленных растворах в ТГФ (Таблица 6). Абсорбционно-флуоресцентные свойства КМА обусловлены объединением через атом кремния двух типов несопряженных хромофорных фрагментов. При таком объединении спектр поглощения представляет собой аддитивную суперпозицию полос хромофорных фрагментов. Возбужденное состояние хромофорного фрагмента с большей шириной запрещенной зоны (донор) дезактивируется путем индукционно-резонансного переноса энергии электронного возбуждения на хромофорный фрагмент с меньшей шириной запрещенной зоны (акцептор). Если константа скорости индукционно-резонансного переноса много больше константы скорости флуоресценции донора, то наблюдается только флуоресценция акцептора.

Таблица 6 – Спектрально-люминесцентные характеристики синтезированных КМА на основе производных бензотиадиазола в разбавленном растворе в ТГФ

Соединение	Максимумы спектра поглощения, нм.	Коэффициент экстинкции. ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	Максимум спектра люминесценции, нм	PLQY, %	Эффективность переноса энергии ETE, %
1	2	3	4	5	6
КМА35	270 384	132800 17600	488	79+/-4* 84+/-4*	94*
КМА36	294 384	198000 16900	488	77+/-4* 78+/-4*	99*
КМА37	296 384	303100 19600	488	92+/-4 99+/-4	92
КМА38	318 384	125800 19100	488	93+/-4 98+/-4	95
КМА39	323 385	97400 19800	488	4+/-1 4+/-1	90
КМА40	319 400	127000 25000	502	81+/-4 83+/-4	98
КМА41	262 316 457	95400 33300 18400	588	82+/-4 87+/-4	95
КМА42	327 455	103000 21800	588	81+/-4 83+/-4	98
КМА43	375 455	127000 26000	588	8+/-2 11+/-2	73

1	2	3	4	5	6
КМА44	265	118500	655	43+/-4	64
	362	37700		67+/-4	
	514	35000			
КМА45	337	95000	655	70+/-4	90
	513	36800		78+/-4	
КМА46	379	134000	655	69+/-4	92
	512	32800		75+/-4	

* Измерения в разбавленном растворе гексана

По данным ДСК анализа в зависимости от химического строения КМА могут проявлять либо стеклование, либо плавление, либо оба процесса одновременно (Таблица 7). Единственная молекула с шестью донорными фрагментами (терфенилы с этилгексильными солубилизирующими группами) **КМА37** обладает самой высокой температурой плавления 354°C. Молекулы с гексилбитифеновыми донорными фрагментами **КМА40**, **КМА42** и **КМА45** являются кристаллическими веществами с температурой плавления 82 °С, 48 °С и 60 °С, соответственно. Для **КМА43**, имеющей гексилтертифеновые донорные фрагменты, наблюдается температура плавления при 61°C, а для **КМА46** с такими же донорами, но отличным акцептором, не наблюдалось никаких переходов в интервале от 20 до 150 °С. Таким образом, для разветвленных олигоарилсиланов, обладающих эффективным внутримолекулярным переносом энергии на акцепторный хромофор, содержащий бензотиадиазольный фрагмент, фазовое поведение определяется комплексом факторов: строением донорных фрагментов, наличием и строением солубилизирующих групп, химической природой акцепторного фрагмента и др. Поэтому предварительное предсказание фазового поведения таких КМА представляется крайне затруднительным.

Таблица 7 – Термические свойства КМА на основе производных бензотиадиазола

Соединение	Температура стеклования, °С	Температура плавления, °С	Температура 5% потери массы, °С	
			В атмосфере азота	В атмосфере воздуха
КМА35	136	234	477	467
КМА36	87	215	445	369
КМА37	-	354	457	357
КМА38	104	-	445	408
КМА39	-8	-	415	306
КМА40	-	82	426	422
КМА41	130	-	446	444
КМА42	-	48	425	428
КМА43	-	61	421	413
КМА44	128	196	448	434
КМА45	-	60	421	413
КМА46	-	-	422	408

Анализ термической и термоокислительной стабильности полученных КМА показал, что потеря 5% массы в азоте для всех соединений происходит выше температуры 415 °С, а в

присутствии кислорода воздуха закономерно снижается (Таблица 7). Полученные результаты говорят о хорошей термической стабильности полученных разветвленных кремнийорганических олигомеров, достаточной для их практического применения.

Таким образом, на данном этапе работы был получен представительный ряд новых КМА на основе производных тиофена, бензола и бензотиадиазола. Все новые соединения выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы современными физико-химическими методами анализа. Изучение оптических свойств синтезированных соединений показало, что, изменяя химическое строение акцепторного фрагмента, можно регулировать люминесцентные свойства КМА в очень широком диапазоне. Добавление новых систем в общую библиотеку КМА позволило существенно расширить доступный спектральный интервал излучения для новых люминофоров. Теперь максимум спектра люминесценции КМА можно настраивать в диапазоне от 377 до 655 нм. Все синтезированные соединения обладают высокой термостабильностью.

5. Теоретические расчеты спектральных свойств новых кремнийорганических «молекулярных антенн»

В предыдущих разделах, посвященных изучению абсорбционных и люминесцентных свойств кремнийорганических «молекулярных антенн», была выдвинута гипотеза о том, что наблюдаемый сверхбыстрый внутримолекулярный перенос энергии электронного возбуждения может быть описан в рамках теории Фёрстера. Полученные к настоящему времени результаты свидетельствуют в пользу данного предположения.

Рассмотрим детально механизм переноса энергии электронного возбуждения между хромофорными группами на примере **КМА31**, в состав которой входят 6 хромофорных групп доноров на основе *p*-терфенила и хромофорная группа акцептора на основе 1,4-*бис*-2-(5-фенилоксазолил)-бензола (Рисунок 9) [32]. Выбор именно этих молекул обусловлен наличием у них абсорбционных и люминесцентных свойств, соответствующих условиям получения эффективного переноса в теории Фёрстера: 1) высокий квантовый выход и большая константа скорости флуоресценции у молекулы *p*-терфенила; 2) высокий десятичный коэффициент молярной экстинкции и хорошее перекрытие спектра поглощения 1,4-*бис*-2-(5-фенилоксазолил)-бензола со спектром люминесценции *p*-терфенила. Наблюдаемые для **КМА31** спектральные зависимости полностью укладываются в концепцию КМА (Рисунок 9).

Визуализация молекулярных орбиталей, полученная при оптимизированной геометрии **КМА31** методом TD DFT расчета, приведена ниже (Рисунок 10). Орбитали пограничной пары НОМО / LUMO почти полностью локализованы на оксазол-содержащем фрагменте ядра, в то время как следующие орбитали (например, НОМО-1 и LUMO+1) относятся к (*трис*-*p*-терфенил)-силильных заместителям. Из-за достаточного расстояния между фрагментами, отсутствия возможности значительного перекрытия орбиталей и их различной локальной симметрии

запрещены прямые энергетические переходы, в том числе орбиталей различных фрагментов (например, HOMO → LUMO+1, HOMO-1 → LUMO и др.). Пограничные уровни энергии, локализованные на разных группах доноров, различаются друг от друга до 0,1 эВ. Таким образом, компьютерное моделирование подтвердило четкую локализацию энергии возбуждения хромофорных групп, разделенных атомами кремния.

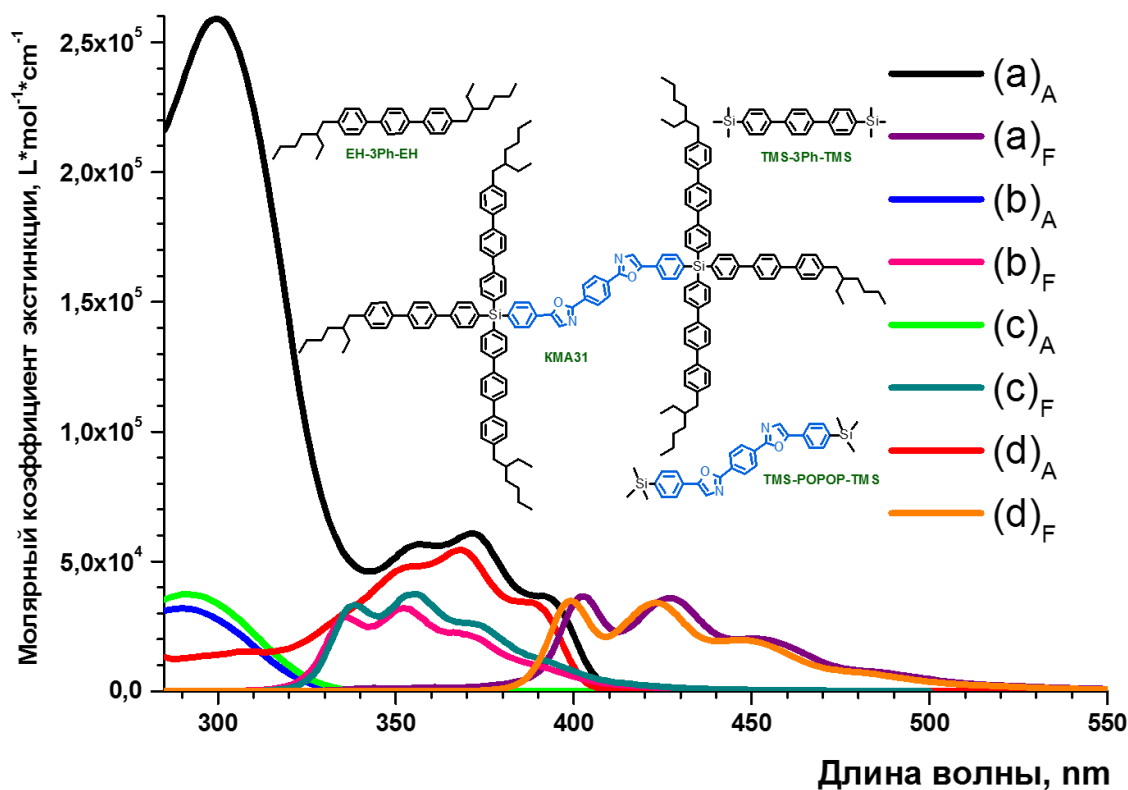


Рисунок 9 - Оптические свойства **КМА31**: (a)_A – экстинкция, (a)_F – флуоресценция (возбуждение 300 нм); **EH-3Ph-EH**: (b)_A – экстинкция; (b)_F – флуоресценция; **TMS-3Ph-TMS**: (c)_A – экстинкция, (c)_F – флуоресценция; **TMS-POPOP-TMS**: (d)_A – экстинкция, (d)_F – флуоресценция

