

ИНСТИТУТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
имени Н.С. ЕНИКОЛОПОВА РАН

На правах рукописи



Борщев Олег Валентинович

**Разветвленные олигоариленсиланы с эффективным внутримолекулярным
переносом энергии**

1.4.7 – высокомолекулярные соединения, химические науки

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва – 2021

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений.....	4
Введение.....	6
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	13
1.1. Механизмы смещения длины волны света.....	13
1.2. Индуктивно резонансный перенос энергии.....	15
1.3. Бифлуорофоры, содержащие по одному донорному и акцепторному фрагменту.....	18
1.4. Бифлуорофоры с соотношением донор:акцептор 2:1.....	32
1.5. Трифлуорофоры.....	39
1.6. Бифлуорофоры с соотношением донор:акцептор более чем 2:1.....	44
1.7. Заключение по литературному обзору.....	47
Глава 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	49
2.1. Новые кремнийорганические «молекулярные антенны» и модельные соединения на основе олиготиофенфениленов.....	49
2.1.1. Синтез и свойства модельных соединений.....	49
2.1.2. Исследование процесса молекулярного самодопирования при проведении реакций металлорганического синтеза.....	59
2.1.3. Синтез и свойства кремнийорганических «молекулярных антенн» на основе олиготиофенфениленов.....	68
2.2. Новые кремнийорганические «молекулярные антенны» и модельные соединения на основе олигофениленвиниленов.....	88
2.2.1. Реакция Хека для синтеза новых кремнийорганических олигоарилениленов.....	88
2.2.2. Синтез и свойства кремнийорганических «молекулярных антенн» на основе олигоарилениленов.....	95
2.3. Новые кремнийорганические «молекулярные антенны» и модельные соединения на основе ариленбутadiens.....	107
2.4. Новые кремнийорганические «молекулярные антенны» и модельные соединения на основе производных бензола и оксазола.....	115
2.4.1. Реакция прямого арилирования для получения кремнийорганических производных олигофенилоксазолов.....	115
2.4.2. Синтез и свойства кремнийорганических «молекулярных антенн» на основе олигофенилоксазолов.....	120
2.5. Новые кремнийорганические «молекулярные антенны» и модельные соединения на основе производных тиофена, оксазола, бензола и бензотиадиазола.....	129
2.5.1. Симметричные линейные олигомеры на основе тиофена, бензола и бензотиадиазола с концевыми группами, содержащими атом кремния.....	129
2.5.2. Несимметричные линейные олигомеры на основе бензотиадиазола с концевыми группами, содержащими атом кремния.....	136

2.5.3. Линейные олигомеры на основе бензола, оксазола и бензотиадиазола	139
2.5.4. Синтез и свойства кремнийорганических «молекулярных антенн» на основе производных тиафена, бензола и бензотиадиазола	151
2.6. Новые кремнийорганические «молекулярные антенны» с функциональными группами на периферии.....	160
Таблица 33 - Синтез КМА с функциональными группами на периферии	160
2.7. Теоретические расчеты спектральных свойств новых кремнийорганических «молекулярных антенн»	165
2.8. Влияние природы и числа донорных фрагментов на свойства кремнийорганических «молекулярных антенн»	177
2.9. Влияние природы акцепторных фрагментов на свойства кремнийорганических «молекулярных антенн»	188
2.10. Применение новых люминесцентных материалов.....	190
2.10.1. Кремнийорганические «молекулярные антенны», как эффективные сместители спектра в физике высоких энергий	190
2.10.2. Новые источники искусственного света	197
2.10.3. Органические солнечные батареи	200
2.10.4. Люминесцентные кремнийорганические композиции	201
2.11. Заключение	204
Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	209
3.1. Инструментальные методы исследования	209
3.2. Реагенты, растворители и материалы	210
3.3. Методики синтеза	211
Рекомендации по использованию полученных результатов	298
Перспективы дальнейшей разработки темы	299
ВЫВОДЫ.....	300
Список литературы	302
Благодарности.....	332
Публикации	333

Список сокращений и условных обозначений.

- BODIPY - 4,4-дифтор-4-бора-3а,4а-диаза-*s*-индацен
- DSSC - солнечные батареи, сенсibilизированные красителями
- ETE – эффективность внутримолекулярного переноса энергии
- FRET - резонансный перенос энергии электронного возбуждения по механизму Фёрстера
- IPTMDOV - 2-изопропоксид-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборалан
- MALDI-TOF MS - время-пролетная масс-спектрометрия с лазерной ионизацией и десорбцией пробы с помощью матрицы
- NBS – N-бромсукцинимид
- OLED - органический светоизлучающий диод
- OFET - органический полевой транзистор
- Pd(dppf)Cl₂ - 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроценпалладий(II) хлорид
- Pd(PPh₃)₄ - тетраakis(трифенилфосфин)палладий(0)
- PLQY - квантовый выход фотолюминесценции
- POPOP - 1,4-бис(5-фенилоксазол-2-ил)бензол
- PPO - 2,5-дифенилоксазол
- SiPM - кремниевые фотоумножители
- TosMIC - тозилметил изоцианид
- TPB - 1,1,4,4-тетрафенилбутадиен
- АИЭ - агрегационно-индуцированная эмиссия
- ВЗМО - высшая заполненная молекулярная орбиталь
- ВЭЖХ - высокоэффективная жидкостная хроматография
- ГЖХ - газо-жидкостная хроматография
- ГПХ - гель-проникающая хроматография
- ДМА - *N,N*-диметилацетамид
- ДМФА - *N,N*-диметилформамид
- ДСК - дифференциальная сканирующая калориметрия
- ИРПЭ — индуктивно резонансный перенос энергии
- КМА – кремнийорганические молекулярные антенны
- НСМО - низшая свободная молекулярная орбиталь
- ОПТ - органические полевые транзисторы
- ОСБ – органические солнечные батареи
- ОСИД - органические светоизлучающие диоды
- ТГА - термогравиметрический анализ

ТГФ – тетрагидрофуран

ТСХ - тонкослойная хроматография

ФЭУ – фотоэлектронный умножитель

ЯМР - ядерный магнитный резонанс

Введение.

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, а, следовательно, и удешевить последние. Удобной синтетической платформой для получения новых материалов с заданными свойствами, в том числе и оптических, является химия кремния. Активное развитие кремнийорганических олигомеров и полимеров связано с богатыми возможностями по дизайну и синтезу новых молекул различной архитектуры и химического строения [1].

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 [2, 3]. Детекторы низкоэнергетических элементарных частиц на основе благородных газов содержат в своем составе материалы, переизлучающие ультрафиолетовое свечение в видимую область спектра [4–6]. Для увеличения эффективности преобразования солнечного света в электрическую энергию в фотовольтаических элементах проводят модификацию спектральных характеристик падающего света [7–11]. 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 [12–14].

Смещение длины волны органическими соединениями осуществляется, как правило, за счёт фотолюминесценции, которая почти всегда обусловлена π -электронной системой отдельной молекулы [15]. 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 олиготиофеновые фрагменты [16, 17]. 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 [18]. В 2015 году китайские ученые теоретически исследовали внутримолекулярный перенос энергии в молекуле, содержащей бифинильный и стильбеновый фрагменты, связанные через кремний [19]. 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, профинансированных 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_а, 13-02-01313а, 13-03-01315а, 13-03-12451офи_м2, 13-03-12472офи_м2, 16-02-00931а, 16-03-01118а, 16-33-01100мол_а, 18-03-00699а, 18-29-17006мк, 18-33-20050мол_а_вед) и РФФИ (14-13-01478, 18-12-00499)

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 групп. При этом в качестве объектов сравнения необходимо также синтезировать линейные аналоги. Доказать чистоту и подтвердить химическую структуру полученных соединений, используя комплекс современных физико-химических методов.

2. Исследовать спектрально-люминесцентные свойства полученных молекул. Определить коэффициент экстинкции, квантовый выход люминесценции, эффективность внутримолекулярного переноса энергии и др. Выявить влияние природы хромофорных групп и 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 олигоарилсиланов, отличающихся друг от друга архитектурой и 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 металлоорганического 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 полимеры и олигомеры.

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 разветвленных олигоариленилинов, 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 разветвленных олигоариленилинов. 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 разветвленных олигоариленилинов. Для синтеза КМА использовались различные реакции металлорганического 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 разветвленных олигоариленилинов, 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) Подход к созданию кремнийорганических молекул с эффективным внутримолекулярным переносом энергии 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 разветвленных 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 различными физико-химическими методами анализа проведены в рамках сотрудничества с коллегами.

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 TPE08» (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.

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 спейсорами различной природы и длины.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.

1.1. Механизмы смещения длины волны света.

Существование жизни на Земле невозможно без фотосинтеза – сложного химического процесса преобразования энергии света в энергию химических связей органических веществ при участии фотосинтетических пигментов. Ключевую роль в механизме фотосинтеза играет принцип «фотонной воронки», заключающийся в том, что энергия света, поглощенная большим числом молекул-доноров, концентрируется на одной молекуле-акцепторе [20–23]. При этом происходит изменение первичного спектрального распределения энергии света. Спектр первичного оптического излучения смещается: «конверсия света» (light conversion), «смещение длины волны» (wavelength shifting). Человек так же широко использует различные сместители спектра оптического излучения в своих устройствах. Так увеличение эффективности преобразования солнечного света в электрическую энергию в фотовольтаических элементах достигается за счет модификации спектральных характеристик падающего света различными солнечными концентраторами [11, 24–26]. Современные системы освещения нельзя представить без эффективных сместителей спектра оптического излучения, т.к. они основаны на переизлучении света голубого или ультрафиолетового светодиода в зеленую, желтую или красную области спектра для получения белого света [14, 27, 28]. Поэтому изучение процессов передачи энергии между различными молекулами или изолированными хромофорными фрагментами сложных молекул и механизмов смещения спектра излучения является важным как с точки зрения фундаментальных исследований, изучающих физиологию биологических объектов, так и с практической точки зрения при создании новых материалов и устройств на их основе.

Известны три основных механизма смещения длины волны света: «каскадная люминесценция» (downconversion), «антистоксовая люминесценция» (upconversion) и фотолюминесценция органических люминофоров (downshifting). В случае «каскадной люминесценции» квант излучения высокой энергии делится на более мелкие кванты [29]. «Каскадная люминесценция» возможна для фотонов вакуумного ультрафиолета (VUV-фотоны), поскольку энергия таких фотонов более чем в два раза превышает энергию фотонов ближней УФ и видимой областей спектра. Явление двухфотонной люминесценции, которое так же называется квантовая резка (quantum cutting), квантовое расщепление (quantum splitting) или фотонная каскадная эмиссия (photon cascade emission), было предсказано Декстером в 1950х годах [30, 31] и экспериментально подтверждено позднее [32, 33].

«Антистоксовская люминесценция» связана с процессом суммирования квантов: два или более квантов низкой энергии преобразуются в один фотон с более высокой энергией [34]. Таким

образом осуществляется преобразование длинноволнового излучения с низкой энергией кванта в коротковолновое излучения, кванты которого имеют более высокую энергию. Впервые «антистоксовскую люминесценцию» описали в 1959 г. [35, 36]. Антистоксовые люминофоры находят применение для нанесения скрытых меток на ценные бумаги и визуализации ИК-излучения лазеров [37]. Для практического использования «каскадной» и «антистоксовой» люминесценций обычно используют неорганические люминофоры, свойства которых определяется их составом и кристаллической структурой.

Смещение длины волны по третьему механизму (downshifting) осуществляется, как правило, при возбуждении органических молекул светом с одной длинной волны с последующим излучением с большей длиной волны [38]. При этом эффективным сместителем спектра можно считать любой органический люминофор, обладающий всеми следующими свойствами: большим молярным коэффициентом поглощения (ϵ), большим Стоксовским сдвигом (S) и высоким квантовым выходом фотолюминесценции (PLQY). Для смещения спектра падающего света люминофор, прежде всего, должен эффективно поглотить возбуждающее электромагнитное излучение, поэтому его молярный коэффициент поглощения должен иметь максимально возможное значение. Для оценки Стоксовского сдвига обычно используют разность частот, соответствующих положению максимума люминесценции и максимума длинноволновой полосы поглощения. Большой Стоксовский сдвиг определяет малое перекрытие между поглощением и люминесценцией, что приводит к минимальным оптическим потерям из-за самопоглощения, особенно при высокой концентрации люминофора. Эффективность переизлучения света определяется квантовым выходом люминесценции молекулы – отношением числа фотонов люминесцентного излучения к числу поглощенных фотонов возбуждающего света. Органические люминофоры, сочетающие в себе все вышеперечисленные свойства, встречаются в природе очень редко. Поэтому усилия ученых направлены на дизайн и синтез новых органических люминофоров с заданными свойствами.

Улучшить спектросмещающие свойства органических люминофоров можно за счет объединения нескольких различных хромофоров (доноров и акцептора) в одной структуре так, чтобы между ними происходил эффективный перенос энергии электронного возбуждения. При этом можно существенно увеличить молярный коэффициент поглощения, увеличивая число доноров, псевдо Стоксовский сдвиг, как разницу между максимумом поглощения донора и максимумом люминесценции акцептора, квантовый выход люминесценции, подбирая акцепторный фрагмент, эффективно излучающий свет. Такие системы из нескольких типов хромофоров, способных взаимодействовать между собой таким образом, чтобы между ними происходил эффективный перенос энергии, называют термином «молекулярные антенны» [39, 40].

Существует по меньшей мере четыре различных механизма, с помощью которых энергия возбуждения может передаваться от химически и электронно различных структур друг другу [41]. При этом структура, называемая “донором”, претерпевает нисходящий переход, связанный с потерей энергии из возбужденного состояния, а “акцепторная” структура испытывает соответствующий восходящий переход. По первому из механизмов возбужденная молекула теряет энергию, кинетически столкнувшись с другой молекулой. По второму образуется комплекс возбужденного состояния донора и акцептора, находящихся в непосредственной близости, по существу, в молекулярном контакте друг с другом. По третьему происходит излучение фотона донором с последующим поглощением этого фотона акцептором – реабсорбция. Наконец, возможен безызлучательный индуктивно резонансный перенос энергии.

1.2. Индуктивно резонансный перенос энергии.

Современную квантово-механическую теорию безызлучательного индуктивно-резонансного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами разработал Теодор Фёрстер (Theodor Förster) [42–45]. Классическая теория переноса энергии между молекулами была развита М.Д. Галаниным и И.М. Франком [46, 47]. Теория, развитая Фёрстером, является той основой, на которой в значительной степени базируется дальнейшее изучение переноса энергии. Основная масса экспериментальных работ по безызлучательному переносу энергии удовлетворительно описывается в рамках теории Фёрстера. В иностранной литературе теорию называют FRET (“fluorescence resonance energy transfer” или “Förster resonance energy transfer”). В русскоязычной литературе теорию обозначают ИРПЭ — индуктивно резонансный перенос энергии, что позволяет использовать единую терминологию, как для механизма, предложенного Фёрстером, так и для множества более поздних дополнений.

При поглощении кванта света молекула переходит в возбужденное состояние. Существует три основных пути возврата системы в основное состояние: испускание кванта люминесценции, тепловое движение и перенос энергии с возбужденной молекулы (донор энергии) на невозбужденную молекулу (акцептор энергии). Согласно теориям Фёрстера и Галанина, возбужденная молекула донора вступает в диполь - дипольное взаимодействие дальнего порядка [48] с расположенной поблизости невозбужденной молекулой акцептора, в результате чего происходит безызлучательный индуктивно резонансный перенос энергии с донора на акцептор. Фёрстером получено выражение для вероятности (константы скорости) переноса энергии для случая диполь – дипольного взаимодействия. Из него следует, что вероятность переноса пропорциональна силам осцилляторов переходов в доноре и акцепторе, интегралу перекрывания нормированного спектра люминесценции донора с сечением поглощения акцептора и обратно пропорциональна шестой степени расстояния между донором и акцептором.

В удобной для экспериментаторов форме выражение для константы скорости диполь – дипольного переноса энергии k_{DD} принимает вид:

$$k_{dd} = \frac{1}{\tau_D} \frac{R_0^6}{r^6},$$

где τ_D время затухания люминесценции донора в отсутствие акцептора, r – расстояние между донором и акцептором, R_0 – критическое расстояние переноса энергии, определяемое как расстояние между донором и акцептором, на котором вероятность переноса равна вероятности внутренней дезактивации в доноре (радиус Фёрстера).

Выражение для R_0 , полученное Фёрстером, имеет вид:

$$R_0^6 = \frac{9000 \cdot \ln 10 \cdot k^2}{128 \pi^5 n^4 N_A} Q_{0D} J,$$

где k^2 – ориентационный фактор, включающий угол между направлениями дипольных моментов переходов в доноре и акцепторе и углы между направлениями этих моментов переходов и вектором, соединяющим молекулы донора и акцептора, Q_{0D} – квантовый выход люминесценции донора в отсутствие акцептора, N_A – число Авогадро, n – показатель преломления среды, J – интеграл перекрытия спектра флуоресценции донора со спектром поглощения акцептора, при вычислении которого используют десятичный коэффициент поглощения $\varepsilon_A(\nu)$, нормированную на единичную площадь квантовую спектральную плотность люминесценции $I_D(\nu)$ и волновое число ν , выраженное в см^{-1} [42–45].

Как видим, выражение для радиуса Фёрстера содержит только экспериментально измеряемые величины, характеризующие оптические свойства донора и акцептора: Q_{0D} , $\varepsilon_A(\nu)$ и $I_D(\nu)$. Зная расстояние между донором и акцептором r и вычислив R_0 , можно оценить эффективность тушения люминесценции донора молекулой акцептора, находящейся на расстоянии r от донора (эффективность индуктивно резонансного переноса энергии между донором и акцептором):

$$E = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6}$$

Существуют различные подходы к измерению эффективности индуктивно резонансного переноса энергии [49, 50]. В случае, когда расстояние между донором и акцептором зафиксировано, эффективность переноса обычно измеряется с использованием относительной интенсивности флуоресценции донора в отсутствие (F_D) и присутствие (F_{DA}) акцептора или на основе времени жизни в этих же условиях (τ_{DA} и τ_D):

$$E = 1 - \frac{F_{DA}}{F_D}, \text{ или } E = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D}$$

Величины (F_{DA}) и τ_{DA} исключительно трудно измерить при высокой эффективности переноса, и поэтому их обычно вычисляют через расчет радиуса Фёрстера.

Следует помнить, что эти выражения неприменимы в случаях смесей доноров и акцепторов в растворе или случайного распределения хромофоров в биологических объектах. В этих случаях требуются более сложные выражения, и такие выражения обычно получаются путем усреднения скорости передачи по предполагаемому пространственному распределению донорно–акцепторных пар [51–53]. В случае, когда акцепторный фрагмент обладает люминесценцией, простейшим способом удостовериться в наличии индуктивно резонансного переноса энергии является возбуждение исследуемого образца светом с длинной волны, соответствующей поглощению только донора. В этом случае появление света с длиной волны, совпадающей с излучением акцептора, свидетельствует о наличии эффективного FRET. Если акцепторный фрагмент не флуоресцирует, осуществление индуктивно резонансного переноса энергии можно детектировать тушением люминесценции донора [54].

Эффективность индуктивно резонансного переноса энергии зависит от расстояния между донором и акцептором (пропорционально r^6), взаимной ориентации диполей молекул и спектрального интеграла перекрытия люминесценции донора и поглощения акцептора [55]. Большая чувствительность FRET к расстоянию между донором и акцептором позволяет использовать данный процесс для измерения расстояний. Диапазон измерений составляет несколько десятков ангстрем, что подходит для исследования различных биологических объектов, начиная от анализа взаимодействий антигена с антителом *in vitro* и заканчивая визуализацией сворачивания белков в реальном времени *in vivo* [56–58]. Много обзорных статей посвящено применению FRET для исследования биологических объектов [50, 59–67]. В качестве доноров и акцепторов в системах, обладающих эффективным индуктивно резонансным переносом энергии, могут выступать различные фрагменты: органические люминофоры [61, 68, 69], квантовые точки [70–72], производные редкоземельных элементов [73, 74], природные молекулы [61, 75] и др. Мы в нашем обзоре рассмотрим системы, в которых различные органические хромофоры связаны ковалентными связями между собой. В этом случае, в зависимости от числа и соотношения донорных и акцепторных фрагментов, а также от архитектуры образуемых систем, возможно образование олигомеров, в которых содержится по одному донору и акцептору, разветвленных систем, в котором соотношение доноров и акцепторов отлично от единицы. В молекулах, содержащих три различных хромофора, возможно осуществление каскадного переноса энергии. Учитывая бесчисленное множество примеров, мы заранее приносим свои извинения за пропущенные работы в данной области.

1.3. Бифлуорофоры, содержащие по одному донорному и акцепторному фрагменту.

Практические исследования индуктивно резонансного переноса энергии начались с простейших систем, состоящих из двух различных хромофоров, соединенных мостиком, разрывающим сопряжение между ними. В 1962 году Schnepf и Levy исследовали оптические свойства молекул, в которых нафталиновый и антраценовый фрагменты соединены алкильным фрагментом с различным числом углеродных атомов (см. рис. 1, соединения **1-3**). Спектры поглощения этих соединений практически совпадают со спектром поглощения эквимольной смеси 9-метилантрацена и 1-метилнафталина. Исследователи сообщили, что при возбуждении нафталиновых фрагментов наблюдается только флуоресценция антрацена. Эффективность переноса была одинаковой для всех трех соединений, $30 \pm 13\%$ квантов, поглощенных нафталиновой группой, приводили к образованию возбужденных синглетных антраценовых групп. Одинаковые значения эффективности переноса в соединениях с различной длиной спейсера, от одной до трех метиленовых групп, исследователи объяснили гибкостью метиленовой цепи и, как следствие, незначительным изменением расстояния между хромофорами [76].

Вскоре другие системы похожего строения были синтезированы и исследованы (см. рис. 1 соединения **10-18**). Во всех этих случаях наблюдалось полное гашение донорной флуоресценции с сопутствующим излучением только от акцептора. Это было справедливо даже для донорных хромофоров с высокими квантовыми выходами флуоресценции [77–81].

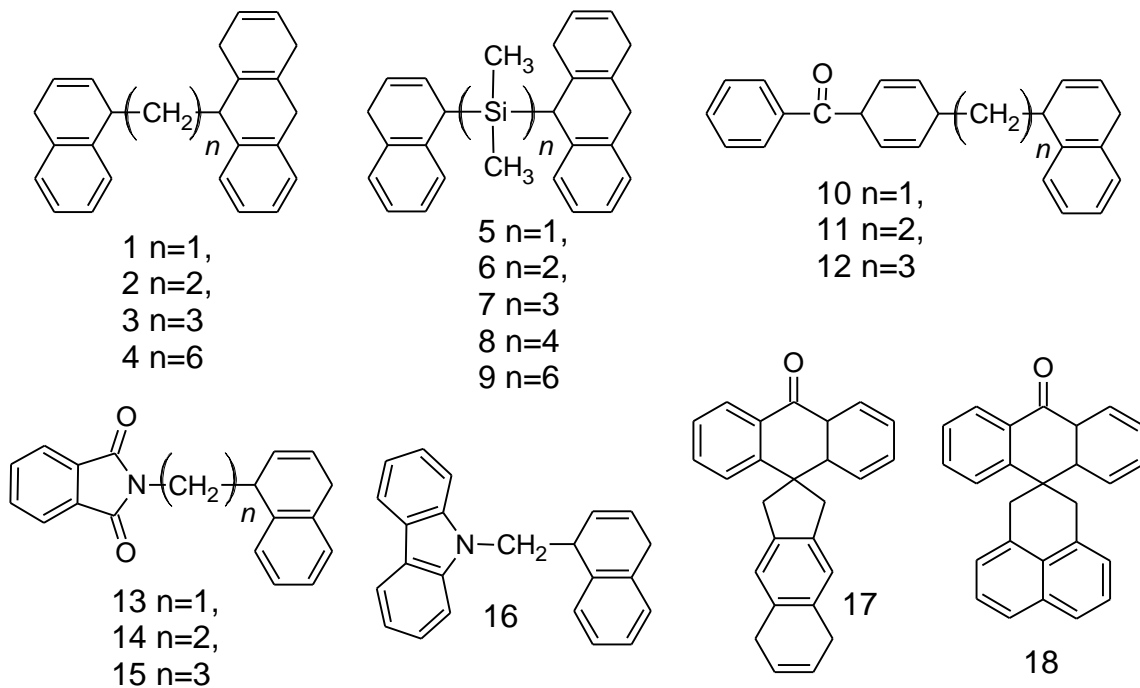


Рисунок 1 – Структурные формулы бифлуорофоров **1-18**

С развитием экспериментальных техник исследование простейших бифлуорофоров вышло на новый уровень. Так Farkas с соавторами утверждали, что эффективность внутримолекулярного переноса энергии (ETE) в соединении **1** составляет 80% [82]. Данные, полученные при исследовании молекул **1**, **3** и **4** при охлаждении в сверхзвуковой струе (jet cooled), существенно отличались от измерений в растворах [83],[84]. Для бифлуорофора **1** наблюдались спектры возбуждения флуоресценции S₀-S₁ как антраценового, так и нафталинового фрагментов. Причем, когда возбуждают нафталиновую часть молекулы, излучение соответствует только флуоресценции антраценового фрагмента, показывая, что скорость переноса энергии от нафталиновой до антраценовой части намного быстрее, чем время жизни нафталиновой флуоресценции [84]. Для бифлуорофоров **3** и **4** наблюдались только спектры возбуждения флуоресценции антраценовой части и скорость внутримолекулярного переноса энергии была на два порядка выше, чем для молекулы **1**. Авторы предположили, что данный факт связан с возможностью образования благоприятных конформаций молекул в системах с более длинным спейсором, когда положение в пространстве донора и акцептора способствует эффективному внутримолекулярному переносу энергии [84]. Подтверждение этого предположения было получено при исследовании бифлуорофоров, состоящих из нафталиновых и антраценовых фрагментов, соединённых метиленовыми мостиками разной длины, растворённых в поливиниловом спирте [85, 86]. В не растянутых пленках скорость переноса энергии намного выше, чем в растянутых пленках, что указывает на то, что молекулы с длинными спейсорами в пленках принимают преимущественно складчатые конформации, как и в жидком растворе [87]. При растяжении пленок метиленовая цепь удлиняется и расстояние между донорной и акцепторной группой увеличивается, и, как следствие, уменьшается эффективность индуктивно резонансного переноса энергии.

Современные исследования оптических свойств соединений **1**, **3** и **4** в н-гексане показали, что для молекулы с самым коротким метиленовым мостиком наблюдается только люминесценция антраценового фрагмента, в то время как для соединений **3** и **4** обнаружены следы люминесценции в области нафталина [87]. Это наблюдение согласуется с уменьшением скорости переноса энергии в ряду соединений **1**, **3**, **4**. Эти данные авторы объясняют другой конформацией молекул в растворе по сравнению с охлажденными в сверхзвуковой струе системами.

Karatsu с соавторами исследовали бифлуорофорные молекулы, в которых те же донорный и акцепторный фрагменты соединялись олигосилановыми фрагментами (см. рис. 1 соединения **5-9**) [88]. Спектры, полученные при возбуждении при 290 нм, были идентичны спектрам, полученным при возбуждении при 375 нм. В отличие от метиленовых спейсоров, в этом случае в разбавленных растворах эффективность переноса энергии от нафталинового к антраценовому

фрагменту не зависела от длины силанового мостика. Одним из возможных объяснений этого факта является наличие σ - π взаимодействия между арильными группами и силановым спейсором [88].

Впервые возможность использования индуктивно резонансного переноса энергии для определения расстояния между двумя различными хромофорами продемонстрировали Stryer и Naugland в 1967 году [89]. Они исследовали зависимость эффективности передачи энергии электронного возбуждения от длины олигомеров поли-L-пролина, содержащих α -нафтильную донорную группу и дансильную акцепторную группу на концах молекул. Было показано, что эффективность передачи энергии снизилась со 100% на расстоянии 12 А до 16% при 46 А. Зависимость эффективности переноса от расстояния отлично согласуется с зависимостью, предсказанной Ферстером [45].

С развитием химии хромофоров строение бифлуорофоров усложнялось. В 1978 году исследовались молекулы, в которых использовались *p*-терфенильный фрагмент в качестве донора и 1,4-бис(5-фенилоксазол-2-ил)бензольный фрагмент (РОРОР) в качестве акцептора энергии. Хромофоры соединялись друг с другом либо метильным, либо диметилсульфидным мостиками, которые обеспечивали разрыв сопряжения между хромофорами (см. рис. 2, соед. **19-20**). Было продемонстрировано, что спектр поглощения представляет собой суперпозицию поглощений донора и акцептора, а при возбуждении донора наблюдается только люминесценция акцептора. Время переноса энергии составило менее 10-12 пс [90].

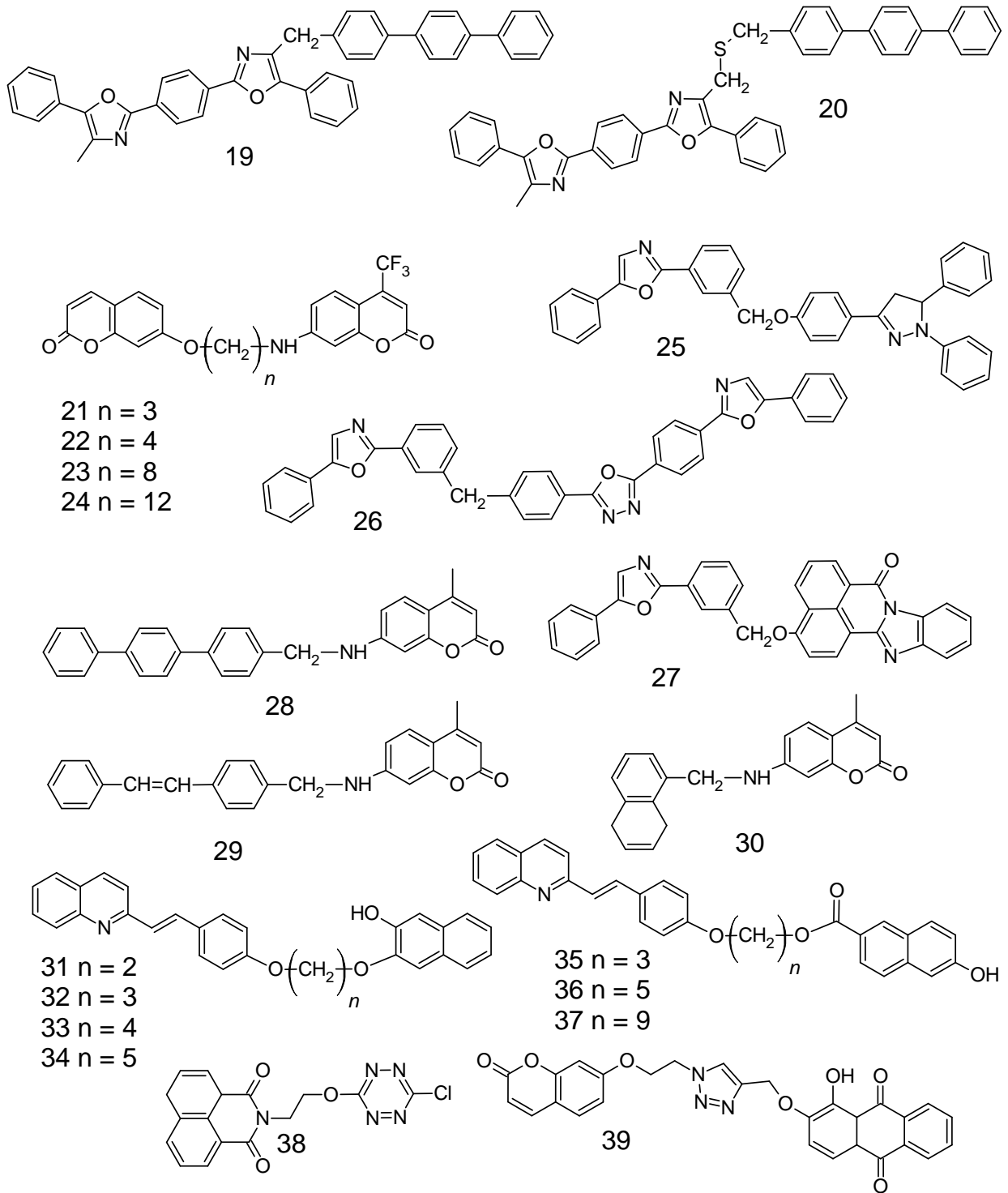


Рисунок 2 – Структурные формулы бифлуорофоров 19-39

Первый бифлуорофор, излучающий свет с длиной волны около 500 нм, представил Bourson с соавторами [91]. Он состоял из донорного 7-гидроксикумарина и акцепторного 4-трифторметил-7-аминокумарина, соединенных пропильным мостиком (см. рис. 2, соед. 21). Эффективность переноса энергии достигала 100%, что авторы объясняли хорошим перекрытием спектров люминесценции и поглощения донора и акцептора, а также возможностью образования водородных связей между кислородным и водородным атомами в связывающем фрагменте за счет гибкости алифатического спейсера [91]. Позднее те же авторы

исследовали влияние длины алифатического мостика, температуры, вязкости и природы растворителя на эффективность индуктивно резонансного переноса энергии в молекулах с теми же хромофорами (см. рис. 2, соед. **21-24**). В растворе диметилформамида для молекулы **24** с самым большим расстоянием между донором и акцептором наблюдается люминесценция как 7-гидроксикумарина, так и 4-трифторметил-7-аминокумарина, что свидетельствует о неполном переносе энергии. Этот же факт был подтвержден тем, что при увеличении длины алифатического спейсера измеренная эффективность переноса энергии уменьшалась с 90% для соединения **21** до 40% для соединения **24** [92].

Исследование спектрально-люминесцентных свойств соединения **25**, у которого изолирующим мостиком выступала оксиметиленовая группа, показало, что при возбуждении раствора бифлуорофора в области поглощения донора энергии, полоса излучения донора в растворе толуола и в полистирольной матрице отсутствует и наблюдается только излучение акцепторной группы, свидетельствующее о переносе энергии [93]. Изучение коэффициентов переноса энергии у бифлуорофора в толуоле и полистироле при одних и тех же концентрациях показало, что в жесткой среде эффективность переноса энергии в три раза выше, чем в жидком растворе.

В работе [94] для изучения переноса энергии электронного возбуждения в бифлуорофорных молекулах, охлажденных в сверхзвуковой струе, использовалась поляризация флуоресценции. Объектом исследования служил гетероциклический бифлуорофор **26** (см. рис. 2), хромофорными фрагментами которого являются 2,5-дифенилоксазол (PPO) и 1-(5'-фенил-1',3'-оксазол-2'-ил)-4-(5'-фенил-1',3',4'-оксадиазол-2'-ил)-бензол (POPDP). Донор (PPO) и акцептор (POPDP) непосредственно связывались между собой метиленовым мостиком. Спектр поглощения POPDP хорошо перекрывается со спектром флуоресценции PPO как в этанольном растворе, так и в высокотемпературных парах. Исследование флуоресценции молекулы **26** показало, что в случае возбуждения в области поглощения донора PPO флуоресцирует только акцептор POPDP, собственная флуоресценция донора не наблюдается. Таким образом, имеет место полный внутримолекулярный синглет-синглетный перенос энергии электронного возбуждения от донора к акцептору [94, 95].

Бифлуорофор **27** содержит 2,5-дифенилоксазольный донорный фрагмент, соединенный оксиметиленовой группой с нафтоиленбензимидазольным акцепторным фрагментом [96]. Для него также наблюдался эффективный перенос энергии электронного возбуждения от донора к акцептору.

В работах [97–99] авторы исследовали внутримолекулярный индуктивно резонансный перенос энергии в бифлуорофорах, в которых в качестве акцептора использовался кумарин 120, соединенный с тремя разными донорными фрагментами: паратерфенильным, стильбеновым и

нафталиновым через метиленовый мостик (см. рис. 2, соединения **28-30**). При этом было выяснено, что квантовый выход люминесценции всех трех бифлуорофоров ниже, чем у обычного кумарина 120. В зависимости от строения донорного фрагмента эффективность переноса энергии варьировалась от 46 до 94% [97].

Budyka с соавторами исследовали влияние длины спейсера на эффективность переноса энергии в бифлуорофорах с 1-стирилхинолиновым акцепторным блоком и различными донорными фрагментами (см. рис. 2 соединения **31-37**) [100–102]. В системе с 2-нафтольными донорами существенного взаимодействия между хромофорами в основном состоянии не наблюдается. Спектр поглощения бифлуорофоров не зависит от длины метиленового спейсера и представляет собой сумму спектров донора и акцептора. В то же время, при возбуждении светом с длиной волны менее 330 нм на спектре люминесценции наблюдается относительная интенсивность коротковолнового диапазона, соответствующего свечению 2-нафтольного фрагмента, которая увеличивается с увеличением числа метиленовых групп. При возбуждении в пределах 340-390 нм, где свет поглощает только 1-стирилхинолиновый фрагмент, наблюдается только полоса излучения этого фрагмента. Наиболее эффективный внутримолекулярный перенос энергии наблюдается для соединения **32** и достигает 99%. Очевидно, что трехметиленовая связывающая группа обеспечивает наиболее благоприятную ориентацию этих двух хромофоров для наиболее сильного межхромофорного взаимодействия между ними. С увеличением длины спейсера эффективность внутримолекулярного переноса энергии снижается до 97 и 93% для соединения **33** и **34**, соответственно.

Подобные закономерности наблюдались и для бифлуорофоров с 6-гидрокси-2-нафтойной кислотой в качестве донора и 1-стирилхинолиновым акцепторным блоком [102]. Наибольшая эффективность переноса энергии наблюдалась в соединении **35** с пропиленовым спейсером и достигала 99.6%. С увеличением числа метиленовых групп до 5 и 9 она уменьшается до 99.3 и 98.9% в соединениях **36** и **37**, соответственно.

Mondal с соавторами исследовали внутримолекулярную динамику электронного переноса энергии в 2-(9-антрил)-1H-имидазо[4,5-f] [1,10]-фенантролине - бихромофорной молекуле, состоящей из антраценового и 1H-имидазо[4,5-f][1,10]-фенантролиновых фрагментов, непосредственно связанных друг с другом с помощью С-С связи [103]. Два составляющих хромофорных фрагмента этой бифлуорофорной молекулы взаимодействуют относительно слабо в основном состоянии. Однако, в возбужденном синглетном состоянии антраценовая часть передает свою энергию возбуждения количественно (эффективность передачи энергии близка к единице) и быстро (скорость передачи энергии составляет $1,8 \times 10^{11} \text{ с}^{-1}$ в метаноле) акцепторной части. Скорость процесса переноса энергии линейно уменьшается с увеличением вязкости растворителя, и процесс значительно замедляется в жестких стеклянных матрицах. Эти

наблюдения предполагают сильную связь между конформационной релаксацией и процессом переноса энергии [103].

С целью увеличения поглощающей способности тетразина был синтезирован бифлуорофор **38** с нафталимидным донором и тетразиновым акцептором [104]. Авторы показали, что эффективность переноса энергии в такой системе составляет 95%, при этом коэффициент экстинкции при 335 нм возрастает с 400 до 9100 Л·моль⁻¹·см⁻¹. Синтезированный бифлуорофор может быть успешно растворен в полистироле с образованием прозрачной композиции, люминесцирующей желтым светом при облучении УФ-излучением.

Yuan с соавторами [105] разработали целую библиотеку флуоресцентных проб на различные аналиты, основанную на эффективном внутримолекулярном переносе энергии по механизму Фёрстера от кумариновых к родаминовым производным. Изменение в эффективности переноса энергии при воздействии аналитов достигалось за счет изменения либо расстояния между донорным и акцепторным фрагментом, либо интеграла перекрывания хромофорных групп. Разработанные пробы успешно детектировали ионы меди (II) Cu²⁺ [106], оксид азота (II) NO [105], хлорноватистую кислоту HOCl [107] и цистеин [108].

В работе [109] авторы сообщили о синтезе, исследовании оптических свойств и квантово-химических расчетах бифлуорофора, состоящего из двух очень известных природных красителей: 7-гидроксикумарина (донор) и 1,2-дигидроксиантрахинона (акцептор) (см. рис. 2 соединение **39**). Два хромофора связаны с триазольным кольцом через σ -связи, обеспечивающие гибкую структуру. Измеренная эффективность переноса энергии от донора к акцептору составляла 85%. Квантово-химические расчеты в рамках подхода теории функционала плотности (DFT) использовались для характеристики электронной структуры соединения **39** в основном и возбужденном состояниях. Среднее расстояние между фрагментами донора и акцептора, рассчитанное на основе конформационного анализа (12 Å), очень хорошо согласуется со значением, оцененным по уравнению Фёрстера (11 Å). Совпадение экспериментальных результатов с расчетными данными позволяет сделать вывод о том, что перенос энергии в бифлуорофоре **39** хорошо описывается механизмом Фёрстера [109].

В последнее время различные борные комплексы дипиррометенов (BODIPY) привлекают все большее внимание исследователей, занимающихся разработкой люминесцентных систем с эффективным внутримолекулярным переносом энергии. Это объясняется уникальными свойствами производных BODIPY: большие коэффициенты молярного поглощения, высокие квантовые выходы флуоресценции, хорошая растворимость в органических растворителях и полимерах, высокая устойчивость к действию агрессивных факторов среды, возможностью тонкой настройки фотофизических свойств соединений для конкретных практических задач [110,

111]. В зависимости от строения второго хромофора производные BODIPY могут выступать как в роли донора, так и акцептора в структуре бифлуорофора.

В работе [112] описаны бифлуорофоры, в которых флуореновые донорные фрагменты присоединены к BODIPY через алифатический или винильный спейсор. Природа спейсора координально меняет свойства системы. В случае винильного спейсора в соединении **40** происходит электронное взаимодействие между хромофорными фрагментами, приводящее к сильному батохромному сдвигу максимумов спектров поглощения и люминесценции. Соединение BODIPY и флуоренов через короткий алкильный мостик в соединении **41** обеспечивает условия для эффективного внутримолекулярного переноса энергии от доноров к акцептору (см. рис.3) [112].