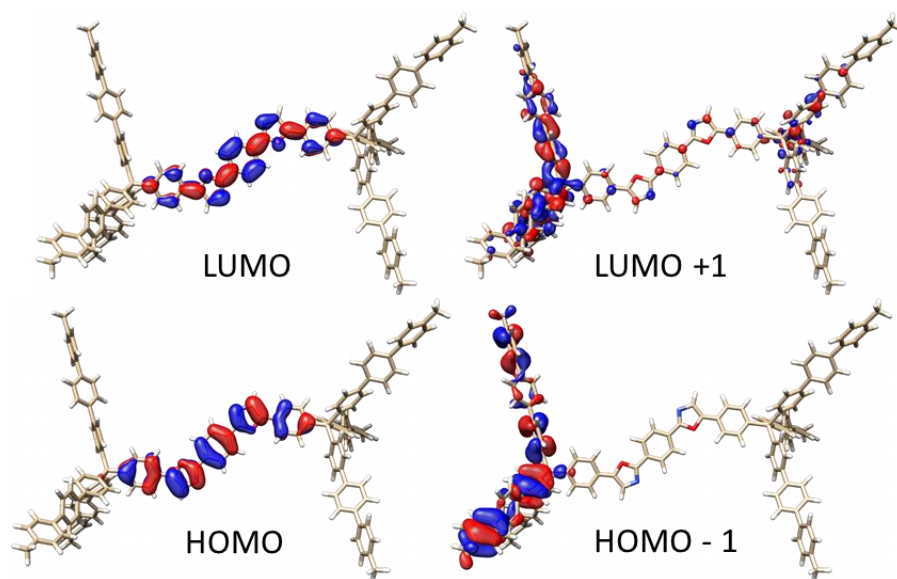


Рисунок 10 – Визуализация молекулярных орбиталей кремнийорганической «молекулярной антенны» **КМА31**

Результаты измерений квантового выхода Φ_F и времени жизни τ_F флуоресценции приведены в Таблица 8. Как видно из представленных данных, кинетические параметры флуоресценции кремнийорганической «молекулярной антенны» и прототипов её хромофорных групп отличаются незначительно. Константа скорости флуоресценции КМА31 при возбуждении в области поглощения акцептора в 1,06 раза больше, чем у прототипа TMS-POPOP-TMS.

Таблица 8 - Квантовый выход и кинетические характеристики **КМА31** и модельных соединений

Структуры	Φ_F , %	τ_F , нс	$k_{S1 \rightarrow S0}$, c^{-1}	τ_F^0 , нс	$k_{S1 \rightarrow T1}$, c^{-1}	τ_{ST}^0 , нс
TMS-POPOP-TMS	0,97	1,04	$0,93 \cdot 10^9$	1,07	$2,9 \cdot 10^7$	35
EH-3Ph-EH	0,89	0,77	$1,16 \cdot 10^9$	0,87	$14 \cdot 10^7$	7
TMS-3Ph-TMS	0,93	0,75	$1,24 \cdot 10^9$	0,81	$9,3 \cdot 10^7$	11
¹⁾ КМА31	0,96	0,97	$0,99 \cdot 10^9$	1,01	$4,1 \cdot 10^7$	24
²⁾ КМА31	0,92	0,94	-	-	-	-

Примечания:

1) Возбуждение флуоресценции: квантовый выход 371 нм, время жизни 369 нс.

2) Возбуждение флуоресценции: квантовый выход 300 нм, время жизни 310 нс. При измерении времени жизни для **КМА31** флуоресценцию регистрировали на длине волны 435 нм (только флуоресценция акцептора).

В работе были вычислены значения константы скорости как для процесса донор – акцептор ($k_{D^* \rightarrow A^*}$), так и для процесса донор – донор ($k_{D^* \rightarrow D^*}$). Несмотря на незначительное перекрытие спектров поглощения и флуоресценции доноров, константа скорости переноса между ними может иметь сравнительно большую величину, так как они находятся близко друг к другу и имеют высокие константы скорости флуоресценции. Экспериментальное определение значений констант скорости электронно-колебательной релаксации $k_{rel}^{S_1^v \rightarrow S_1^0}$ и переноса энергии возбуждения $k_{D^* \rightarrow A^*}$ для кремнийорганической «молекулярной антенны» и прототипов его хромофорных групп было выполнено методом спектроскопии наведенного поглощения. Полученное при измерении этим методом значение $k_{D^* \rightarrow A^*} = 105$ фс в пределах погрешности совпадает с рассчитанным по формуле Фёрстера (110 ± 10 фс). Помимо констант скорости переноса был вычислен радиус Ферстера ($R_F = 4,6$ нм) для пары донор-акцептор, который приблизительно соответствует диаметру кремнийорганической «молекулярной антенны». Именно этим и объясняется сверхбыстрый безызлучательный внутримолекулярный перенос энергии электронного возбуждения от донора к акцептору. Радиус Фёрстера для пары донор-донор 2,4 нм приблизительно соответствует радиусу кремнийорганической «молекулярной антенны». Следовательно, относительно эффективный перенос возможен только между донорами, присоединенными к одному и тому же атому кремния. [32].

На основании теоретических расчетов и практических измерений была построена детальная диаграмм энергетических уровней кремнийорганической «молекулярной антенны» (Рисунок 11), состоящей из одного хромофора-акцептора (А) и шести хромофоров-доноров (D). На данном рисунке приведены только энергетические уровни акцептора и трех доноров, соединенных с одним и тем же атомом кремния. Для построения кинетической схемы этого достаточно, так как доноры расположены симметрично относительно акцептора.

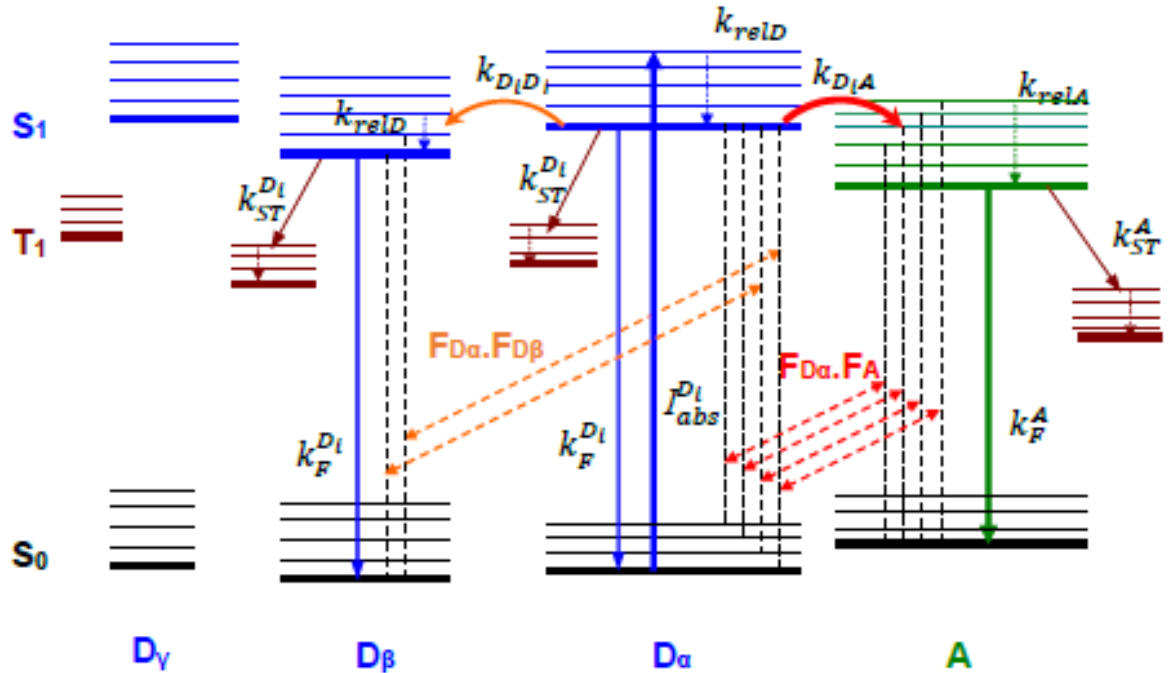


Рисунок 11 – Диаграмма энергетических уровней **KMA31**. Акцептор энергии – А; доноры энергии – D_α , D_β , D_γ ; константы скорости электронно-колебательной релаксации доноров и акцептора – k_{relD} и k_{relA} ; константы скорости синглет-триплетной конверсии доноров и акцептора – k_{ST}^D и k_{ST}^A ; константы скорости флуоресценции доноров и акцептора – k_F^D и k_F^A ; интенсивность света поглощенного КМА31 (преимущественно донором D_α) – I_{absD} ; константы скорости индукционно-резонансного переноса энергии от возбужденного донора к невозбужденному акцептору k_{DA} или к невозбужденному донору k_{DD} . Красные пунктирные линии на схеме соединяют пары резонирующих осцилляторов ($F_{D\alpha} \rightarrow F_A$ и $F_{D\alpha} \rightarrow F_{D\beta}$)

Таким образом, показано, что теория Фёрстера позволяет на количественном уровне описать наблюдаемый в кремнийорганической «молекулярной антенне» сверхбыстрый внутримолекулярный перенос энергии электронного возбуждения. Измеренное методом спектроскопии наведенного поглощения значение $k_{D^* \rightarrow A^*}$ в пределах погрешности совпало с рассчитанным по формуле Ферстера. Установлено, что миграция энергии электронного возбуждения происходит не только между изолированными хромофорными группами донор-акцептор, но и между изолированными хромофорными группами донор-донор. В результате этого процесса уменьшается интенсивность флуоресценции акцептора и появляется слабая флуоресценция донора. Предложена кинетическая схема процесса миграции энергии в кремнийорганической «молекулярной антенне», расчет по которой дал хорошую сходимость с экспериментом.

6. Влияние природы и числа донорных фрагментов на свойства кремнийорганических «молекулярных антенн»

Исследование оптических свойств новых синтезированных КМА показало, что уникальная структура молекулярных антенн позволяет настраивать максимум спектра поглощения, изменяя природу донорных фрагментов, без изменения люминесцентных свойств. Рассмотрим более подробно этот эффект на примере КМА разного строения, имеющих различные внешние хромофоры и одинаковые центральные люминесцирующие фрагменты. Например, ниже (Рисунок 12а) представлены спектры поглощения и люминесценции одного ряда КМА, имеющих бис(тиофен)флуореновый акцепторный блок и замещенные или незамещенные терфенильные, тиенилфенильные и битиофеновые донорные фрагменты. Варьирование различных хромофорных групп на периферии позволило изменять максимум спектра поглощения люминофоров от 262 до 338 нм, при этом спектр люминесценции всех систем оставался неизменным и совпадал с излучением модельного олигомера, совпадающего по строению с акцепторным блоком.