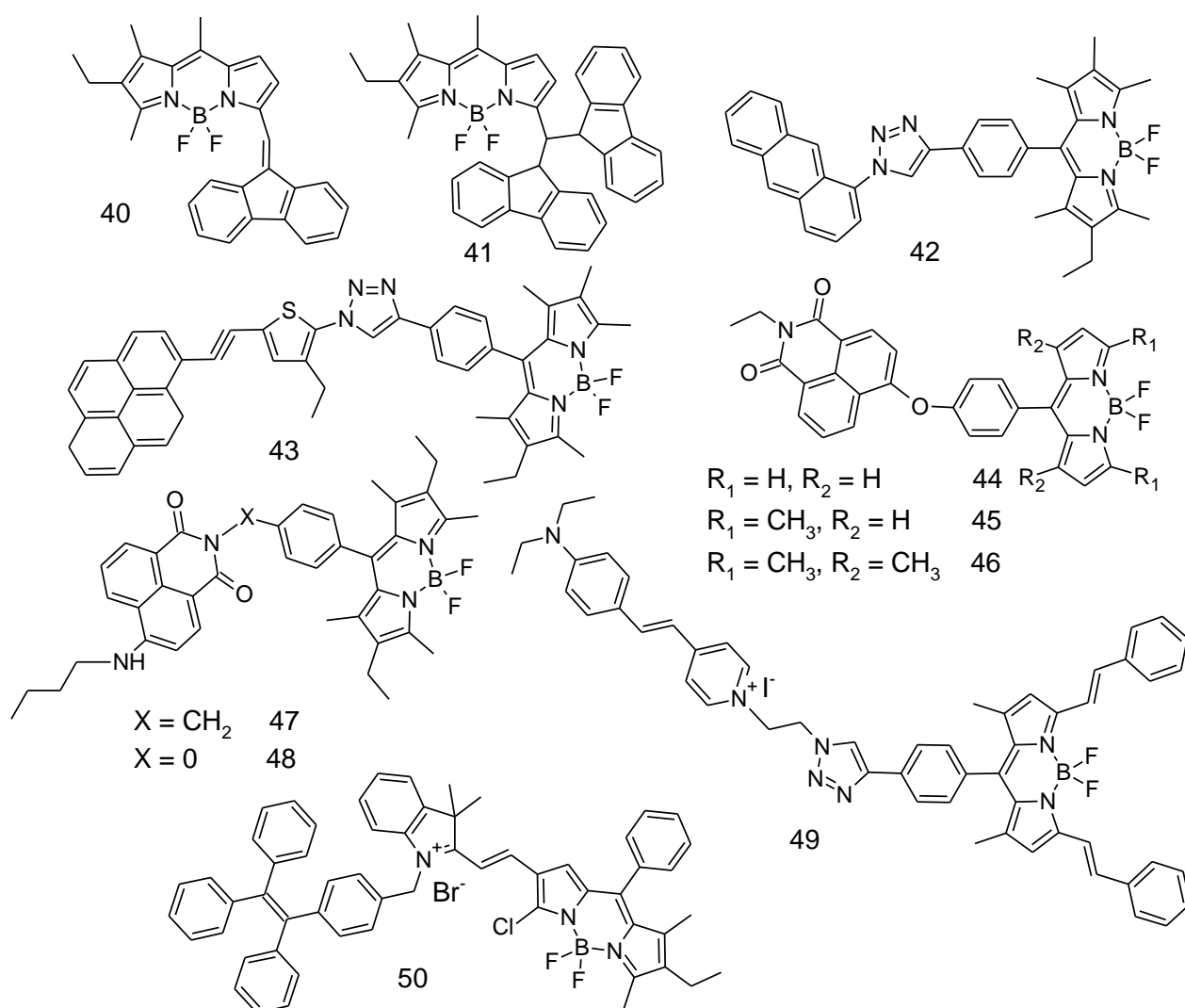


Рисунок 3 – Структурные формулы бифлуорофоров **40-50**

Вai с соавторами [113, 114] поставили перед собой цель изучить молекулярную систему, которая является жесткой, имеет маленькие расстояния между хромофорами и используется спейсор, который разрывает сопряжение между хромофорами. Для этого они синтезировали и

исследовали свойства бифлуорофора **42**, состоящего из антраценового донорного фрагмента, соединенного через триазольный мостик с BODIPY акцепторным фрагментом, и бифлуорофора **43**, содержащего перилен-тиофеновый донорный фрагмент (см. рис. 3). Данные электрохимических и оптических исследований свидетельствуют об очень слабом взаимодействии между хромофорами в основном состоянии. Возбуждение при 350 нм приводит только к флуоресценции BODIPY. Полностью скорректированный спектр возбуждения флуоресценции для соединения **42** чрезвычайно хорошо совпадает в широком диапазоне длин волн со спектром поглощения в толуоле. Из этих данных авторы делают вывод о том, что энергия фотонов, поглощенных антраценовой группой, переносится фрагменту BODIPY с квантовой эффективностью, близкой к единице [113]. В случае неполярных растворителей для соединения **43** спектр возбуждения флуоресценции в целом очень хорошо совпадает со спектром поглощения в широком спектральном диапазоне, что предполагает, что вся энергия фотонов, поглощенных донором, передается BODIPY. Напротив, в полярных растворителях (например, ДМСО) в спектре возбуждения флуоресценции наблюдается очень заметное истощение области, соответствующей донору. Из этого наблюдения делается вывод, что образуется другое состояние донора, которое не приводит к передаче энергии акцептору [114].

Серию бифлуорофоров **44-46** (см. рис. 3), состоящих из нафтилимидных доноров, связанных с акцепторами на основе BODIPY через атом кислорода, отличающихся наличием и положением метильных заместителей в ядре BODIPY, представили в работе [115]. Сравнение оптических свойств модельных соединений, соответствующих хромофорам, и бифлуорофоров **44-46**, показывает, что максимумы на спектрах поглощения около 500 нм соответствуют поглощению ядра BODIPY, тогда как полосы поглощения около 355 нм относятся как к донорному, так и к акцепторному фрагментам. При возбуждении светом с длиной волны 350 нм в растворах ТГФ на флуоресцентных спектрах соединений **44-46** присутствуют два максимума излучения при 425 и 525 нм, соответствующие излучению нафтилимидных и BODIPY фрагментов. При этом интенсивность коротковолновой части излучения (425 нм) не зависит от строения бифлуорофора, а интенсивность излучения акцепторного фрагмента (около 515-530 нм) резко возрастает при переходе от соединения **44** к соединению **46**. Поскольку перекрытия спектров излучения доноров и спектров поглощения акцепторов во всех молекулах одинаковы, можно сделать вывод, что это различие в квантовых выходах флуоресценции бифлуорофоров не может возникнуть из-за разной эффективности переноса энергии. Тем не менее, квантовые выходы люминесценции бифлуорофоров (2.0% для **44**, 13.0% для **45** и 34.1% для **46** в растворах ТГФ) могут быть связаны с молекулярной гибкостью хромофора BODIPY. С увеличением числа метильных заместителей при переходе от **44** к **46** относительная жесткость фрагмента BODIPY увеличивается и приводит к более высоким квантовым выходам [115].

Collado с соавторами [115] исследовали бифлуорофоры, в которых аминафталимид играет роль донора энергии, а BODIPY - акцептора и излучателя (см. рис. 3 соединения **47,48**). В соединении **47** оба хромофора связаны несопряженным метиленовым мостиком, а для соединения **48** теоретические расчеты показывают, что сопряжение между аминафталимидом и BODIPY отсутствует ввиду перпендикулярной ориентации центрального фениленового фрагмента. Поэтому, теория Ферстера может быть применена для обоих бифлуорофоров. Независимо от длины волны возбуждения флуоресценция соединений **47** и **48** соответствует исключительно BODIPY, и никаких признаков излучения аминафталимида (начало ниже 500 нм) не наблюдалось. Квантовые выходы при возбуждении BODIPY довольно высоки (65%) и соответствуют данным для других подобных производных BODIPY [111]. Однако квантовые выходы снижаются до 35% при возбуждении аминафталимида. Авторы предположили, что данный факт может быть объяснен осуществлением фотоиндуцированного переноса электронов от возбужденного синглетного состояния аминафталимида к BODIPY [115].

В работах [116, 117] охарактеризована динамика и эффективность электронного переноса энергии в синтезированном бифлуорофоре **49**, состоящем из донора стирил-пиридиния и акцептора BODIPY, соединенных через триазольный мостик, разрывающий сопряжение (см. рис. 3). Кинетика процесса изучена с помощью фемтосекундной абсорбционной спектроскопии в различных растворителях. Все экспериментальные данные, представленные в данной работе, показывают, что перенос энергии в исследуемой молекуле **49** является высокоэффективным и в значительной степени протекает в субпикосекундном масштабе времени. Во всех исследованных растворителях кинетика переноса энергии является многоэкспоненциальной, но не менее 70% общего процесса происходит в субпикосекундном масштабе времени. Эффективная флуоресценция бифлуорофора **49** при возбуждении донорной части, не смотря на низкий квантовый выход фотолюминесценции изолированного донора, свидетельствует об эффективном внутримолекулярном переносе энергии от стирил-пиридиния к BODIPY [116].

Бифлуорофор, содержащий акцепторный BODIPY фрагмент, был использован при разработке сенсоров и зондов для определения различных химических веществ. В 2019 г китайским коллективом ученых была опубликована статья, в которой описывается флуоресцентный зонд для определения сероводорода в раковых клетках [118]. Основу данного зонда составляет бифлуорофор **50**, где в качестве донора используется тетрафенилэтен (TPE), а акцептором и центром связывания сероводорода выступает монохлорированный BODIPY. Такой радиометрический зонд, работа которого основана на внутримолекулярном переносе энергии по Ферстеру, может обеспечить точное обнаружение аналита за счет минимизации ограничений экспериментальных условий, включая концентрацию зонда, источник света и фоновые интерференционные эффекты [119]. Принцип действия данного зонда в следующем: в отсутствие

H_2S , благодаря хорошему перекрытию между спектрами излучения TPE и спектром поглощения BODIPY, возникает эффективный перенос энергии. Напротив, в присутствии H_2S спектр поглощения BODIPY претерпевает смещение в красную область, что приводит к значительному уменьшению перекрытия с излучением TPE. Соответственно, процесс переноса энергии значительно ослабляется. Важно, что при активации H_2S зонд излучает при длине волны 920 нм с продолжающейся флуоресценцией до 1300 нм, что указывает на возможность его применения для флуоресцентной визуализации во втором ближнем инфракрасном диапазоне. Кроме того, авторы подтвердили избирательность зонда. В присутствии иона HS^- относительная интенсивность флуоресценции возрастает в 12 раз по сравнению с другими ионами.

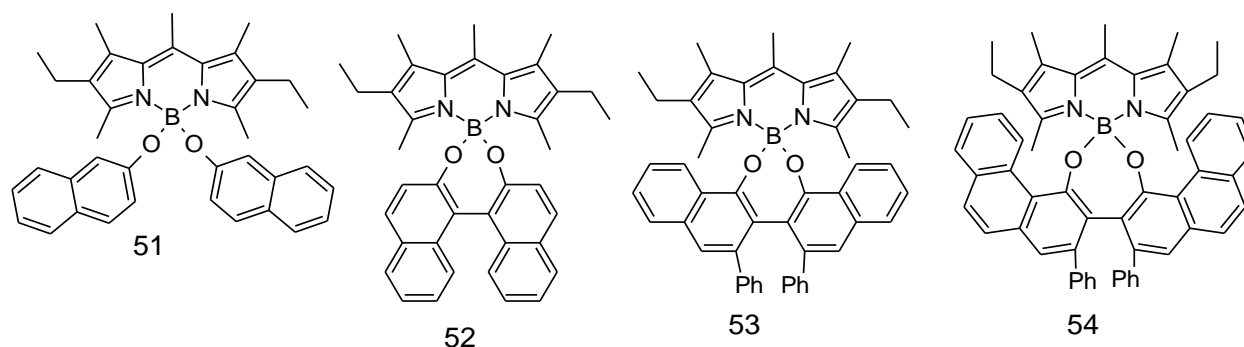


Рисунок 4 – Структурные формулы бифлуорофоров **51-54**

Для исследования влияния конформационного движения донорных хромофоров на эффективность внутримолекулярного переноса энергии в бифлуорофоре с акцепторным блоком BODIPY были синтезированы соединения **51** и **52**, содержащие в качестве доноров 2-нафтол и 1,10-би(2-нафтол) (BINOL), присоединенные в положение 4 BODIPY через кислородный мостик (см. рис. 4) [120, 121]. Сравнение спектров поглощения модельных соединений и бифлуорофоров показывает, что поглощение соединений **51** и **52** является суммой спектров поглощения BODIPY и 2-нафтола или BINOL, соответственно. Таким образом, сопряжения между хромофорами в **51** и **52**, по крайней мере в их основных состояниях, не существует. При возбуждении бифлуорофоров видимым светом (в области поглощения BODIPY) наблюдается типичная флуоресценция акцепторного фрагмента с высоким квантовым выходом флуоресценции. Однако при возбуждении УФ-светом (в области поглощения доноров) получают противоположные результаты для каждого исследованного соединения. Только излучение нафтильного фрагмента обнаруживается в случае соединения **51**, тогда как излучение донора полностью гасится и люминесцирует BODIPY в случае соединения **52**. Квантовый выход флуоресценции **52** был почти таким же при прямом возбуждении BODIPY и при возбуждении BINOL, что свидетельствует об эффективности внутримолекулярного переноса энергии близкой к 100%. Таким образом, большая конформационная свобода нафтильных фрагментов в соединении **51** приводит к дисперсии взаимных ориентаций переходных дипольных моментов, что в свою очередь

препятствует эффективному внутримолекулярному переносу энергии. А ориентация диполей, обеспечиваемая конформационно-ограниченной структурой соединения **52**, способствует переносу энергии по механизму Фёрстера [120].

Бифлуорофоры **53** и **54**, полученные при взаимодействии BODIPY и 3,3'-дифенил-2,2'-би(нафтола) (VANOL) или 2,2'-дифенил-3,3'-(4-бифенантрола) (VAPOL), имели более объемные донорные фрагменты по сравнению с ранее описанными молекулами [120, 122]. Спектры поглощения **53** и **54** состояли из двух четко выраженных полос: одна в области видимого света, соответствовала BODIPY, и, другая в УФ области, соответствовала донорным фрагментам (полоса VANOL при 281 нм или полоса VAPOL при 293 нм в гексане). Проведенное молекулярное моделирование показывает, что оба хромофорных фрагмента (полиарен и BODIPY) электронно не связаны и вносят аддитивный вклад во весь спектр поглощения. Такая электронная изоляция обоих хромофоров должна обеспечивать их избирательное возбуждение, что является необходимым условием при разработке бифлуорофоров с эффективным внутримолекулярным переносом энергии. Как и ожидалось, при УФ-возбуждении **53** и **54** соответствующее излучение от фрагментов VANOL или VAPOL (около 400 нм) практически не регистрировалось, и в спектрах преобладал яркий видимый флуоресцентный сигнал от BODIPY, подтверждающий высокую эффективность внутримолекулярного переноса энергии (например, 98% для **54**, рассчитанного по снижению квантового выхода флуоресценции донорного VAPOL после связи с акцептором BODIPY) [120]. В отличие от того, что наблюдалось в соединении **52**, связь VANOL или VAPOL фрагментов с бором BODIPY оказывает явное влияние на флуоресцентные характеристики полученных бифлуорофоров **53** и **54**, в зависимости от полярности растворителя [122]. Так, эффективность флуоресценции соединения **54** высока в неполярных растворителях (94% в гексане), но заметно снижается при увеличении полярности растворителя (до 21% в ацетонитриле). Такая же тенденция наблюдается и для соединения **53**, но с более низкими значениями квантового выхода флуоресценции (от 41% до 10% в тех же растворителях). Эти результаты свидетельствуют о том, что по мере увеличения полярности растворителя в этих бифлуорофорах возможен внутримолекулярный перенос заряда, приводящий к гашению флуоресценции [122].

Широкая вариативность оптических свойств производных BODIPY позволяет создавать бифлуорофоры в которых они выступают не только как акцепторы, но и доноры энергии. В 2008 году Zhang с соавторами представили бифлуорофор **55**, состоящий из фрагментов BODIPY и родамина [123]. В такой системе, образующейся в присутствии ионов ртути, наблюдался эффективный перенос энергии от BODIPY к родамину. При возбуждении светом с длиной волны 488 нм, соответствующей поглощению донорного фрагмента, наблюдается излучение на длине

волны 589 нм, соответствующей родамину. Эффективность переноса энергии была измерена как 99% [123].

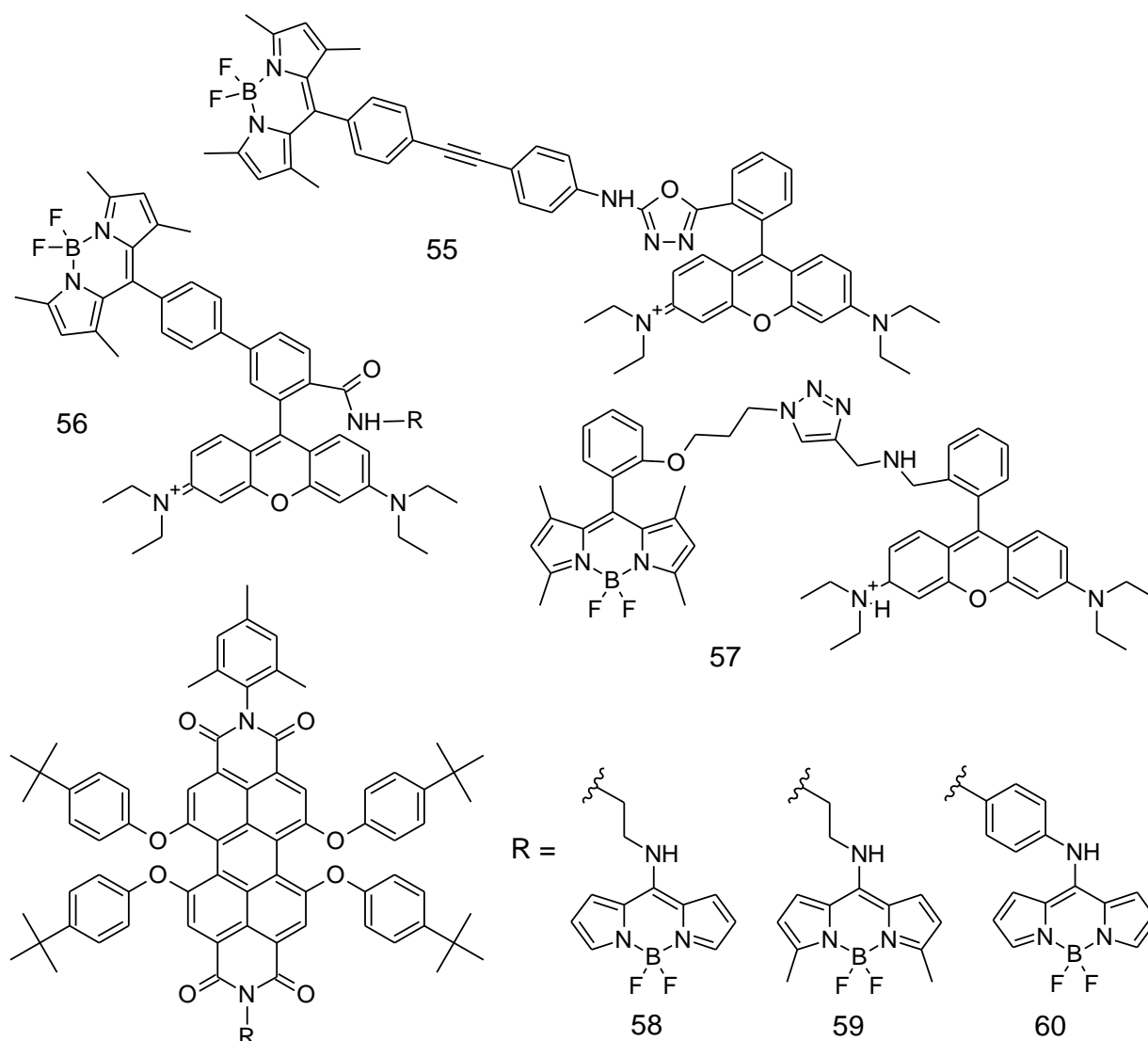


Рисунок 5 – Структурные формулы бифлуорофоров **55-60**

Сравнение двух бифлуорофоров **56** и **57**, состоящих из одинаковых хромофоров, но связанных либо жестким, либо гибким спейсором произведено в работах китайских ученых [124],[125]. Было показано, что в случае жесткого бифинильного спейсора в соединении **56** эффективность переноса энергии близка к 100% [124], в то время как использование гибкого спейсора в соединении **57** снижает ЕТЕ до 95% [125].

Avellanal-Zaballa с соавторами [126] синтезировали и исследовали оптические свойства бихромофоров, в которых периленимидный акцептор связан с кумариновыми или бордипириновыми донорными фрагментами. При возбуждении кумарин-периленимовых бифлуорофоров эффективность флуоресценции близка к 100%, аналогично эффективности периленимового красителя и независимо от длины волны возбуждения. Это свидетельствует об эффективном внутримолекулярном переносе энергии от кумаринового к периленимовому

фрагменту. В случае BODIPY производных **58-60** картина изменяется (см. рис. 5). Сравнение соединений **58** и **59**, в которых донорный фрагмент присоединен к акцептору через гибкий спейсор, показало, что метилирование ядра BODIPY (соединение **59**) приводит к снижению квантового выхода люминесценции бифлуорофора с 87 до 51%. Авторы объясняют это тем, что простое метилирование BODIPY поднимает его энергию НОМО вверх (с -5,79 эВ до -5,46 эВ), помещая его между НОМО и LUMO перилена. Такое энергетическое расположение молекулярных орбиталей позволяет при селективном возбуждении перилена осуществлять перенос электронов от BODIPY к перилену посредством термодинамически осуществимого восстановительного фотоиндуцированного переноса электронов (PET), который гасит излучение флуоресценции перилена [126]. Замена в соединении **60** гибкого алифатического спейсора на фенильный не оказывает влияния ни на форму, ни на положение спектральных полос, но приводит к увеличению эффективности флуоресценции до 97 % за счет меньшей геометрической свободы [126].

В последнее время синтезировано и исследовано большое число систем, в которых фрагменты BODIPY, выступающие в качестве доноров, объединены с различными порфиринами, проявляющими акцепторными свойствами [127],[128],[129],[130]. Однако мы не будем их рассматривать в этом обзоре ввиду их малого квантового выхода люминесценции и, как следствие, невозможности применения в светопреобразующих устройствах.

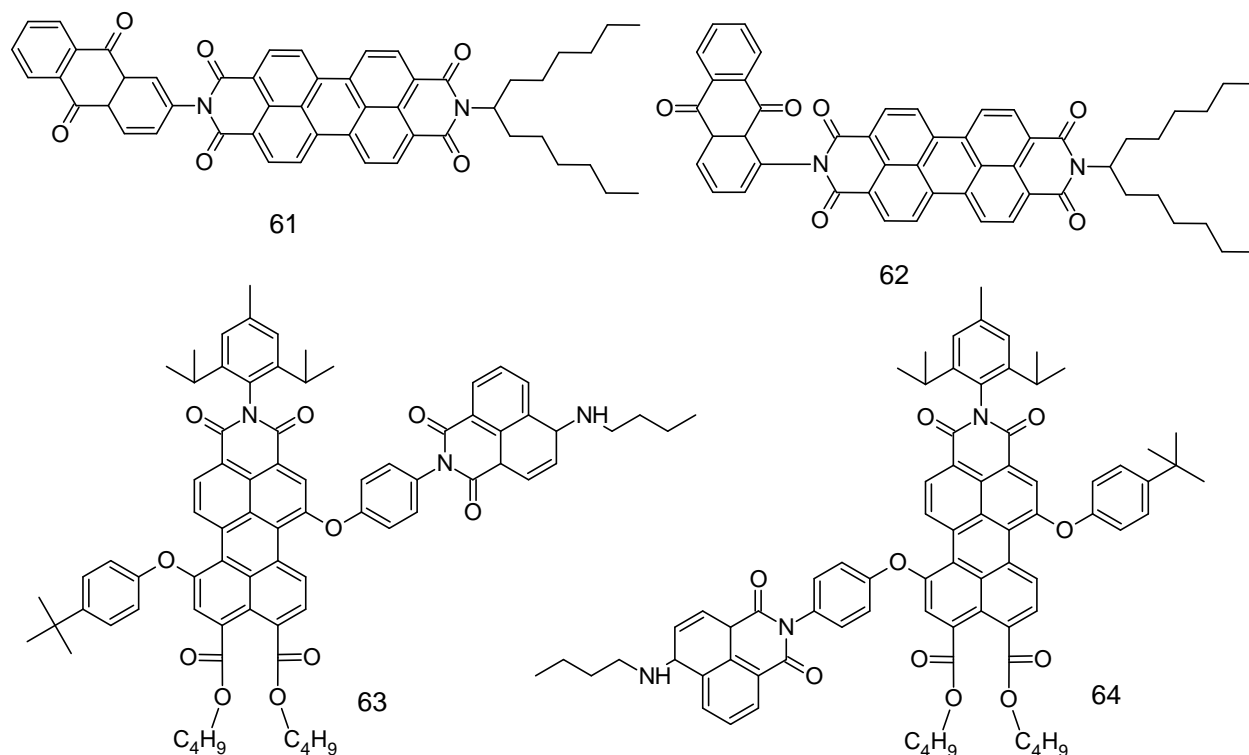


Рисунок 6 – Структурные формулы бифлуорофоров **61-64**

В отличие от порфиринов, производные бисимидов перилентетракарбонной кислоты или периленбисимида имеют высокий квантовый выход люминесценции, большой коэффициент

экстинкции, термически и химически стабильны [131]. Langhals и Saulich показали, что хромофоры с низкими квантовыми выходами флуоресценции могут быть использованы в качестве донорных фрагментов, если их энергия возбуждения достаточно быстро передается излучающему акцептору [132]. Поэтому необходимо контролировать не только расстояние от донора до акцептора, но и ориентацию хромофоров относительно друг друга. Например, бифлуорофор **62**, в котором антрахинон присоединен к периленбисимиду по положению 1 обладает высоким квантовым выходом люминесценции и эффективным внутримолекулярным переносом энергии от донора к акцептору. В то же время в бифлуорофоре **61**, в котором антрахинон присоединен к периленбисимиду по положению 2, переноса энергии не наблюдается. Это, безусловно, является следствием особой и жесткой ориентации двух хромофоров в пространстве [132].

Несимметричные бифлуорофоры **63** и **64**, в которых моноимид 4-(*n*-бутиламино)нафталина, выступающий в роли донора, присоединен в положения 1 или 7 диэфира моноимида перилена, играющего роль акцептора (см. рис. 6) [133]. Спектры поглощения **63** и **64** являются суммой поглощений модельных соединений, соответствующих донору и акцептору, не проявляя дополнительных особенностей, свидетельствующих о взаимодействиях основных состояний хромофоров. Спектры флуоресценции донора и поглощения акцептора хорошо перекрываются, что обеспечивает эффективный внутримолекулярный перенос энергии. При возбуждении либо донорного, либо акцепторного фрагментов излучение происходит исключительно из акцептора, подтверждая высокое значение ETE в этих бифлуорофорах. Однако, в отличие от модели акцептора, квантовый выход флуоресценции соединений **63** и **64** существенно снижается при переходе от неполярного толуола к умеренно полярному дихлорметану и полярному бензонитрилу. Это указывает на наличие дополнительного нерадиационного канала для дезактивации синглетного возбужденного состояния соединений **63** и **64**, например разделения зарядов, в полярных растворителях. Дополнительные исследования методом фемтосекундной спектроскопии показали, что различное строение бифлуорофоров **63** и **64** влияет на безызлучательный переход из возбужденного состояния в основное [133].

1.4. Бифлуорофоры с соотношением донор:акцептор 2:1.

В предыдущем разделе мы рассмотрели бифлуорофоры, содержащие по одному донорному и акцепторному фрагменту. В некоторых случаях строение спейсера или акцептора позволяет создавать молекулы, в которых энергия эффективно передается с двух одинаковых доноров на один акцептор. Это приводит к лучшему поглощению света бифлуорофором за счет увеличения коэффициента экстинкции в области поглощения донора. В работе [134] представлено экспериментальное и расчетное исследование процесса внутримолекулярного электронного

переноса энергии, происходящего в синтезированных бифлуорофорах **65** и **66** (см. рис. 7). Как в системе **65**, так и в **66** донорным хромофором является [(4-хлор-1-нафтил)окси]ацетатная часть, тогда как акцепторные фрагменты относятся к классу 4-диалкиламинонитробензоксадиазолов - хорошо известных флуоресцентных зондов [134]. Оба бифлуорофора отличаются структурной гибкостью. В **65** акцептор и доноры связаны диэтаноломиновым спейсером, тогда как в **66** - через (3*S*, 4*S*)3,4-дигидропирролидиновое кольцо. Стационарные и разрешенные во времени спектроскопические исследования поглощения и флуоресценции показывают, что в бифлуорофорах **65** и **66** происходит быстрый и эффективный внутримолекулярный перенос энергии. Эффективность переноса энергии достигала 99.8% для соединения **65** и 99.6% для **66**. В то же время жесткость, вносимая пирролидиновым кольцом в соединении **66**, делает расстояние между донором и акцептором на 10% больше, чем в соединении **65**, что уменьшает константу скорости переноса энергии в два раза с $(2.86 \pm 0.16) \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ для **65** до $(1.25 \pm 0.08) \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ для **66**. [134]

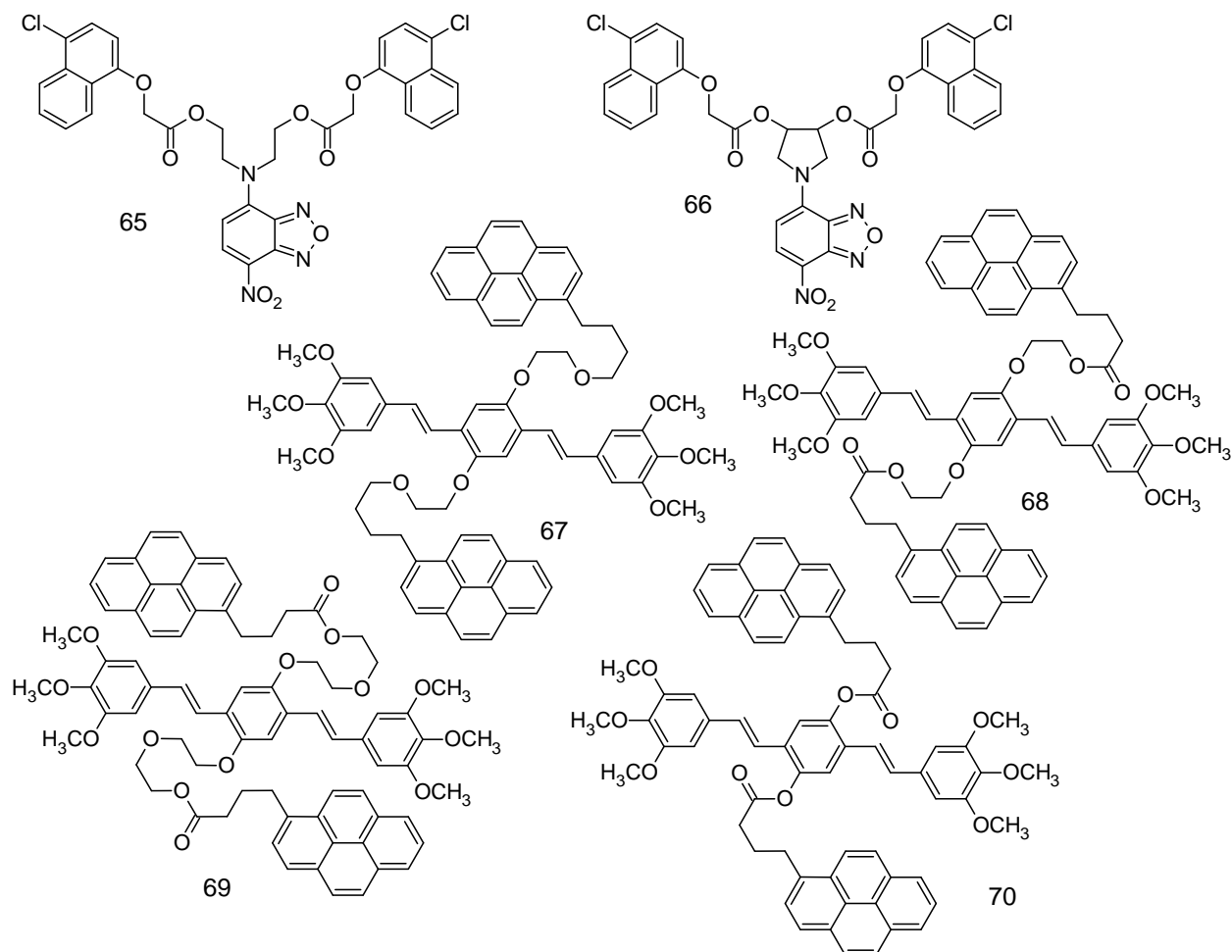


Рисунок 7 – Структурные формулы бифлуорофоров **65-70**

Sierra с соавторами [135, 136] исследовали эффективность электронного переноса энергии в бифлуорофорах **67-70**, состоящих из двух пиреновых донорных групп, присоединенных гибкими алкилоксильными цепочками переменной длины с дистирилбензольным фрагментом,

выступающим в качестве акцептора (см. рис. 7). Эффективность передачи энергии от донорных фрагментов к акцептору очень высока по сравнению с физической смесью пирена и дистирилбензола в тех же концентрациях, в которых перенос энергии составляет только 11% [135]. Исследование флуоресценции с временным разрешением показало эффективный процесс фотоиндуцированного переноса энергии во всех бифлуорофорах **67-70**, происходящий в масштабе времени десятков пикосекунд после возбуждения при 265 нм. Процесс переноса энергии особенно эффективен в соединениях **67** (91%) и **68** (96%), где спейсор, образованный восемью атомами углерода, позволяет сближать донорные и акцепторные хромофоры за счет соответствующего количества гибких одиночных связей. Снижение эффективности переноса до 87% в соединении **70** может быть связано со слишком коротким спейсором, который не позволяет пиреновым фрагментам принять геометрию, благоприятную для передачи энергии. Используя теорию Фёрстера, авторы вычислили расстояние донор–акцептор в каждом бифлуорофоре из экспериментальной скорости переноса энергии, найдя их в диапазоне 8,8–10 Å. На основании чего делается вывод, что процесс передачи энергии зависит не непосредственно от длины спейсора, а от наличия молекулярных конформаций с соответствующими флуктуациями и вращениями, которые позволяют наилучшим образом приблизить донорные и акцепторные хромофоры [136].

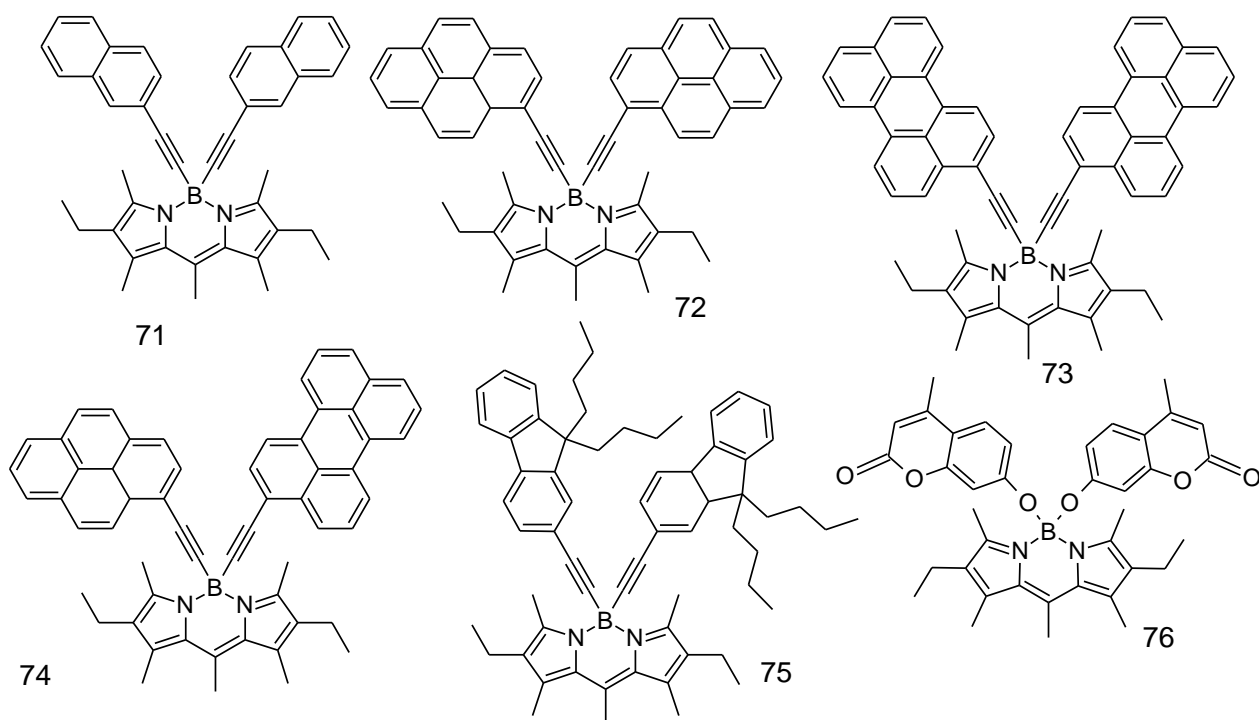


Рисунок 8 – Структурные формулы бифлуорофоров **71-76**

На рисунке 8 представлены несколько бифлуорофоров, в которых различные сопряженные фрагменты присоединены к атому бора в фрагменте BODIPY через этинильный мостик. Не

смотря на то, что этинильный фрагмент обычно участвует в сопряжении и обеспечивает взаимодействие электронных оболочек [137], в случае таких бифлуорофоров, он выступает в роли разделяющего спейсера [138]. Спектры поглощения соединений **71** – **75** можно описать как суперпозицию поглощений олигоароматических фрагментов и BODIPY. При возбуждении в полосу поглощения олигоциклических фрагментов (диапазон 250-470 нм) наблюдалось характерное излучение BODIPY ядра, а не олигоароматических фрагментов. Во всех случаях спектры возбуждения флуоресценции совпадают со спектрами поглощения, что подтверждает очень эффективный перенос энергии от олигоароматических частей к BODIPY. Измерения квантового выхода согласуются с эффективностью 95-100% для этого переноса, за исключением соединения **71**, содержащего нафталиновые группы. Снижение эффективности переноса энергии до 36% для соединения **71** авторы объясняют плохим спектральным перекрытием люминесценции нафталина и поглощения BODIPY [139].

Широкие возможности по химической модификации BODIPY позволили синтезировать бифлуорофор **76**, в котором кумариновый фрагмент присоединен в положение 4 BODIPY через кислородный мостик (см. рис. 8) [140]. Спектр поглощения **76** является суммой поглощений отдельных хромофоров, участвующих в его молекулярной структуре, что свидетельствует об отсутствии электронной связи между хромофорами, по крайней мере в его основном состоянии. Этот же вывод был подтвержден теоретическими расчетами и данными электрохимических измерений. Селективное возбуждение хромофоров в соединении **76** приводит к типичной флуоресценции BODIPY, что свидетельствует о переносе энергии с донора на акцептор с эффективностью близкой к 100%. При этом высокий квантовый выход люминесценции **76** сохраняется и при возбуждении УФ-светом. Эффективный перенос энергии по механизму Фёрстера обеспечивается за счет следующих факторов: спектральное перекрытие спектров излучения донора кумарина с поглощением акцептора; пространственная близость хромофоров; отсутствие орбитального перекрытия, обеспечивающего электронное взаимодействие. Действительно, эффективность переноса энергии была практически одинаковой при снижении температуры, даже при 77 К, где механизм электронного обмена (процесс, активируемый энергией) практически сводится к нулю [140].

В работах Ferdinand C. Grozema с соавторами [141, 142] описаны синтез и исследования оптических свойств серии бифлуорофоров, способных эффективно улавливать солнечную энергию в спектральном диапазоне 350 – 580 нм. Соединения **77-82** были синтезированы путем ковалентного присоединения донорных фрагментов на основе производных моноимида нафталина в положения 1 и 7 перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (соединение **77**), моноимида перилен-3,4,9,10-тетракарбонового тетрабутилэфира (соединения **78,79**), и бисимида перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (соединения **80-82**). Высокостабильная и жесткая

структура, не имеющая электронной связи между донорными и акцепторными компонентами, была реализована с помощью полностью ароматического несопряженного фенокси-спейсера между составляющими хромофорами. Выбор донорных производных нафталина для присоединения к производным перилена основывался на эффективном согласовании их соответствующих оптических свойств для достижения эффективного переноса энергии возбуждения по механизму Фёрстера. Комплексное исследование динамики возбужденного состояния в толуоле выявило количественный и сверхбыстрый (около 1 пс) внутримолекулярный перенос энергии от донорных к акцепторным фрагментам во всех исследуемых системах. Впоследствии возбужденное состояние синглета производных перилена переходит до основного состояния за счет излучения света исключительно акцепторным фрагментом в течение нескольких наносекунд. Перенос электронов от нафталиновых хромофоров к периленам не наблюдался даже для бифлуорофоров, в которых этот процесс термодинамически разрешен, поэтому авторы делают вывод, что жесткая фенольная линкерная группа, используемая в молекулах, препятствует переносу электронов в толуоле. Однако в растворителях более высокой полярности перенос электронов от донора к акцептору энергии становится все более благоприятным [141].

Позднее была систематически изучена динамика возбужденного состояния молекул в зависимости от молекулярной структуры соединения и полярности растворителя. Для этого исследовались соединения **77-82** в серии растворителей возрастающей полярности: толуол, хлороформ, бензонитрил. Бифлуорофоры **77**, **78** и **80**, содержащие наименее богатый электронами энергетический донор, изопентилтиозамещенный нафтален моноимид, проявляли сверхбыстрый перенос энергии (≈ 1 пс), но не переносили заряд и, как следствие, излучали сильную желто-оранжевую флуоресценцию акцептора при возбуждении донора. Другие соединения **79**, **81** и **82**, содержащие богатые электронами доноры энергии, аминзамещенные нафтален моноимиды, демонстрировали сверхбыстрый перенос энергии, за которым следовал более медленный (ок. 20-2000 пс) перенос электронов от донора к возбужденному акцептору. Этот перенос электронов гасил флуоресценцию акцептора до такой степени, что она определялась молекулярной структурой и полярностью растворителя. Таким образом, механизм внутримолекулярного переноса энергии находится в определенной зависимости как от молекулярной структуры соединения, так и от полярности применяемых растворителей.

Затем авторы продолжили исследование влияния полярности растворителя и взаимного расположения донора и акцептора в бифлуорофорах на основе аминзамещенных моноимида нафталина и периленбисимида на механизм и эффективность внутримолекулярного переноса энергии [143]. С этой целью была синтезирована молекула **83**, состоящая из фрагментов, аналогичных по строению соединений **79** и **81**, но присоединенных в имидные положения.

Исследование оптических свойств в растворе полярного растворителя бензонитрила показало, что спектр поглощения соединения **83** равен сумме спектров доноров и акцептора. Это указывает на отсутствие взаимодействий основных состояний хромофоров, что также подтверждено из расчетов электронной структуры бифлуорофора. При возбуждении донорных хромофоров в соединении **83** флуоресценции моноимида нафталина не наблюдалось. Вместо этого наблюдалась исключительно флуоресценция акцептора. Это наблюдение указывает на то, что передача энергии возбуждения от донора к акцептору является количественной. Кроме того, перенос энергии происходил в интервале порядка 0,5-0,6 пс, что значительно быстрее по сравнению с соединениями, опубликованными авторами ранее [141, 142]. Авторы, исследовав фотофизические свойства, доказали, что молекула **83** не имеют внутримолекулярного переноса заряда даже в таких полярных растворителях, как бензонитрил.

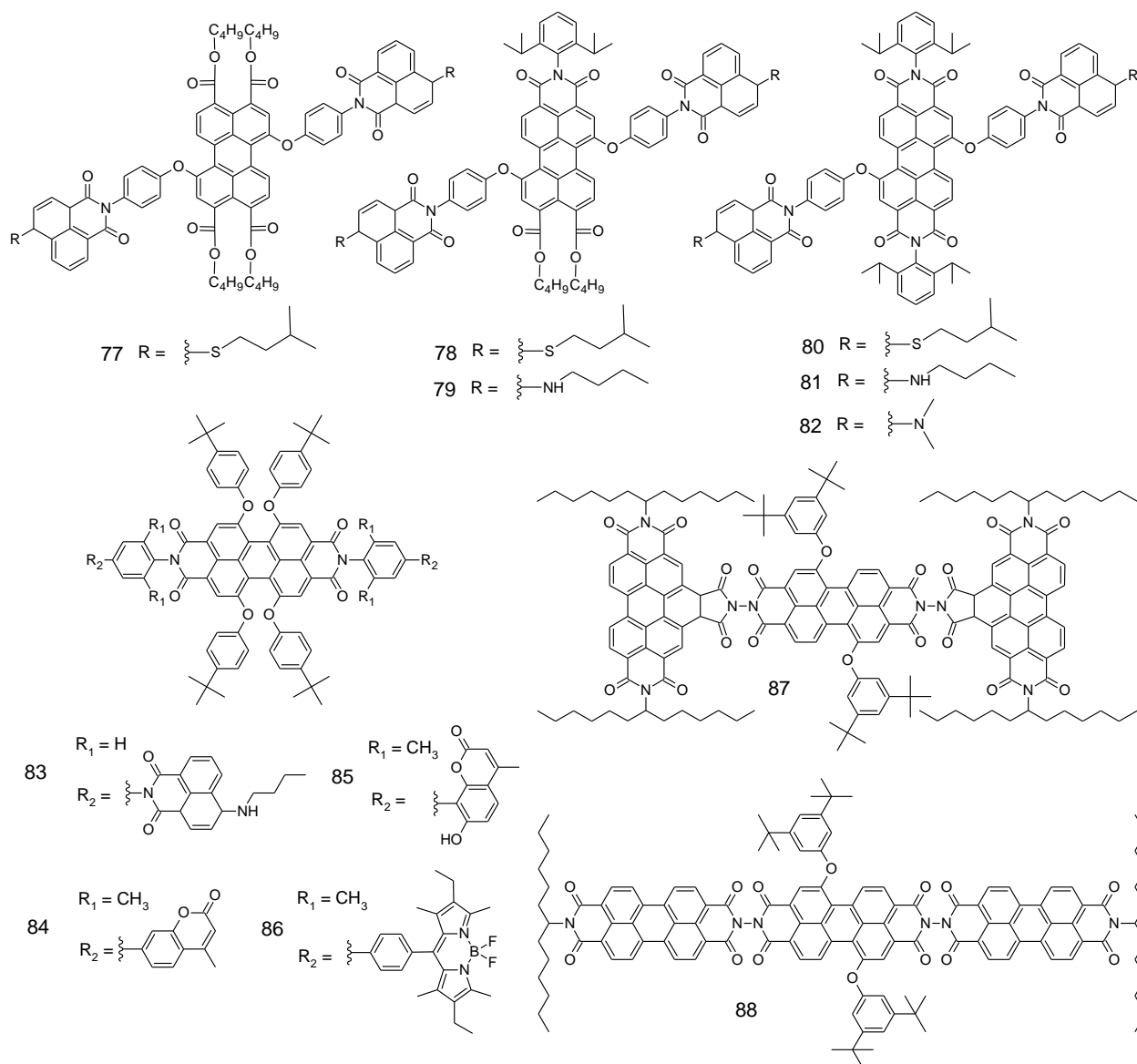


Рисунок 9 – Структурные формулы бифлуорофоров **77-88**

Исследование оптических свойств бифлуорофоров **84** и **85**, в которых периленовый красный объединен с двумя донорными фрагментами представлено в 2017 г [126]. Для этого оба атома азота в его периферийных положениях были функционализированы двумя кумариновыми фрагментами с использованием жесткой орто-метилированной фенильной группы в качестве спейсора. Также акцептор был соединен через тот же спейсор с двумя производными BODIPY, содержащими дополнительную парафенильную группу в мезо-положении дипирринового ядра (соединение **86**). Электронная изоляция фрагментов, обеспечиваемая фенильным спейсором, определяет профиль поглощения новых бифлуорофоров как сумму электронных переходов каждого хромофора, независимо от строения структуры, выступающей в качестве донорной группы. В кумарин-периленовых бифлуорофорах **84** и **85** вместе с поглощением периленбисимида в красной области (максимум 570 нм) появляется УФ-полоса от кумарина (около 325 нм). В соединении **86** присоединение двух фрагментов BODIPY к периленовому ядру создает сильную полосу поглощения при 523 нм вместе с собственным поглощением перилена. Что касается излучения этих бифлуорофоров, то полоса флуоресценции периленбисимида с пиком 600 нм четко преобладает в спектральном профиле независимо как от хромофора, выступающего в качестве донора (кумарин или BODIPY), так и от длины волны возбуждения. Гашение донорной флуоресценции, а также независимость квантового выхода акцепторной флуоресценции от длины волны возбуждения доказывает эффективность внутримолекулярного переноса энергии.

Menelaou с соавторами [144] исследовали бифлуорофоры, состоящие из акцепторного замещенного периленбисимидного фрагмента, связанного либо с двумя бензоперилентрисимидами (соединение **87**), либо с двумя незамещенными периленбисимидными фрагментами (соединение **88**). Такое строение определяет ортогональное положение дипольных моментов в **87** и коллинеарное в **88**. Для обоих бифлуорофоров авторы наблюдали высокоэффективный перенос энергии от донорных к акцепторным фрагментам, происходящий менее чем за 2 пс. Для ортогонально расположенного бифлуорофора наблюдаемые скорости резко контрастируют с моделью Фёрстера, которая предсказывает отсутствие переноса энергии в этой геометрии. Детальное исследование показало, что в соединении **87** осуществляется электронное взаимодействие между донорными и акцепторным фрагментами. Этот факт так же подтверждает батохромный сдвиг спектров поглощения и излучения соединения **87** по сравнению с модельными соединениями [144]. Бифлуорофор **88** в смеси с жидкокристаллической матрицей был использован для изготовления люминесцентного солнечного концентратора [145].

1.5. Трифлуорофоры.

Для максимального расширения области поглощения новых спектросмещающих систем в структуру молекул с эффективным внутримолекулярным переносом энергии вводят не два, а три различных хромофора. Harriman с соавторами синтезировали несколько трифлуорофоров, в которых акцепторами энергии выступали производные BODIPY, а в качестве доноров использовались пирен и перилен [138, 146–149]. В случае асимметричного соединения **74** наблюдается широкий спектр поглощения, включающий в себя полосы поглощения пирена, перилена и BODIPY. Квантовый выход флуоресценции не зависит от температуры и длины волны возбуждения и относительно нечувствителен к изменениям полярности окружающей среды. Это соединение хорошо флуоресцирует при растворении в полимерных матрицах и работает как высокоэффективный солнечный концентратор [138]. Сравнение оптических свойств донорных фрагментов в соединении **74** показывает, что перенос энергии по механизму Фёрстера от пирена к перилену, может конкурировать с прямым переносом от пирена к BODIPY, но это предположение не было подтверждено экспериментально [146].

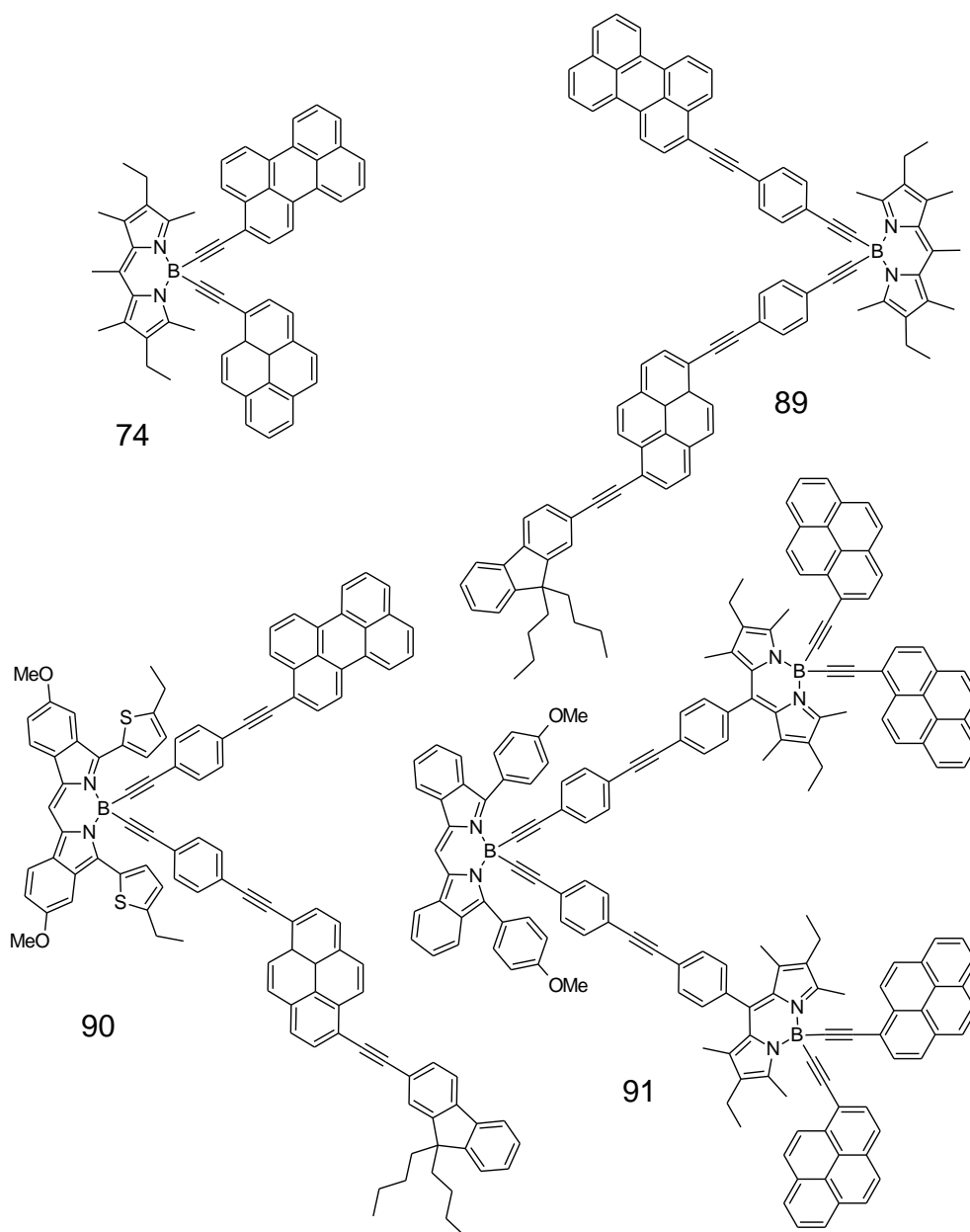


Рисунок 10 – Структурные формулы трифлуорофоров **74**, **89-91**

Позднее был синтезирован трифлуорофор **89**, в котором пиреновый фрагмент, поглощающий в области 280-420 нм, и периленовый фрагмент, с поглощением в области 320-490 нм, были присоединены к акцепторному BODIPY через диэтинилфенильный спейсор [147]. Спектр поглощения соединения **89** представляет собой наложение спектров всех хромофоров, входящих в его состав, и нет никаких явных признаков сильного электронного взаимодействия между ними. Спектр люминесценции после возбуждения УФ-светом соответствует люминесценции акцепторного BODIPY. Скорректированный спектр возбуждения очень хорошо совпадает со спектром поглощения, записанным в диапазоне от 250 до 520 нм, что подтверждает мнение о том, что большинство (т. е. >90%) всех фотонов, поглощенных трифлуорофором **89**, приводят к флуоресценции BODIPY.

Детальные исследования показывают, что несмотря на то, что существует сильное спектральное перекрытие между излучением пирена и поглощением перилена, переноса энергии с пирена на перилен не наблюдается. По результатам расчетов соединение **89** не является жесткой молекулой и, в дополнение к очевидным вращениям, претерпевает значительные изгибные и скручивающие движения вокруг спейсеров диэтинилбензола, что ограничивает осуществление переноса энергии от пирена к перилену по механизму Фёрстера [147].

Использование нового производного BODIPY, поглощающего и излучающего в более длинноволновой области, по сравнению с соединением **89**, привело к новым результатам [148]. По отработанным методикам на соединении **89** был синтезирован трифлуорофор **90**, содержащий флуореновый, пиреновый и периленовый донорные фрагменты. Практически вся энергия фотонов, поглощенных флуореном, пиреном, периленом, передается на акцепторное производное BODIPY. Все отдельные стадии переноса энергии в соединении **90** протекают быстро, и, в отличие от трифлуорофора **89**, скорость переноса от пирена к производному BODIPY значительно выше, чем скорость переноса от перилена к тому же акцептору [148].

В состав трифлуорофора **91** входят два различных производных BODIPY, в одном из которых остатки пирена заменяют атомы фтора, присутствующие в обычном хромофоре на основе BODIPY [150]. В этом случае сначала происходит быстрый внутримолекулярный перенос энергии от пирена к производному BODIPY, к которому он присоединен, и затем более медленный перенос энергии к акцепторному фрагменту. Более 99% энергии, поглощенной молекулой, передается к акцепторному производному BODIPY и излучается последним. Измеренное время жизни флуоресценции составило 7,5 нс. Трифлуорофор **91** подчиняется закону Бера-Ламберта в умеренном диапазоне концентраций и не проявляет явных признаков агрегации в этих условиях. Кроме того, соединение **91** может быть диспергировано в полиметилметакрилате и отлито в тонкую пленку, которая показывает очень похожие спектральные характеристики. Эти пленки стабильны в течение длительного времени под воздействием окружающего света. Такие пленки рассматриваются как очень привлекательные солнечные концентраторы [150].

В 2015 году были представлены трифлуорофоры **92** и **93**, объединяющие в своем строении производные кумарина, BODIPY и родамина [151]. Пиперазин был выбран в качестве спейсера для объединения трех видов хромофоров вместе из-за его соответствующего размера и жесткой структуры. В качестве донорных фрагментов выступали производные кумарина и BODIPY, обладающие высоким коэффициентом экстинкции, квантовым выходом люминесценции и хорошей фотостабильностью и растворимостью. Энергия эффективно передавалась с периферических донорных фрагментов на родаминовый акцептор. Отличие в строении

трифлуорофоров **92** и **93** заключается в различном положении присоединения кумаринового донора к фенильному разветвляющему фрагменту.

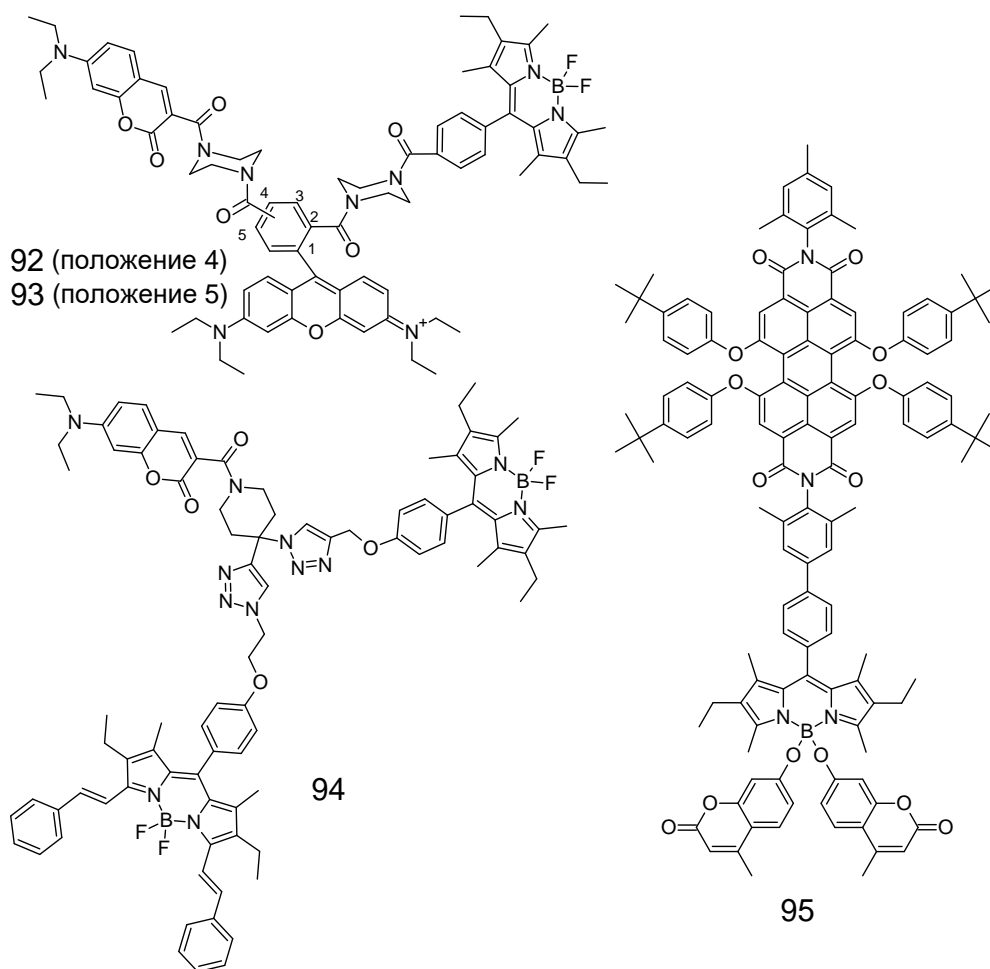


Рисунок 11 – Структурные формулы бифлуорофоров **92-95**

Диапазон поглощения трифлуорофоров **92** и **93** начинается от сине-зеленой до желто-оранжевой областей (330-610 нм), охватывая область сильного излучения солнечного света. Спектр поглощения являлся суммой трех других спектров, соответствующих поглощению кумаринового, BODIPY и родаминового хромофоров. Это свидетельствует об отсутствии специфических взаимодействий в основном состоянии между хромофорами внутри трифлуорофоров. В спектре возбуждения флуоресценции молекул **92** и **93** наблюдались все полосы поглощения составляющих хромофоров. Более того, наложение спектра возбуждения и спектра поглощения показало близкое совпадение по всему спектру. Равные квантовые выходы люминесценции трифлуорофоров **92** и **93**, возбужденных либо на длинах волн донорных хромофоров, либо родаминового ядра, указывают на то, что эффективность внутримолекулярного переноса энергии в представленных трифлуорофорах очень высока (>99%). Авторы показали, что вне зависимости от строения трифлуорофоров **92** и **93** перенос энергии от кумаринового донора может осуществляться как напрямую к родаминовому акцептору, так и через фрагмент BODIPY [151].

В новом трифлуорофоре **94** были использованы те же донорные хромофоры, что и в соединениях **92** и **93**, а родаминовый акцепторный фрагмент заменен на дистирил производное BODIPY [152]. Исследование оптических свойств разбавленного раствора соединения **94** показало, что спектр поглощения содержит характерные максимумы поглощения кумарина, BODIPY и дистирил BODIPY без существенных спектральных сдвигов или изменений формы полос. Эти данные указывают на то, что хромофоры в трифлуорофоре **94** не взаимодействуют в основном состоянии. Авторы детально изучили перенос энергии в бифлуорофорах, содержащих хромофоры, составляющие соединение **94**. Было показано, что во всех возможных парах хромофоров перенос осуществляется практически количественно. Для трифлуорофора **94** значение эффективности переноса энергии превышает 99% [152].

Трифлуорофор **95**, состоящий из производного кумарина, BODIPY и перилена, успешно использовался в качестве лазерного красителя [126]. Спектр поглощения такой молекулы имеет три максимума при 325 нм, 525 нм и 572 нм, соответствующие поглощению каждого из фрагментов. Расчет молекулярных орбиталей подтверждает электронную изоляцию каждой хромофорной единицы в молекуле, поскольку электронная плотность находится исключительно на каждом хромофоре, который сохраняет свой собственный переход поглощения после ковалентной связи, и никакой электронной связи между ними нет. Независимо от длины волны возбуждения наблюдается только яркое излучение от производного перилена (эффективность флуоресценции 82% при 600 нм), что свидетельствует об эффективном внутримолекулярном переносе энергии с доноров на акцепторный фрагмент. Авторы предполагают, что этот перенос идет по каскадному механизму. Сначала от производного кумарина к BODIPY, а затем к конечному периленовому акцептору. Однако, не исключается и прямой перенос энергии с производного кумарина к излучающему перилену. При использовании трифлуорофора **95** в качестве лазерного красителя, он сохранял свою первоначальную эффективность генерации без признаков деградации после множества циклов накачки (более 100 000 циклов). Особо подчеркивается, что фотостабильность системы **95** заметно выше, чем у отдельных соответствующих хромофорных компонентов. В качестве примера приводится факт, что при одинаковых условиях накачки кумариновый и BODIPY фрагменты полностью теряют лазерное излучение всего после 40 000 и 75 000 импульсов накачки, соответственно. То же самое происходит, когда три отдельных компонента физически смешиваются в одном растворе, что наглядно демонстрирует преимущества встраивания их в единую молекулярную архитектуру [126].

Таким образом, подбирая хромофорные фрагменты в соответствии с их оптическими свойствами, можно создавать трифлуорофоры, обладающие эффективным внутримолекулярным переносом энергии, в том числе и каскадным. Объединение нескольких хромофоров в одной

молекуле существенно расширяет область поглощения системы и увеличивает псевдостоксовский сдвиг, а, следовательно, уменьшает самопоглощение люминофора, что открывает новые области применения таких трифлуорофоров.

1.6. Бифлуорофоры с соотношением донор:акцептор более чем 2:1.

Для увеличения поглощающей способности бифлуорофоров в области спектра, не совпадающей с максимумом поглощения акцепторного фрагмента, необходимо максимально повысить содержание донорных блоков в составе люминофора. В молекуле **96** можно выделить один акцепторный фрагмент и четыре донорных [153]. На спектре поглощения выделяются две области, соответствующие поглощению доноров и акцептора. Спектр возбуждения совпадает со спектром поглощения. Эти факты указывают на отсутствие взаимодействия между хромофорами в основном состоянии. Авторы не приводят данных по эффективности переноса энергии, но отсутствие влияния длины волны возбуждения на спектр люминесценции и следов люминесценции доноров, однозначно указывают на высокую эффективность этого процесса [153].

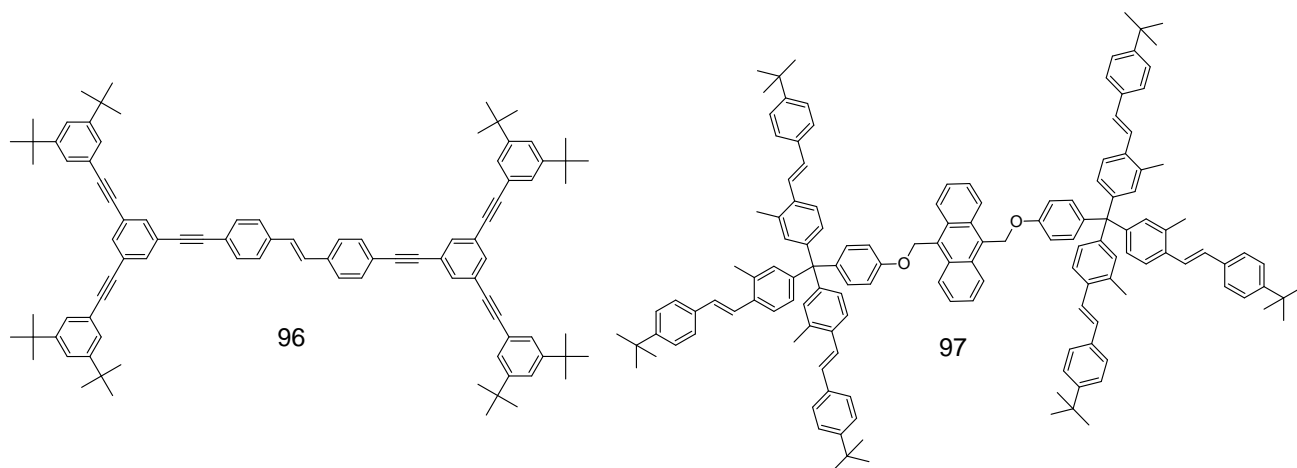


Рисунок 12 – Структурные формулы бифлуорофоров **96-97**

В 2002 году Sengupta и Pal [154] синтезировали и исследовали бифлуорофор **97**, в котором шесть стильбеновых донорных фрагментов объединены с антраценовым акцептором через несопряженный спейсор. В этом случае спектр поглощения представляет собой наложение пиков поглощения стильбеновых дендронов и антраценового ядра. При возбуждении молекулы **97** светом с длиной волны 394 нм, соответствующей поглощению антрацена, возникает излучение с максимумами 402, 422 и 446 нм. А в случае возбуждения при 318 нм, где стильбеновые фрагменты имеют сильное поглощение, излучался свет с максимумами при 387 нм. и 400 нм. Первый пик соответствует излучению стильбеновых доноров, а второй антраценового акцептора. Таким образом, в случае бифлуорофора **97** наблюдается неполный перенос энергии с внешних

донорных групп на центральный акцептор. Авторы объясняют это низкой поглощающей способностью акцептора в области излучения донора (370-390 нм).

Богатая химия производных периленбисимидов обеспечивает их широкое использование в качестве акцепторов в молекулярных системах с эффективным внутримолекулярным переносом энергии. При присоединении донорных фрагментов в положения 1, 6, 7 и 12 периленового ядра получают бифлуорофоры с соотношением донор:акцептор 4:1. Так в работах [155, 156] синтезирован и исследован бифлуорофор **98**, в котором в одной молекуле объединены четыре донорных производных BODIPY и акцепторный периленбисимидный фрагмент (рис. 13). Синтез такой молекулы производили с применением клик-химии. Спектр поглощения соединения **98** равен сумме спектров поглощения доноров и акцептора. Коэффициент экстинкции при 526 нм (коллективное поглощение четырех единиц BODIPY) составляет 240 000 и 45 000 $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ при 582 нм (поглощение периленбисимида). Это указывает на отсутствие взаимодействия между хромофорами в основном состоянии. Спектр флуоресценции совпадает с люминесценцией акцептора. Авторы оценили эффективность передачи энергии в 99% [155]. Предложенный синтетический подход позволяет получить молекулу, в которой содержится восемь донорных фрагментов. В этом случае эффективность переноса снижается за счет увеличенного расстояния между донорами и акцептором [156].

В отличие от других акцепторов, таких как порфирины или хлорофиллы, которые широко применяются в молекулярных антеннах, периленбисимиды являются очень бедными электронами фрагментом. Поэтому выбор хромофоров в бифлуорофоре должен учитывать способность компонентов переносить электроны и/или дырки в их возбужденных состояниях, чтобы предотвратить нежелательные конкурентные процессы переноса электронов. Flamigni с соавторами [157] охарактеризовали с помощью ряда спектроскопических методов фотоиндуцированные процессы в бифлуорофоре **99** и отсортировали элементарные механизмы диссипации энергии при поглощении света. При возбуждении нафталимидных донорных хромофоров происходит быстрый перенос 90% энергии на акцепторный периленимидный фрагмент. Оставшиеся 10% энергии расходуются на перенос электронов от доноров к акцептору [157].

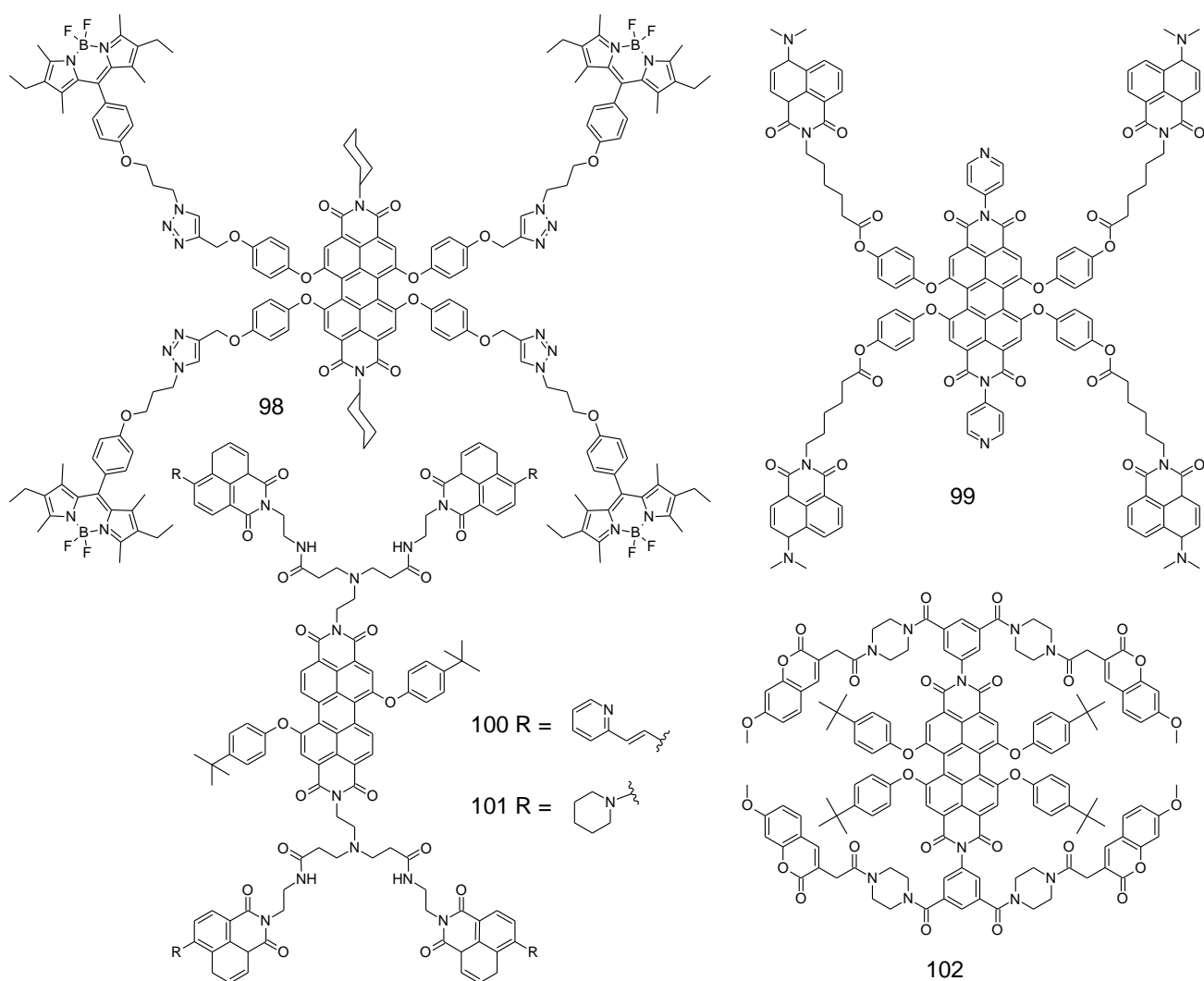


Рисунок 13 – Структурные формулы бифлуорофоров **98-102**

В молекуле периленбисимида только два атома азота, но использование центра ветвления позволяет создавать системы, в которых четыре донорных фрагмента присоединены к азоту в периленимидном акцепторе. Два бифлуорофора **100** и **101**, содержащие четыре нафталимидных донорных фрагмента и два различных третичных амина, как рецепторы на протон или катион железа (III), были синтезированы и исследованы [158]. Молекулы **100** и **101** проявляли высокую селективность по отношению к катиону железа (III) в присутствии различных других катионов металлов и чувствительность к протону, при связывании с которыми изменяются свойства возбужденного состояния акцептора и индуцируется передача энергии от донора к акцептору по механизму Фёрстера с эффективностью 96-98%.

В бифлуорофоре **102** в качестве донорных фрагментов были выбраны производные кумарина [159]. Приведенные в работе спектры поглощения и люминесценции доказывают, что на спектроскопические свойства периленбисимидного ядра ковалентное присоединение кумарина не влияет, и передача энергии осуществляется по механизму Ферстера с эффективностью более 99%. Отсутствие взаимодействия между донорами и акцептором в

основном состоянии и, как следствие, возможного электронного переноса энергии подтвердили так же методом цикловольтамперометрии.

1.7. Заключение по литературному обзору.

Смещение длины волны света является актуальной задачей во многих областях науки и техники. Одним из возможных подходов к созданию эффективных сместителей спектра является конструирование систем, в которых различные хромофоров объединены в одной молекуле, так чтобы осуществлялся эффективный индуктивно резонансный перенос энергии. Подбирая хромофоров различного строения, можно тонко настраивать оптические свойства (область поглощения, максимум спектра излучения и квантовый выход люминесценции) сместителей спектра в зависимости от потребностей. А изменяя соотношение донорных и акцепторного фрагментов, можно увеличивать поглощающую способность молекулы в определенной области и, как следствие, уменьшать самопоглощение люминофора за счет уменьшения его концентрации.

В данном обзоре мы рассмотрели различные варианты строения систем, обладающих эффективным внутримолекулярным переносом энергии. Но мы не затронули большое количество систем, в которых в качестве акцепторов выступали производные порфиринов [160–162] или фуллеренов [163–165]. Это объясняется низким квантовым выходом люминесценции таких хромофоров, а эффективное излучение фотонов является необходимым критерием для хорошего сместителя спектра. Несмотря на это, порфиринсодержащие бифлуорофоров могут успешно выполнять роль искусственных фотосинтетических центров [166–168], сенсоров на ионы ртути или железа [169], органических красителей в электролитических солнечных батареях [170], а бифлуорофоров, содержащие остатки фуллеренов, - в качестве антибактериальных агентов [171].

Так же наше внимание не коснулось дендримеров, проявляющих свойства «молекулярных антенн». Дендримеры представляют собой моодисперсные сверхразветвленные полимеры регулярного строения [172]. В структуре дендримеров можно выделить ядро, внутреннюю оболочку и периферическую область. Такое строение позволяет точно контролировать положение и ориентацию хромофоров при их введении в дендритную структуру, что обеспечивает заданные расстояния и соотношение между донорными и акцепторными фрагментами. В дендритной молекуле с эффективным внутримолекулярным переносом энергии массив концевых донорных хромофоров собирает множество фотонов и передает их энергию в акцепторный блок, расположенный в ядре дендримера. Акцептор, который может возбуждаться независимо от периферии, также вносит свой вклад в общий сбор света. Поскольку излучение

наблюдается только из ядра, система служит пространственным и спектральным концентратором энергии [173].

Дендримеры с эффективным внутримолекулярным переносом энергии могут быть использованы для осуществления нескольких видов преобразования энергии: света в свет (поглощение в широком диапазоне с последующим монохромным излучением), света в электричество (применением в различных новых фотоэлектрических системах) и света в химическую энергию (подобно природным фотосинтетическим системам) [173]. Широкое применение дендритных структур высших генераций в качестве сместителей спектра света ограничено сложностью их синтеза и, как следствие, высокой ценой таких материалов. Хотя маловероятно, что нынешнее поколение светосборных дендримеров будет использоваться в каких-либо, кроме самых специализированных, областях применения из-за несколько утомительного и дорогостоящего характера их синтеза,

Таким образом, в представленном обзоре продемонстрированы возможные подходы к созданию молекулярных систем, содержащих несколько различных хромофоров и проявляющих индуктивно резонансный перенос энергии, как эффективных сместителей спектра света с заданными оптическими свойствами.

Глава 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ*

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

2.1.1. 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 [18]. 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 [174, 175]. В настоящее время наиболее эффективными способами получения сопряженных олигомеров являются различные реакции металлорганического синтеза (реакции Сузуки-Мияуры [176–180], Кумада-Такао-Корриу [181, 182], Хека [183, 184], Стилле [185–187], Соногоширы [188, 189] и др.)

На первом этапе работы нами были синтезированы модельные сопряженные олигомеры с четырьмя ароматическими фрагментами и концевыми триметилсилильными группами, выступающие в роли акцепторов в КМА. Следует отметить, что синтез **TMS-PTTP-TMS** осуществлялся тремя различными способами (Рисунок 14). 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-бромсукуинимидом 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-бромо-4-(триметилсилил)бензол (**4**) с выходом 91%. Литиированием последнего с последующим взаимодействием с 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксибороланом (IPTMDOB) было получено борорганическое производное триметилсилилбензола (**5**) практически с количественным выходом (98%). Затем полученное борорганическое производное вводили в реакцию металлорганического синтеза в условиях Сузуки с 5,5'-дибром-2,2'-битиофеном (**2**) с образованием искомого олигомера [190, 191]. Выход целевого продукта составил 72% (Рисунок 14а).

* В этом разделе используется независимая нумерация соединений

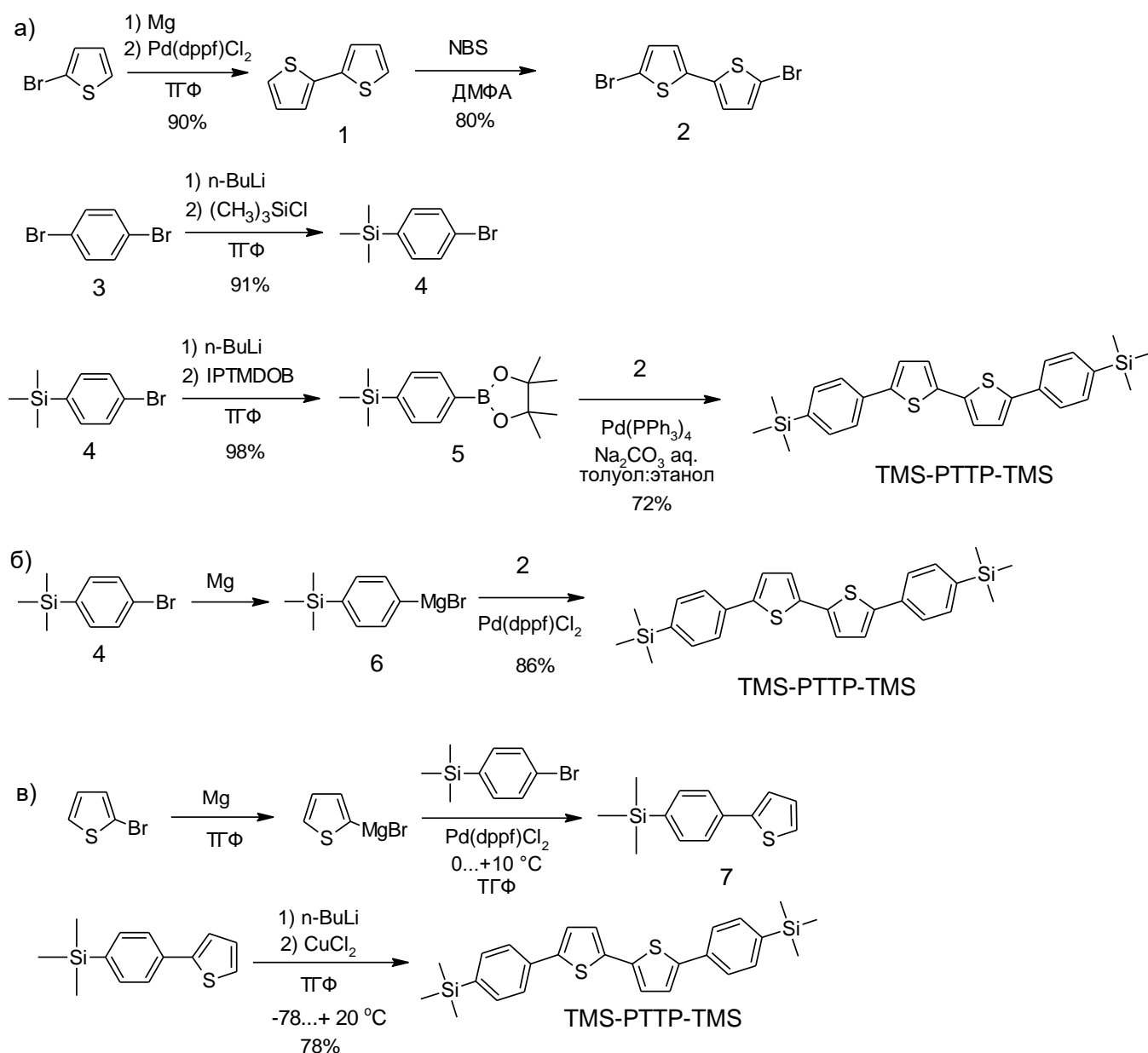


Рисунок 14 – Схема синтеза олиготиофен-фенилена **TMS-PTTP-TMS** различными методами

Второй подход основывался на реакции металлорганического синтеза в условиях Кумадэ (Рисунок 14б). Для этого при взаимодействии соединения **4** с магнием получали магнийорганическое 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 сдваивании триметил[4-(2-тиенил)фенил]силана (**7**), полученного взаимодействием тиенилмагний бромида с 1-бromo-4-(триметилсилил)бензолом (**4**) в условиях реакции Кумадэ. В данном случае выход целевого олигомера **TMS-PTTP-TMS** составил 78%.

Для выявления влияния атома кремния на свойства олиготиофенфениленов был осуществлен синтез производного **PTTP** с метильными концевыми заместителями осуществляли по схеме, представленной ниже (Рисунок 15). Для этого 4-бромтолуол (**8**) вводили во взаимодействие с магнием с образованием толилмагний бромид (**9**), который вступал в реакцию с 5,5'-дибром-2,2'-битиофеном (**2**) в условиях Кумады. После очистки выход целевого продукта составил 70% [192].

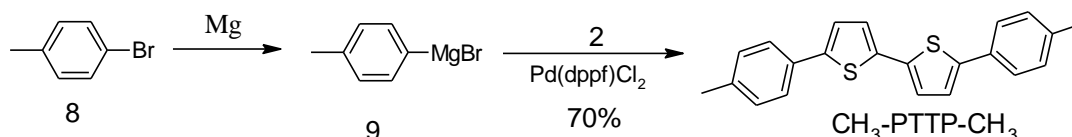


Рисунок 15 – Схема синтеза олиготиофен-фенилена **CH₃-PTTP-CH₃** различными методами

Оптические свойства полученных новых олигомеров изучали методом люминесцентной спектроскопии в разбавленных растворах в ТГФ. Спектры поглощения записывали на спектрофотометре UV-2501PC фирмы «Shimadzu» (Япония). Спектры флуоресценции измеряли на разработанном и изготовленном ранее в ИСПМ РАН сканирующем спектрофлуориметре, состоящем из источника возбуждения (дуговая ксеноновая лампа 150 Вт), двух монохроматоров типа Сейя-Намиока и двух фотоэлектронных умножителей [193]. Спектры измеряли в области 200 – 800 нм в разбавленных растворах в ТГФ с концентрацией 10^{-5} - 10^{-6} моль/л во избежание самопоглощения (Рисунок 16).