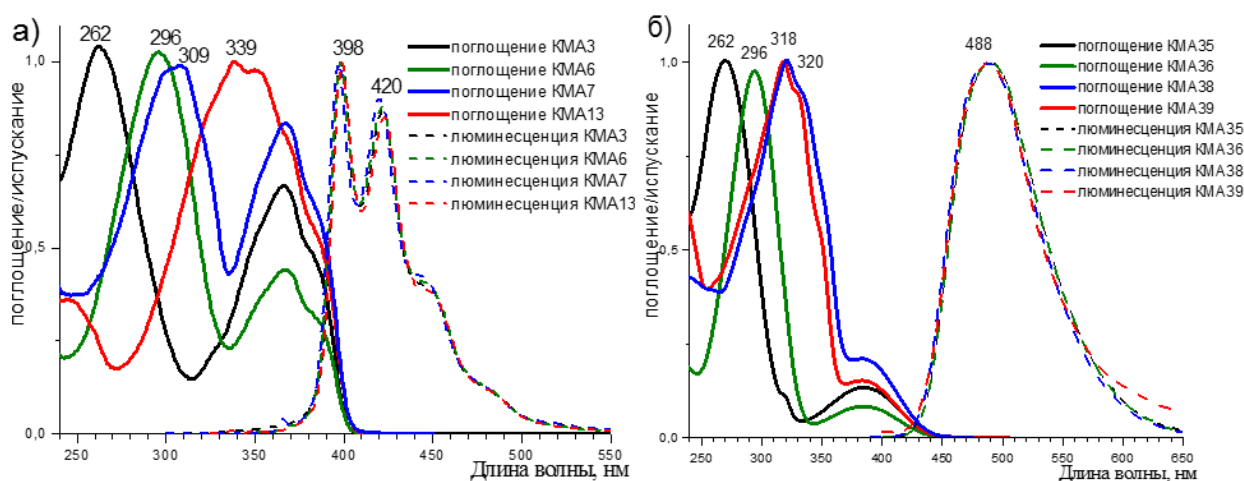


Рисунок 12 – Оптические свойства КМА, имеющих одинаковые акцепторные и различные донорные фрагменты

При переходе к КМА на основе арилбензотиадиазольного акцептора все установленные закономерности воспроизводятся (Рисунок 12б). Изменение природы внешних хромофоров, а, следовательно, и спектра поглощения КМА, не влияет на положение максимума люминесценции, который полностью определяется природой акцепторного фрагмента. В случае КМА с бисфенилбензотиадиазольными люминесцирующими блоками (КМА35, КМА36, КМА38 и КМА39) максимумы спектров поглощения изменяется от 262 нм для замещенных терфенильных хромофоров до 320 нм для дифенилоксазольных доноров (Рисунок 12б).

Помимо химического строения, количество донорных фрагментов оказывает большое влияние на оптические свойства КМА. Рассмотрим этот факт на примере ряда КМА, имеющих одинаковый олиготиофенфениленовый излучающий фрагмент и различное число битиофеновых доноров (Рисунок 13). В качестве модели акцептора для изучения оптических свойств новых «молекулярных антенн» использовали олигомер TMS-PTPT-TMS, синтезированный ранее.

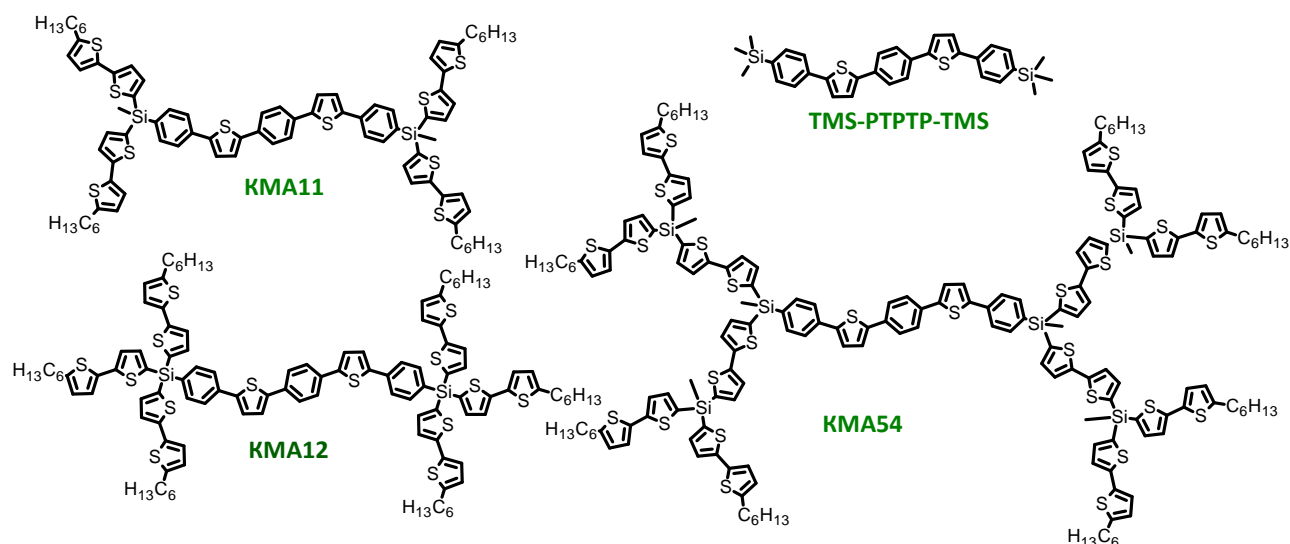


Рисунок 13 – Структурные формулы КМА с различным числом донорных фрагментов

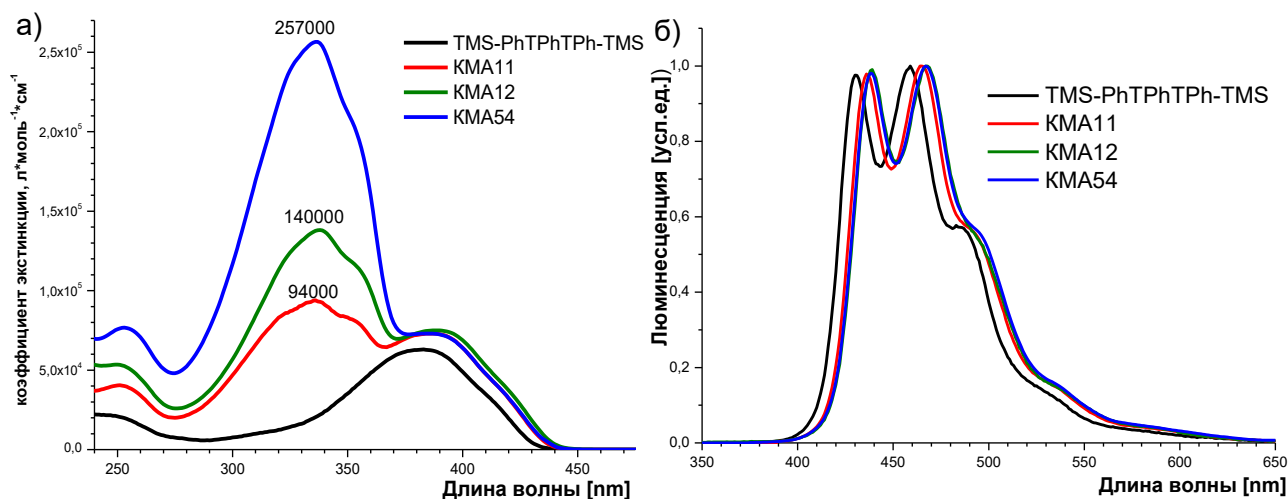


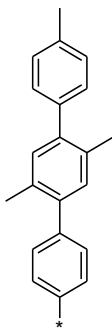
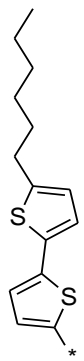
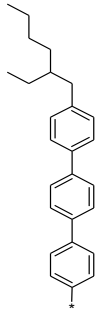
Рисунок 14 – Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) модельного соединения **TMS-PTPTP-TMS** и **KMA11**, **KMA12**, **KMA54**

Исследование спектров поглощения полученных КМА показало, что они являются суперпозицией поглощения донорного и акцепторного фрагментов и поэтому имеют несколько максимумов. Было доказано, что интенсивность первого максимума поглощения закономерно возрастает с увеличением количества донорных хромофоров в молекулах (Рисунок 14а). Так, значения молярного коэффициента экстинкции возрастает с 94000 М⁻¹см⁻¹ для **KMA11** с четырьмя донорными фрагментами до 140000 М⁻¹см⁻¹ для **KMA12** с шестью донорными фрагментами и 257000 М⁻¹см⁻¹ для **KMA54** с двенадцатью донорными фрагментами. Следует отметить, что при увеличении числа донорных фрагментов возрастает коротковолновый максимум поглощения, а длинноволновый край, отвечающий за самопоглощение, остается без изменений [20]. Такие особенности спектров поглощения приводят к уменьшению самопоглощения люминофоров, т.к. оно пропорционально перекрытию спектров поглощения и люминесценции. Полученные результаты делают перспективными новые люминофоры для

различных практических применений в фотонике и оптоэлектронике.

Изучение люминесцентных свойств разбавленных растворов новых соединений позволило утверждать, что спектры люминесценции всех люминофоров практически совпадают и соответствуют только спектру флуоресценции центрального акцепторного фрагмента с батохромным сдвигом на 6-11 нм независимо от длины волны возбуждения (Рисунок 14б). Этот факт доказывает, что происходит эффективный внутримолекулярный перенос энергии электронного возбуждения с внешних донорных фрагментов на центральный акцепторный хромофор, т.е. наблюдается так называемый эффект «молекулярной антенны».

Таблица 9 – Сравнение термических свойств некоторых КМА, имеющих одинаковые донорные фрагменты

Донор	Молекула	Температура стеклования, °С	Температура плавления, °С	Температура 5% потери массы, °С	
				В атмосфере азота	В атмосфере воздуха
	КМА1	65	-	400	390
	КМА3	85	-	405	360
	КМА16	98	-	455	433
	КМА19	152	-	440	438
	КМА20	139	-	426	425
	КМА29	135	-	466	459
	КМА41	130	-	446	444
	КМА11	60	132	445	341
	КМА12	-2	118	442	406
	КМА14	-10	88	443	353
	КМА39	-8	-	415	306
	КМА40	-	82	426	422
	КМА42	-	48	425	428
	КМА45	-	60	421	413
	КМА22	-	226	435	444
	КМА23	-	311	440	438
	КМА30	-	168	451	358
	КМА31	-	335	449	364
	КМА37	-	354	457	357

Анализируя данные, полученные при исследовании термических свойств

синтезированных КМА методами ДСК и ТГА, можно сделать вывод о том, что фазовое поведение молекул в основном определяется природой донорных фрагментов и солубилизирующих групп, присоединенных к ним (Таблица 9). Так, КМА, имеющие внешние замещенные терфенильные фрагменты, являются аморфными. У молекул с гексилбитифеновыми донорами наблюдается и стеклование и плавление, в зависимости от природы центрального фрагмента. А молекулярные антенны с этилгексилтерфенильными донорами – кристаллические соединения с высокими температурами плавления. Таким образом, изменяя природу донорных фрагментов можно настраивать не только оптические свойства КМА, но и фазовое поведение новых люминесцентных материалов.