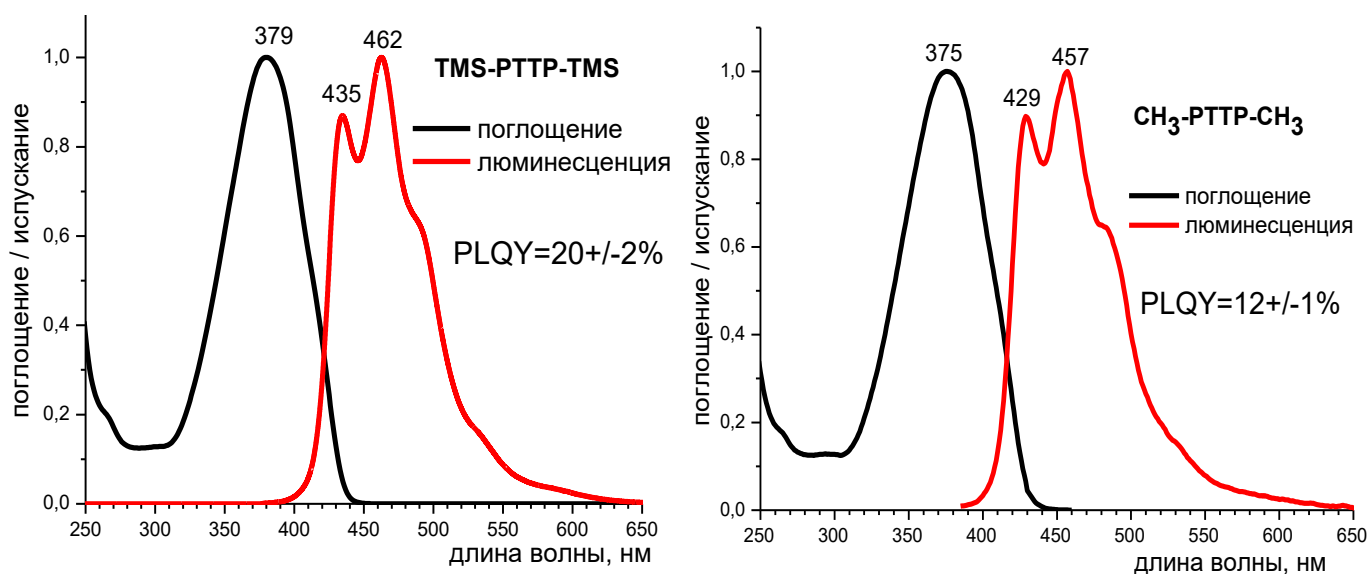


Рисунок 16 - Оптические свойства разбавленных растворов тиофен-фениленовых олигомеров **TMS-PTTP-TMS** и **CH₃-PTTP-CH₃** в ТГФ

Анализ полученных результатов показал, что введение триметилсилильных групп в молекулу олигомера приводит к батохромному сдвигу максимумов спектров поглощения и

люминесценции на 5 нм по сравнению метильным производным **PTTP**. При этом квантовый выход люминесценции увеличивается практически в два раза – до 20%.

Известно, что олигомеры, содержащие в своем составе флуореновый фрагмент, обычно обладают хорошими люминесцентными свойствами [194, 195]. Поэтому следующим шагом был синтез [(9,9-дидецил-9H-флуорен-2,7-диил)дифен-4,1-диил]бис{триметилсилана} **TMS-PFluP-TMS** и [(9,9-дидецил-9H-флуорен-2,7-диил)дитиен-2,5-диил]бис{триметилсилана} **TMS-TFluT-TMS** (Рисунок 17).

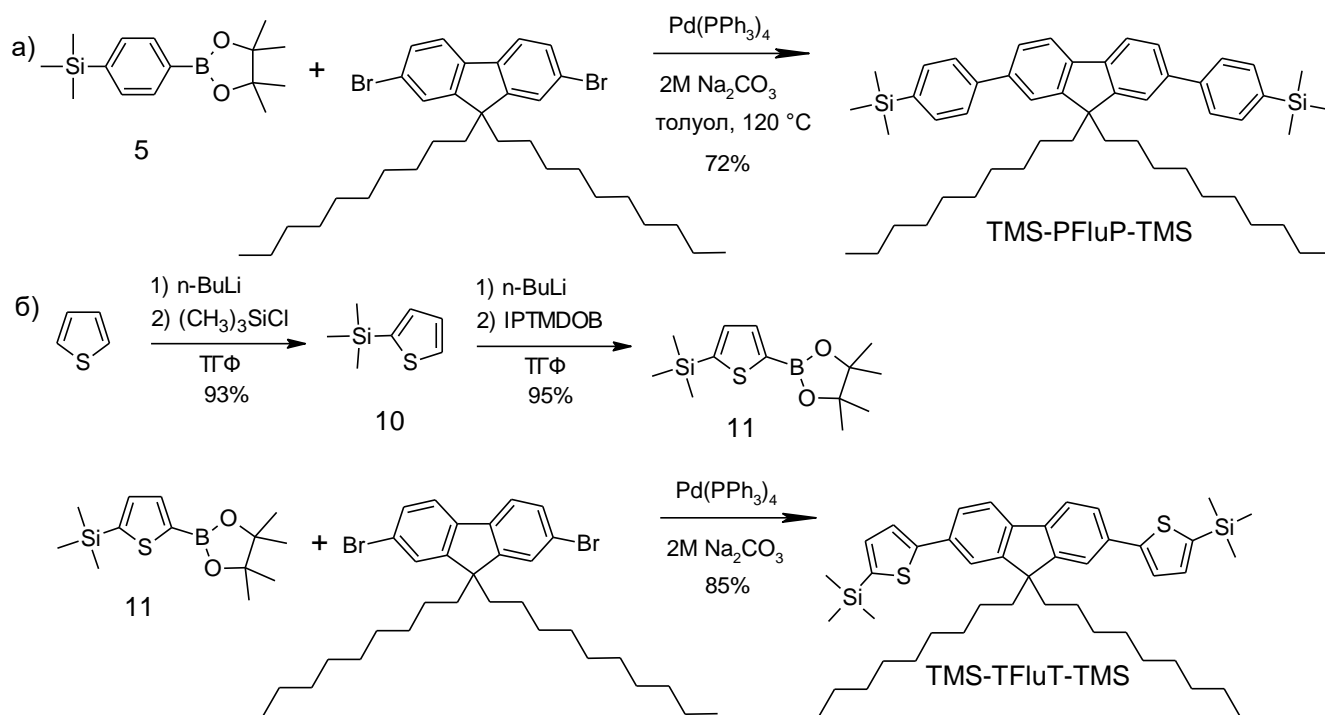


Рисунок 17 – Схема синтеза **TMS-PFluP-TMS** и **TMS-TFluT-TMS**

Олигомер с фенильными фрагментами был получен при взаимодействии соединения **5** с 2,7-дибромо-9,9-дидецил-9H-флуореном в условиях Сузуки с реакционным выходом 72% (Рисунок 17а). Для синтеза **TMS-TFluT-TMS** сначала получили борорганическое производное 4,4,5,5-тетраметил-2-[5-(триметилсилил)-2-тиенил]-1,3,2-диоксоборолан (**11**). Тиофен взаимодействовал с раствором BuLi с образованием монолитиевого производного, взаимодействием которого in situ с триметилхлорсиланом получили 2-триметилсилилтиофен (**10**) с выходом 93%. Литиированием последнего с последующим взаимодействием с IPTMDOB получили соединение **11** с выходом 95%. Оно вступало в реакцию в условиях Сузуки с образованием искомого **TMS-TFluT-TMS** с реакционным выходом 85%.

Исследование оптических свойств разбавленных растворов **TMS-PFluP-TMS** и **TMS-TFluT-TMS** показало, что введение флуореновых фрагментов значительно повысило PLQY

олигомеров до 74% и 87%, соответственно. Замена фенильного фрагмента на тиофеновый приводит к батохромному сдвигу как максимумов спектров поглощения, так и спектров люминесценции на 30 нм (Рисунок 18).

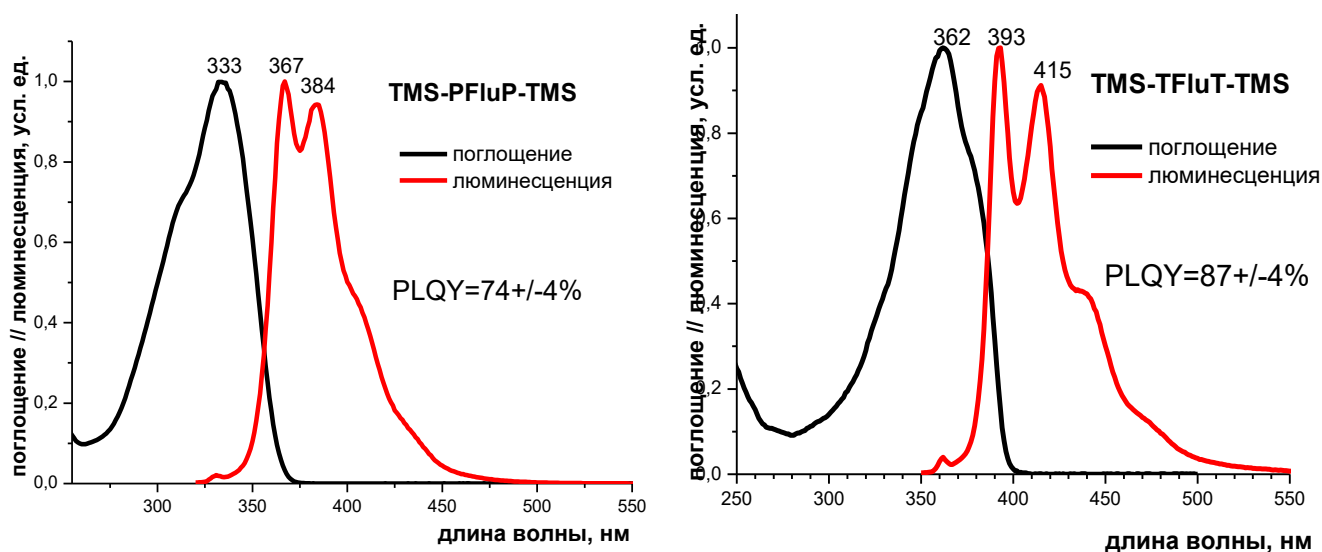
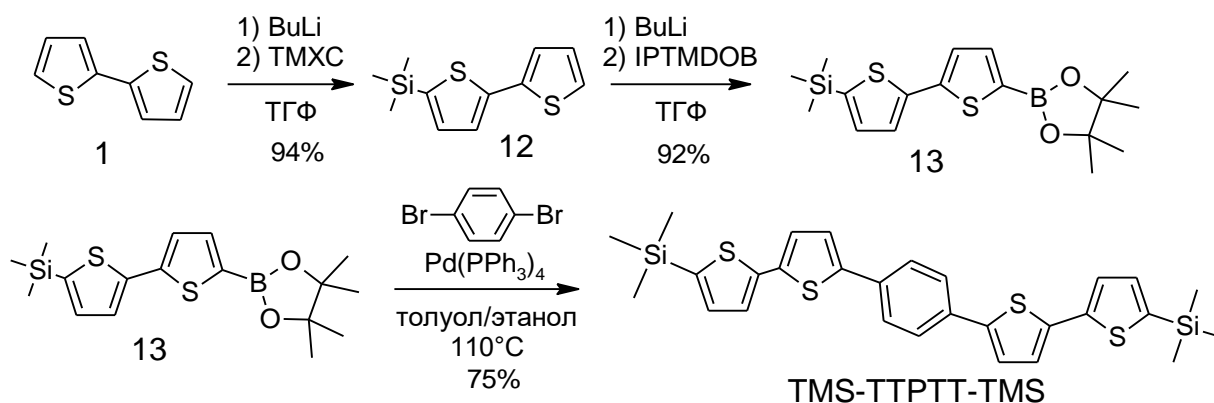


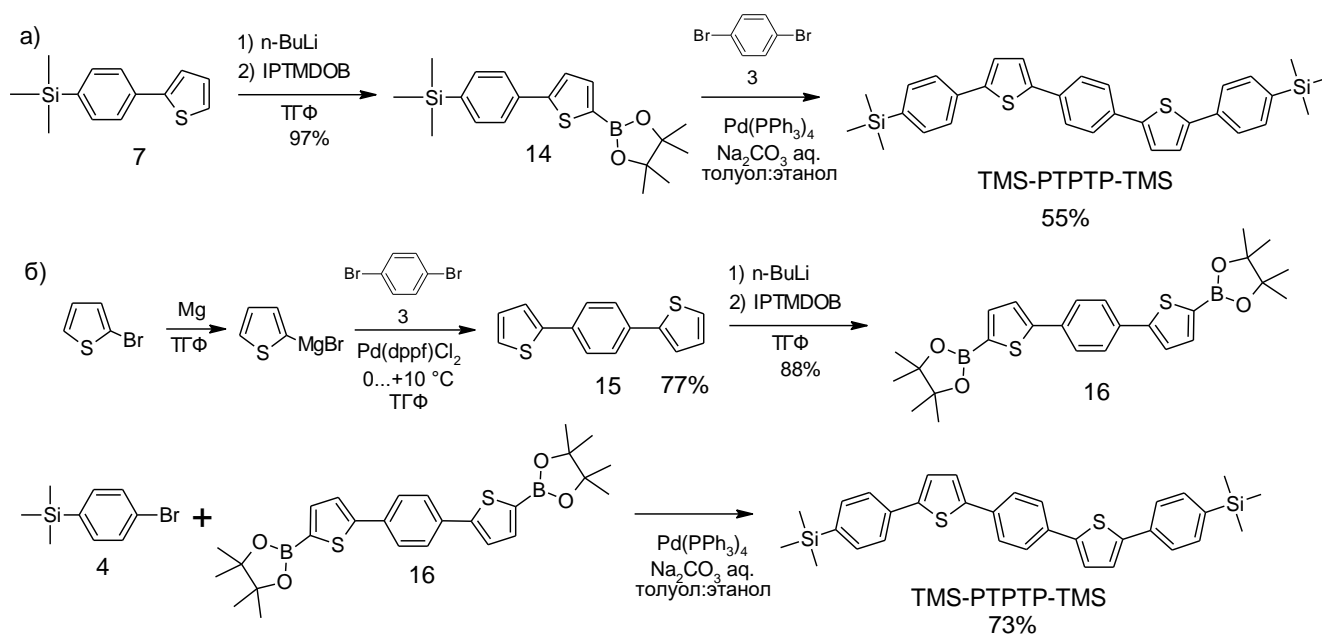
Рисунок 18 - Оптические свойства разбавленных растворов тиофен-фениленовых олигомеров **TMS-PFluP-TMS** и **TMS-TFluT-TMS** в ТГФ

Увеличение сопряжения в олигоароматических системах приводит к изменению оптических свойств молекул (сдвиг в красную область максимумов пиков поглощения и люминесценции, увеличение коэффициента экстинкции и др.), но, в то же время, уменьшает растворимость таких систем. Поэтому, на следующем этапе работы были синтезированы олиготиофенфенилены, содержащие в своем составе пять ароматических фрагментов и концевые триметилсилильные группы.

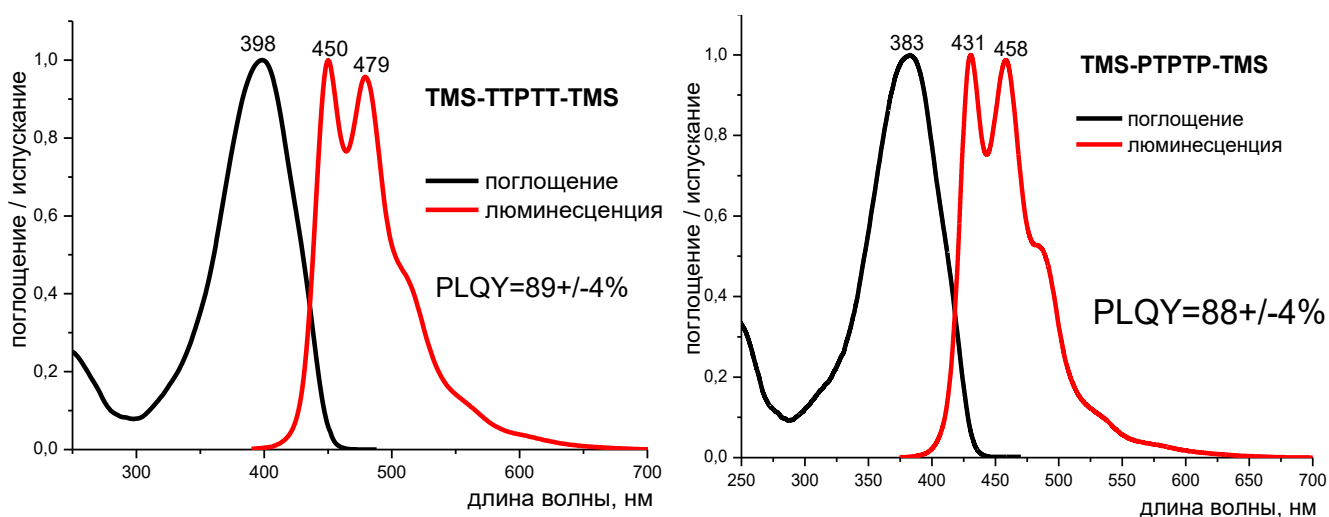
Трёхстадийный синтез **TMS-ТТРГТ-TMS** представлен на схеме ниже (Рисунок 19). На первом этапе получили монотриметилсилильное производное 2,2-битиофена (**1**) 5-(триметилсилил)-2,2'-битиофен (**12**) последовательным литиированием **1** и взаимодействием с триметилхлорсиланом. Затем получили его литиевое производное, которое прореагировало с IPTMDOB с образованием борорганического производного **13**. Последнее взаимодействовало с 1,4-дибромбензолом в условиях реакции металлоорганического синтеза Сузуки. Выход целевого продукта **TMS-ТТРГТ-TMS** составил 75%.

Рисунок 19 - Схема синтеза **TMS-TTPPT-TMS**

Затем была получена молекула, содержащая три фенильных и два тиофеновых фрагмента и концевые триметилсилильные группы (**TMS-PTPT-TMS**). Выбор такого строения сопряженного олигомера обусловлен хорошими люминесцентными свойствами фрагмента **PTPT**, известного из литературы как AC5 [196–198]. Было разработано два подхода к синтезу целевого продукта. Первый можно обозначить как 2+1+2. В этом случае (Рисунок 20а) сначала синтезировали борорганическое производное {4-[5-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан-2-ил)тиен-2-ил]фенил}(триметил)силан (**14**). Для этого соединение **7** реагировало с н-бутиллитием и IPTMDOB с образованием **14** с выходом 97%. Выделенное борорганическое производное без дополнительной очистки использовалось в реакции с п-дибромбензолом **3** в условиях реакции металлоорганического синтеза по Сузуки. Полученный искомый олигомер очищали множественной перекристаллизацией из толуола и сублимацией в вакууме. Выход продукта составил 55% [199]. Одним из недостатков реакции в условиях Сузуки является образование побочного продукта при сдвигании борорганического производного. В этом случае образуется олиготиофенфенилен с четырьмя сопряженными ароматическими кольцами и триметилсилильной концевой группой. Разделение основного продукта и побочного вызывает большие трудности, поэтому мы разработали альтернативный метод синтеза, который можно обозначить 1+3+1 (Рисунок 20б).

Рисунок 20 - Два подхода к синтезу **TMS-PTPTP-TMS**

В этом случае сначала синтезировали 1,4-бис(2-тиенил)-бензол (**15**) по реакции металлоорганического синтеза в условиях Кумады при взаимодействии 2-тиенил магний бромида с *p*-дибромбензолом (**3**) с выходом 77%. Затем он последовательно литировался бутиллитием и взаимодействовал с IPTMDOB с образованием диборорганического производного с выходом 88%. Последнее вступало в реакцию с (4-бромфенил)(триметил)силаном (**4**), полученным ранее, в условиях металлоорганического синтеза по Сузуки. После многократной очистки выход искомого олиготиофенфенилена с пятью сопряженными ароматическими кольцами и триметилсилильной концевой группой составил 73%.

Рисунок 21 - Оптические свойства разбавленных растворов тиофен-фениленовых олигомеров **TMS-TPPTT-TMS** и **TMS-PTPTP-TMS** в ТГФ

Данные исследования оптических свойств разбавленных растворов **TMS-TPPTT-TMS** и **TMS-PTPTP-TMS** в ТГФ указывают на то, что увеличение количества фениленовых фрагментов

вместо тиофеновых приводит к небольшому гипсохромному сдвигу максимумов спектров поглощения (на 15 нм) и люминесценции (≈ 20 нм). При этом квантовый выход люминесценции практически не изменяется и остается достаточно высоким.

Для исследования влияния введения перфторированных бензольных фрагментов в сопряженные олигомеры на их свойства, были синтезированы несколько молекул, содержащих различное число таких фрагментов и олигомер без атомов фтора (Рисунок 22) [200]. Синтетическая схема включала в себя сочетание реакций металлорганического синтеза в условиях Кумады, Сузуки и реакцию взаимодействия литийорганических производных с перфторбензолами. В случае 2,2'-(2,3,5,6-тетрафтор-1,4-фенилен)бис(5-фенилтиофена) (**PT_FTP**) на первом этапе по реакции металлорганического синтеза в условиях Кумады с высоким выходом был получен 2-фенилтиофен (**17**). Затем он последовательно литиировался раствором BuLi в гексане и взаимодействовал с перфторбензолом с образованием целевого продукта с выходом 74% (Рисунок 22а).

Для синтеза 2,2'-(1,4-фенилен)бис[5-(перфторфенил)тиофена] (**P_FTP_FTP_F**) и 2,2'-(2,3,5,6-тетрафтор-1,4-фенилен)бис[5-(перфторфенил)тиофена] (**P_FTP_FTP_FTP_F**) были необходимы прекурсоры, содержащие тиофеновые фрагменты на периферии. Соединение **15** было синтезировано ранее, а 2,2'-(2,3,5,6-тетрафтор-1,4-фенилен)дифенилтиофен (**18**) образовывался при взаимодействии тиенил лития с перфторбензолом с выходом 71%. Последовательное литиирование этих прекурсоров BuLi и обработка большим избытком перфторбензола приводили к **P_FTP_FTP_F** и **P_FTP_FTP_FTP_F** с выходами 30% и 24%, соответственно (Рисунок 22б, в). Пониженные выходы реакций объясняются необходимостью получения дилитиевых производных соединений **15** и **18**.

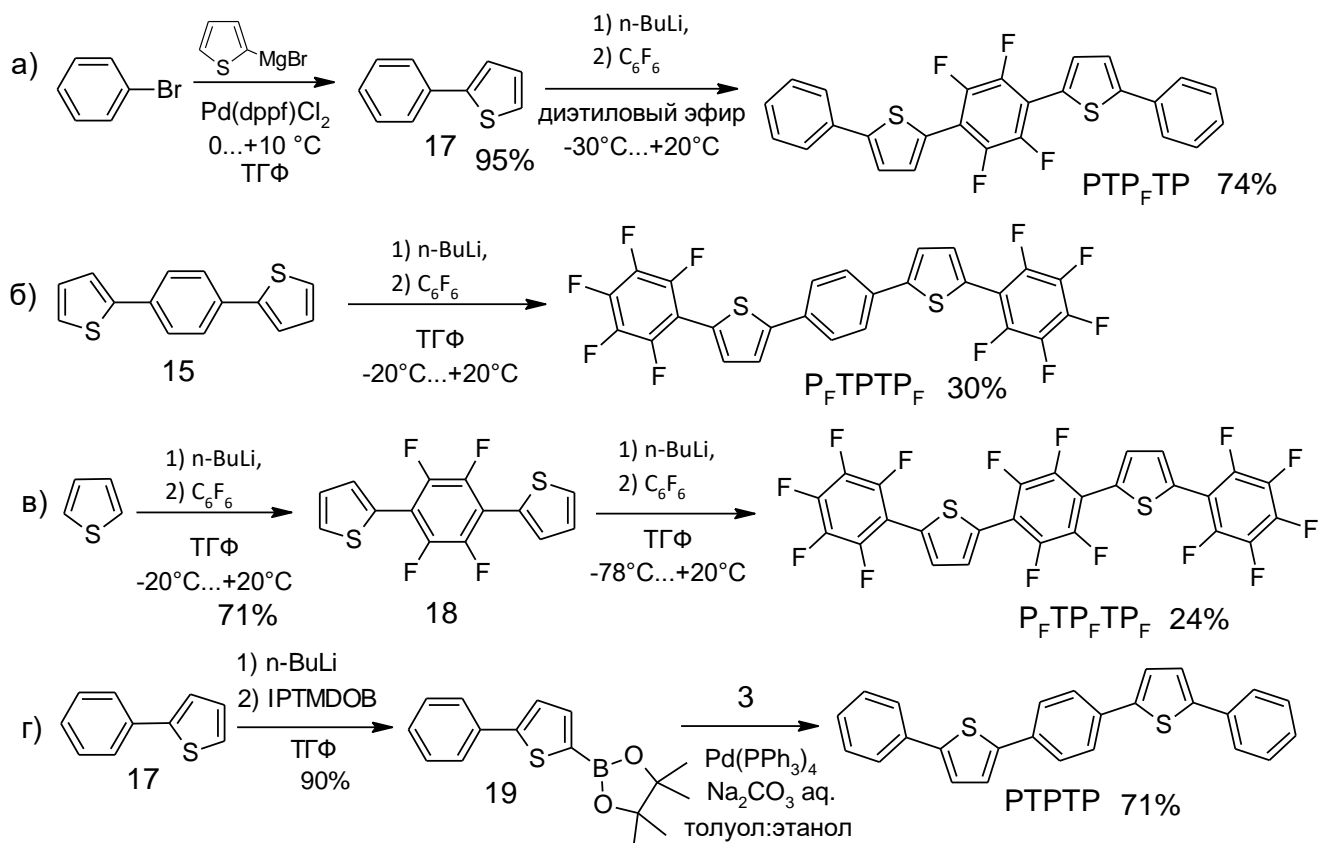


Рисунок 22 - Схема синтеза олигомеров, содержащих перфторированные бензольные фрагменты, и модельного соединения

Синтез 2,2'-(1,4-фенилен)бис(5-фенилтиофена) (**PTPTP**), проводили по реакции металлорганической химии в условиях Сузуки. Литиированием соединения **17** с последующим взаимодействием с IPTMDOV получили борорганическое производное **19** с выходом 90%. Оно вступало в реакцию с 1,3-дибромбензолом **3** в условиях Сузуки с образованием искомого **PTPTP**.

Сравнение оптических свойств синтезированных олигомеров в разбавленных растворах толуола представлены ниже (Рисунок 23). Спектры поглощения не структурированы, в то время как спектры люминесценции имеют несколько максимумов. Спектры поглощения и люминесценции очень близки для всех олигомеров. Для **P_FTPTP_F** и **P_FTP_FTP_F** наблюдается гипсохромный сдвиг максимумов спектров поглощения на ~0,1 эВ. Для спектров люминесценции так же наблюдается гипсохромный сдвиг, который увеличивается с увеличением перфторированных фрагментов. Значения PLQY являются высокими для всех олигомеров и повышаются в ряду **PTPTP** (79±4%), **PTP_FTP** (80±4%) и **P_FTPTP_F** (85±5%) **P_FTP_FTP_F** (90±5%) [200].

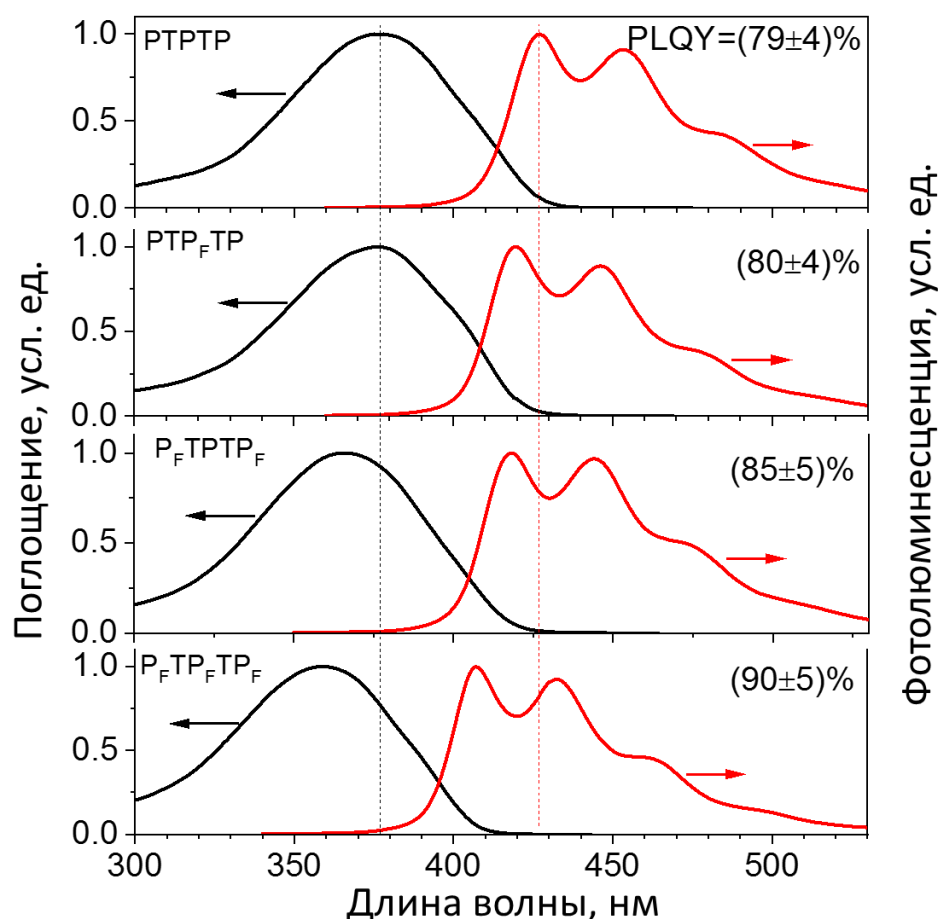


Рисунок 23 - Сравнение оптических свойств олигомеров, содержащих перфторбензольные фрагменты, в разбавленных растворах толуола: поглощение (черные линии) и люминесценция (красные линии)

Помимо олиготиофенфениленов с пятью сопряженными ароматическими кольцами был синтезирован олигомер с шестью сопряженными ароматическими кольцами и триметилсилильной концевой группой (Рисунок 24). Для этого ранее полученные соединения **14** и **2** взаимодействовали в условиях Сузуки. Полученный оранжевый осадок многократно перекристаллизовывали из толуола. Выход целевого продукта **TMS-P4TP-TMS** составил 71% [191].

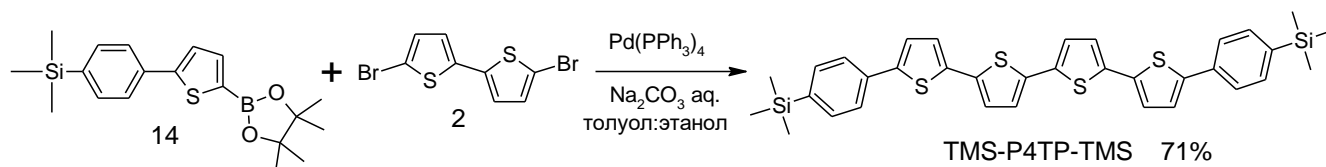


Рисунок 24 - Схема синтеза олиготиофенфенилена с шестью сопряженными ароматическими кольцами и триметилсилильной концевой группой

Сравнение оптических свойств олигомеров близкого строения с четырьмя и шестью ароматическими фрагментами показало, что с увеличением длины сопряжения происходит ожидаемый батохромный сдвиг максимумов спектров поглощения и люминесценции (Рисунок

25). Кроме того, наблюдается увеличение эффективности люминесценции более чем в два раза с 20 до 44%.

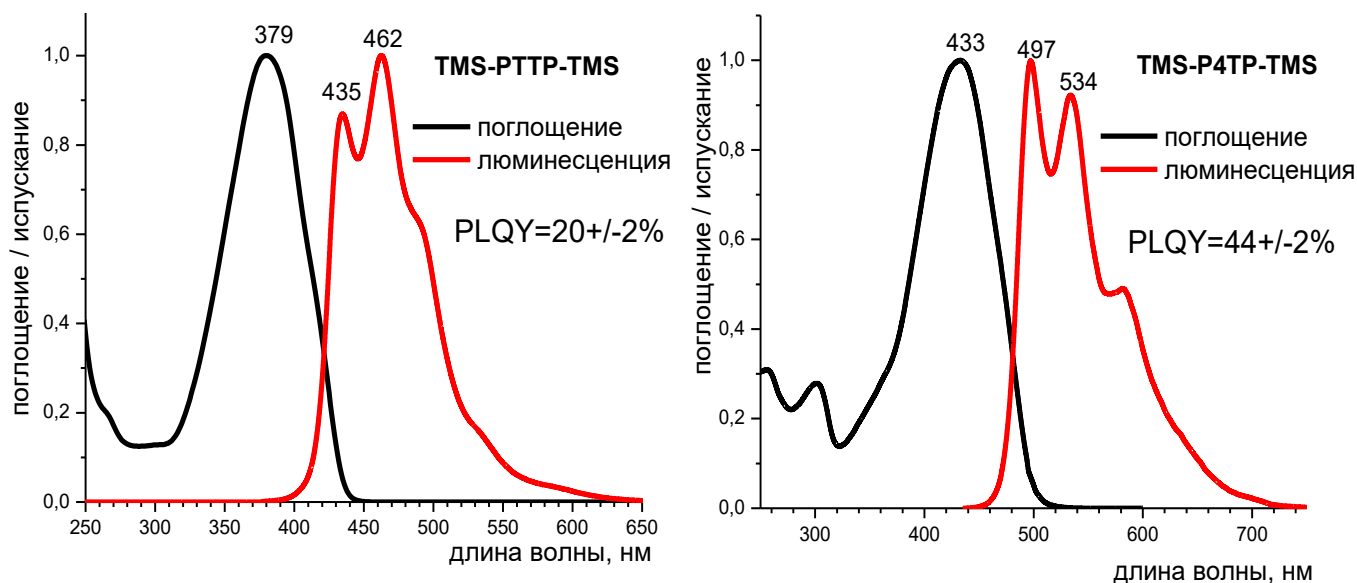


Рисунок 25 - Сравнение оптических свойств олигомеров, содержащих четыре и шесть ароматических фрагментов, в разбавленных растворах ТГФ

Молекулярная структура и индивидуальность всех впервые полученных соединений были доказаны методами ЯМР H^1 , C^{13} , F^{19} , Si^{29} в сочетании с данными аналитической ГПХ. Чистота новых соединений была доказана методом элементного анализа.

Таким образом, разработаны методики синтеза и получен ряд новых сопряженных олигоотиенилфениленов с концевыми триметилсилильными группами, содержащие различное число ароматических фрагментов. Показано, что введение атома кремния приводит к небольшому батохромному сдвигу максимумов спектров поглощения и люминесценции и увеличению PLQY. Выяснено, что наблюдается гипсохромный сдвиг для спектров люминесценции и повышение PLQY с увеличением перфторированных фрагментов в структуре олигомеров. 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.

2.1.2. Исследование процесса молекулярного самодопирования при проведении реакций металлорганического синтеза.

При исследовании оптических свойств КМА необходимы модельные соединения, аналогичные по строению донорным и акцепторным фрагментам соответствующих люминофоров. Синтез таких соединений основан на реакциях металлорганического синтеза в различных условиях. 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 побочных соединений с большей или меньшей длиной сопряжения. Этот процесс мы назвали «молекулярным самодопированием» [191].

Рассмотрим схему образования примесей на примере синтеза *p*-кватерфенила по реакции металлорганического синтеза в условиях Сузуки (Рисунок 26) [201, 202]. В качестве исходных реагентов выступали коммерчески доступные фенилборная кислота (**20**) и 4,4'-дибром-1,1'-бифенил (**21**). Реакция Сузуки происходит постадийно, с последовательным замещением каждого атома брома. Поэтому на первом этапе образуется терфенил **22**, и возможен обмен функциональными группами с образованием побочных продуктов бромбензола и **23**. Таким образом, в реакционной колбе оказывается смесь из 5 различных реагентов, способных реагировать друг с другом. В случае целевого направления реакции на следующей стадии происходит взаимодействие соединений **20** и **22** с образованием основного продукта реакции *p*-кватерфенила **p-4Ph**. В качестве побочных реакций происходит взаимодействие **20** и **23** с формированием терфенила **24**, содержащего остаток борной кислоты. Последний может взаимодействовать с терфенилом **22** давая *p*-сексифенил **p-6Ph**, который может выступать в качестве допирующего агента при выращивании кристаллов из **p-4Ph**.

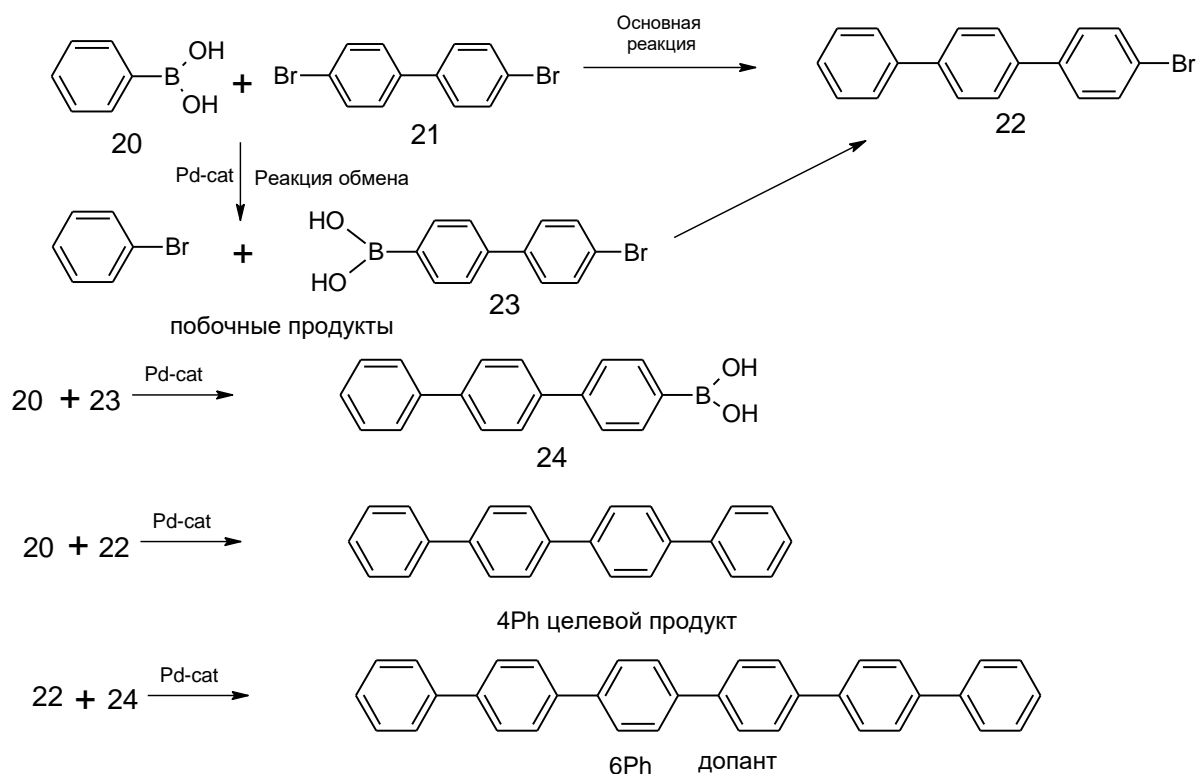


Рисунок 26 – Схема синтеза *p*-кватерфенила **4Ph** и образования побочных продуктов

Образование примесей по подобному механизму может происходить не только в реакциях металлорганического синтеза в условиях Сузуки, но и других реакциях, катализируемых производными палладия. Например, при синтезе триметилсилильного производного п-кватерфенила **TMS-4Ph-TMS** используется реакция кросс-сочетания в условиях Кумады (Рисунок 27) [191]. В этом случае в качестве исходных реагентов выступают 4-(триметилсилил)фенил магнийбромид (**6**), получаемый взаимодействием (4-бромфенил) (триметил)силана с магнием, и коммерчески доступный 4,4'-дибром-1,1'-бифенила (**21**). При прохождении основной реакции, на первом этапе образуется триметилсилильное производное терфенила **25** и возможно формирование побочных продуктов **4** и **26**. На следующем этапе при взаимодействии соединения **25** и исходного реагента **6** образуется целевой **TMS-4Ph-TMS**, а при взаимодействии побочного продукта **26** и соединения **6** – побочный терфенил **27**, который может вступать в реакцию с соединением **25** с образованием молекулы с большей длиной сопряжения – **TMS-6Ph-TMS** (Рисунок 27). В большинстве случаев доля побочных процессов очень мала и составляет от нескольких долей до 1-2 процентов. Однако все эти превращения необходимо учитывать при выращивании монокристаллов из синтезируемых молекул, т.к. наличие примесей с большей длиной сопряжения в концентрации всего 100 миллионных долей может существенно повлиять на их оптические свойства.