Термическую и термоокислительную стабильность полученных КМА изучали с помощью ТГА, при съемке в азоте и на воздухе, соответственно. Стабильность молекулы при увеличении температуры определяется самым слабым звеном в ее структуре, поэтому какие-либо закономерности о зависимости термической стабильности от строения донорных фрагментов КМА не выявлены. Несмотря на это, все синтезированные КМА обладают достаточной стабильностью для использования их в различных устройствах органической фотоники и электроники.

Таким образом, на примере широкого ряда новых КМА было показано, что, подбирая донорные фрагменты, можно настраивать максимум спектра поглощения в широком диапазоне без изменения люминесцентных свойств. Увеличение числа внешних хромофоров приводит к повышению коэффициента экстинкции в заданной области без увеличения самопоглощения новых люминесцентных систем. Изменяя природу донорных фрагментов и солубилизирующих групп, можно регулировать фазовое поведение материалов на основе КМА. Все эти закономерности продемонстрированы на молекулярных антеннах различного строения, что подтверждает их универсальность для данного класса соединений.

7. Влияние природы акцепторных фрагментов на свойства кремнийорганических «молекулярных антенн»

Большая библиотека синтезированных КМА различного строения позволила выделить несколько рядов молекул, имеющих одинаковые донорные и различные акцепторные фрагменты, и проследить, как свойства таких систем зависят от природы центрального фрагмента. Рассмотрим оптические свойства КМА, состоящих из одинаковых гексилбитифеновых донорных групп на периферии и различных акцепторных фрагментов: 9,10-дифенилантрацен (**КМА10**), 1,4-бис(5-фенилтиен-2-ил)бензол (**КМА11**), 9,9-дидецил-2,7-дитиенилфлуорен (**КМА13**), 4,4'-дитиенил-1,1'-бифенил (**КМА14**), [(1E,3E)-1,4-дифенилбута-1,3-диен-1,4-диил]бис(4,1-фенилен) (**КМА25**), 4,7-бис(4-фенил)-2,1,3-бензотиадиазол (**КМА39**), 4,7-бис([1,1'-бифенил]-4-ил)-2,1,3-бензотиадиазол (**КМА40**), 4,7-бис(2-тиенил)-2,1,3-бензотиадиазол

(КМА42), 4,7-бис[2,2'-битиен-5-ил]-2,1,3-бензотиадиазол (КМА45). Спектры поглощения и люминесценции данных КМА представлены ниже (Рисунок 15 а,б). В данном случае основной пик поглощения, соответствующий гексилбитиофеновым фрагментам, имеет максимум при 330 нм, а спектры излучения перекрывают весь видимый спектр света.

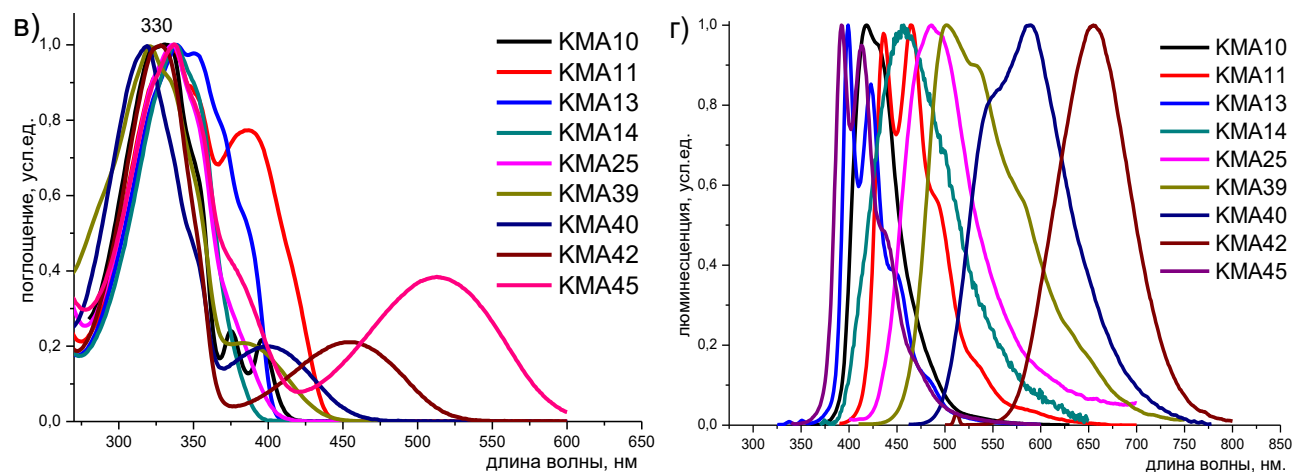


Рисунок 15 – Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) КМА, имеющих одинаковые доноры и различные акцепторы

Таким образом, используя большую библиотеку КМА, мы показали, что возможно настраивание длины волны излучения молекулярных антенн за счет подбора строения центрального акцепторного фрагмента без изменения поглощающей способности КМА.

8. Применение новых люминесцентных материалов

Уникальные оптические свойства синтезированных кремнийорганических «молекулярных антенн» открывают для них новые области применения. Например, они могут использоваться в высокоэффективных пластмассовых сцинтилляторах [14], для создания сверхбыстрых сцинтилляционных волокон с улучшенными характеристиками [24] или модифицированных кремниевых фотоумножителей (SiPM), чувствительных в ультрафиолетовом диапазоне [22], для модификации солнечных батарей и изготовления люминесцентных кремнийорганических композиций [15].

8.1. Кремнийорганические «молекулярные антенны» как эффективные сместители спектра в физике высоких энергий

Для детектирования различных видов радиационного излучения используются сцинтилляционные материалы, способные испускать фотоны видимого и ультрафиолетового диапазона под действием ионизирующих излучений. Одной из разновидностей таких материалов являются пластмассовые сцинтилляторы, которые представляют собой твердый аморфный раствор двух типов органических люминофоров (активаторов и сместителей спектра) в полимерной матрице. Под действием ионизирующего излучения происходит возбуждение полимерной матрицы, после чего энергия передается активатору и затем переизлучается

сместителем спектра. В классических пластмассовых сцинтилляторах активатор и сместитель спектра располагаются в полимерной матрице хаотично и на расстояниях, значительно превышающих расстояния, на которых возможен эффективный безызлучательный перенос энергии. Нами было предложено использовать КМА в качестве люминесцентной добавки для пластмассовых сцинтилляторов. Строение КМА позволяет объединить в одной молекуле с эффективным внутримолекулярным переносом энергии активатор и сместитель спектра. В этом случае энергия от полимерной матрицы поглощается донорными фрагментами КМА, затем происходит эффективный внутримолекулярный перенос энергии и излучение видимого света акцепторным фрагментом в диапазоне максимальной чувствительности фотодетектора.

Такой подход позволил значительно повысить световыход пластмассового сцинтиллятора. При облучении образцов толщиной 0,2 мм стандартного полистирольного сцинтиллятора (Sc0) и сцинтиллятора на основе КМА (NSc1) α -частицами с энергией 5,49 МэВ, наблюдалось 50% увеличение светового потока (Рисунок 16а). Полученные сцинтилляторы обладали не только большим световыходом, но и меньшим временем высвечивания (Рисунок 16б), что особенно важно для некоторых применений. Таким образом, новый класс сместителей спектра КМА может успешно использоваться при производстве пластмассовых сцинтилляторов [14].

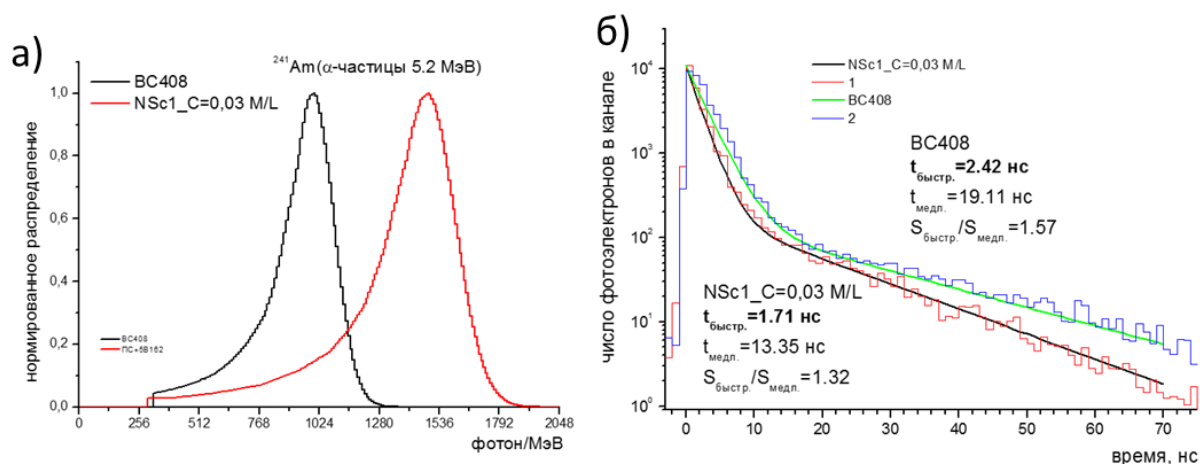


Рисунок 16 – Схема классического пластмассового сцинтиллятора (а) и пластмассового сцинтиллятора на основе КМА (б). Амплитудные спектры сцинтилляций (в) и временные характеристики (г)

Уже более 30 лет различные сцинтилляционные волокна используются в ядерной физике и физике высоких энергий. Использование сцинтилляционных волокон позволяет создавать быстрые, относительно небольшие и различающиеся по форме детекторы элементарных частиц. В полистирольных сцинтилляционных волокнах в качестве первичной люминесцентной добавки применяется п-терфенил (pTP) или 2,5-дифенилоксазол (PPO) в количестве нескольких массовых процентов. Для эффективности регистрации сцинтилляций аппаратурными методами обычно вводят сместитель спектра – вторичную добавку, например, 1,4-бис(5-фенилоксазол-2-ил)бензол (POPOP). Исследовательские работы по использованию разработанных КМА для создания

сцинтилляционных волокон, совместно с ведущим производителем таких волокон – компанией Kuraray Co. Ltd. (Япония), и одним из ключевых их потребителей – CERN (Швейцария), позволили получить сцинтилляционные волокна, которые по своим основным характеристикам сравнимы с лучшими образцами, доступными на рынке, при этом в несколько раз превосходя их по скорости высвечивания [24]. Так, например, время высвечивания сцинтилляционных волокон на основе КМА составляло 1,18 и 1,34 нс, что практически в два раза быстрее, чем лучшее стандартное волокно, излучающее синий свет, и в шесть раз быстрее, чем лучшее волокно с зеленым излучением.

Отдельно следует отметить разработку спектросмещающих полимерных композитов с КМА (wavelength shifting plates WLS), настроенных на УФ-излучение с максимумом при 310 нм чистого (недопированного таллием) кристалла неорганического сцинтиллятора CsI и переизлучающих их в видимом (зеленом, желтом или красном) диапазоне спектра [19]. Фотографии таких спектросмещающих пластинок приведены ниже (Рисунок 17а). Такие спектросмещающие пластинки помещаются между кристаллом CsI и кремниевым лавинным фотодетектором (SiPM) Hamamatsu S8664-55 (Рисунок 17б,в), имеющему максимальную спектральную чувствительность в области от 500 до 800 нм. В результате чувствительность детектора удалось повысить в 2-3 раза (Рисунок 17д), поскольку квантовая эффективность SiPM в области высвечивания кристалла CsI (310 нм) составляет всего 30%, в то время как в области высвечивания КНЛ достигает 85% (Рисунок 17г). Более того, повышение эффективности таких детекторов позволило снизить эквивалентную шумовую энергию ENE основанных на них счетчиков фотонов более чем в 3 раза до значений $ENE = (0.41 \pm 0.04)$ МэВ, удовлетворяющих требованиям проекта международной коллаборации по модернизации электромагнитного калориметра детектора Belle II, используемого в электрон-позитронном ускорителе высокой светимости KEKB для исследования эффектов распада В мезонов [19].

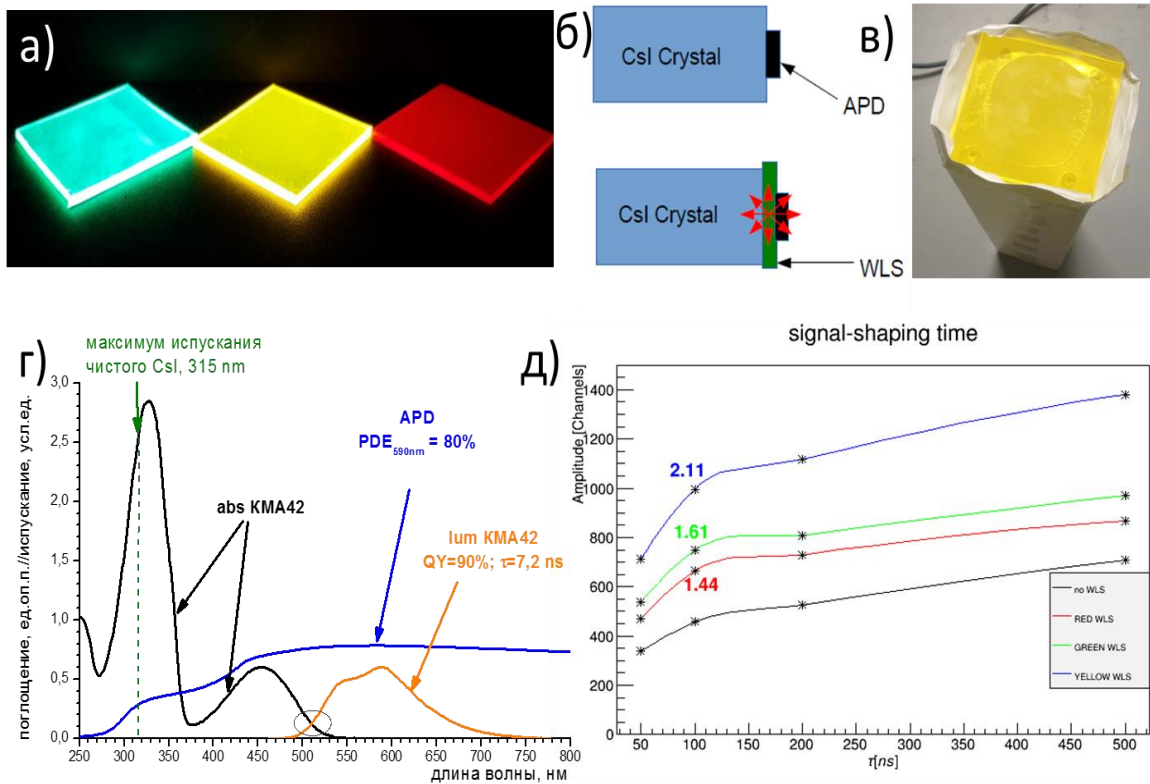


Рисунок 17 – (а) Фотографии спектросмещающих пластинок (WLS) с различными КМА, имеющими большое сечение поглощения в УФ-диапазоне и высокий квантовый выход в видимом диапазоне, при облучении УФ светом 254 нм. (б) Схема размещения WLS между кристаллом и кремниевым лавинным фотодетектором SiPM Hamamatsu S8664. (в) Фотография использованного кристалла CsI. (г) Оптические свойства **КМА42** в сравнении с излучением кристалла CSI и чувствительностью фотоприемника. (д) Сигнал со счетчика фотонов со спектросмещающими пластинками (WLS plate) и без них

Широкое применение органических сместителей спектра в различных устройствах для детектирования элементарных частиц обусловлено низкой эффективностью различных фотодетекторов в ультрафиолетовой области спектра. Например, в качестве среды для обнаружения высокоэнергетического излучения и элементарных частиц в физике высоких энергий используются различные благородные газы. Однако они излучают коротковолновый свет: 127 нм, 150 нм и 175 нм для Ar, Kr и Xe, соответственно. Поэтому для его детектирования используют различные сместители спектров для переизлучения VUV фотонов в область видимого света, где чувствительность недорогих фотодетекторов максимальна. В нашей работе мы использовали **КМА1** и **КМА4** в качестве спектросмещающего покрытия для сцинтилляционного детектора на жидком ксеноне [10]. Для этого на сапфировое окошко из раствора наносился тонкий слой КМА, которые образовывали прочные, прозрачные, аморфные пленки. Используемые КМА имели значительно лучшее поглощение в области высвечивания ксенона (175 нм) и излучали свет (390 и 420 нм), который мог эффективно регистрироваться фотоприемником (Рисунок 18) [10].

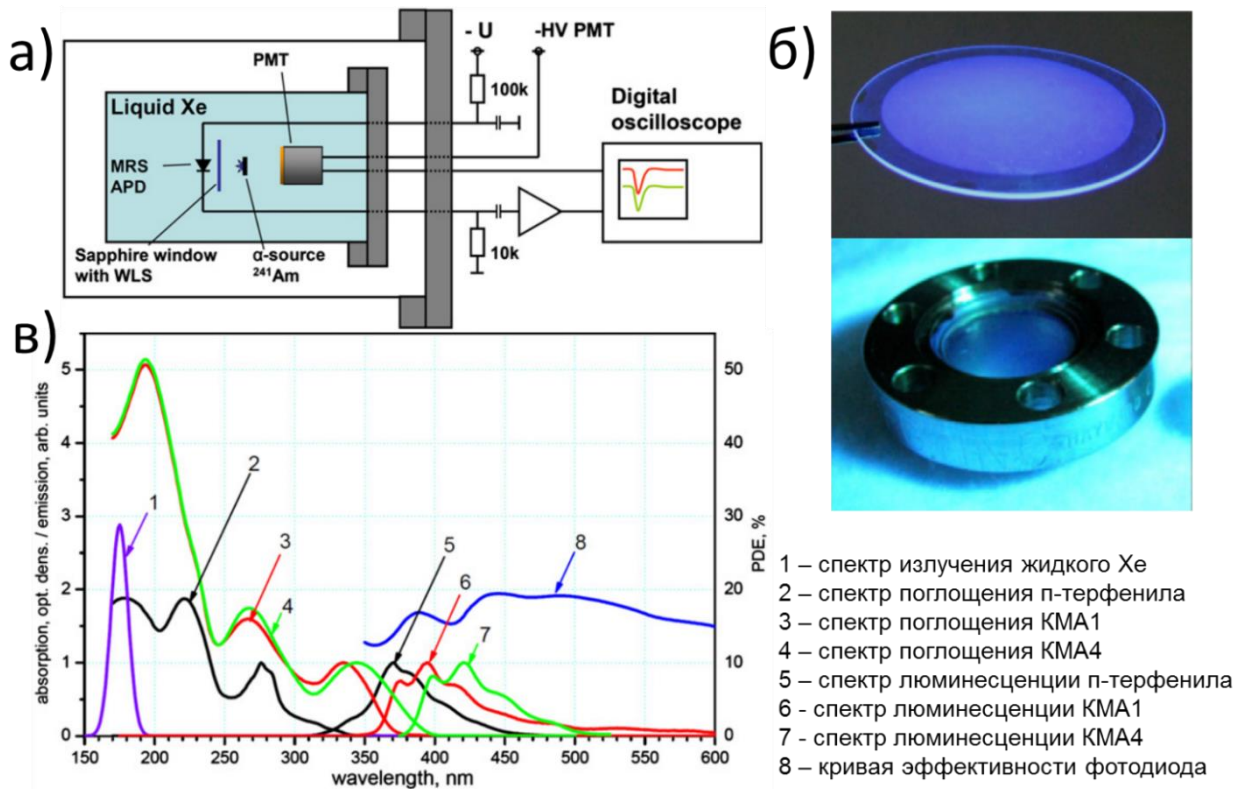


Рисунок 18 – а) Схема детектора на основе жидкого ксенона. б) Фото кварцевого окошка с КМА. в) Оптические свойства **КМА1** и **КМА4**

В настоящее время в аппаратуре для детектирования элементарных частиц происходит замена фотодиодов на кремниевые фотоумножители (SiPM). Несмотря на все свои преимущества, SiPM плохо подходят для детектирования VUV фотонов. Имеющиеся на рынке детекторы либо нестабильны, либо относительно дороги. Мы предложили повысить чувствительность стандартных доступных SiPM путем покрытия их разработанными нами КМА. Такие модифицированные SiPM были протестированы в детекторах элементарных частиц на основе жидкого ксенона. В этом случае фотоприемник должен был зарегистрировать вспышку света с длиной волны 175 нм, возникающую в жидком ксеноне. Было показано, что эффективность регистрации фотонов SiPM, модифицированных нашими кремнийорганическими «молекулярными антеннами», достигала $13,1 \pm 2,5\%$, а одного из лучших УФ SiPM компании Hamamatsu Photonics – только $6,0 \pm 1,0\%$ в тех же условиях [22]. Таким образом, был продемонстрирован один из простых и доступных способов создания стабильных дешевых SiPM, чувствительных в УФ диапазоне.

Таким образом, было продемонстрировано, что разработанные кремнийорганические разветвленные олигомеры с эффективным внутримолекулярным переносом энергии, обладающие уникальными оптическими свойствами, имеют большой потенциал для увеличения эффективности различных детекторов в физике высоких энергий

8.2. Новые источники искусственного света

Проблема энергосберегающего, эффективного и безопасного освещения актуальна для всего человечества. Переход от ламп накаливания к современным источникам света позволил существенно понизить энергозатраты на освещение рабочих и жилых помещений. В то же время повсеместное внедрение освещения на светодиодах может существенно повысить число заболеваний глаз, особенно среди детей и подростков. Это может быть связано с наличием большой доли фиолетового и синего света в спектре излучения светодиодов. Еще в середине 1970-х годов было показано, что различимые пороги светового повреждения сетчатки в голубой области спектра (440-460 нм) в 50-100 раз ниже, чем для более длинноволнового света 500-700 нм. Кроме того, спектральные характеристики освещения существенно влияют на выработку мелатонина – продуцируемого шишковидной железой головного мозга гормона, необходимого для нормальной работы биологических часов, а также обладающего антиоксидантными и противоопухолевыми свойствами.