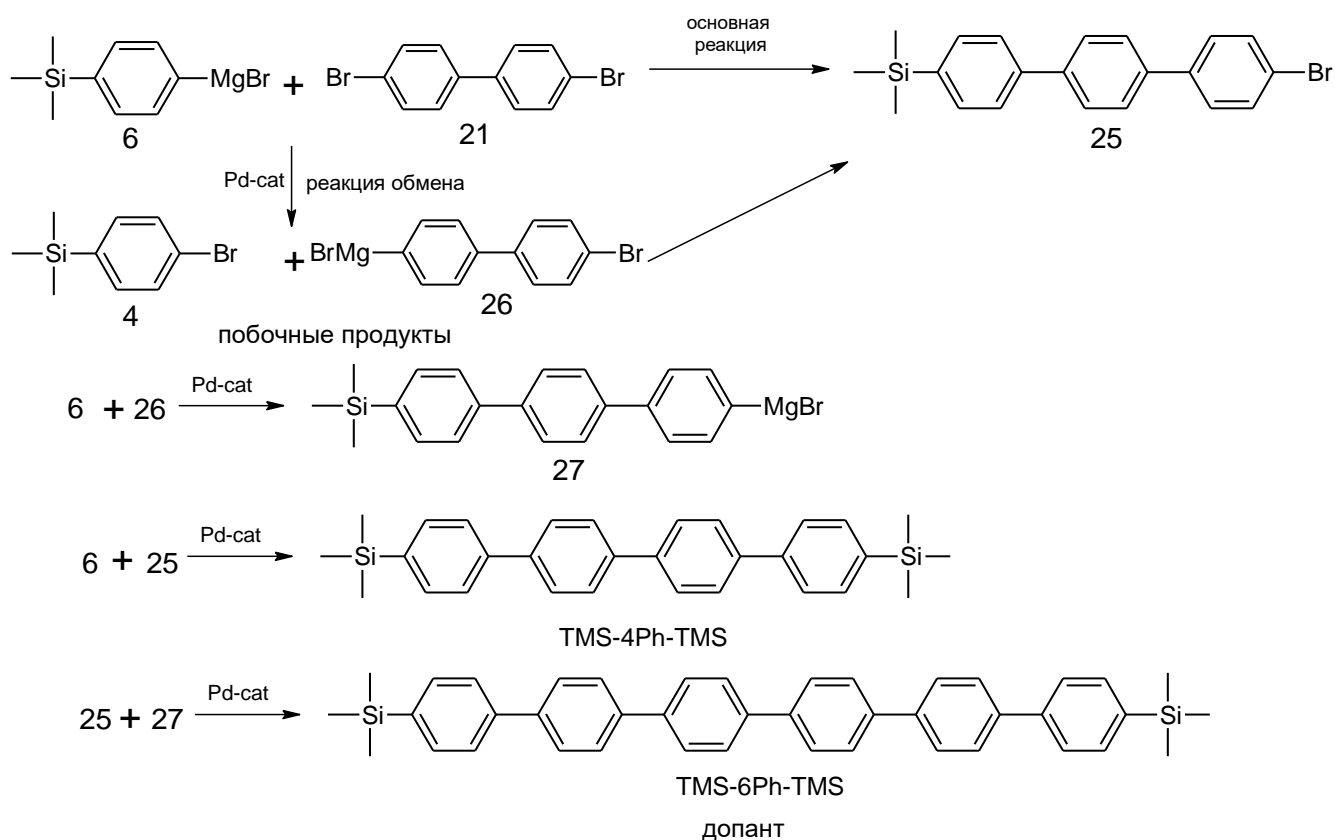


Рисунок 27 – Схема синтеза **TMS-4Ph-TMS** и образования побочных продуктов

Оптические свойства полученных новых сопряженных олигомеров изучали методом люминесцентной спектроскопии в разбавленных растворах в ТГФ. Максимуму в спектре поглощения **4Ph** соответствует длина волны 299 нм. Спектр люминесценции раствора при возбуждении светом с длиной волны 299 нм имеет два максимума: 352 нм и 369 нм (Рисунок 28). Для молекул *p*-кватерфенила характерно малое перекрытие спектров поглощения и люминесценции. Разность между положением длинноволнового максимума в спектре поглощения (299 нм) и положением коротковолнового максимума в спектре люминесценции (352 нм) составляет 5036 см^{-1} . Положение 0-0 перехода в растворе – 29850 см^{-1} (335 нм). Измеренный квантовый выход фотолюминесценции раствора *p*-кватерфенила в ТГФ равен $94 \pm 6\%$. Коэффициент молярной экстинкции в максимуме поглощения (299 нм) равен $51600 \text{ л*моль}^{-1}*\text{см}^{-1}$ [201].

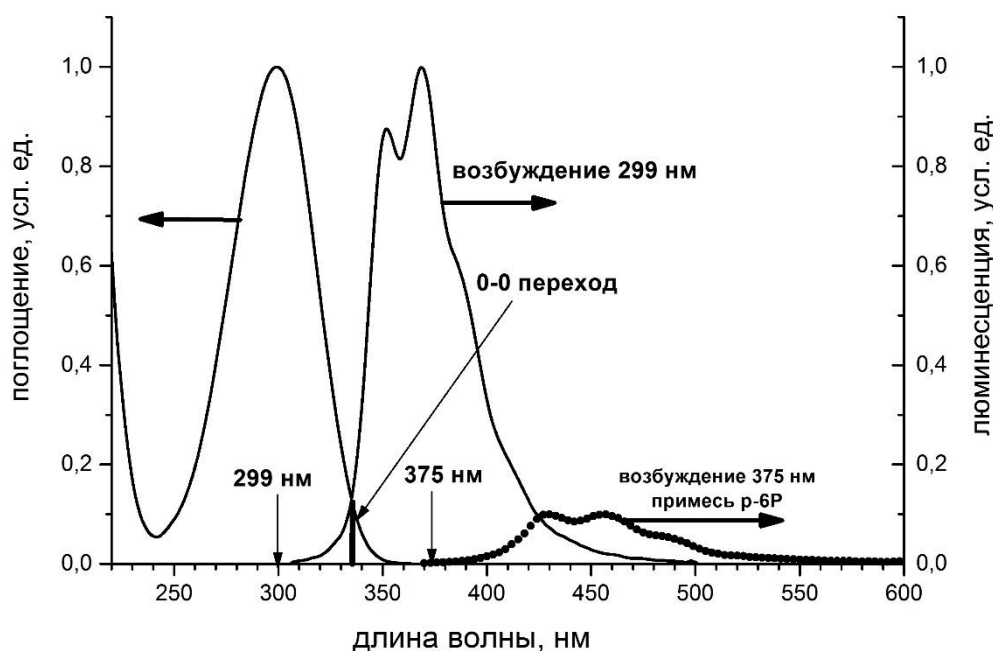


Рисунок 28 – Спектры поглощения и люминесценции раствора *p*-кватерфенила **p-4Ph** в тетрагидрофуране

При возбуждении светом с длиной волны 375 нм была обнаружена слабая люминесценция с максимумами на длинах волн 429 нм, 456 нм и 482 нм (перегиб), относящаяся к *n*-сексифенилу **p-6Ph** (Рисунок 28). Измерения показали, что содержание примеси **p-6Ph** не превышает 0,01% от содержания *n*-кватерфенила и её наличие обусловлено методикой синтеза последнего [201].

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции поликристаллических пленок *p*-кватерфенила приведены ниже (Рисунок 29). В случае «толстых» (3÷5 мкм) поликристаллических пленок эффекты реабсорбции и внутреннего фильтра велики и могут приводить к существенным искажениям спектров люминесценции и возбуждения

люминесценции. С целью установления истинного спектрального распределения были получены методом перетирания между кварцевыми стёклами «тонкие» (менее 50 нм) кристаллические пленки п-кватерфенила, спектры возбуждения и люминесценции которых также приведены ниже (Рисунок 29). В спектре люминесценции «толстого» кристалла отчетливо видно снижение интенсивности коротковолновой полосы по сравнению со спектром люминесценции «тонкого» слоя, что обусловлено реабсорбцией [201].

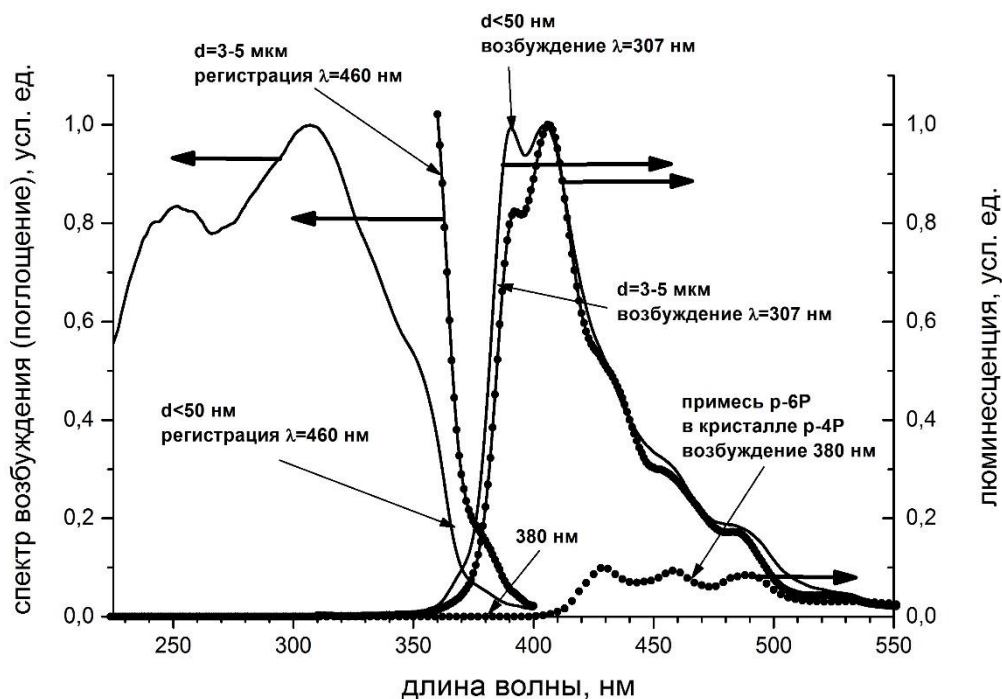


Рисунок 29 – Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции поликристаллических пленок п-кватерфенила **p-4Ph**

Спектр люминесценции «тонкого» кристаллического слоя при возбуждении светом с длиной волны 307 нм имеет два четко выраженных максимума: 390 нм и 405 нм. По сравнению со спектром люминесценции раствора п-кватерфенила в ТГФ люминесценция кристалла смещена на 0,3 – 0,34 эВ в сторону больших длин волн. При возбуждении светом с длиной волны 380 нм наблюдается спектр люминесценции, аналогичный спектру п-сексифенила в растворе (Рисунок 28). Спектр имеет три максимума на длинах волн 429 нм, 459 нм и 489 нм. Как видно, спектр люминесценции примеси **p-6Ph** в кристалле п-кватерфенила практически не испытывает смещения по сравнению со спектром раствора в ТГФ. В спектре возбуждения люминесценции «тонкой» поликристаллической пленки п-кватерфенила, полученной при регистрации люминесценции на длине волны 460 нм присутствует слабая полоса в интервале длин волн 370 – 400 нм, которая относится к поглощению **p-6Ph** (Рисунок 29) [201].

Спектр возбуждения люминесценции п-кватерфенила соответствует спектру поглощения «тонкой» поликристаллической пленки, так как при толщине слоя менее 50 нм оптическая

плотность $D < 0,1$. Как и спектр люминесценции кристалла, он смещен в сторону больших длин волн на 0,33 – 0,35 эВ. Доступный наблюдению длинноволновый край спектра возбуждения люминесценции «толстой» поликристаллической пленки п-кватерфенила совпадает со спектром «тонкой». При переходе от раствора к кристаллу спектр поглощения (возбуждения) п-кватерфенила претерпевает не только длинноволновое смещение, но и значительно уширяется, что обусловлено экситонным (давыдовским) расщеплением спектра свободной молекулы п-кватерфенила в кристалле.

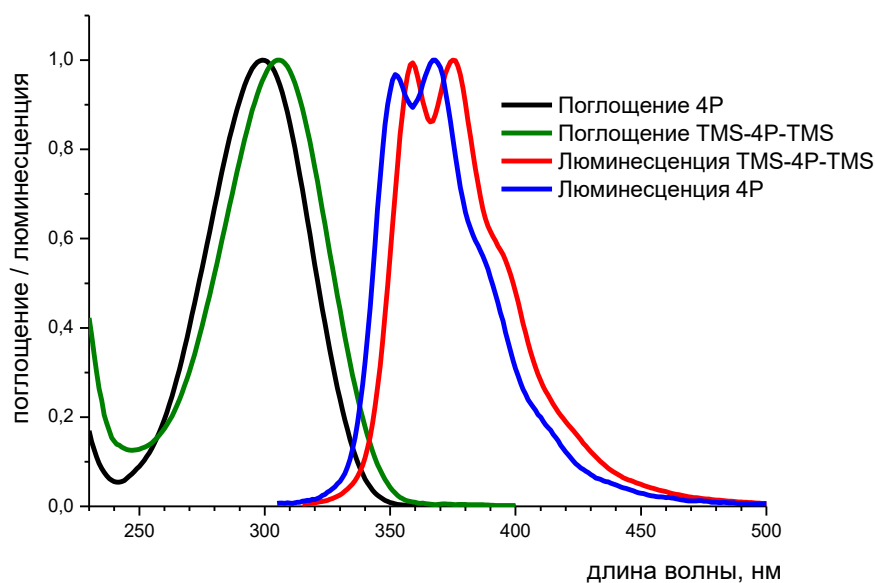


Рисунок 30 – Сравнение спектров поглощения и люминесценции растворов **p-4Ph** и **TMS-4Ph-TMS**

При сравнении оптических свойств разбавленных растворов **p-4Ph** и **TMS-4Ph-TMS** можно отметить следующие факты (Рисунок 30). Введение триметилсилильных концевых групп в состав п-кватерфенила приводит к батохромному сдвигу максимумов как спектров поглощения, так и спектров люминесценции на 7 нм. При этом квантовый выход люминесценции практически не меняется и остается очень высоким 94%.

Тепловые свойства кристаллов **p-4Ph** и **TMS-4Ph-TMS** исследовали в диапазоне температур от 300 до 630 К методом синхронного термического анализа; одновременно измерялись тепловой поток (ДСК) и потеря массы (ТГ) на термоаналитическом комплексе STA Netzsch 449 F1 [203]. Эксперименты проводились на образцах поликристаллических порошков в потоке сухого аргона при скорости нагрева 10 К/мин. Для предотвращения интенсивной возгонки образцы накрывали сапфировым стеклом. Для исследования фазовых переходов при нагреве вещества использовали перекристаллизованный из толуола кристаллический осадок. На рисунке ниже приведены кривые ДСК и ТГА (правая ось) образца с начальной массой 4.7 мг (Рисунок 31). Эндотермический пик на кривой ДСК в фазе нагрева соответствует процессу плавления вещества при температуре $T_{пл} = 587,2$ К. Как видно на графике кривой ТГА, при

переходе в жидкую фазу происходит катастрофическая потеря массы образца за счёт испарения, вследствие чего в цикле охлаждения на кривой ДСК практически не наблюдается тепловой эффект кристаллизации. Из анализа площади пика фазового перехода определена энтальпия плавления $\Delta H_{пл} = 61 \pm 3$ кДж/моль (в погрешности учтена потеря массы) [203]. В литературе для **p-4Ph** по температуре и энтальпии плавления имеются следующие данные, полученные методом ДСК [204]: $T_{пл} = 586.7 \pm 0.3$ К, $\Delta H_{пл} = 57.6 \pm 0.9$ кДж/моль.

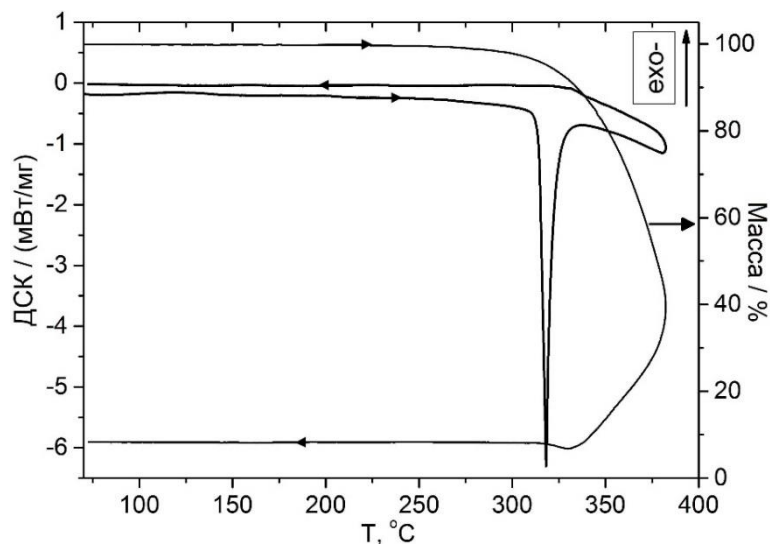


Рисунок 31 – Кривые ДСК и ТГА, характеризующие поведение п-кватерфенила при плавлении и перегреве жидкой фазы

На следующем рисунке приведены кривые ДСК и ТГА (левая ось) образца **TMS-4Ph-TMS** с начальной массой 2,37 мг (Рисунок 32). Эндотермический пик на кривой ДСК в фазе нагревания соответствует процессу плавления вещества при температуре $T_{пл} = 560,1$ К. Из анализа площади пика фазового перехода определена энтальпия плавления $\Delta H_{пл} = 40 \pm 3$ кДж/моль.

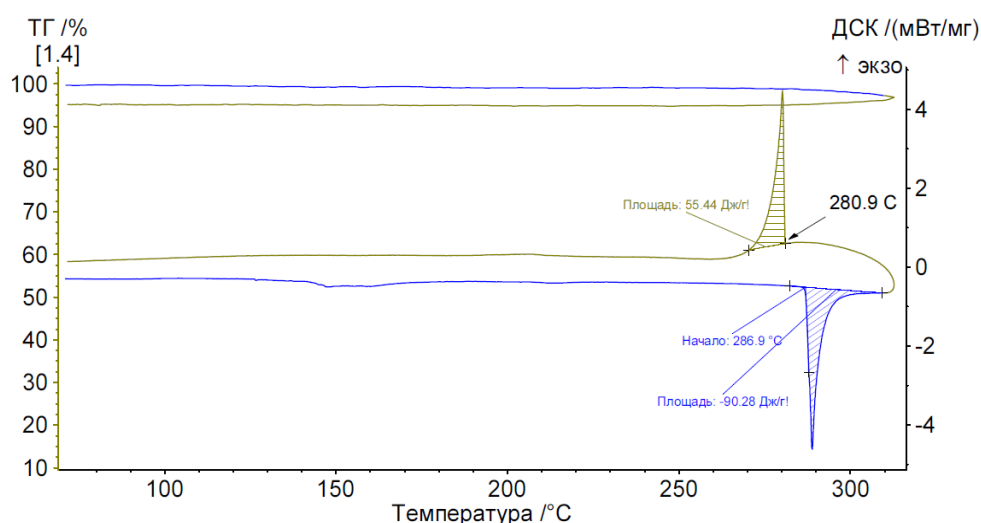


Рисунок 32 – Кривые ДСК и ТГА, характеризующие поведение TMS-4Ph-TMS

Все выявленные закономерности образования примесей в олигофениленах при синтезе по реакциям металлорганического синтеза были подтверждены и для олиготиенилфениленов. Например, синтез **TMS-PTTP-TMS** по реакции Сузуки сопряжен с возможным образованием побочного продукта с большей длиной сопряжения **TMS-P4TP-TMS** (Рисунок 33).

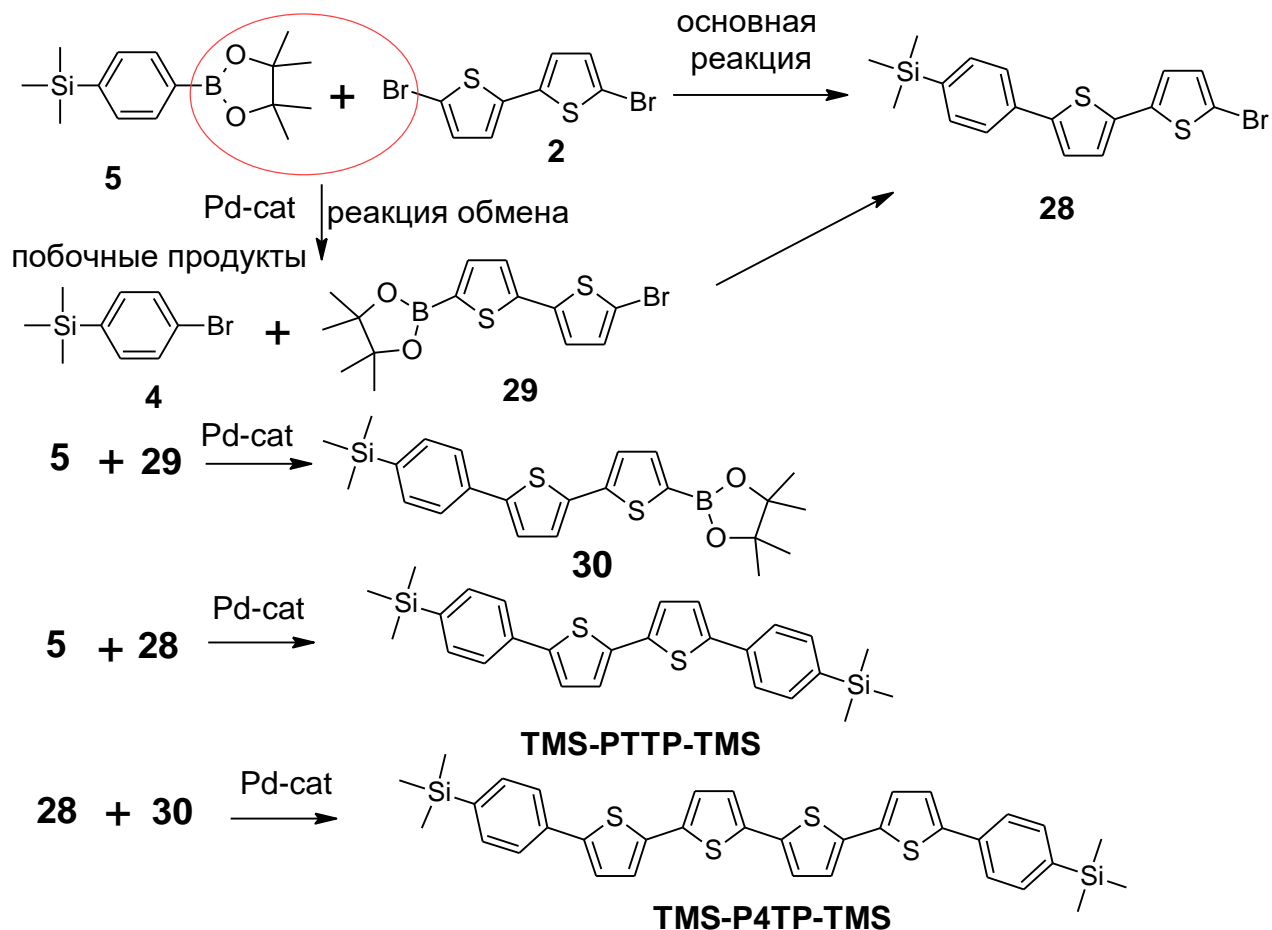


Рисунок 33 – Схема образования побочных продуктов при реакции Сузуки

После выявления основных путей образования побочных продуктов возник вопрос о методике определения точного количества таких примесей. Доступные инструментальные методы (ГПХ, ЯМР, элементный анализ) не позволяли нам измерять содержание олигомеров с большей длиной сопряжения с концентрацией менее 2% масс в основном продукте. Поэтому была разработана следующая люминесцентная методика:

1) Приготавливается раствор синтезированного соединения в ТГФ. Концентрация растворенного соединения $C_0=10^{-3}$ М.

2) Записывается длинноволновый край спектра поглощения концентрированного раствора в кварцевой кювете с оптической толщиной 1 см. Определяется длина волны λ_1 , соответствующая оптической плотности $D_{\lambda_1}=0,005$.

3) Записываются спектры люминесценции концентрированного раствора при возбуждении светом с длинами волн $\lambda_n = \lambda_1 + n \times 10\text{nm}$, где $n = 1, 2, 3, 4$. Запись спектра производится в интервале от $\lambda_n - 10\text{nm}$ до $\lambda_n + 300\text{nm}$ (Рисунок 34).

4) Концентрированный раствор разводится ТГФ до получения оптической плотности $D_{\lambda_{\max}} = 0,05$ (кювета 1 см) при длине волны λ_{\max} , соответствующей максимуму в спектре поглощения синтезированного соединения.

5) Записываются спектры люминесценции разбавленного раствора при возбуждении светом с длиной волны λ_{\max} .

Анализируют полученные спектры люминесценции концентрированного раствора с целью отделить спектры примеси от спектров антистоксовой люминесценции синтезированного соединения. При необходимости вычитают из спектра люминесценции примеси вклад рассеянного растворителем излучения (для малых концентраций это требуется делать обязательно). Интегрируя спектральные зависимости, полученные для примеси (концентрированный раствор) и для синтезированного соединения (разбавленный раствор), получают значения площадей спектров флуоресценции $S_{\text{conc}} = \int_{\lambda} N_{\text{conc}}(\lambda) d\lambda$ и $S_{\text{til}} = \int_{\lambda} N_{\text{til}}(\lambda) d\lambda$ ($N(\lambda)$ - интенсивность флуоресценции должна быть измерена в фотон*сек⁻¹*нм⁻¹).

Поскольку измерения люминесценции в концентрированном растворе производились при $D_{\lambda_n \geq \lambda_1} < 0,005$, а в разбавленном при $D_{\lambda_{\max}}$ порядка 0,05 выполняется соотношение:

$$\frac{S_{\text{conc}}}{S_{\text{til}}} = \frac{QL_{\text{int}}}{QL_{\text{synt}}} \frac{D_{\lambda_n}}{D_{\lambda_{\max}}} = \frac{QL_{\text{int}}}{QL_{\text{synt}}} \frac{\varepsilon(\lambda_n)_{\text{imp}}}{\varepsilon(\lambda_{\max})_{\text{synt}}} \frac{C_{\text{conc}}}{C_{\text{til}}} \quad (1)$$

где QL_{imp} - квантовый выход люминесценции примеси; QL_{synt} - квантовый выход люминесценции синтезированного соединения; $\varepsilon(\lambda_n)_{\text{imp}}$ - коэффициент экстинкции примеси на длине волны λ_n ; $\varepsilon(\lambda_{\max})_{\text{synt}}$ - коэффициент экстинкции синтезированного соединения на длине волны λ_{\max} ; C_{conc} - концентрация примеси в концентрированном растворе ($C_0 = 10^{-3}$ М); $C_{\text{til}} = \frac{D(\lambda_{\max})_{\text{til}}}{\varepsilon(\lambda_{\max})_{\text{synt}} \times \ell_{1\text{cm}}}$ - концентрация синтезированного соединения в разбавленном растворе.

Если известны спектральное распределение коэффициента экстинкции примеси и квантовый выход ее люминесценции, то из выражения (1) можно получить величину концентрации примеси (C_{conc}) в растворе ТГФ содержащем 10^{-3} М синтезированного соединения. Отсюда искомое содержание примеси в образце:

$$C_x \% = 100 \times \frac{C_{\text{conc}}}{0,001} \quad (2)$$

Присущие конкретным соединениям значения ε и QL ограничивают чувствительность методики. Для пары соединений **TMS-PTTP-TMS** (синтезированное соединение) и **TMS-P4TP-TMS** (примесь) предел обнаружения составляет $C_x = 0,005\%$.

Данная методика применима только для определения содержания в образцах люминесцирующих примесей, спектр люминесценции которых смещен в сторону больших длин волн по сравнению со спектром люминесценции основного соединения (Рисунок 34) [191].

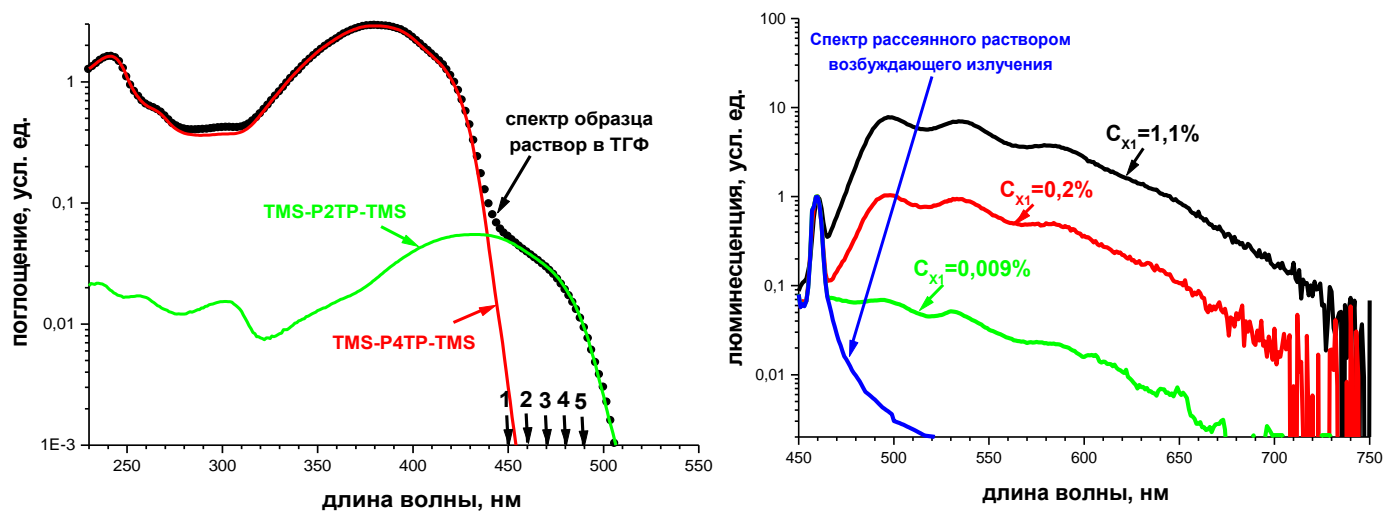


Рисунок 34 – Спектры, поясняющие методику определения примесей в олиготиенилфениленах

Таким образом было показано, что при синтезе сопряженных олигомеров по реакциям металлорганического 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%.

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

Исследуемые в работе кремнийорганические молекулярные антенны (КМА) представляют собой разветвлённые олигоарилсиланы, обладающие эффективным внутримолекулярным переносом энергии. В КМА два типа различных хромофоров соединены через атом кремния, благодаря чему разбивается 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 35). На первом из них, используя различные реакции металлорганического синтеза, получают монофункциональное производное внешнего донорного хромофора (Рисунок 35а). Затем оно реагирует с многофункциональным разветвляющим кремнийорганическим центром с образованием монодендрона, после чего проводится его функционализация, если это необходимо (Рисунок 35б). На последнем этапе полученный монодендрон вступает в реакцию в условиях металлорганического синтеза с дифункциональным коммерчески доступным, либо синтезированным центром (Рисунок 35в).

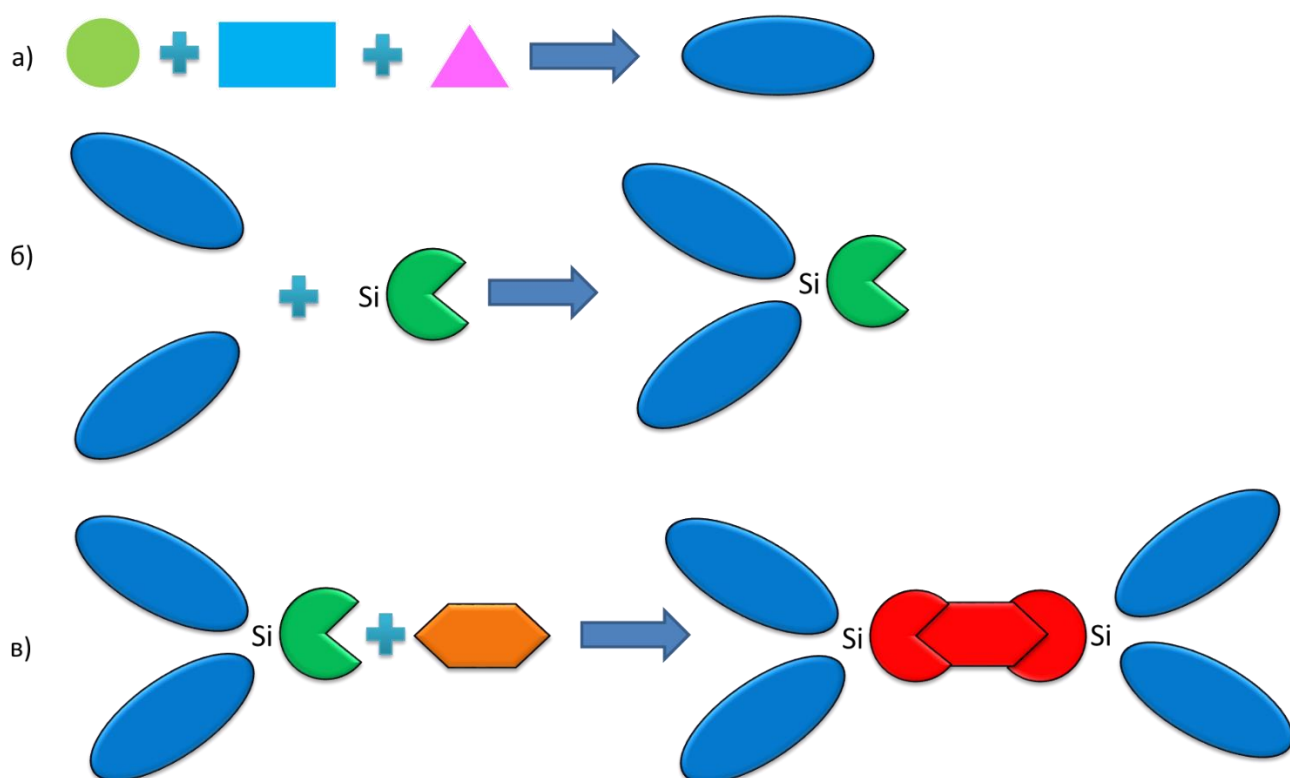


Рисунок 35 – Этапы синтеза КМА

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, хорошей стабильностью и др. Одними из широко используемых люминофоров в фотонике являются различные производные п-терфенила. Поэтому в качестве монофункциональных производных внешних донорных хромофоров нами были синтезированы 4-бром-2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенил (**33**) и 4-бromo-4''-(триметилсилил)-1,1':4',1''-терфенил (**25**) (Рисунок 36).

Синтез соединения **33** проводили, комбинируя реакции Кумады, Гриньяра и снятия триметилсилильной защиты с помощью N-бромсукцинимида (NBS) (Рисунок 36а). Для этого взаимодействием реактива Гриньяра, полученного из п-бромтолуола (**8**) с избытком 1,4-дибром-2,5-диметилбензола был получен 4-бром-2,4',5'-триметилбифенил (**31**). Реакционный выход составил 85%. После очистки методом вакуумной перегонки удалось получить чистое соединение **31** с выходом 63%. Увеличение длины сопряжения до терфенила проводили по реакции соединения **31** с 4-(триметилсилил)фенил магнийбромидом (**6**) в присутствии палладиевого катализатора. Очистку после реакции проводили перегонкой в вакууме. Выход чистого продукта составил 71%. Конечный функциональный прекурсор 4-бром-2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенил (**33**) был получен при снятии триметилсилильной защиты NBS в

ДМФА. Выпавший в реакции осадок отфильтровали и отмыли водой. В результате чего было получено чистое соединение **33** с выходом 92% [205].

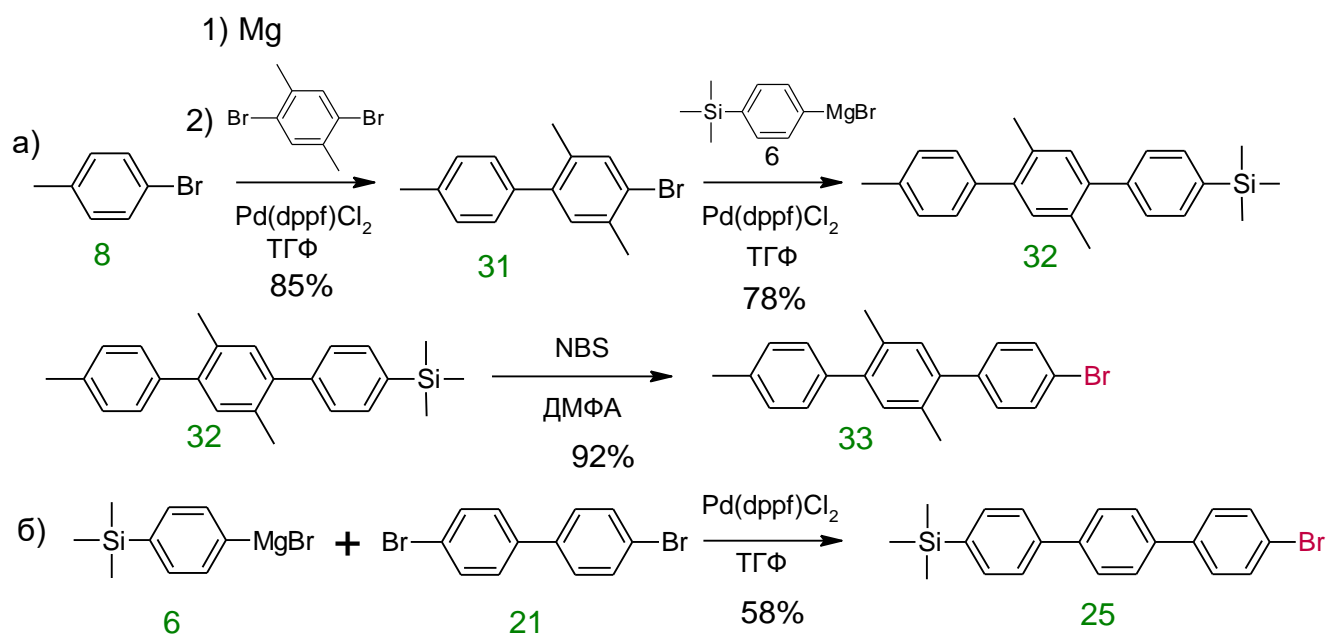


Рисунок 36 – Схема синтеза производных п-терфенила

Выход целевого 4-бromo-4''-(триметилсилил)-1,1':4',1''-терфенила (**25**) по реакции соединений **6** и **21** в условиях реакции металлорганического синтеза Кумадэ составил 58%, что объясняется статистическим характером реакции и образованием побочного продукта дизамещения (Рисунок 36б).

К недостаткам производных п-терфенила можно отнести относительно низкую растворимость в органических растворителях и полимерах, поэтому для повышения этого показателя мы ввели в состав олигомера разветвленный длинный алифатический фрагмент. Синтез такого функционального терфенила проводили двумя подходами: с использованием триметилсилильной защиты и без таковой (Рисунок 37).

В обоих случаях на первой стадии взаимодействием этилгексилбромида с магнием в диэтиловом эфире получали реагент Гриньяра, который без выделения и очистки вводили в реакцию с 1,4-дибромбифенилом (**3**) в присутствии дифенилфосфиноферроцен палладий(II) хлорида Pd(dppf)Cl₂ в качестве катализатора. При этом выход промежуточного продукта 1-бromo-4-(2-этилгексил)бензола (**34**) после его выделения и очистки методом вакуумной перегонки составил 86%. В литературе описан синтез данного соединения из более дорогого несимметричного 1-бromo-4-йодбензола с выходом 36% [206].

Для синтеза терфенила из бифенила в качестве реакции получения C-C связи была выбрана реакция металлоорганического синтеза в условиях Кумадэ (взаимодействия магнийорганических соединений с арилгалидами), для которой требуется всего 0.5% (мольных)

палладиевого катализатора, в то время как для проведения аналогичной реакции в условиях Сузуки (взаимодействия борорганических соединений с арилгиалидами) необходимо использование на порядок больше (5% мольных) аналогичного катализатора. Следует учесть также тот факт, что получение борорганических производных возможно либо через промежуточные достаточно дорогие литийорганические производные, либо через существенно более дешевые магнийорганические производные, в то время как реакция Кумады идет напрямую с магнийорганическими соединениями, что существенно удешевляет данный процесс. С учетом сделанного выбора на следующем этапе синтеза из соединения **34** получали реактив Гриньяра **35**, который без выделения и очистки использовали в дальнейшем синтезе (Рисунок 37a).

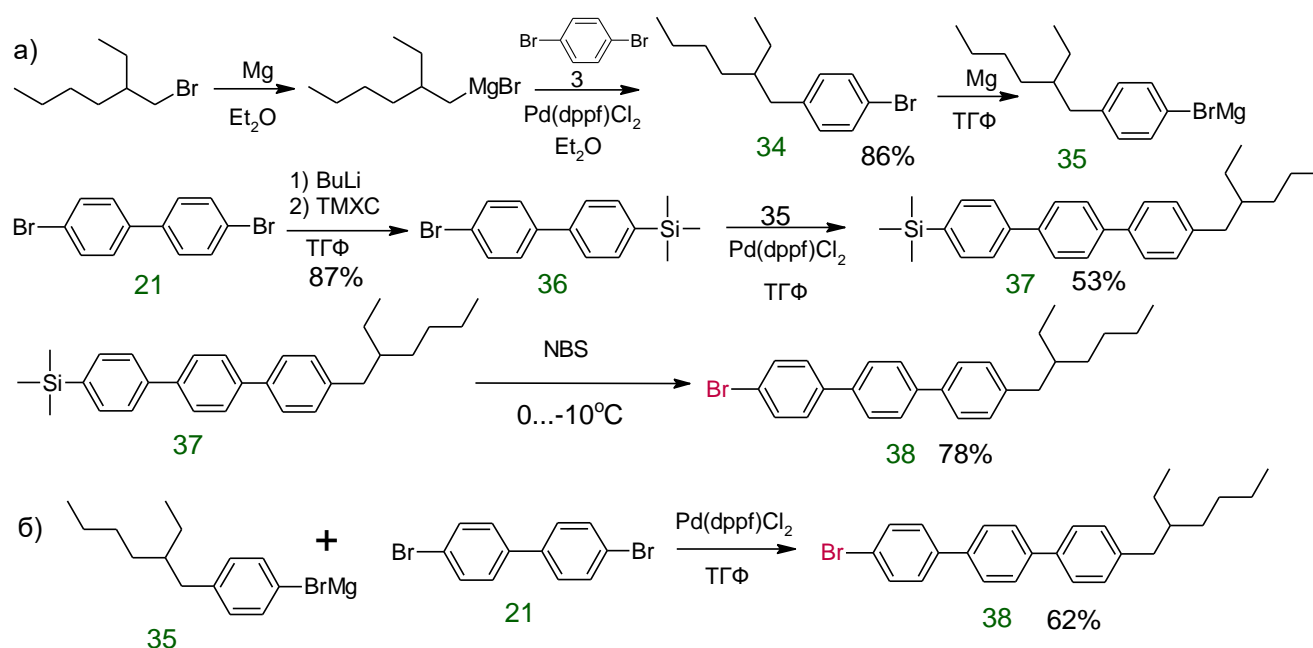


Рисунок 37 – Два подхода к синтезу 4-бromo-4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенила **38**

В случае подхода, основанного на использовании триметилсилильной защиты (Рисунок 37a), одну из бромидных групп 4,4'-дибром-1,1'-бифенила (**21**) предварительно защищали триметилсилильной группой путем последовательного взаимодействия соединения **21** с н-бутиллитием и триметилсианом при низкой температуре с образованием 4-бром,4'-триметилсиллил-1,1'-бифенила (**36**) с реакционным выходом 87%. Затем полученное соединение **36** взаимодействовало со свежеприготовленным реагентом Гриньяра **35** в присутствии катализатора Pd(dppf)Cl₂ с образованием промежуточного 4-триметилсиллил-4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенила (**37**), выход которого после очистки перекристаллизацией из этанола составил 53%. Конечный продукт получали снятием триметилсилильной защиты NBS в диметилформамиде (ДМФА) с выходом 78% после очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием гексана в качестве элюента. Таким образом, данный вариант позволил путем четырех стадийного синтеза (количество стадий соответствует числу

выделяемых соединений) получить искомый 4-бromo-4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил (**38**) с суммарным выходом 31%.