Мы предложили два направления по созданию биологически безопасных источников света с использованием разработанных нами материалов: 1) исправление спектра излучения коммерчески доступных светодиодных светильников с помощью удаленного люминофора; 2) использование КМА при изготовлении органических светоизлучающих диодов (ОСИД).

Стандартные светодиодные светильники основаны на синем светодиоде, излучающем свет с длиной волны 450 нм, и преобразующем его в желтый свет композиции неорганических люминофоров. При этом белый свет представляет собой комбинацию синего и желтого света, с существенным провалом в области 480 – 530 нм. В настоящее время существует два подхода к построению светодиодных осветительных приборов. В первом из них люминофор располагается в непосредственной близости от источника синего света, образуя так называемый белый светодиод. При этом люминофор подвергается значительным термическим воздействиям, что приводит к его ускоренной деградации. Второй подход основан на применении технологии покрытия единым слоем люминофора массива маломощных синих светодиодов – это так называемая концепция удаленного люминофора. При реализации этой концепции люминофор может наноситься на стекло или смешиваться с полимерной матрицей с образованием люминесцентных материалов. В литературе показано, что использование удаленного люминофора может повысить светоотдачу и при этом излучается рассеянный свет без слепящего эффекта.

В наиболее распространенных на сегодняшний день светодиодных светильниках используются синие светодиоды с длиной волны 450-460 нм и неорганические желтые люминофоры на основе $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce) (Рисунок 19а). Различные КМА успешно использовались для коррекции спектральных характеристик светодиодных светильников. Использование КМА позволило создать биологически безопасный источник освещения с очень хорошими характеристиками и спектром света, близким к спектру солнца (Рисунок 19б). Индекс цветопередачи CRI такого светильника составляет 95, а эффективность достигает 123 лм/Вт [37].

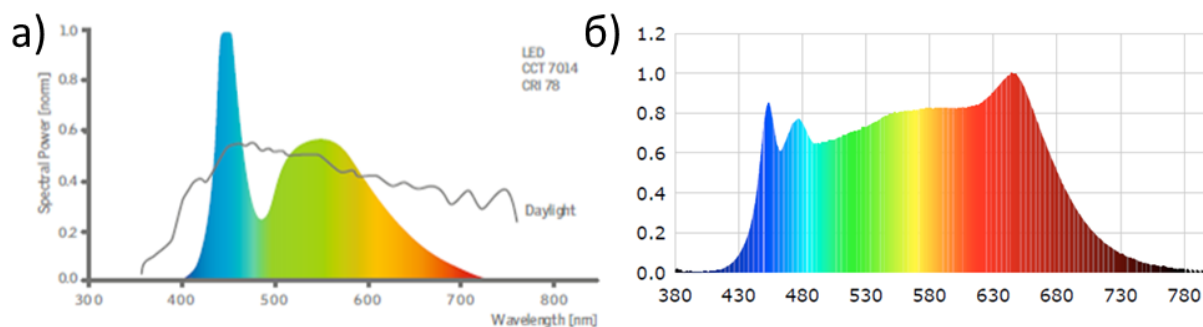


Рисунок 19 – а) Спектр стандартной LED лампы. б) Спектр LED лампы, с преобразователем на основе КМА

Второе направление наших работ по биологически безопасным источникам света относится к разработке белых органических светодиодов. В качестве светоизлучающих слоев в ОСИД могут выступать либо низкомолекулярные, либо олиго- или высокомолекулярные органические соединения. Олигомерные и полимерные люминесцентные материалы позволяют использовать растворные технологии для получения ОСИД. Такие источники света отличаются теоретически низкой стоимостью за счет использования растворных технологий изготовления (струйная, офсетная, трафаретная печати, методы рулонных технологий), высокой механической прочностью, гибкостью получаемых изделий.

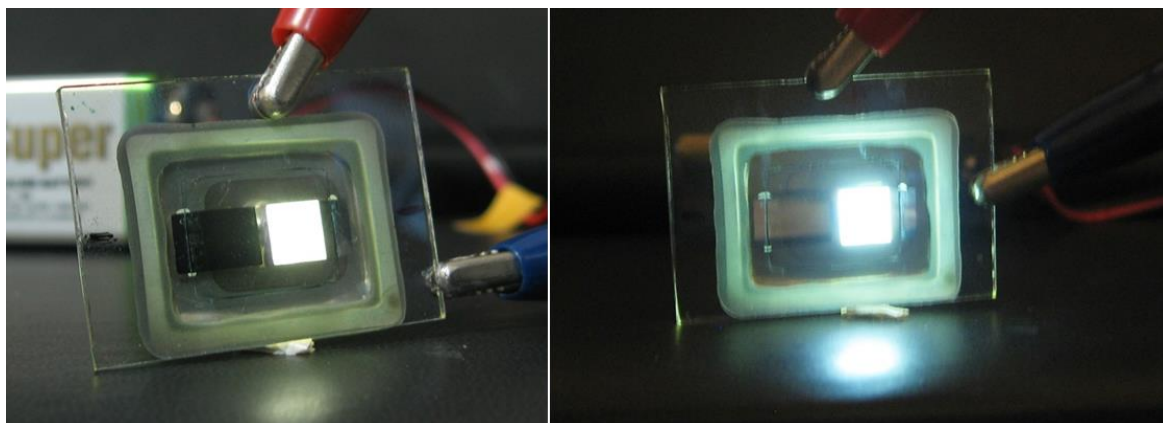


Рисунок 20 – Фото белого ОСИД при 9 В на свету и в темноте

Мы использовали **КМА42** в качестве добавки в электролюминесцентный слой ОСИД. Был изготовлен органический светоизлучающий диод, имеющий прозрачную подложку с размещенными на ней прозрачным слоем анода и металлическим слоем катода, между которыми расположен светоизлучающий слой. Последний состоял из низкомолекулярного поливинилкарбазола, 2-(4-бифенилил)-5-(4-трет-бутилфенил)-1,3,4-оксадиазола и **КМА42**. В случае 1%-ного массового содержания **КМА42** в светоизлучающем слое, цвет излучения ОСИД-устройства максимально близок к белому. При снижении концентрации **КМА42** до 0.5% масс. в спектре электролюминесценции преобладает синяя компонента (цвет излучения – холодный белый). При увеличении концентрации до 1.5% масс. в спектре ЭЛ преобладает желтая компонента (цвет излучения - теплый белый). В итоге был изготовлен ОСИД, излучающий белый свет со следующими характеристиками: яркость не менее 270 кд/м²; рабочее напряжение - не более 14 В; координаты CIE: (x=0,33±0,03; y=0,33±0,03) (Рисунок 20) [57].

ВЫВОДЫ

1. Разработана общая стратегия молекулярного дизайна и синтеза новых разветвленных олигоариленилсиланов определенного химического строения с внутримолекулярным переносом энергии между донорными (с большей шириной оптической щели) и акцепторным (с меньшей шириной оптической щели) фрагментами, разделенных атомами кремния, которая открывает широкие возможности по созданию на их основе высокоэффективных люминесцентных материалов с заданными оптическими и термическими свойствами.
2. Впервые показано, что при синтезе сопряженных олигомеров по реакциям металлоорганического синтеза в присутствии производных палладия, происходит образование побочных продуктов с большей длиной сопряжения, которые могут определять оптические свойства материалов, изготовленных на основе синтезированных молекул.
3. Предложены синтетические подходы и получены новые кремнийорганические молекулярные антенны (КМА) – разветвленные олигоариленилсиланы, состоящие из хромофорных фрагментов различного химического строения на основе олиготиофенов, олигофениленов, фенилентиофенов, фениленвениленов, ариленбутадиенов и ариленбензотиадиазолов.
4. Продемонстрировано, что спектры поглощения всех синтезированных КМА являются суперпозицией спектров поглощения донорных и акцепторных фрагментов. В случае эффективного внутримолекулярного переноса энергии спектр люминесценции КМА соответствует излучению донорного фрагмента.
5. Впервые экспериментально и теоретически доказано, что процесс внутримолекулярного переноса энергии между возбужденными электронными состояниями, молекулярные орбитали которых локализованы на разных фрагментах молекулы КМА, разделенных атомом кремния, может быть описан в рамках теории межмолекулярного переноса энергии Фёрстера.
6. Детальное исследование оптических свойств синтезированных КМА показало, что предложенное молекулярное строение позволяет настраивать максимум спектра поглощения, изменяя природу донорных фрагментов, без изменения спектрально-люминесцентных свойств, которые определяются химической природой акцепторного фрагмента. Увеличение числа донорных хромофоров приводит к повышению коэффициента экстинкции в заданной области без увеличения самопоглощения новых люминесцентных систем. Экспериментально показано, что возможна настройка длины волны излучения молекулярных антенн путем выбора соответствующего центрального акцепторного фрагмента без изменения поглощающей способности КМА.
7. Продемонстрировано успешное применение синтезированных кремнийорганических молекулярных антенн в высокоэффективных пластмассовых сцинтилляторах и сверхбыстрых сцинтилляционных волокнах, а также в качестве люминесцентных кремнийорганических и полимерных композиций, повышающих чувствительность кремниевых фотоумножителей и неорганических сцинтилляторов в ультрафиолетовом диапазоне и эффективность солнечных батарей.
8. Предложено два направления по созданию биологически безопасных источников света с использованием разработанных материалов: 1) исправление спектра излучения коммерчески доступных светодиодных светильников с помощью удаленного люминофора; 2) использование КМА при изготовлении органических светоизлучающих диодов (ОСИД).

Основное содержание работы отражено в следующих публикациях:

Статьи:

1. Пономаренко С. А. Люминесцентные дендримеры / С. А. Пономаренко, О. В. Борщёв, Ю. Н. Лупоносов, А. М. Музафаров, // Все материалы. Энциклопедический справочник. - 2008. - (3). - С. 36–45.
2. Пономаренко С. А. Люминесцентные дендримеры / С. А. Пономаренко, О. В. Борщёв, Ю. Н. Лупоносов, А. М. Музафаров, // Все материалы. Энциклопедический справочник. - 2008. - (2). - С. 12–22.
3. Петров А. А. Получение композитов полистирола с наноструктурированными люминофорами / А. А. Петров, О. В. Борщёв, Ю. Н. Лупоносов [и др.], // Успехи в химии и химической технологии. - 2009. - № XXIII (5). - С. 60–63.
4. Luponosov Y. N. First organosilicon molecular antennas / Y. N. Luponosov, S. A. Ponomarenko, O. V. Borshchev [и др.], // Chemistry of Materials. - 2009. - № 3 (21). - С. 447–455.
5. Сурин Н. М. Спектрально-люминесцентные свойства олигоотиофенсилановых дендритных макромолекул / Н. М. Сурин, О. В. Борщев, Ю. Н. Лупоносов [и др.], // Журнал Физической Химии. - 2010. - № 84 (11). - С. 2168–2174.
6. Борщев О. В. Разветвленные олигоотиофенсиланы с эффективным безызлучательным переносом энергии между фрагментами / О. В. Борщев, С. А. Пономаренко, Е. А. Клеймюк [и др.], // Известия Академии наук. Серия химическая. - 2010. - (547). - С. 781–790.
7. Polinskaya M. S. Synthesis and properties of a new luminescent oligoarylsilane dendrimer / M. S. Polinskaya, O. V. Borshchev, Y. N. Luponosov [и др.], // Mendeleev Communications. - 2011. - № 2 (21). - С. 89–91.
8. Борщев О. В. Олигоарилсилановые дендримеры: от фундаментальных исследований к практическому применению / О. В. Борщев, Ю. Н. Лупоносов, А. М. Музафаров [и др.], // Вестник РФФИ. - 2011. - № 72 (4).
9. Евлампиева Н. П. Механизмы молекулярной поляризации битиофенсилановых дендримеров в растворах / Н. П. Евлампиева, А. П. Хурчак, О. В. Борщев [и др.], // Высокомолекулярные соединения. Серия А. - 2011. - № 53 (7). - С. 1044–1053.
10. Akimov D. Y. Development of VUV wavelength shifter for the use with a visible light photodetector in noble gas filled detectors / D. Y. Akimov, A. V. Akindinov, O. V. Borshchev [и др.], // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. - 2012. - (695). - С. 403–406.
11. Анаников В. П. Развитие методологии современного селективного органического синтеза: получение функционализированных молекул с атомарной точностью / В. П. Анаников, Л. Л. Хемчян, О. В. Борщев [и др.], // Успехи химии. - 2014. - № 10 (83). - С. 885–886.
12. Surin N. Novel wavelength shifters to improve sensitivity of vacuum photodetectors to Cherenkov light / N. Surin, O. Borshchev, S. Ponomarenko [и др.], // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. - 2014. - (766). - С. 160–162.
13. Postnikov V. A. Molecularly smooth single-crystalline films of thiophene-phenylene co-oligomers grown at the gas-liquid interface / V. A. Postnikov, Y. I. Odarchenko, O. V. Borshchev [и др.], // Crystal Growth and Design. - 2014. - № 4 (14). - С. 1726–1737.
14. Ponomarenko S. A. Nanostructured organosilicon luminophores and their application in highly efficient plastic scintillators / S. A. Ponomarenko, N. M. Surin, O. V. Borshchev [и др.], // Scientific Reports. - 2014. - (4). - С. 1–8.
15. Skorotetcky M. S. Novel Cross-Linked Luminescent Silicone Composites Based on Reactive Nanostructured Organosilicon Luminophores / M. S. Skorotetcky, O. V. Borshchev, N. M. Surin [и др.], // Scientific Reports. - 2014. - (4). - С. 1–8.

- др.], // *Silicon*. - 2015. - № 2 (7). - С. 191–200.
16. Ponomarenko S. A. Nanostructured organosilicon luminophores as a new concept of nanomaterials for highly efficient down-conversion of light / S. A. Ponomarenko, N. M. Surin, O. V. Borshchev [и др.], // *Nanophotonic Materials XII*. - 2015. - (9545). - С. 954509.
 17. Kudryashova L. G. Highly Luminescent Solution-Grown Thiophene-Phenylene Co-Oligomer Single Crystals / L. G. Kudryashova, M. S. Kazantsev, O. V. Borshchev [и др.], // *ACS Applied Materials and Interfaces*. - 2016. - № 16 (8). - С. 10088–10092.
 18. Starikova T. Y. A novel highly efficient nanostructured organosilicon luminophore with unusually fast photoluminescence / T. Y. Starikova, N. M. Surin, O. V. Borshchev [и др.], // *Journal of Materials Chemistry C*. - 2016. - № 21 (4). - С. 4699–4708.
 19. Jin Y. Study of a pure CsI crystal readout by APD for Belle II end cap ECL upgrade / Y. Jin, H. Aihara, O. V. Borshchev [и др.], // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. - 2016.
 20. Borshchev O. V. Influence of chemical structure of branched and dendritic organosilicon luminophores on their optical and thermal properties / O. V. Borshchev, E. A. Kleymyuk, N. M. Surin [и др.], // *Organic Photonics and Photovoltaics*. - 2017. - № 1 (5). - С. 1–8.
 21. Skorotetcky M. S. Synthesis and photostability of 1,4-bis(5-phenyloxazol-2-yl)benzene (POPOP) structural isomers and their trimethylsilyl derivatives / M. S. Skorotetcky, O. V. Borshchev, N. M. Surin [и др.], // *Dyes and Pigments*. - 2017. - (141). - С. 128–136.
 22. Akimov D. Y. Test of SensL SiPM coated with NOL-1 wavelength shifter in liquid xenon / D. Y. Akimov, V. A. Belov, O. V. Borshchev [и др.], // *Journal of Instrumentation*. - 2017. - № 5 (12).
 23. Ponomarenko S. A. Nanostructured organosilicon luminophores for efficient and fast elementary particles photodetectors / S. A. Ponomarenko, O. V. Borshchev, N. M. Surin [и др.], // *Nanophotonic Materials XIV*. - 2017. - С. 25.
 24. Borshchev O. Development of a New Class of Scintillating Fibres with Very Short Decay Time and High Light Yield / O. Borshchev, A. B. R. Cavalcante, L. Gavardi [и др.], // *Journal of Instrumentation*. - 2017.
 25. Skorotetcky M. S. Influence of the structure of electron-donating aromatic units in organosilicon luminophores based on 2,1,3-benzothiadiazole electron-withdrawing core on their absorption-luminescent properties / M. S. Skorotetcky, E. D. Krivtsova, O. V. Borshchev [и др.], // *Dyes and Pigments*. - 2018. - (155). - С. 284–291.
 26. Parashchuk O. D. Molecular Self-Doping Controls Luminescence of Pure Organic Single Crystals / O. D. Parashchuk, A. A. Mannanov, O. V. Borshchev [и др.], // *Advanced Functional Materials*. - 2018. - № 21 (28). - С. 1–9.
 27. Постников В. А. Рост из раствора, структура и оптические свойства монокристаллических пленок пара-кватерфенила / В. А. Постников, Н. И. Сорокина, О. В. Борщев [и др.], // *Кристаллография*. - 2018. - № 1. - С. 152–162.
 28. Skorotetcky M. S. Novel highly efficient blue-emitting branched oligoarylsilanes / M. S. Skorotetcky, O. V. Borshchev, N. M. Surin, S. A. Ponomarenko, // *Journal of Physics: Conference Series*. - 2018. - № 5 (1124).
 29. Комолов А. С. Незаполненные электронные состояния и формирование интерфейса между пленками диметил замещенных тиофен- фенилен соолигомеров и поверхностью окисленного кремния / А. С. Комолов, Э. Ф. Лазнева, О. В. Борщев [и др.], // *Физика Твердого Тела*. - 2018. - № 5 (60). - С. 1012.
 30. Постников В. А. Рост из растворов, структура и фотолюминесценция монокристаллических пластин п -терфенила и его триметилсилильного производного / В. А. Постников, Н. И. Сорокина, О. В. Борщев [и др.], // *Кристаллография*. - 2018. - № 5 (63). - С. 801–814.
 31. Пятаков Д. А. Синтез Новых Кремнийорганических Олигоарилениленов По Реакции Хека

- / Д. А. Пятаков, О. В. Борщев, М. С. Скоротецкий, С. А. Пономаренко, // Журнал Органической Химии. - 2019. - № 10 (55). - С. 1619–1626.
32. Ponomarenko S. A. Ultrafast intramolecular energy transfer in a nanostructured organosilicon luminophore based on p-terphenyl and 1,4-bis(5-phenyloxazol-2-yl)benzene / S. A. Ponomarenko, N. M. Surin, O. V Borshchev [и др.], // Journal of Materials Chemistry C. - 2019.
33. Postnikov V. A. Highly luminescent crystals of a novel linear π -conjugated thio-phenyl-ene co-oligomer with a benzo-thia-diazole fragment / V. A. Postnikov, N. I. Sorokina, O. V. Borshchev [и др.], // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. - 2019. - (75). - С. 1076–1085.
34. Sosorev A. Y. Impact of terminal substituents on the electronic, vibrational and optical properties of thiophene-phenylene co-oligomers / A. Y. Sosorev, M. K. Nuraliev, O. V. Borshchev [и др.], // Physical Chemistry Chemical Physics. - 2019. - № 22 (21). - С. 11578–11588.
35. Постников В. А. Растворимость и рост кристаллов п-кватерфенила и его производного с триметилсилильными концевыми заместителями / В. А. Постников, М. С. Лясникова, О. В. Борщев [и др.], // Журнал Физической Химии. - 2019. - № 9 (93). - С. 1362–1368.
36. Постников В. А. Анизотропия Роста И Структура Кристаллов Линейных Сопряженных Олигомеров / В. А. Постников, М. С. Лясникова, О. В. Борщев [и др.], // Физика Твёрдого Тела. - 2019. - № 12 (61). - С. 2322.
37. Borshchev O. V. Highly Efficient Spectral Shifters of Optical Radiation: Design, Properties, and Applications / O. V. Borshchev, N. M. Surin, M. S. Skorotetcky, S. A. Ponomarenko, // Ineos Open. - 2019. - № 4 (2). - С. 112–123.
38. Кулишов А. А. Рост Из Растворов Кристаллов Новых Линейных Фенилен-Оксазольных Олигомеров С Центральным Бензотиадиазольным Фрагментом / А. А. Кулишов, В. А. Постников, О. В. Борщев [и др.], // Физика Твёрдого Тела. - 2019. - № 12 (61). - С. 2426.
39. Komolov A. S. Conduction band electronic states of ultrathin layers of thiophene/phenylene co-oligomers on an oxidized silicon surface / A. S. Komolov, E. F. Lazneva, O. V. Borshchev [и др.], // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. - 2019. - (235).
40. Скоротецкий М. С. Синтез кремнийорганических наноструктурированных люминофоров на основе фенилоксазолов / М. С. Скоротецкий, О. В. Борщев, С. А. Черкаев, Г.В., Пономаренко, // Журнал Органической Химии. - 2019. - № 55 (1). - С. 40–59.
41. Komolov A. S. Unoccupied Electron States of Ultrathin Films of Thiophene–Phenylene Co-oligomers on the Surface of Polycrystalline Gold / A. S. Komolov, E. F. Lazneva, O. V Borshchev [и др.], // Physics of the Solid State. - 2020. - № 10 (62). - С. 1960–1966.
42. Postnikov V. A. Large area free-standing single crystalline films of p-quinquephenyl: Growth, structure and photoluminescence properties / V. A. Postnikov, N. I. Sorokina, O. V. Borshchev [и др.], // Crystals. - 2020. - № 5 (10).
43. Trukhanov V. A. Impact of N-substitution on structural, electronic, optical, and vibrational properties of a thiophene-phenylene co-oligomer / V. A. Trukhanov, D. I. Dominskiy, O. V. Borshchev [и др.], // RSC Advances. - 2020. - № 47 (10). - С. 28128–28138.
44. Postnikov V. A. Crystals of Phenylene–Oxazole Oligomer with a Central Benzothiadiazole Fragment / V. A. Postnikov, A. A. Kulishov, O. V Borshchev [и др.], // Journal of Surface Investigation. - 2020. - № 3 (14). - С. 540–543.
45. Borshchev O. V. Synthesis, photoluminescence and thermal properties of nanostructured organosilicon luminophore based on 2,2'-bithienyl and 4,7-diphenyl-2,1,3-benzothiadiazole / O. V. Borshchev, M. S. Skorotetcky, E. A. Svidchenko [и др.], // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. - 2020. - № 1 (848).
46. Sosorev A. Y. Fluorinated Thiophene-Phenylene Co-Oligomers for Optoelectronic Devices / A. Y. Sosorev, V. A. Trukhanov, O. V Borshchev [и др.], // ACS Applied Materials & Interfaces. - 2020.