Для синтеза по второй из разработанных схем (Рисунок 37б) свежеполученный реактив Гриньяра **35** вводили во взаимодействие с 4,4'-дибром-1,1'-бифенила (**21**) в условиях Кумады с образованием конечного 4-бromo-4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенила **38**, выход которого после очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием толуола в качестве элюента с последующей сублимацией в вакууме составил 62% [207]. Таким образом, данная схема позволила получить искомый продукт **38** с суммарным выходом 53% после всего двух синтетических стадий. Данная схема является перспективной для дальнейшей коммерциализации этого полупродукта, необходимого для получения КМА.

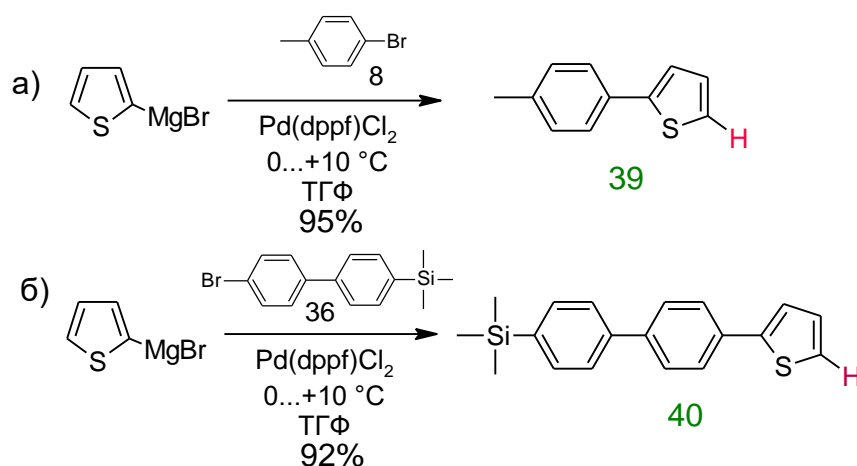


Рисунок 38 – Синтез олиготиенилфениленовых донорных фрагментов

Следующим шагом в проведении исследования был синтез олиготиенилфениленовых донорных фрагментов: 2-(4-метилфенил)тиофена (**39**) и 2-(4'-триметил[1,1'-бифенил]-4-ил)тиофена (**40**) (Рисунок 38). В обоих случаях в качестве исходного реагента использовался тиенилмагниий бромид, полученный *in situ* из 2-бромтиофена и магния. В первом случае он реагировал с *p*-бромтолуолом (**8**) в условиях реакции Кумады с образованием соединения **39** с выходом 95% (Рисунок 38а). Во втором, в тех же условиях реакция проходила с бромидом **36**, полученным ранее, давая продукт **40** с выходом 92% (Рисунок 38б).

Донорные фрагменты, состоящие только из тиофеновых ароматических фрагментов 5-гексил-2,2'-битиофен (**41**) и 5-гексил-2,2':5',2''-тертиофен (**42**), были получены по реакциям показанным ниже (Рисунок 39).

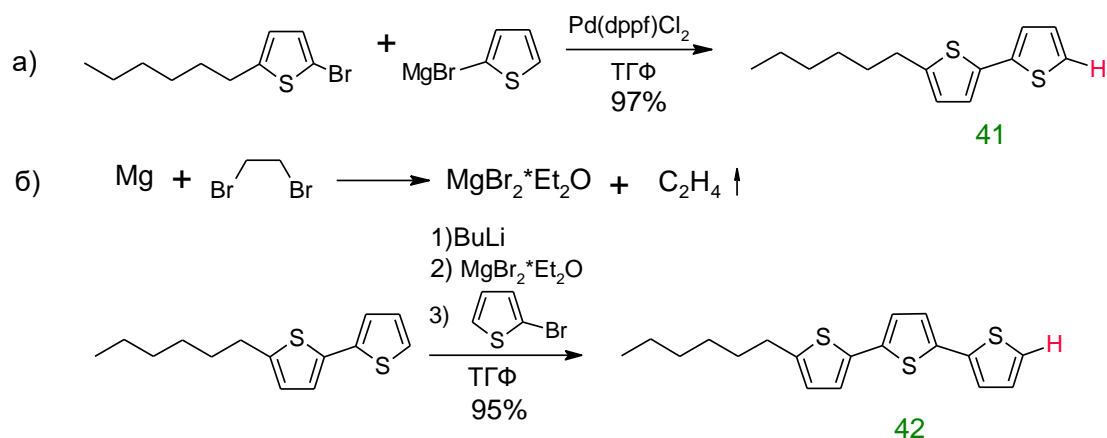
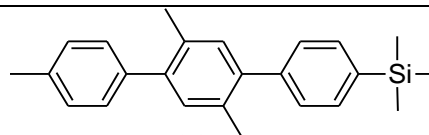
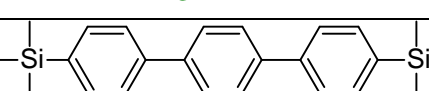
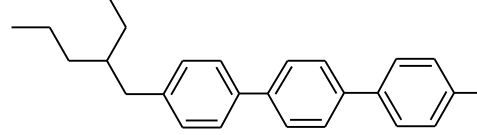
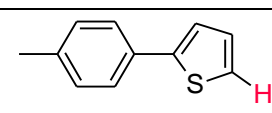


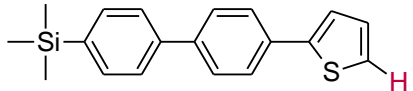
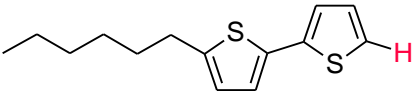
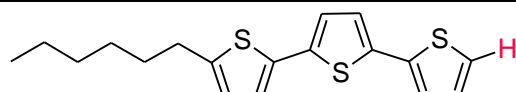
Рисунок 39 – Синтез олиготиофеновых донорных фрагментов

Синтез олиготиофенов осуществлялся по реакции металлорганического синтеза в условиях Кумады. Соединение **41** получалось при взаимодействии тиенилмагний бромид с 2-бром-5-гексилтиофеном с выходом 97%. Затем оно последовательно литировалось BuLi и обрабатывалось эфирным комплексом бромид магния, полученным *in situ* при реакции магния и дибромэтана. Полученный реактив Гриньяра вводили в реакцию с 2-бромтиофеном в присутствии палладиевого катализатора. Выход искомого тертиофена составил 95%.

Оптические свойства разбавленных растворов синтезированных донорных фрагментов представлены в Таблице 1.

Таблица 1 - Спектрально-люминесцентные характеристики разбавленных растворов донорных фрагментов в ТГФ

Соединение	λ_{abs} , нм.	λ_{lum} , нм.	PLQY, %	Коэффициент экстинкции, л моль ⁻¹ см ⁻¹
1	2	3	4	5
 32	251, 258	332, 338	46	24100
	289	352	85	39000
 37	290	350	89	32000
 39	286	337	5	16600

1	2	3	4	5
 40	310	369	45	39000
 41	318	378	6	19300
 42	360	416	7	27400

Для объединения функциональных донорных фрагментов в структуре целевой КМА необходим центр ветвления. Химия кремния позволяет регулировать число внешних хромофоров в молекуле. Мы использовали центры ветвления с двумя и тремя функциональностями. В качестве такового были выбраны либо фенильные производные: (4-бромфенил)(метил)диэтоксисилан (**44**), (4-бромфенил)триэтоксисилан (**46**), (4-бромфенил)(метил)дихлорсилан (**45**) и (4-бромфенил)трихлорсилан (**47**) (

Рисунок 40а); либо тиофеновые производные: 2-тиенил(метил)дихлорсилан (**48**), 2-тиенил(метил)диэтоксисилан (**49**) 2-тиенилтриэтоксисилан (**50**) (Рисунок 40б).

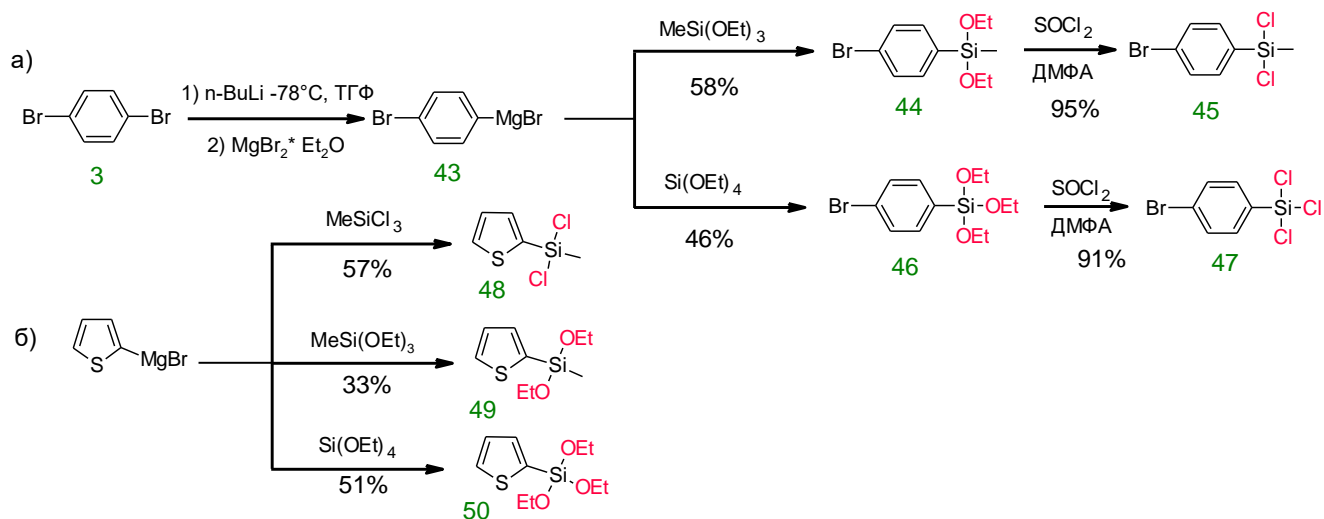


Рисунок 40 – Получение кремнийорганических центров ветвления

Фенилсодержащие разветвляющие центры были получены по следующей схеме. 1,4-дибромбензол (**3**) литировали *n*-бутиллитием при -78°C в ТГФ с последующей обработкой эфирным комплексом бромида магния, полученным *in situ* при реакции магния и дибромэтана, с образованием реактива Гриньяра **43**. Затем его прикапывали к 3-кратному избытку метилтриэтоксисилана при -15°C . После фракционной перегонки при пониженном давлении

выход целевого продукта **44** составил 58%. Полученный этоксисилан обрабатывали тионилхлоридом в присутствии каталитических количеств ДМФА. После вакуумной перегонки удалось получить хлорсилан **45** с выходом 95%. (4-бромфенил)трихлорсилан (**47**) получали по аналогичной схеме [207].

Для получения тиофенсодержащих разветвляющих центров тиенилмагний бромид обрабатывали большим избытком метилтрихлорсилана, метилтриэтоксисилана и тетраэтоксисилана с образованием 2-тиенил(метил)дихлорсилана (**48**), 2-тиенил(метил)диэтоксисилана (**49**), 2-тиенилтриэтоксисилана (**50**), соответственно [199, 205].

Все необходимые для синтеза КМА функциональные монодендроны получали по одной общей схеме (Рисунок 41). Ранее полученные донорные фрагменты литиировали BuLi с образованием литиевой соли. Последняя взаимодействовала при пониженных температурах с соответствующим разветвляющим центром в результате чего получали монодендрон, который в дальнейшем последовательно литиировали и проводили обмен лития на борорганический остаток по реакции с IPTMDOB, что приводило к получению необходимого функционального монодендрона. Используемые для получения функциональных монодендронов реагенты, выходы реакций и формулы продуктов приведены в таблице 2.

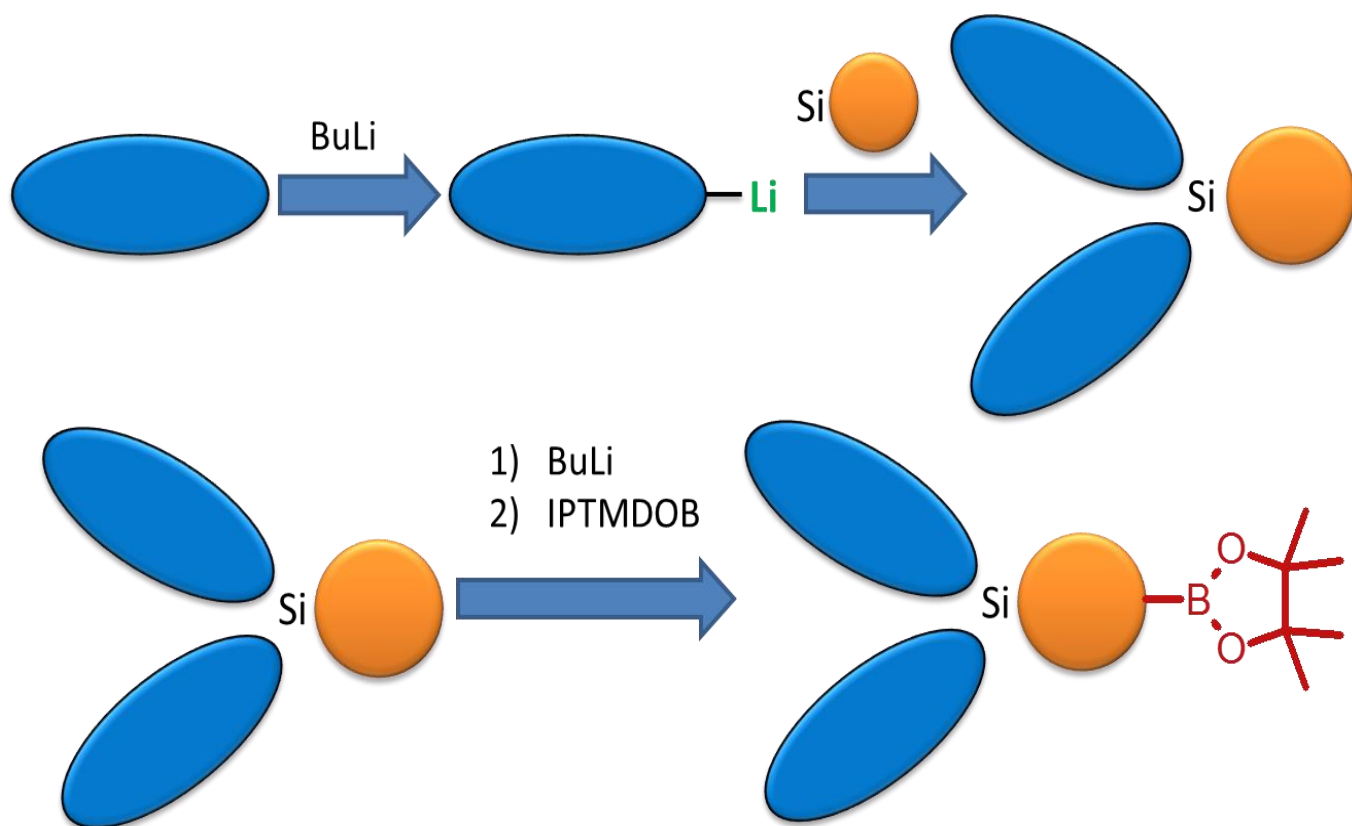
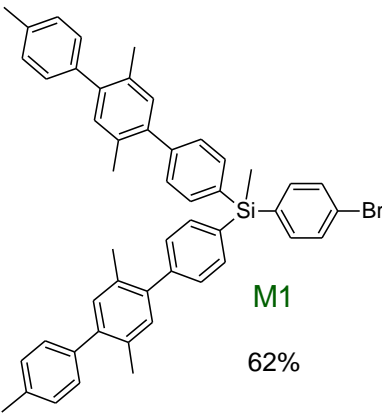
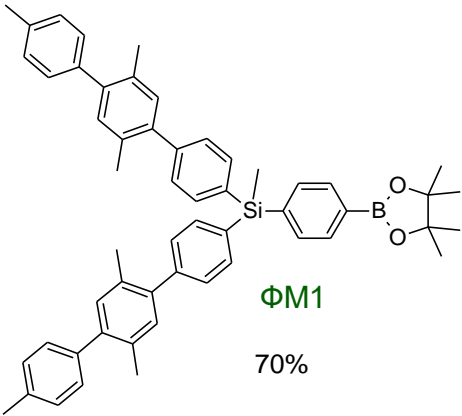
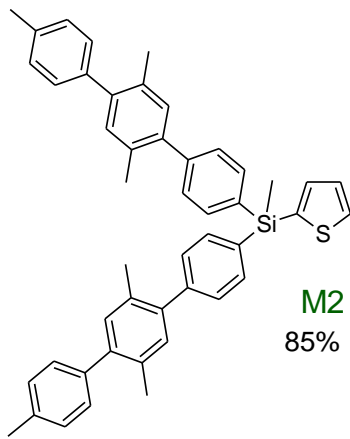
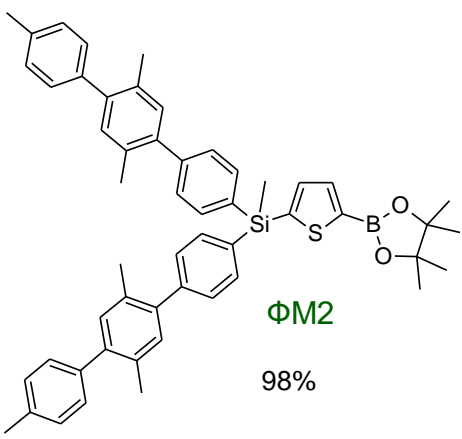
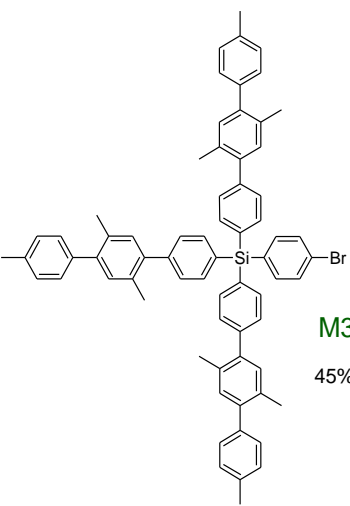


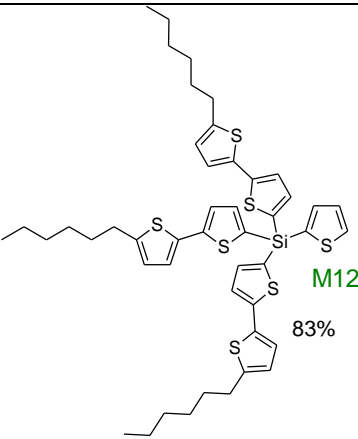
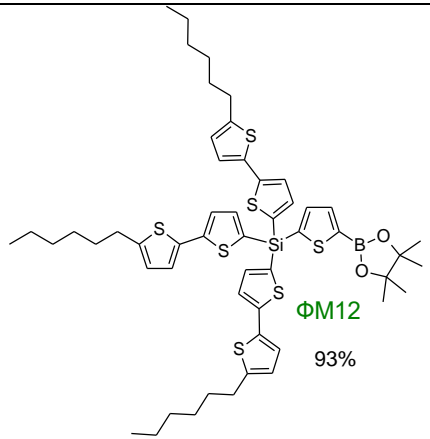
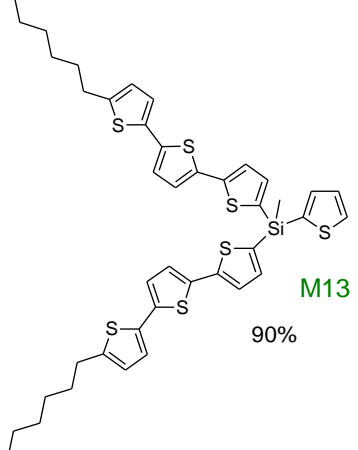
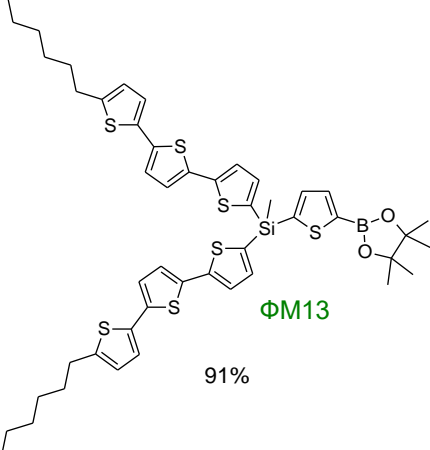
Рисунок 41 – Схема получения функциональных монодендронов

Таблица 2 - Новые функциональные монодендроны, синтезированные в работе

Донорный фрагмент	Разветвляющийся центр	Монодендрон	Функциональный монодендрон
1	2	3	4
33	45	 <p>M1 62%</p>	 <p>ΦM1 70%</p>
33	48	 <p>M2 85%</p>	 <p>ΦM2 98%</p>
33	47	 <p>M3 45%</p>	

1	2	3	4
25	48	<p>M4 88%</p>	<p>ΦM4 60%</p>
38	45	<p>M5 80%</p>	<p>ΦM5 %</p>
38	47	<p>M6 83%</p>	<p>ΦM6 %</p>
39	48	<p>M7 96%</p>	<p>ΦM7 98%</p>

1	2	3	4
40	48	<p>M8 88%</p>	<p>ΦM8 70%</p>
41	45	<p>M9 86%</p>	<p>ΦM9 88%</p>
41	47	<p>M10 78%</p>	<p>ΦM10 90%</p>
41	49	<p>M11 87%</p>	<p>ΦM11 96%</p>

1	2	3	4
41	50	 <p>M12 83%</p>	 <p>ФM12 93%</p>
42	48	 <p>M13 90%</p>	 <p>ФM13 91%</p>

Согласно схеме синтеза КМА (Рисунок 35) следующим необходимым компонентом является бифункциональный центр, в качестве которого выступали либо коммерчески доступные дибромпроизводные, либо синтезированные диборорганические производные. Схема синтеза последних представлена ниже (Рисунок 42). Литиирование коммерчески доступных дибромпроизводных **51** и **53** и последующий обмен лития на борорганический остаток по реакции с IPTMDOB привело к получению необходимых диборорганических производных 2,2'-(9,9-дидецил-9Н-флуорен-2,7-диил)бис(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолана) (**52**) и 9,10-бис(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан-2-ил)антрацена (**54**) с выходами 75% и 81%, соответственно.

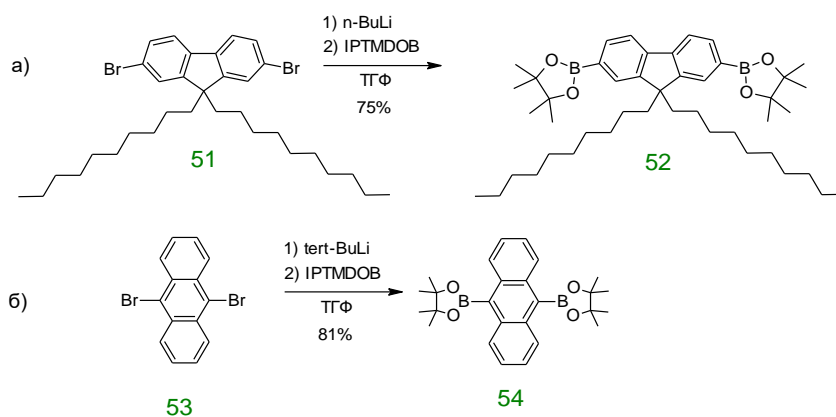
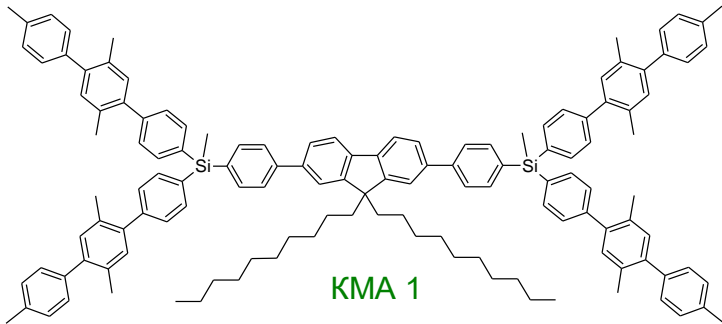
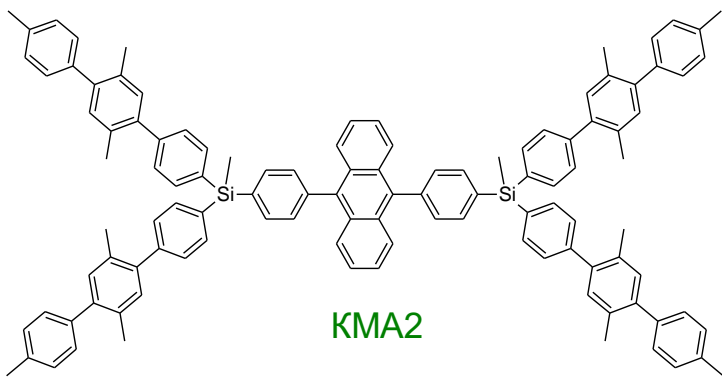
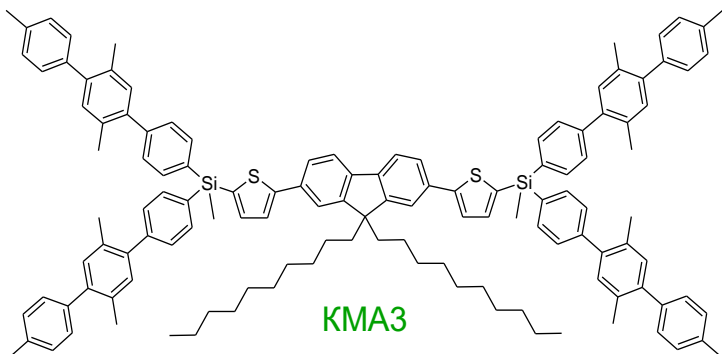
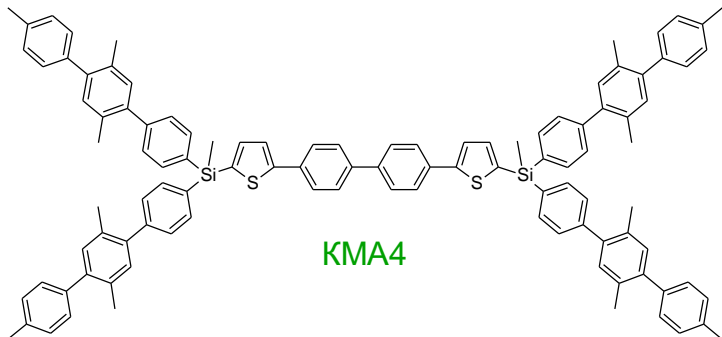
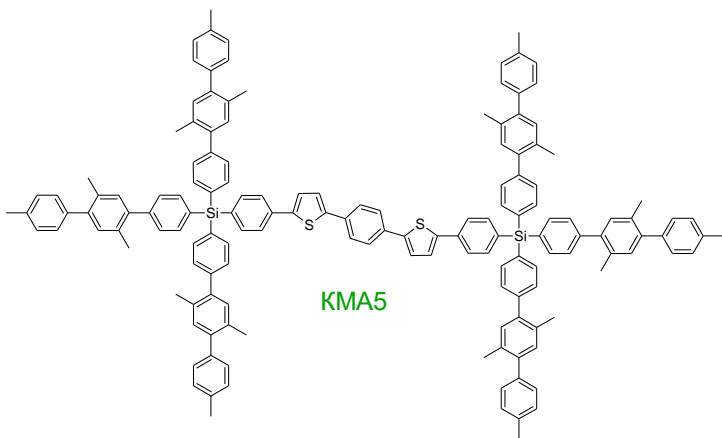


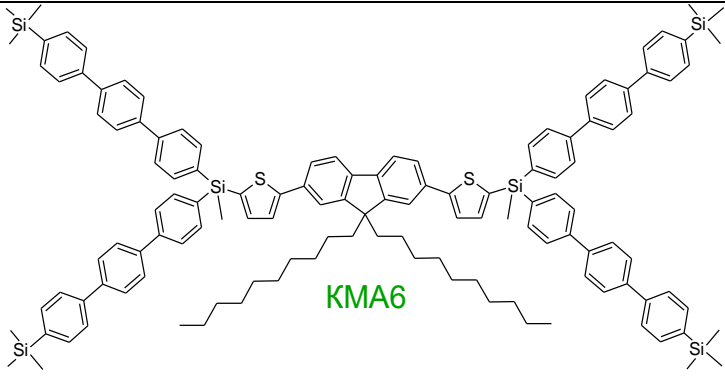
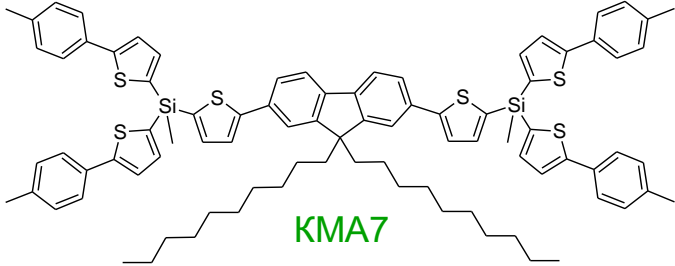
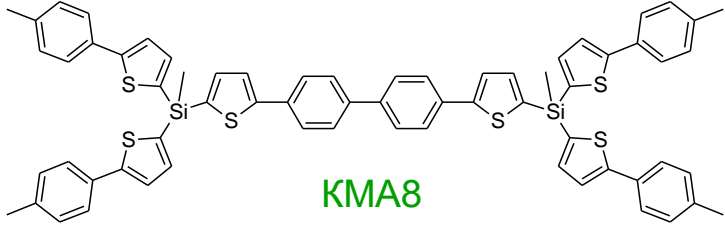
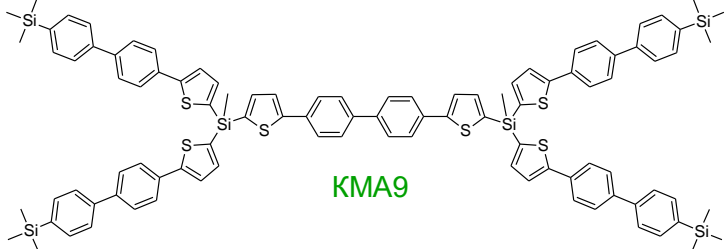
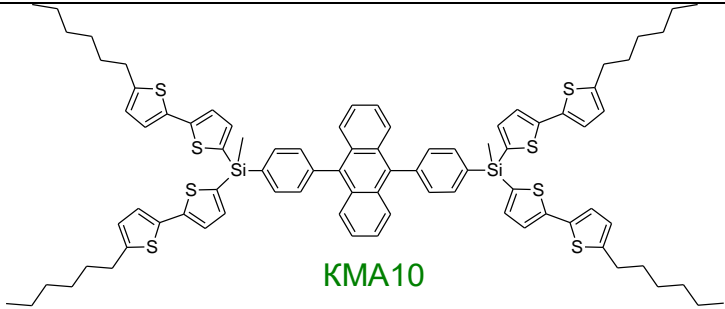
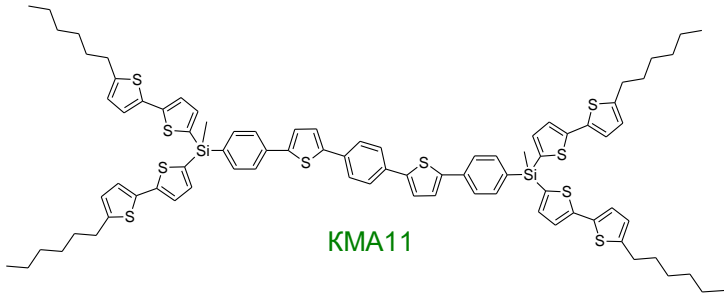
Рисунок 42 – Получение диборорганических производных

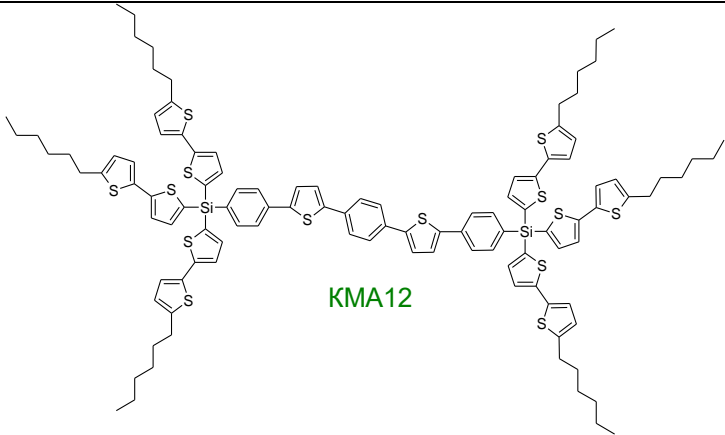
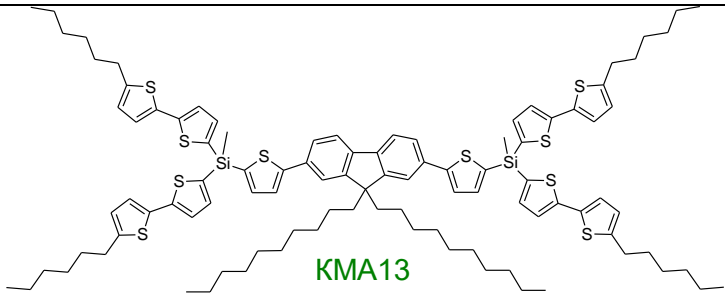
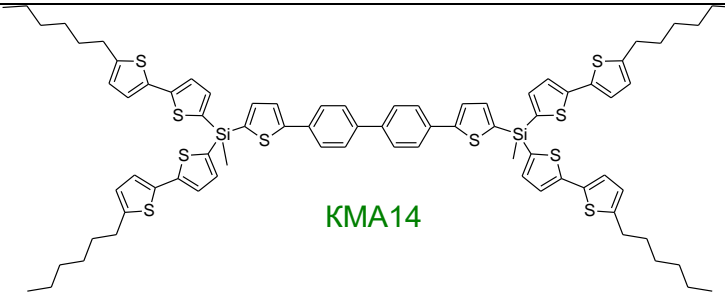
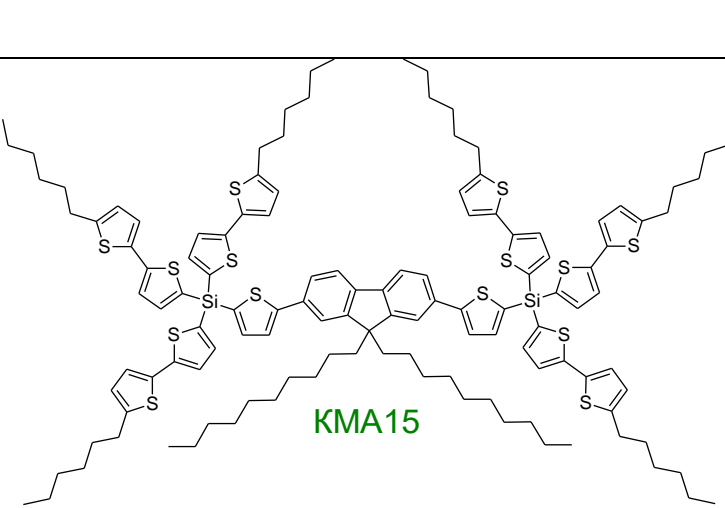
Синтез КМА на основе олиготиофенфениленов осуществляли по реакции металлорганического синтеза в условиях Сузуки, которая хорошо зарекомендовала себя при получении различных сопряженных олигомеров [176, 179, 180]. Все реагенты помещались в реакционную колбу, предварительно заполненную аргоном. После добавления смеси толуол:этиловый спирт, которая использовалась в качестве растворителя, реакционная смесь нагревалась 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, оборудованном колонкой, работающей в олигомерном диапазоне (в интервале молекулярных масс от 100 до 15000) 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. За счет этого были достигнуты не только оптимальное время прохождения реакции (зачастую в литературе время протекания реакций металлоорганических реакций завышено в разы из-за отсутствия такого контроля), но и благодаря высокой чувствительности данного прибора был достигнут контроль высокой чистоты синтезируемых КМА на стадии их синтеза и очистки, необходимый для проявления ими хороших оптических (люминесцентных) характеристик. Все полученные КМА на основе олиготиофенфениленов представлены в Таблица 3.

Таблица 3 - Реагенты, используемые для синтеза КМА, время реакции, структурная формула полученной КМА и выход реакции

Моно-дендрон	Центр	Время реакции, ч	Структурная формула	Реакционный выход, %
1	2	3	4	5
M1	52	20	 <p style="text-align: center;">KMA 1</p>	65

1	2	3	4	5
M1	54	25	 KMA2	52
Φ M2	51	8	 KMA3	71
Φ M2	21	8	 KMA4	79
M3	16	20	 KMA5	56

1	2	3	4	5
ΦM4	51	11	 <p style="text-align: center;">KMA6</p>	59
ΦM7	51	8	 <p style="text-align: center;">KMA7</p>	80
ΦM7	21	10	 <p style="text-align: center;">KMA8</p>	79
ΦM8	21	9	 <p style="text-align: center;">KMA9</p>	78
ΦM9	53	24	 <p style="text-align: center;">KMA10</p>	71
M9	16	22	 <p style="text-align: center;">KMA11</p>	65

1	2	3	4	5
M10	16	8	 <p style="text-align: center;">KMA12</p>	60
ФМ11	51	7	 <p style="text-align: center;">KMA13</p>	80
ФМ11	21	7	 <p style="text-align: center;">KMA14</p>	94
ФМ12	51	7	 <p style="text-align: center;">KMA15</p>	60

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 хроматографией 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-спектрологии.

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 4). PLQY новых КМА в разбавленном растворе ТГФ превышал 75%, эффективность внутримолекулярного переноса энергии менялась от 61 до 99+/-2%.

Таблица 4 - Спектрально-люминесцентные характеристики синтезированных КМА на основе олиготиофенфениленов

Соединение	Максимумы спектра поглощения, нм.	Максимумы спектра люминесценции, нм.	Квантовый выход люминесценции, %	Эффективность переноса энергии, %
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 подробнее оптические свойства КМА на примере соединения **КМА12**. Оптические спектры **КМА12**, его модели-донора (**TMS-2Т-Нex**) и акцептора (**TMS-PTPTP-TMS**) в разбавленных растворах ТГФ показаны ниже (

Рисунок 43). 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 43а) 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 можно объяснить влиянием близко расположенных донорных фрагментов [199].

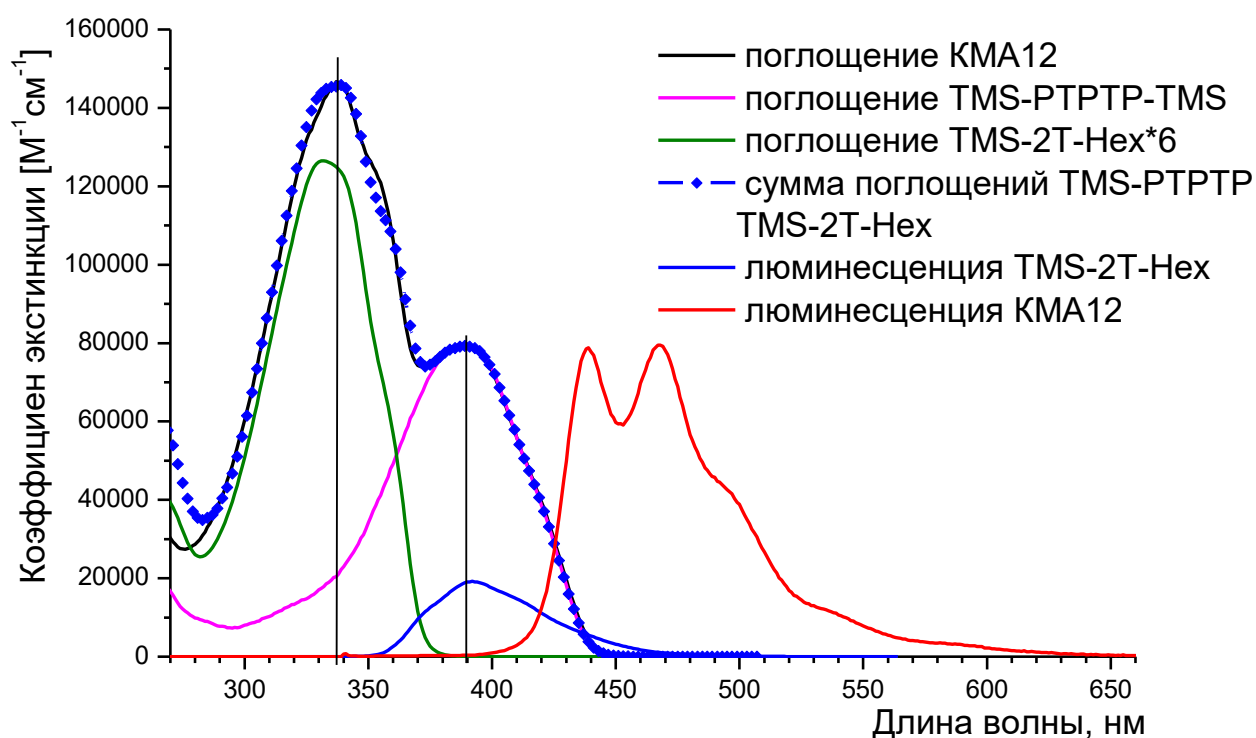


Рисунок 43 – Оптические свойства **КМА12** и модельных соединений в разбавленных растворах в ТГФ

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 очень хорошо соответствует спектру излучения **TMS-PTPT-TMS**, моделирующего акцептор. Любые следы излучения от донорных фрагментов, смоделированных с помощью **TMS-2T-Hex** с максимумом фотолюминесценции при 377 нм, отсутствуют. Это свидетельствует об очень эффективном внутримолекулярном переносе энергии от донорных к акцепторным фрагментам внутри **КМА12**, который может быть описан в рамках модели диполь-дипольного переноса Фёрстера. Оцененная эффективность внутримолекулярного переноса энергии (ЕТЕ) оказалась равной 97%. Следует также отметить, что высокоэффективный ЕТЕ в пределах КМА 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 КМА в поглощении световой энергии участвуют как внешние, так и центральный фрагменты, 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°C (Таблица 5). При этом люминофоры, содержащие в структуре гесилбитиофеновые 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 обладала молекула **КМА5** (267 °C).

Таблица 5 - Термические свойства синтезированных КМА

Соединение	Температура стеклования, °С	Температура плавления, °С	Температура 5% потери массы, °С	
			В атмосфере азота	В атмосфере воздуха
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
КМА11	60	132	445	341
КМА12	-2	118	442	406
КМА13	-15	-	445	437
КМА14	-10	88	443	353
КМА15	- 18	-	421	339

Термическая и термоокислительная стабильность полученных КМА изучалась 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 колеблется 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 хорошей термической стабильности полученных кремнийорганических соединений, вполне достаточной для их применения в органической оптоэлектронике и фотонике.

Таким образом, разработана методика синтеза и получен представительный ряд КМА,

обладающих эффективным внутримолекулярным переносом энергии, на основе разветвлённых олигоарилениленов. 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.

2.2. Новые кремнийорганические «молекулярные антенны» и модельные соединения на основе олигофениленвиниленов

2.2.1 Реакция Хека для синтеза новых кремнийорганических олигоарилениленов

С момента открытия электролюминесценции в полифениленвиниленах [208] разнообразные олиго- и полиариленилены успешно применяются для создания органических светоизлучающих диодов (OLED) [209, 210], органических полевых транзисторов (OFET) [211, 212], органических солнечных батарей [213, 214] и других устройств органической фотоники и электроники. Одним из доступных методов синтеза различных олиго- и полиарилениленов является реакция Хека [183, 215]. *A priori* возможны два альтернативных одностадийных способа получения симметричных кремнийсодержащих олигоарилениленов с помощью данной реакции (Рисунок 44). Первый из них заключается во взаимодействии TMS-замещенного стирола и дибромарена. Второй подход подразумевает реакцию TMS-замещенного бромарена с дивинилареном.



Рисунок 44 – Схема синтеза олигоарилениленов по реакции Хека

Для выбора оптимального подхода и условий получения кремнийорганических производных олигоарилениленов были синтезированы необходимые прекурсоры (Рисунок 45).

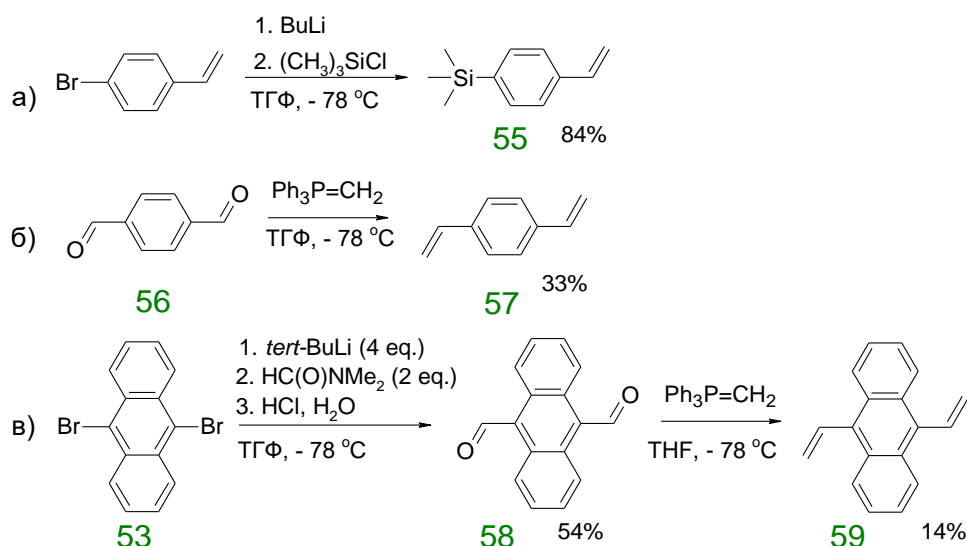


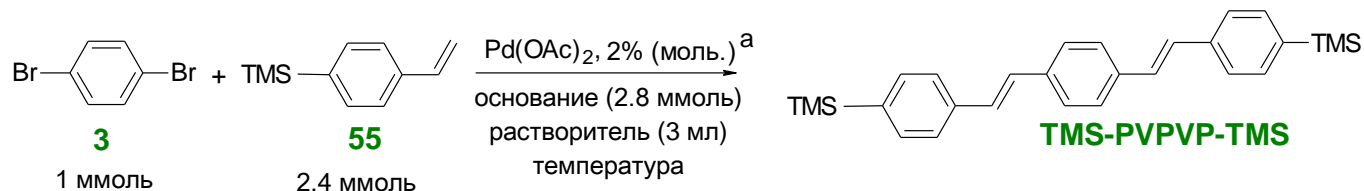
Рисунок 45 – Схема синтезов прекурсоров для реакции Хека

(4-Винилфенил)триметилсилан (**55**) был получен из *p*-бромстирола путем литиирования с помощью *n*-BuLi с последующей обработкой промежуточного литиевого производного триметилхлорсиланом (Рисунок 45а). Выходы продукта после очистки с помощью колоночной хроматографии составили 84%. 1,4-Дивинилбензол (**57**) был синтезирован по реакции Виттига из бромида метилтрифенилфосфония и коммерчески доступного терефталевого диальдегида (**56**) с использованием *n*-BuLi в качестве основания (Рисунок 45б). 9,10-Дивинилантрацен (**59**) был получен по аналогичной методике из 9,10-антрацендиальдегида (**58**), который, в свою очередь, был синтезирован из 9,10-дибромантрацена (**53**) путем литиирования с помощью *t*-BuLi с последующим формилированием промежуточного дилитиевого производного *N,N*-диметилформамидом (Рисунок 45в). Выход 9,10-антрацендиальдегида после выделения и перекристаллизации из толуола составил 54%, тогда как выходы 1,4-дивинилбензол и 9,10-дивинилантрацена, после очистки колоночной хроматографией составили 33% и 14%, соответственно. Небольшие выходы дивиниларенов объясняются сложностью очистки целевых продуктов от примесей, образующихся в результате реакции [216].

Сначала был исследован синтез олигоарилениленов по подходу 1 и проведена оптимизация реакционных условий на примере реакции 1,4-дибромбензола **3** и (4-винилфенил)триметилсилана **55** (Таблица 6). Применение лигандов в реакции Хека имеет ряд недостатков [217], поэтому основное внимание в данной работе было сконцентрировано на «безлигандной» (ligand-free) системе, с использованием Pd(OAc)₂ в качестве прекурсора Pd(0), предложенной Yao и др. [218]. Мониторинг степени конверсии осуществляли путем отбора проб во время протекания реакции и их последующего анализа с помощью гель-проникающего хроматографа (ГПХ), оснащенного диодным матричным детектором и олигомерной колонкой, работающей в диапазоне молекулярных масс от 100 до 15000. Данный метод позволил отследить

исчерпание исходного 1,4-дибромбензола, имеющего максимум поглощения при $\lambda_{\max} = 230$ нм, а также продукта его моносочетания с $\lambda_{\max} = 321$ нм, и образование целевого продукта с $\lambda_{\max} = 357$ нм. Кроме того, ГПХ-мониторинг позволил выявить оптимальное время синтеза, так как зачастую в литературе время протекания металл-катализируемых реакций существенно завышено из-за отсутствия подобного контроля [216].

Таблица 6 - Оптимизация синтеза олигоариленилвинилена **TMS-PVPVP-TMS**



№	основание	растворитель	температура, °С	время, ч	выход ^б , %
1	Et ₃ N	ДМФА	140	8	–
2	K ₃ PO ₄	ДМФА	140	6	95
3	K ₃ PO ₄	ТГФ	66	8	27
4	K ₃ PO ₄	ДМА	140	2.5	98
5	Na ₂ CO ₃	толуол-вода (5:1) ^в	100	4	–
6	K ₃ PO ₄	ДМА	140 (MW)	4	74

^а Pd(OAc)₂ взят из расчета 1% (моль.) на каждую виниленовую группу. ^б Реакционный выход по данным ГПХ. ^в Компатибилизатор двух фаз – этанол (0.5 мл).

Как видно из данных (Таблица 6), при использовании в качестве основания триэтиламина Et₃N в *N,N*-диметилформамиде (ДМФА) при 140 °С реакция проходила слишком медленно и образование целевого продукта не наблюдалось (опыт № 1). Однако при замене Et₃N на K₃PO₄ выход продукта оказался близок к количественному при времени синтеза 6 ч (№ 2), тогда как в кипящем тетрагидрофуране (ТГФ) реакция шла медленно и выход составил всего 27% за 8 ч (№ 3). При замене растворителя на *N,N*-диметилацетамид (ДМА) выход продукта также был близок к количественному, но время синтеза существенно сократилось до 2.5 ч (№ 4). Также была исследована двухфазная система толуол-вода (5:1) с использованием Na₂CO₃ в качестве основания, однако в этом случае реакция шла очень медленно и целевой продукт образовывался только в следовых количествах (№ 5). Таким образом, оптимальной оказалась система с использованием K₃PO₄ в ДМА при 140 °С, позволяющая получать целевой продукт с хорошим выходом за короткое время. Также следует отметить, что при проведении синтеза в оптимальных условиях, но с использованием микроволнового нагрева, выход целевого соединения снижается, и по данным ГПХ-анализа происходит образование побочных продуктов (табл. 1, № 6). Проведение реакции в оптимальных условиях с последующей очисткой методом колоночной хроматографии позволило выделить чистый целевой 1,4-бис((*E*)-4-(триметилсилил)стирил)бензол **TMS-PVPVP-TMS** с выходом 89% [216].

Синтез 9,10-бис((*E*)-4-(триметилсилил)стирил)антрацена **TMS-PVAVP-TMS** проводили, исходя из 9,10-дибромантрацена **53** и (4-винилфенил)триметилсилана **55** в ДМА, с использованием K_3PO_4 в качестве основания (Рисунок 46). По данным ГПХ-анализа реакция протекала медленнее, чем при получении **TMS-PVPVP-TMS**: полное исчерпание всего дибромиды **53** и продукта моносочетания ($\lambda_{max} = 390$ нм) с образованием целевого продукта ($\lambda_{max} = 412$ нм) наблюдалось через 6 ч (реакционный выход 93%). Выход продукта **13** после выделения и очистки с помощью колоночной хроматографии составил 85%.

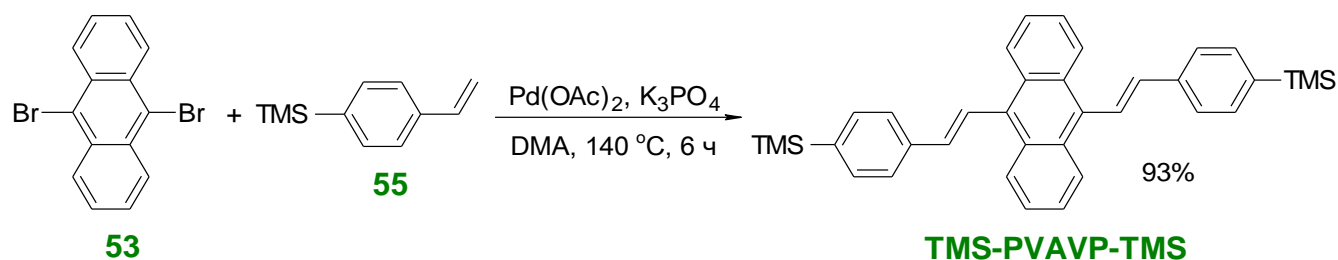


Рисунок 46 – Схема синтеза олигоариленилвинилена **TMS-PVAVP-TMS**

Также был исследован альтернативный метод синтеза олигоариленилвиниленов **TMS-PVPVP-TMS** и **TMS-PVAVP-TMS** из соответствующих дивиниларенов (Рисунок 44, подход 2). В результате было обнаружено, что взаимодействие 1,4-дивинилбензола **57** и (4-бромфенил)триметилсилана **4** в предложенных выше условиях протекает аналогично реакции дибромиды **3** и стирола **55** и приводит к соединению **TMS-PVPVP-TMS** практически с количественным выходом (95% за 4 ч по данным ГПХ-анализа, Рисунок 47а). Таким образом, синтез олигоариленилвинилена **TMS-PVPVP-TMS** может быть успешно осуществлен с помощью реакции Хека по обоим изученным подходам (Рисунок 44).

В отличие от вышеописанного субстрата, взаимодействие 9,10-дивинилантрацена **59** с (4-бромфенил)триметилсиланом **4** протекает крайне медленно: по данным ГПХ-анализа, реакционный выход продукта **TMS-PVAVP-TMS** составил всего 18% через 25 ч (Рисунок 47б). Полученный результат в целом согласуется с данными нескольких статей, авторам которых ранее не удавалось ввести в реакцию Хека 9,10-дивинилантрацен [208, 219], а также его аналог – 9-винилантрацен [220]. Низкая реакционная способность как 9,10-винилантрацена, так и 9-винилантрацена связана, по всей видимости, со стерическими препятствиями на стадии миграционного внедрения алкена в каталитическом цикле [217].

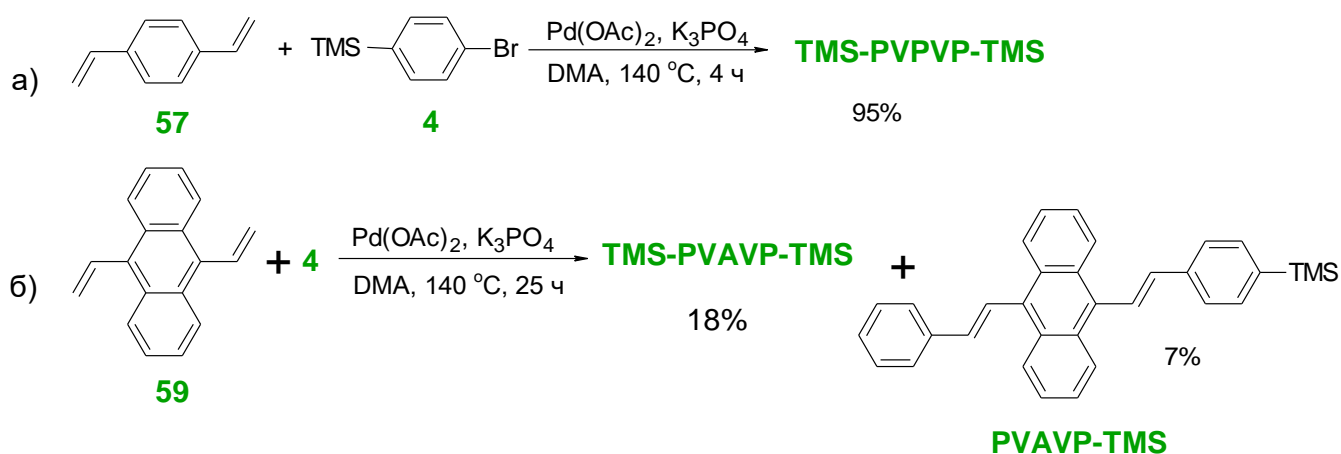


Рисунок 47 – Схема синтеза олигоарилениленов по второму подходу

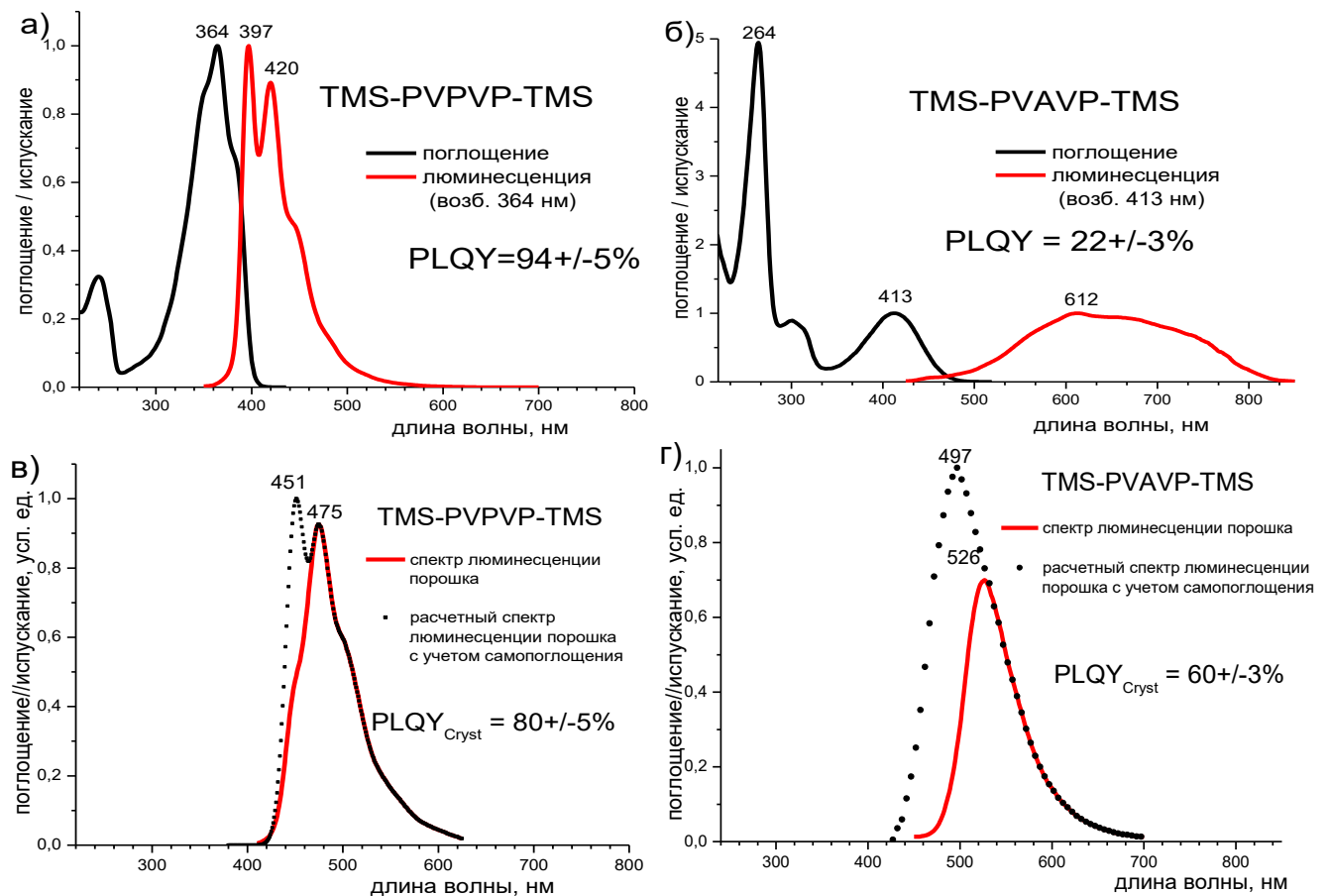
При очистке целевого продукта **TMS-PVAVP-TMS** методом колоночной хроматографии удалось выделить побочный продукт **PVAVP-TMS**, очевидно, образующийся в результате десилилирования одной TMS-группы целевого продукта в процессе длительного синтеза (Рисунок 47б). Следует отметить, что десилилирование характерно для кремнийсодержащих субстратов при проведении реакций кросс-сочетания в жестких условиях [221]. Отщепление лишь одной из двух TMS-групп связано, по всей видимости, с низкой растворимостью соединения **PVAVP-TMS** в ДМА, которое выпадает в осадок и не подвергается дальнейшим химическим превращениям.

Спектры поглощения и люминесценции синтезированных кремнийсодержащих олигоарилениленов были измерены в области 200-800 нм в разбавленных растворах в ТГФ с концентрацией 10^{-5} - 10^{-6} моль·л⁻¹ во избежание самопоглощения. Квантовый выход в разбавленных растворах был определен методом сравнения со стандартами, излучающими в близком спектральном диапазоне на спектрофлуориметре с откалиброванным по спектральной чувствительности фотодетектором [216].

В зависимости от природы центрального арильного фрагмента в синтезированных кремнийсодержащих олигоарилениленах оптические свойства новых соединений существенно отличаются. Так спектр поглощения **TMS-PVPVP-TMS** имеет одну полосу поглощения с максимумом при 364 нм, спектр люминесценции структурный с максимумами полос при 397 и 420 нм. В то же время для соединения **TMS-PVAVP-TMS**, содержащего антраценовый фрагмент, в спектре поглощения выделяются две полосы поглощения с максимумами 264 и 413 нм (соотношение интенсивности полос 5/1), а спектр люминесценции широкий бесструктурный и располагается в области от 500 до 800 нм (Рисунок 48а,б). В разбавленном растворе ТГФ эффективность люминесценции **TMS-PVPVP-TMS** (квантовый выход PLQY=94±5%) больше в 4 раза по сравнению с **TMS-PVAVP-TMS** (PLQY=22±3%).

Помимо разбавленных растворов исследовались оптические свойства новых соединений в кристаллическом состоянии. Для этого мелкий порошок исследуемого вещества помещался между двух стекол с зазором 1 мм и устанавливался в интегрирующую сферу из тефлона. В качестве стандарта использовался образец тетрафенилбутадиена, приготовленный таким же образом, для которого известен квантовый выход в твердом состоянии (80%). При переходе от разбавленных растворов к кристаллической структуре происходит существенное увеличение квантового выхода люминесценции **TMS-PVAVP-TMS** до 60% и снижение PLQY для соединения **TMS-PVPVP-TMS** до 80% (Рисунок 48в,г). Кроме того, спектр люминесценции молекулы с антраценовым фрагментом значительно сужается. Спектры люминесценции порошков, записанные таким образом, значительно реабсорбированы из-за высокой оптической плотности образцов. С использованием спектров поглощения, для них были получены расчетные спектры люминесценции с учетом самопоглощения, на которых видна коротковолновая часть спектра люминесценции (Рисунок 48в,г) [216].

Для изучения оптических свойств в полимерных матрицах были изготовлены композиции на основе полистирола и соединений **3** и **5**. Содержание люминофоров в полимере составляло 0,1%, толщина пленок 300-400 мкм. Оптические свойства полученных композиций представлены на Рисунок 48г,д.



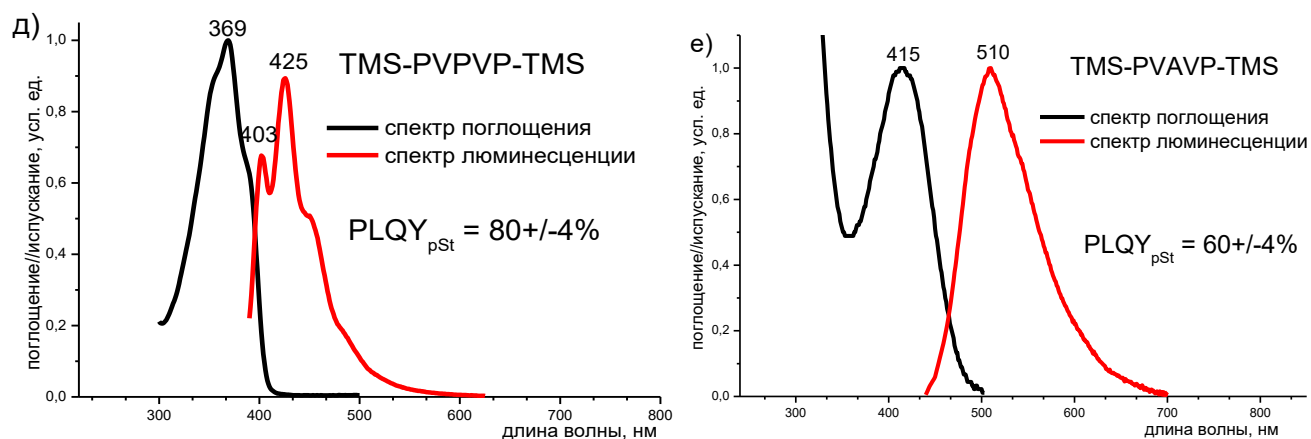


Рисунок 48 – Оптические свойства разбавленных растворов кремнийсодержащих олигоариленивиниленов: а,б – в разбавленных растворах ТГФ; в,г – в поликристаллических пленках; д,е – в полимерной матрице

На основании полученных данных можно утверждать следующее: спектры поглощения и люминесценции 1,4-бис((Е)-4-(триметилсилил)стирил)бензола **TMS-PVPVP-TMS** в ТГФ, полистироле и кристаллическом порошке имеют сходную форму и смещены в «красную» область спектра в следующем порядке: ТГФ – полистирол – кристаллический порошок. Величина квантового выхода люминесценции при переходе от жидкого раствора к твердому и к молекулярному кристаллу изменяется незначительно. Спектры поглощения и люминесценции 9,10-бис((Е)-4-(триметилсилил)стирил)антрацена **TMS-PVAVP-TMS** в полистироле и в кристалле ведут себя аналогично. В ТГФ спектр люминесценции имеет очень большую ширину, а квантовый выход мал (22%).

Эти различия в оптических свойствах **TMS-PVPVP-TMS** и **TMS-PVAVP-TMS** можно объяснить тем, что поворот центрального арильного фрагмента вокруг оси молекулы, проходящей вдоль виниленовых мостиков, сильнее сказывается на спектральных свойствах в случае **TMS-PVAVP-TMS** (большая π -система), чем в случае **TMS-PVPVP-TMS**. В жидком растворе набор допустимых углов поворота фрагментов больше, чем в твердом растворе и кристалле, что и обуславливает большую ширину спектра люминесценции.

Нами также были исследованы термические свойства полученных олигоариленивиниленов. По данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), олигоариленивинилены **TMS-PVPVP-TMS**, **TMS-PVAVP-TMS** и **PVPVP-TMS** представляют собой кристаллические вещества с температурами плавления 261, 267 и 236°C, соответственно. По данным термогравиметрического анализа (ТГА), температуры потери 5% массы как в атмосфере азота, так и на воздухе в случае соединения **TMS-PVAVP-TMS** приблизительно на 50 °C выше, чем для соединения **TMS-PVPVP-TMS** и на 50-60 °C выше, чем для соединения **PVPVP-TMS**. Однако, на основании этих данных нельзя точно утверждать о большей термостабильности

соединения с антраценовым фрагментом, т.к. отсутствие коксового остатка в случае **TMS-PVPVP-TMS** скорее всего свидетельствует о процессе сублимации, а не разложения [216].

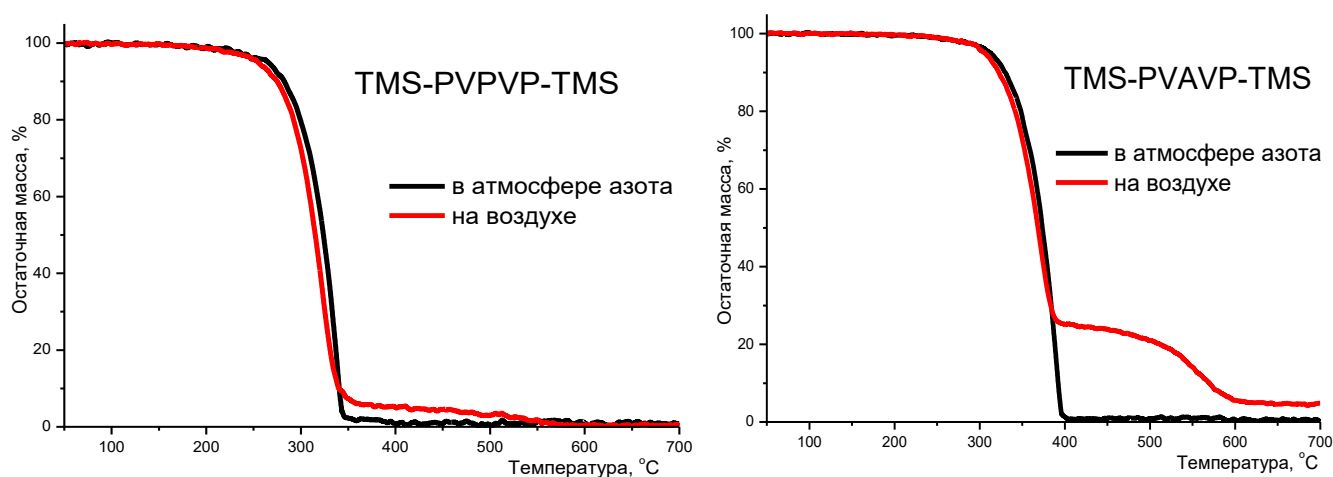


Рисунок 49 – Данные ТГА-анализа кремнийсодержащих олигоариленивиленов

Таким образом, были синтезированы новые кремнийсодержащие олигоариленивилены с использованием реакции Хека и показаны возможности двух альтернативных подходов к синтезу – исходя из дибромаренов и кремнийсодержащего стирола, а также из дивиниларенов и кремнийсодержащего бромбензола. Показано, что выбор схемы синтеза зависит от природы исходных субстратов: олигоариленивилены с антраценовым ядром целесообразно получать из дибромантрацена и кремнийсодержащих стиролов, тогда как олигоариленивилены с центральным бензольным фрагментом можно успешно синтезировать по обоим схемам.

2.2.2. Синтез и свойства кремнийорганических «молекулярных антенн» на основе олигоариленивиленов

На следующем этапе работы были синтезированы КМА, в которых в качестве донорных фрагментов использовались 2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенил и 2,5-дифенилоксазол, а в качестве акцепторных фрагментов олигоариленивилены, синтез и свойства которых изучался в прошлом разделе. Используя знания, полученные ранее, была разработана модель двух путей синтеза новых КМА, с различными донорными фрагментами по реакции Хека (Рисунок 50). Для этого сначала необходимо синтезировать прекурсоры: функциональный монодендрон и бифункциональный ароматический центр. В качестве бифункциональных центров были использованы коммерчески доступные 1,4-дибромбензол, 9,10-дибромантрацен для первого пути, а также синтезированный по реакции Виттига 1,4-дивинилбензол для второго пути. В качестве монофункциональных производных необходимо было синтезировать 4-

стиролзамещенные монодендроны для синтеза по первому пути и 4-бромбензол-замещенные монодендроны - для второго.

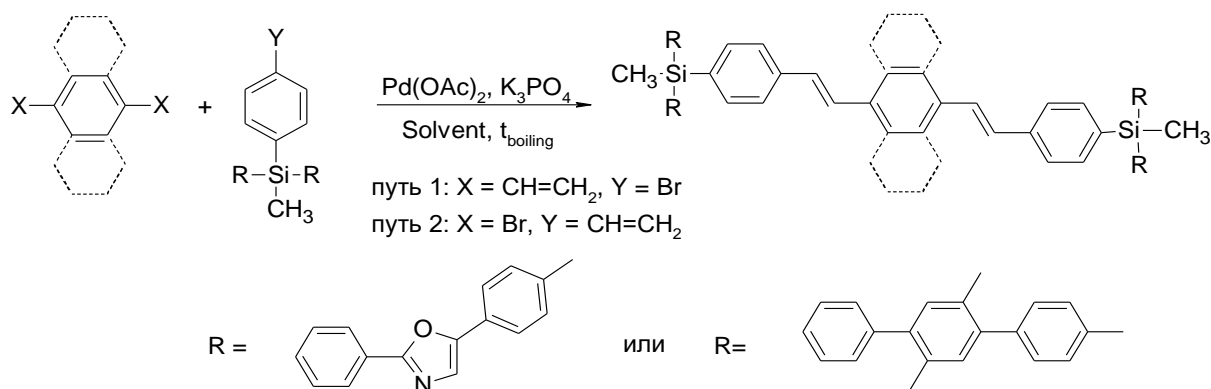


Рисунок 50 – Схема синтеза разветвленных олигоариленивиниленов

Новый разветвленный кремнийорганический олигоариленивинил, с замещенными терфенильными донорными фрагментами - 1,4-бис((E)-4-(ди-[2',5',4''-триметил-п-терфенил]метилсиллил)стирил)бензол (**KMA16**) был получен из монодендрона **M1** и 1,4-дивинилбензола **57** в условиях, подобранных ранее (Рисунок 51).

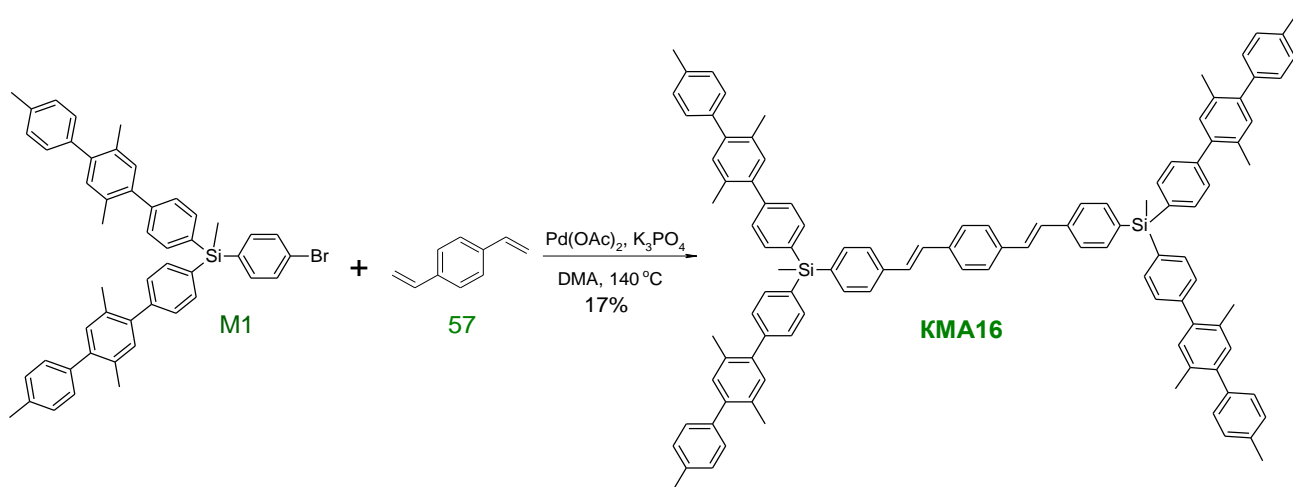


Рисунок 51 – Схема синтеза **KMA16**

Реакция длилась 7,5 часов при температуре 140°C в N,N-диметилацетамиде. Анализируя протекание реакции методом ГПХ, было установлено, что в данных условиях реакция протекает с образованием большого количества побочных соединений, реакционный выход целевого продукта составляет 17%. Выделение продукта из реакционной смеси происходило экстракцией из водного раствора толуолом, очистка колоночной хроматографией на силикагеле с использованием смеси толуол-гексан в соотношении 1:2 в качестве элюента. После очистки выход составил 10%. Заменяв растворитель на диметилформамид, удалось снизить время реакции до 2,5 часов, однако, реакционный выход также снизился до 11%. После выделения и

очистки выход составил 9%. Поэтому дальнейший синтез КМА решено было проводить по второму пути (Рисунок 50). Для этого был получен монодендрон 4-[метил(бис{4-[5-(4-метилфенил)-1,3-оксазол-2-ил]фенил})силил]стирола (**ФМ14**) в результате многостадийного синтеза (Рисунок 52).

В качестве начального прекурсора был выбран трис(4-бромфенил)метилсилан **60**, который получали при взаимодействии монолитиевого производного 4-дибромбензола с трихлорсиланом. Реакция проходит практически количественно, что позволило использовать соединение **60** без дополнительной очистки. Монолитированием и последующим взаимодействием полученного функционального центра с ДМФА был получен бензальдегид **61**. Очистку проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле в толуоле. Выход составил 68%. На следующей стадии карбонильную группу защищали диоксановой защитой с использованием неопентингликоля путем кипячения в бензоле в присутствии *p*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора с азеотропной отгонкой образующейся воды в процессе реакции. К полученному бис(4-бромфенил)[4-(5,5-диметил-1,3-диоксан-2-ил)фенил]метилсилану **62** присоединяли 5-(4-метилфенил)-1,3-оксазол по реакции прямого арилирования в присутствии трет-бутоксид лития и тетракис(трифенилфосфин)палладия. Затем полученное соединение **63** кипятили в ацетоне, подкисленном соляной кислотой, для снятия защиты и образования 4-[метил(бис{4-[5-(4-метилфенил)-1,3-оксазол-2-ил]фенил})силил]бензальдегида **64** [207]. Далее был получен **ФМ14** по реакции Виттига литированием альдегида **64** в ТГФ с добавлением бромида метилтрифенилфосфония (Рисунок 52).

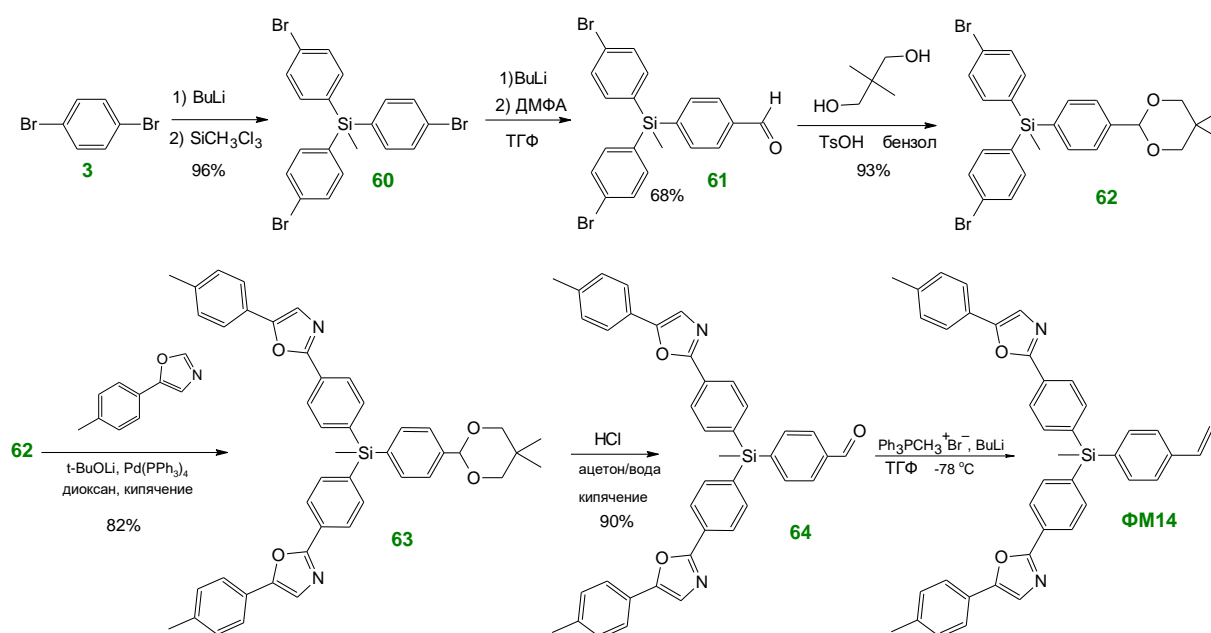


Рисунок 52 – Схема синтеза **ФМ14**

Полученный функциональный монодендрон **ФМ14** вступал в реакцию с коммерчески доступными 1,4-дибромбензолом **3** или 9,10-дибромантраценом **53** с образованием **КМА17** и **КМА18**, соответственно (Рисунок 53). Синтез **КМА17** длился 29 часов в диоксане при 110°C. Реакционный выход составил 72%. Выделение продукта из реакционной смеси происходило экстракцией из водного раствора толуолом, очистка методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием смеси толуол-этилацетат, в соотношении, 1:10 в качестве элюента. После очистки выход составил – 66%. Синтез **КМА18** проводился в тех же условиях, что и **КМА17**. Длительность реакции составила 25 часов (реакционный выход 41%). После выделения экстракцией толуолом из водного раствора и очистки, выход составил 30%.

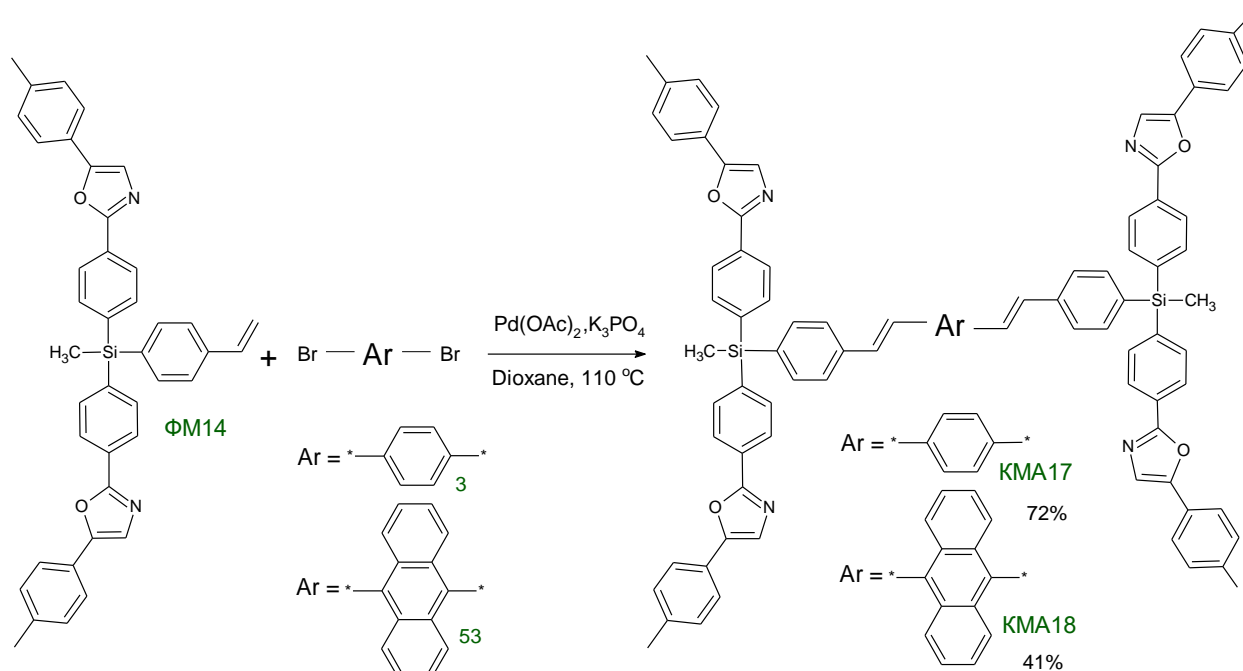


Рисунок 53 – Схема синтеза КМА на основе олигоариленивиниленов по реакции Хека

Данные по условиям синтеза КМА на основе олигоариленивиниленов по реакции Хека и выходы реакции представлены в Таблица 7. Анализируя эти данные, можно утверждать, что синтез новых разветвленных кремнийорганических олигоариленивиниленов с различными донорными фрагментами в условиях реакции Хека протекает лучше в диоксане между функциональным монодендромом с винильной группой и дибромареном, в качестве бифункционального центра. Однако, даже данный подход не позволяет получить целевые продукты с удовлетворительными выходами.

Таблица 7 - Синтез новых разветвленных кремнийорганических олигоарилениленов в условиях реакции Хека

№ п/п	Соединение	Время реакции, ч	Р-ль	Реакционный выход, %	Практический выход, %	T, °C
1	КМА16	7,5	ДМА	17	10	140
2	КМА16	2,5	ДМФА	11	9	140
3	КМА17	29	Диоксан	72	66	110
4	КМА18	25	Диоксан	41	30	110

Поэтому следующим шагом был поиск новых оптимальных условий для синтеза КМА на основе олигоарилениленов. Была предложена 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. Для получения диборорганических производных проводили реакцию между 2-винил-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксабороланом и дибромареном по реакции Хека (Рисунок 54).