47. Постников В. А. Рост из пара кристаллов *p*-сексифенила и его триметилсилильного производного / В. А. Постников, А. А. Кулишов, О. В. Борщев [и др.], // Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные И Нейтронные Исследования. - 2021. - № 1. - С. 28–31.
48. Юрасик Г. А. Особенности роста кристаллических пленок *p*-кватерфенила из капель раствора на подложках / Г. А. Юрасик, А. А. Кулишов, О. В. Борщев [и др.], // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2021. - № 2. - С. 78–87.

Патенты:

49. Патент № 2348657 Российская Федерация, МПК C08G 77/28 (2006.01). Полиарилсилановые монодендроны и способ их получения : № 2007148750 : заявл. 28.12.2007 : опубл. 10.03.2009 / С. А. Пономаренко, Ю. Н. Лупоносков, О. В. Борщев, А. М. Музафаров ; заявитель ИСПМ РАН. – 31 с. : ил.
50. Патент № 2353629 Российская Федерация, МПК C08G 77/60 (2006.01). Полиарилсилановые дендримеры и способ их получения : № 2007148748 : заявл. 28.12.2007 : опубл. 27.04.2009 / С. А. Пономаренко, Ю. Н. Лупоносков, О. В. Борщев, А. М. Музафаров, Н. М. Сурин ; заявитель ИСПМ РАН. – 34 с. : ил.
51. Патент № 2396290 Российская Федерация, МПК C08G 77/60 (2006.01), C09K11/06 (2006.01). Разветвленные олигоарилсиланы и способ их получения : № 2008143944 : заявл. 10.11.2008 : опубл. 10.08.2010 / С. А. Пономаренко, О. В. Борщев, Ю. Н. Лупоносков, А. М. Музафаров, Н. М. Сурин ; заявитель ИСПМ РАН. – 28 с. : ил
52. Патент № 2380726 Российская Федерация, МПК G01T 1/203 (2006.01). Пластмассовый сцинтиллятор с наноструктурированными люминофорами : № 2008148896 : заявл. 12.12.2008 : опубл. 27.01.2010 / Н. М. Сурин, С. А. Пономаренко, О. В. Борщев, Ю. Н. Лупоносков, А. М. Музафаров ; заявитель ИСПМ РАН. – 8 с. : ил
53. Патент № 2466428 Российская Федерация, МПК G01T 1/203 (2006.01) Металлосодержащий пластмассовый сцинтиллятор : № 2010134023 : заявл. 17.08.2010 : опубл. 27.02.2012 / Н. М. Сурин, С. А. Пономаренко, Ю. Н. Лупоносков, О. В. Борщев, А. М. Музафаров ; заявитель ИСПМ РАН. – 8 с. : ил
54. Патент № 2524960 Российская Федерация, МПК C08G 77/60 (2006.01), C09K11/06 (2006.01). Новые разветвленные олигоарилсиланы и способ их получения : № 2013126222 : заявл. 07.06.2013 : опубл. 10.08.2014 / С. А. Пономаренко, О. В. Борщев, Н. М. Сурин, М. С. Скоротецкий ; заявитель ООО «ЛюмИнноТех». – 21 с. : ил.
55. Патент № 2528052 Российская Федерация, МПК H01L31/00 (2006.01), C08G 77/60 (2006.01). Фотолюминесцентный полимерный солнечный фотоэлемент : № 2012146196 : заявл. 30.10.2012 : опубл. 10.05.2014 / С. А. Пономаренко, Д. Ю. Паращук, О. В. Борщев и др. ; заявитель ИСПМ РАН. – 8 с. : ил
56. Патент № 2544863 Российская Федерация, МПК C08G 77/60 (2006.01), C09K11/06 (2006.01). Разветвленные олигоарилсиланы с реакционноспособными концевыми группами и способ их получения : № 2012151937 : заявл. 05.12.2012 : опубл. 10.06.2014 / О. В. Борщев, С. А. Пономаренко, М. С. Скоротецкий, Н. М. Сурин ; заявитель ООО «ЛюмИнноТех». – 27 с. : ил
57. Патент № 2555193 Российская Федерация, МПК H01L51/50 (2006.01). Органические светоизлучающие диоды с белым спектром излучения : № 2013150442 : заявл. 13.11.2013 : опубл. 20.05.2015 / С. А. Пономаренко, О. В. Борщев, Д.А. Лыпенко и др. ; заявитель ИСПМ РАН. – 9 с. : ил
58. Патент № 3006486 European Patent, МПК C08G 77/60 (2006.01), C07F7/08 (2006.01), C09K11/06 (2006.01). Novel branched oligoarylsilanes and method for producing same : № 13886447 : заявл. 25.06.2013 : опубл. 08.08.2018 / S. A. Ponomarenko, O. V. Borshchev, N. M. Surin, M. S. Skorotetsky; заявитель LumInnoTech LLC. – 30 с. : ил

59. Патент № 112623 Украина, МПК C08G 77/60 (2006.01), C09K11/06 (2006.01), C09K11/59 (2006.01). Разветвленные олигоарилсиланы и способ их получения : № 201512924 : заявл. 25.06.2013 : опубл. 26.09.2016 / С. А. Пономаренко, О. В. Борщёв, Ю. Н. Лупоносков, А. М. Музафаров, Н. М. Сурин ; заявитель ООО «ЛюмИнноТех». – 8 с. : ил
60. Патент № 2620088 Российская Федерация, МПК C08G 77/60 (2006.01), C09K11/06 (2006.01). Способ получения разветвленных олигоарилсиланов на основе фенилоксазолов : № 2016123153 : заявл. 10.06.2016 : опубл. 23.05.2017 / О. В. Борщёв, С. А. Пономаренко, М. С. Скоротецкий, А.С. Терещенко, Н. М. Сурин ; заявитель ООО «ЛюмИнноТех». – 3 с. : ил
61. Патент № 2913599 Canada, МПК C08G 77/60 (2006.01), C09K11/06 (2006.01). Branched oligoarylsilanes and method for producing same : № 2014196891 : заявл. 13.06.2013 : опубл. 11.12.2014 / S. A. Ponomarenko, O. V. Borshchev, N. M. Surin, M. S. Skorotetsky; заявитель LumInnoTech LLC. – 30 с. : ил
62. Патент № 9777026 United States, МПК C08G 77/60 (2006.01), C07F7/08 (2006.01), C09K11/06 (2006.01). Branched oligoarylsilanes and method for producing same : № 14895188 : заявл. 25.06.2013 : опубл. 11.04.2016 / S. A. Ponomarenko, O. V. Borshchev, N. M. Surin, M. S. Skorotetsky; заявитель LumInnoTech LLC. – 28 с. : ил
63. Патент № 105392824 China, МПК C08G 77/60 (2006.01), C07F7/08 (2006.01), C09K11/06 (2006.01). Branched oligoarylsilanes and method for producing same : № 2014196891 : заявл. 25.06.2013 : опубл. 28.09.2018 / S. A. Ponomarenko, O. V. Borshchev, N. M. Surin, M. S. Skorotetsky; заявитель LumInnoTech LLC. – 28 с. : ил
64. Патент № 101851880 Korea, МПК C08G 77/60 (2006.01), C07F7/08 (2006.01), C09K11/06 (2006.01). Branched oligoarylsilanes and method for producing same : № 1020167000385 : заявл. 07.01.2016 : опубл. 18.04.2018 / S. A. Ponomarenko, O. V. Borshchev, N. M. Surin, M. S. Skorotetsky; заявитель LumInnoTech LLC. – 28 с. : ил
65. Патент № 6206746 Japan, МПК C08G 77/60 (2006.01), C07F7/08 (2006.01), C09K11/06 (2006.01). Branched oligoarylsilanes and method for producing same : № 2016518298 : заявл. 25.06.2013 : опубл. 15.09.2017 / S. A. Ponomarenko, O. V. Borshchev, N. M. Surin, M. S. Skorotetsky; заявитель LumInnoTech LLC. – 28 с. : ил
66. Патент № 2671572 Российская Федерация, МПК C07F7/08 (2006.01), C07F7/10 (2006.01), C07D285/14 (2006.01), H01L27/32 (2006.01), H01L51/50 (2006.01). Олигоарилсилановые люминофоры на основе бензотиадиазола и способ их получения : № 2017140220 : заявл. 20.11.2017 : опубл. 02.11.2018 / О. В. Борщёв, С. А. Пономаренко, М. С. Скоротецкий, Н. М. Сурин ; заявитель ООО «ЛюмИнноТех». – 3 с. : ил
67. Патент № 2716826 Российская Федерация, МПК C08G77/60 (2006.01). Разветвленные олигоарилсиланы на основе тетрафенилбутадиена и способ их получения : № 2018123557 : заявл. 28.06.2018 : опубл. 13.12.2019 / О. В. Борщёв, С. А. Пономаренко, М. С. Скоротецкий, Н. М. Сурин ; заявители ИСПМ РАН и ООО «ЛюмИнноТех». – 18 с. : ил

Результаты, полученные при выполнении работы, доложены на российских и международных научных конференциях по химии и физике высокомолекулярных соединений, органической и полимерной электронике, фотонике, сцинтилляционным материалам и опубликованы в виде более 80 тезисов докладов.