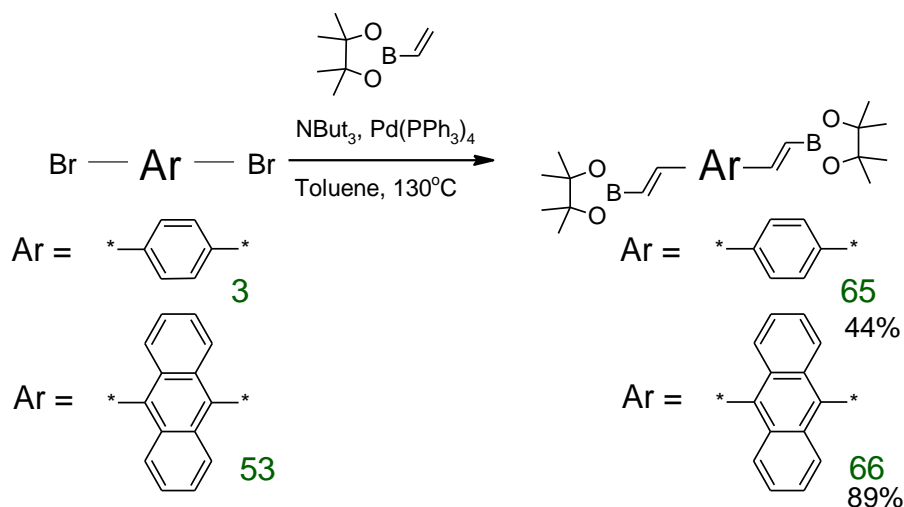


Рисунок 54 – Схема синтеза диборорганических производных олигоарилениленов по реакции Хека

Синтез 1,4-бис-(2-винил-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан)бензола (**65**) протекал в толуоле с использованием трибутиламина и $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ в качестве катализатора при температуре 130°C в течение 64 часов. После выделения и очистки перекристаллизацией в гексане выход составил 89%. Синтез 9,10-бис-(2-винил-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан)антрацена (**66**) происходил в таких же условиях. Анализируя ход реакции с помощью ГПХ анализа, было

выявлено, что оптимальная длительность синтеза составила 13 часов. Выделение проходило экстракцией в толуоле из водной среды. Очистка перекристаллизацией из гексана, выход составил 44%.

Для получения **КМА17** и **КМА18** по реакции металлоорганического синтеза в условиях Сузуки необходим новый монодендрон **M14**, содержащий донорные фенилоксазольные хромофоры и бромбензольный фрагмент в фокальной точке. Для этого проводили реакцию прямого арилирования между функциональным разветвляющим центром **60** и двумя эквивалентами 5-(4-метилфенил)-1,3-оксазола в диоксане с добавлением трет-бутоксид лития (Рисунок 55).

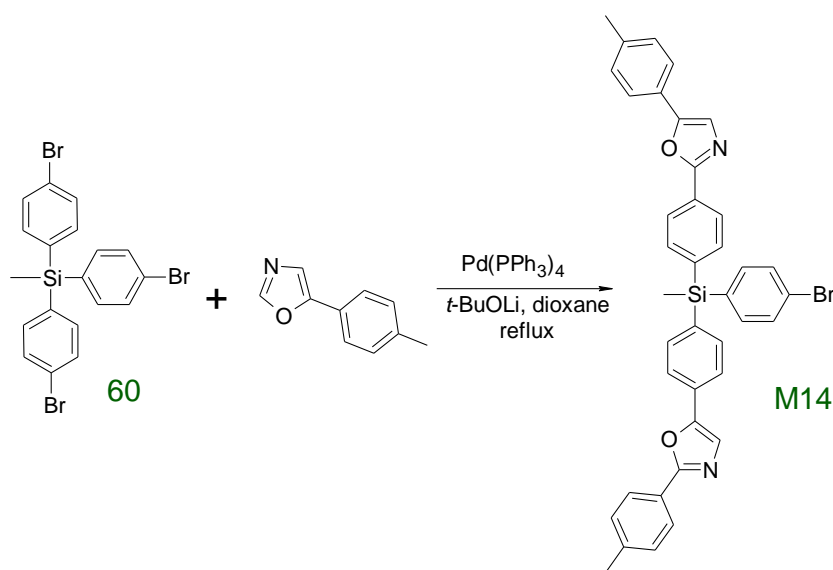
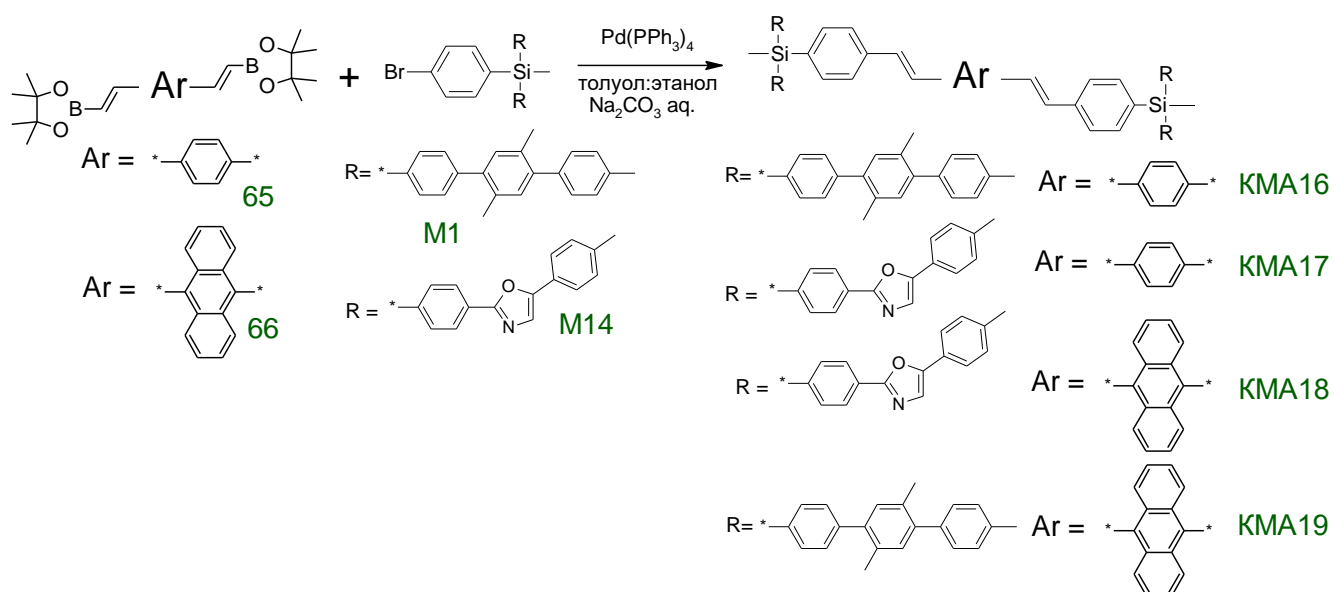


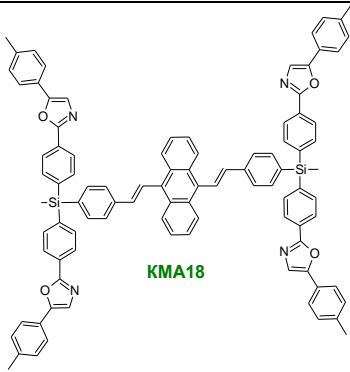
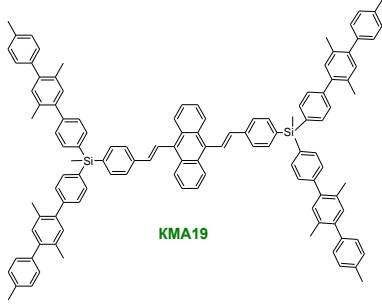
Рисунок 55 – Схема синтеза **M14**

На следующей стадии проводили взаимодействие диборорганических центров с соответствующими монодендронами по реакции металлоорганического синтеза в условиях Сузуки. Все условия реакции и выходы продуктов представлены в Таблица 8. По сравнению с синтезом КМА в условиях Хека выходы целевых продуктов значительно выросли, а время реакции существенно уменьшилось.

Таблица 8 - Синтез КМА на основе олигоариленивиниленов по реакции Сузуки



Диборорганическое производное	Монодендрон	КМА	Время реакции, ч	Реакционный выход, %	Практический выход, %
1	2	3	4	5	6
65	M1	 KMA16	7	60	54
65	M14	 KMA17	5	73	63

1	2	3	4	5	6
66	M14	 <p style="text-align: center;">KMA18</p>	5	62	53
66	M1	 <p style="text-align: center;">KMA19</p>	10	44	33

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

Таким образом, были синтезированы четыре новых КМА с фенилоксазольными и терфенильными донорными фрагментами. Показано, что использование реакции металлорганического синтеза в условиях Сузуки позволяет значительно снизить время реакции и уменьшить образование побочных продуктов по сравнению с реакцией в условиях Хека.

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.

С целью определения механизма и эффективности внутримолекулярного переноса энергии между локализованными на изолированных фрагментах электронно-возбужденными состояниями синтезированных КМА, были измерены спектры флуоресценции, возбуждения флуоресценции и PLQY растворов в ТГФ, н-гексана и блоке (Рисунок 56). Спектральные характеристики, полученные в результате измерений, приведены в Таблица 9.

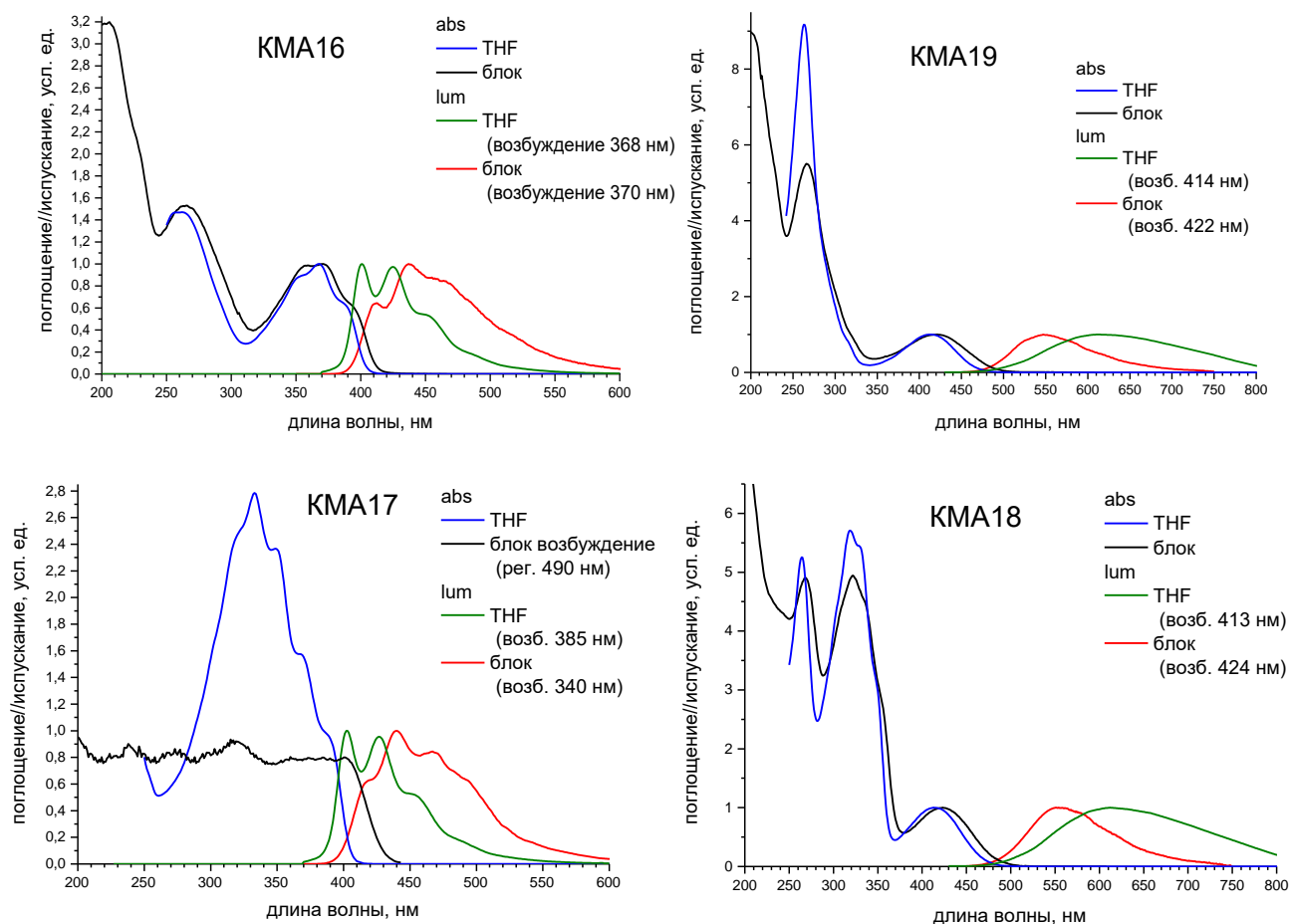


Рисунок 56 – Оптические свойства КМА на основе олигоарилениленов

При возбуждении акцептора величина квантового выхода и спектр флуоресценции растворов **КМА16** и **КМА17** в ТГФ практически идентичны прототипу акцептора **TMS-PVPVP-TMS**. Квантовый выход флуоресценции растворов соединений **КМА19** и **КМА18** в ТГФ в 1,5 раза больше, чем квантовый выход прототипа акцептора **TMS-PVAVP-TMS**, а спектры флуоресценции совпадают со спектром флуоресценции **TMS-PVAVP-TMS**. При переходе к н-гексану квантовый выход акцептора **КМА16** и **КМА17** не меняется, а квантовый выход соединений **КМА19** и **КМА18** возрастает почти в 2 раза по сравнению с ТГФ (Таблица 9).

Таблица 9 - Абсорбционно-флуоресцентные свойства КМА и модельных соединений на основе олигоарилениленов

Вещество	ТГФ				Гексан			Блок	
	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	K_{ext} , л моль ⁻¹ см ⁻¹	Q, %	ETE	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	Q, %	ETE	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	Q, %
КМА16	260	94000	63+/-4	0,6	261	60+/-4	0,6	371	30+/-4
	368	64000	95+/-4		362	98+/-4			
КМА17	333	153000	85+/-4	0,9	329	34+/-4	0,4	340	17+/-4
	385	55000	92+/-4		380	90+/-4			
TMS-PVPVP-TMS	364	70000	94+/-4	-			-		80+/-4
КМА19	264	225000	21+/-4	0,6	261	32+/-4	0,6	422	41+/-4
	414	25000	34+/-4		410	58+/-4			
КМА18	319	143000	25+/-4	0,8	314	53+/-4	0,9	424	26+/-4
	413	25000	32+/-4		410	61+/-4			
TMS-PVAVP-TMS	412	20000	22+/-4	-			-		60+/-4

Для **КМА16** в ТГФ величина эффективности внутримолекулярного переноса энергии (ETE) не превышает 0,6, следовательно, скорость диполь-дипольного переноса мала. Невысокая скорость переноса электронного возбуждения с фрагментов доноров на фрагмент акцептор связана с малой величиной интеграла перекрытия и сравнительно малым (<30%) квантовым выходом флуоресценции свободной молекулы **32**. При переходе к н-гексану спектры флуоресценции и ETE не меняются по сравнению с ТГФ. Следовательно, тип растворителя не оказывает существенного влияния на структуру электронных переходов в молекуле **КМА16**. Замена терфенильного донора на фенилоксазольный приводит к увеличению ETE до 0,9 у молекулы **КМА17**, растворенной в ТГФ. Спектр возбуждения флуоресценции практически совпадает со спектром поглощения, а флуоресценция донора почти не просматривается. Это обусловлено лучшим перекрытием испускания донора (фенилоксазол) и поглощения акцептора (PVPVP) и большим квантовым выходом свободного донора (PLQY_{РРО} 90%). Однако при переходе к н-гексану картина резко меняется. Величина ETE=0,4, а спектральное распределение флуоресценции при возбуждении светом с длиной волны 329 нм отличается от спектра флуоресценции акцептора. Измерение спектров возбуждения флуоресценции при регистрации на длинах волн 360 нм и 420 нм и деконволюция спектра флуоресценции позволяют дать следующее объяснение наблюдаемого явления. При возбуждении светом с длиной волны 329 нм имеет место флуоресценция как донора, так и акцептора примерно с одинаковой

интенсивностью. Поскольку на этой длине волны поглощение акцептора составляет примерно 25% от поглощения четырех доноров можно утверждать, что квантовый выход донора уменьшился с 90% только до 20 – 30%. Т.е. тушение флуоресценции донора в присутствии акцептора незначительно. Следовательно, скорость (эффективность) переноса электронного возбуждения с донора на акцептор мала. Снижение эффективности переноса возбуждения с донора на акцептор у **КМА17** в *n*-гексане по сравнению с ТГФ вероятно вызвано изменением её геометрии, которое привело к снижению геометрического фактора в формуле Фёрстера.

Процесс переноса возбуждения с донора на акцептор у **КМА19** и **КМА18** в ТГФ подчиняется тем же закономерностям, что и у **КМА16** и **КМА17**. Меньшее перекрытие флуоресценции донора и поглощения акцептора в **КМА19** приводит к меньшему значению $E_{TE}=0,6$, а для молекулы **КМА18** $E_{TE}=0,8$ (Таблица 9). Спектры флуоресценции соответствуют центральному фрагменту и наблюдается очень слабая флуоресценция донора. В *n*-гексане спектры флуоресценции и значения E_{TE} (0,6 и 0,9) отличаются от ТГФ незначительно. Однако $E_{TE}=0,6$ для молекулы **КМА19** не свидетельствует об эффективном переносе возбуждения. Дело в том, что у этой молекулы на длине волны 264 нм поглощение акцептора даже несколько больше, чем поглощение донора. Следовательно, при возбуждении флуоресценции светом с длиной волны 264 нм наблюдается практически только флуоресценция прямого возбуждения акцептора, а перенос возбуждения с донора на акцептор отсутствует.

Для измерения спектров флуоресценции новых КМА на основе олигоарилениленов в блоке разработана методика получения их тонкого слоя между двумя кварцевыми пластинами (1 мм). При измерении спектра флуоресценции пластины устанавливаются на специально изготовленную интегрирующую сферу из тефлона, которая помещается в кюветное отделение спектрофлуориметра АЛС-01М. Возбуждение флуоресценции люминесцентного слоя происходит со стороны, противоположной входному окну сферы, что позволяет практически полностью исключить эффект внутреннего фильтра и снизить вклад рассеянного излучения. Для измерения квантового выхода флуоресценции новых молекулярных антенн в блоке использовали такие слои этих соединений, которые обеспечивали полное поглощение возбуждающего излучения ($D > 2$). В тех случаях, когда новые соединения в блоке образуют сплошную прозрачную плёнку малой толщины, измерялись их спектры поглощения на спектрофотометре Shimadzu UV-2501PC.

Спектры флуоресценции **КМА16** и **КМА17** в блоке смещены в длинноволновую сторону по отношению к спектрам в ТГФ на $1000 - 1100 \text{ см}^{-1}$. Однако их колебательная структура отличается от колебательной структуры спектров флуоресценции в ТГФ (Рисунок 56). Следовательно, геометрия основного состояния этих молекул в блоке отлична от геометрии их основного

состояния в ТГФ. Вероятно, изменение геометрии основного состояния и приводит к снижению квантового выхода флуоресценции **КМА16** и **КМА17** в блоке по сравнению с раствором (Таблица 9).

Спектры флуоресценции **КМА19** и **КМА18** в блоке смещены в «синюю» сторону на 960 - 1300 см^{-1} по отношению к спектрам в ТГФ. Полуширина спектра флуоресценции **КМА19** и **КМА18** в блоке примерно 100000 см^{-1} ($\sim 100 \text{ нм}$), а в ТГФ 50000 см^{-1} ($\sim 200 \text{ нм}$) (Рисунок 56). Следовательно, как и в предыдущем случае, геометрия основного состояния в блоке отличается от геометрии их основного состояния в ТГФ. Квантовый выход в пределах погрешности не меняется (Таблица 9).

Таким образом, исследование абсорбционно-флуоресцентных свойств новых разветвленных кремнийорганических олигоариленилсиланов на основе олигоариленилвиниленов 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 полиарилениленов тип растворителя может оказывать существенное влияние на процесс внутримолекулярного переноса энергии в молекулярные антенны на основе олигоариленилвиниленов.

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 новых синтезированных соединений приведены ниже (Таблица 10). Таким образом, исследование термических свойств синтезированных новых КМА на основе олигоариленилвиниленов показало, что все они являются аморфными соединениями, обладающими термо- и термоокислительной стабильностью до $430 \text{ }^\circ\text{C}$.

Таблица 10 - Термические свойства новых КМА на основе олигоариленилвиниленов

Молекула	Температура стеклования, $^\circ\text{C}$	Температура 5% потери массы, $^\circ\text{C}$	
		В атмосфере азота	В атмосфере воздуха
КМА16	98	455	433
КМА17	106	458	450
КМА18	138	434	444
КМА19	152	440	438

На данном этапе работы были синтезированы и выделены в индивидуальном состоянии новые КМА на основе олигоариленилвиниленов. 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°C.

2.3. Новые кремнийорганические «молекулярные антенны» и модельные соединения на основе ариленбутадиенов

Большинство классических люминофоров представляют собой плоские сопряженные олигомеры, у которых из-за сильного π - π взаимодействия происходит понижение эффективности люминесценции при переходе из растворов к агрегированному состоянию, т.е. наблюдается тушение, вызванное агрегацией [222]. В 2001 году Tang et al. впервые предложил новую концепцию, называемую 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 агрегатном или твердом состоянии [223–225]. Одним из люминофоров, для которого характерен эффект АИЭ и который широко используется в физике высоких энергий, является 1,1,4,4-тетрафенилбутадиен (ТРВ) [226–228]. ТРВ используется в детекторах на основе инертных газов [229, 230], т.к. его поликристаллические пленки поглощают в глубоком ультрафиолете и эффективно переизлучают голубой свет с длиной волны около 430 нм [231, 232]. Так же такие пленки характеризуются большим Стоксовым сдвигом, что способствует маленьким потерям за счет самопоглощения.

Беря во внимание все характеристики ТРВ, мы решили синтезировать ряд модельных соединений и КМА, в которых в качестве акцепторного фрагмента выступал бы 1,1,4,4-тетрафенилбутадиен, а донорные хромофоры варьировались. Синтез таких систем возможно осуществить при взаимодействии дифункционального центра с реакционноспособным монодендроном. В качестве основной реакции получения новых КМА на основе ариленбутадиенов была выбрана реакция металлорганического синтеза в условиях Сузуки, поэтому на первом этапе было получено дибромпроизводное 1,1'-[(1Z,3Z)-1,4-дибромбута-1,3-диен-1,4-диил]дифенил **67** при перемешивании фенилацетилена в толуоле в присутствии хлорида палладия и бромида меди (Рисунок 57а). Полученное дифункциональное соединение вводилось в реакцию с различными функциональными монодендронами, содержащими борорганический остаток (Рисунок 57б). В некоторых случаях не удается получить борорганические производные монодендронов, поэтому было синтезировано дифункциональное соединение **68**, содержащее борорганические остатки (Рисунок 57в). В этом случае схема синтеза модифицируется в вариант, представленный на

Рисунок 57г. В итоге был получен ряд КМА на основе ариленбутадиенов, формулы которых, время и выходы реакции представлены в Таблица 11 [233].

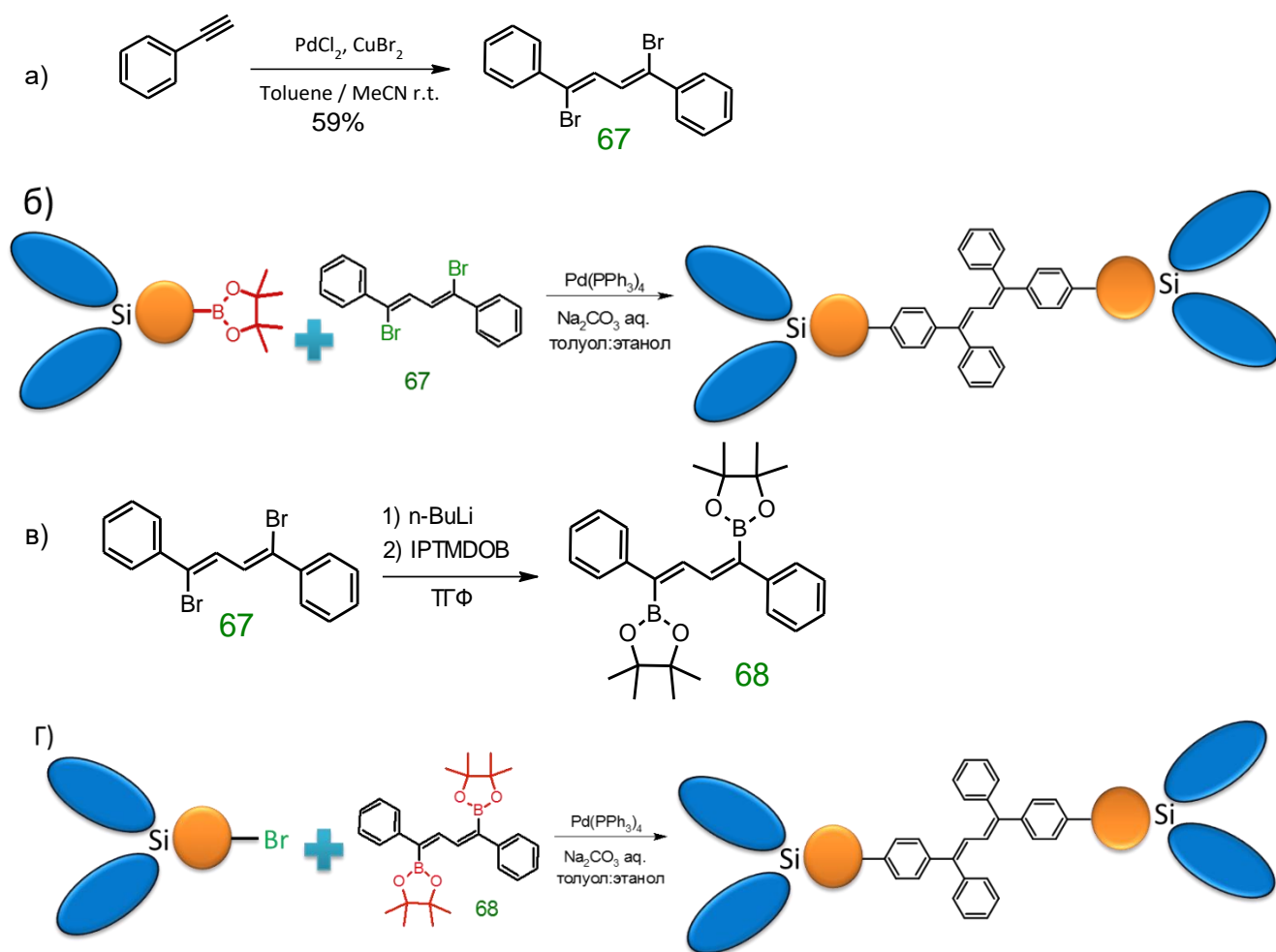
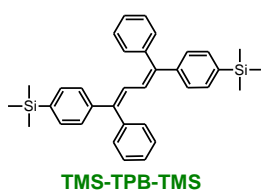
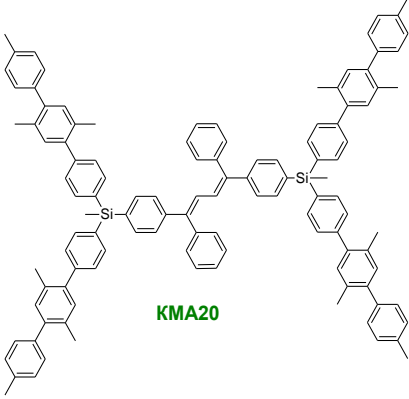
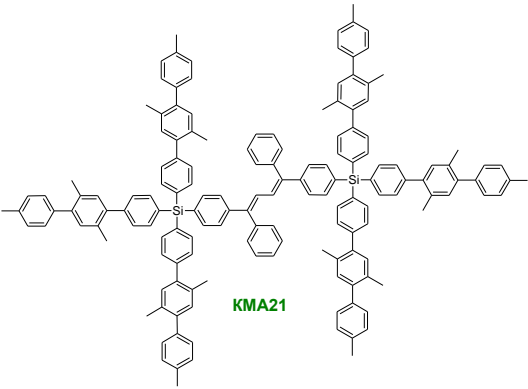
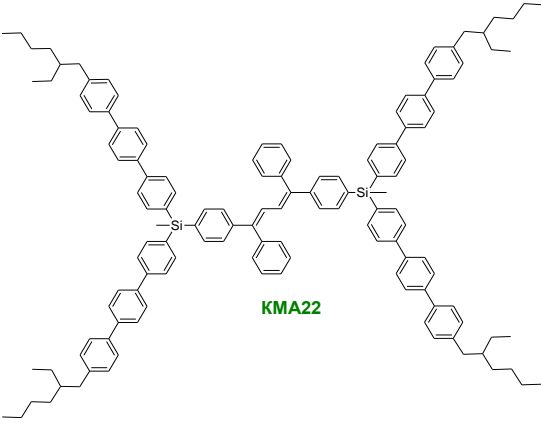
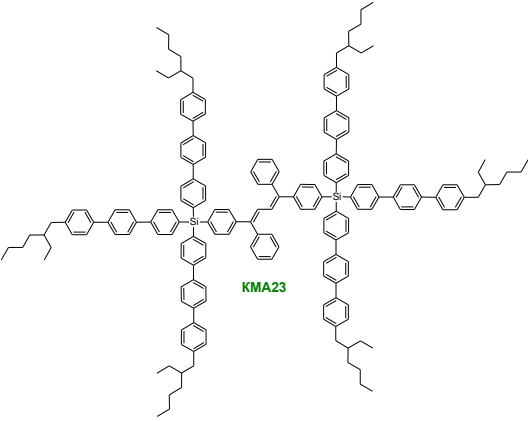
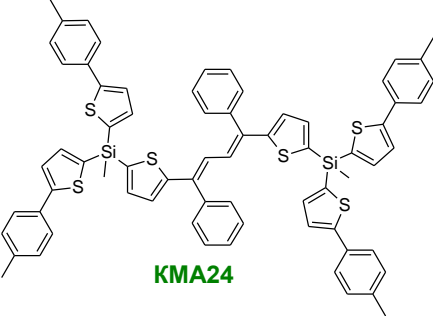
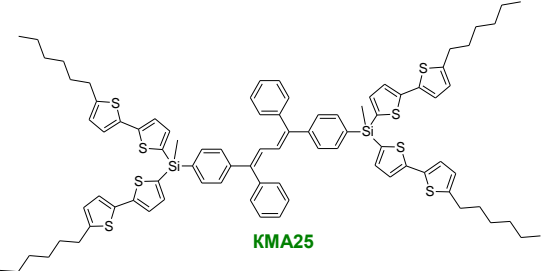
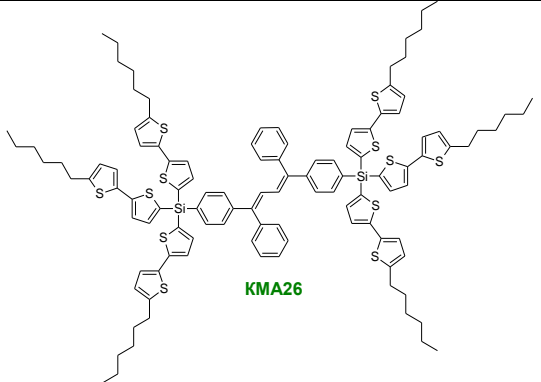
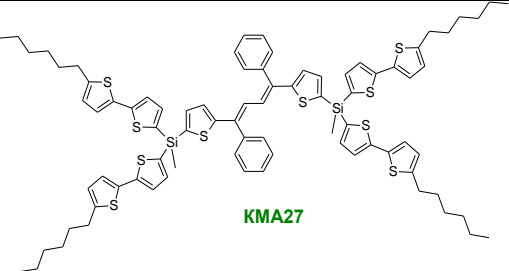
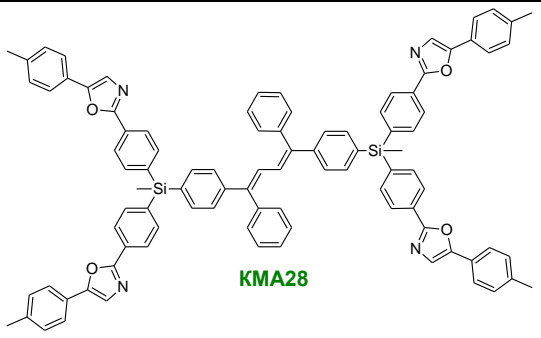


Рисунок 57 – Схема синтеза КМА на основе ариленбутадиенов

Таблица 11 - Синтез КМА на основе ариленбутадиенов по реакции Сузуки.

Дифункциональное производное	Монодендрон	КМА и модельные соединения	Время реакции, ч	Реакционный выход, %	Практический выход, %
1	2	3	4	5	6
67	5	 TMS-TPB-TMS	12	92	85

1	2	3	4	5	6
68	M1	 <p style="text-align: center;">KMA20</p>	12	82	71
68	M3	 <p style="text-align: center;">KMA21</p>	35	76	72
67	ΦM5	 <p style="text-align: center;">KMA22</p>	30	81	73
67	ΦM6	 <p style="text-align: center;">KMA23</p>	30	63	48

1	2	3	4	5	6
67	ФМ7	 <p style="text-align: center;">KMA24</p>	22	81	76
67	ФМ9	 <p style="text-align: center;">KMA25</p>	20	79	71
67	ФМ10	 <p style="text-align: center;">KMA26</p>	18	86	77
67	ФМ11	 <p style="text-align: center;">KMA27</p>	20	69	61
68	M14	 <p style="text-align: center;">KMA28</p>	17	78	71

В связи с тем, что исследование оптических, а именно спектрально-люминесцентных, свойств новых КМА имело своей целью оценить перспективу их применения в качестве

спектрсмещающих добавок в сцинтилляционных и спектрсмещающих волокнах (световодах), были проведены следующие исследования. С целью получения информации о абсорбционных и флуоресцентных свойствах новых люминофоров, обусловленных электронными переходами в изолированной молекуле, были выполнены 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 58).

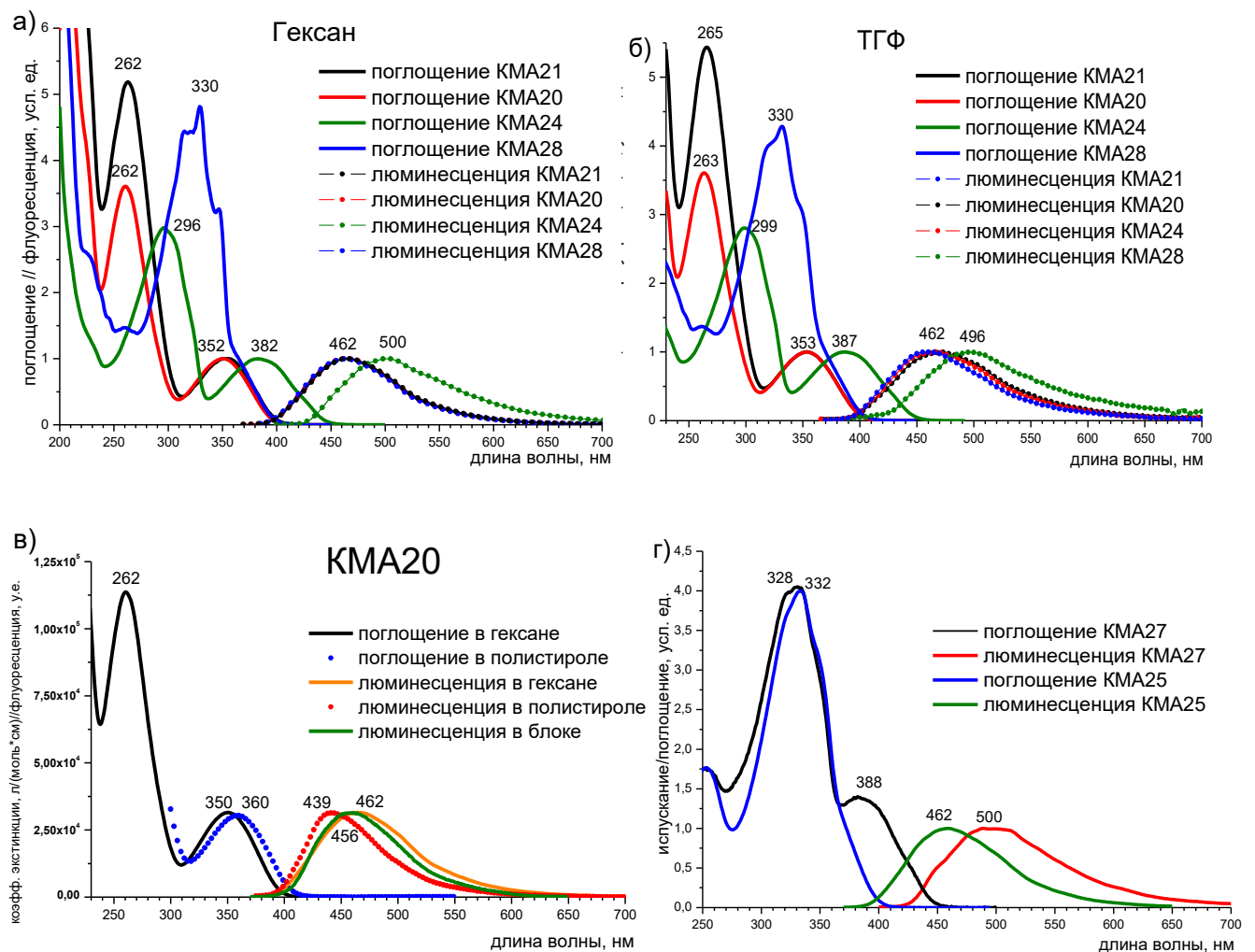


Рисунок 58 – Оптические свойства КМА на основе ариленбутADIЕНОВ

Хорошо видно, что спектры поглощения и флуоресценции люминофоров в ТГФ и н-гексане практически идентичны (Рисунок 58а,б). Спектры флуоресценции **КМА20**, **КМА21**, **КМА22**, **КМА23**, **КМА25**, **КМА26**, **КМА28** близки между собой и сходны со спектром **TMS-TPB-TMS** (центральный фрагмент), а спектр 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 *n*-гексане в 8 – 10 раз (Таблица 12). Известно, что молекула тетрафенилбутадиена в жидком растворе флуоресцирует очень слабо. Типичный квантовый выход ТРВ в жидком растворе менее 10%. Как видно из Таблица 12 при возбуждении в полосу поглощения центрального фрагмента (ТРВ) квантовый выход флуоресценции **КМА21** в *n*-гексане равен 89%. Таким образом, мы наблюдаем увеличение PLQY для ТРВ, 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 акцептору.

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, например Рисунок 58в. Имеет место небольшое (~ 15 нм) коротковолновое смещение максимума флуоресценции и такое же «красное» смещение максимума длинноволновой полосы поглощения.

Сравнение КМА, имеющих одинаковые внешние хромофоры (Hex-2Т) и различные акцепторные группы (ТРВ и DPDTB), показало, что замена фенильного фрагмента в структуре ТРВ на тиофеновый приводит к батохромному смещению максимума спектра люминесценции на ~ 20 нм и одновременно существенно понижает PLQY как в растворах, так и в полимерной матрице (Рисунок 58г, Таблица 12).

Таблица 12 - Абсорбционно-флуоресцентные свойства КМА на основе ариленбутадиенов

Вещество	ТГФ				Гексан			Полистирол	
	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	K_{ext} , л моль ⁻¹ см ⁻¹	Q, %	ETE	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	Q, %	ETE	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	Q, %
TMS-TPB-TMS	351	39600	2+/-0,2	-	351	65+/-4	-	-	-
КМА20	264	114000	6+/-2	0,75	261	56+/-4	0,66	360	96+/-6
	355	32000	8+/-3		361	85+/-4			
КМА21	267	164000	7+/-3	0,6	262	54+/-4	0,61	362	91+/-6
	355	32000	12+/-4		362	89+/-4			
КМА22	296	182000	9+/-3	0,9	296	65+/-4	0,98	362	99+/-6
	355	40700	10+/-4		355	66+/-4			
КМА23	300	310000	13+/-4	0,93	300	65+/-4	0,9	362	98+/-6
	355	43000	14+/-4		355	72+/-4			
КМА24	299	98000	1+/-0,2	0,5	296	12+/-4	0,67	406	33+/-4
	388	33000	2+/-0,4		383	18+/-4			
КМА25	335	108500	7+/-3	-	335	74+/-5	-	-	-
КМА26	338	142000	12+/-4	-	338	79+/-5	-	360	96+/-6
КМА27	330	84000	2+/-0,4	0,67	332	9+/-3	0,43	360	30+/-4
	390	31000	3+/-0,5		386	21+/-4			
КМА28	330	136000	9+/-3	-	330	80+/-5	-	360	94+/-6

Очевидно, что **КМА20, КМА21, КМА22, КМА23, КМА25, КМА26, КМА28**, имеющие в полистироле квантовый выход 91 – 99% и значительное ($5000 - 5500 \text{ см}^{-1}$) стоксовское смещение, являются наиболее перспективными спектросмещающими добавками для сцинтиллирующих и спектросмещающих волокон. Таким образом, исследование абсорбционно-флуоресцентных свойств новых КМА на основе ариленбутадиенов показало, что введение TPB фрагмента в структуру КМА значительно повышает его PLQY в растворах. В отличие от молекулярных антенн, исследованных ранее, разветвленные кремнийорганические арилбутадиены, содержащие тетрафенилбутадиеновый фрагмент в своем строении, обладают PLQY, близким к единице в полимерных матрицах и блоке.

Термические свойства новых КМА 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 13).

Таким образом, исследование термических свойств синтезированных новых КМА на основе ариленбутадиенов показало, что большинство из них являются аморфными соединениями, 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 13 - 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

На данном этапе работы были синтезированы и выделены в индивидуальном состоянии новые КМА на основе ариленбутадиенов. Впервые предложен простой способ синтеза диборорганического производного, которое может быть перспективным прекурсором для синтеза новых материалов для органической электроники и фотоники. 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.

2.4. Новые кремнийорганические «молекулярные антенны» и модельные соединения на основе производных бензола и оксазола

2.4.1. Реакция прямого арилирования для получения кремнийорганических производных олигофенилоксазолов

Пластмассовые сцинтилляторы представляют собой твердые растворы люминесцентных добавок в полимерных матрицах и широко используются в различных областях науки и техники, таких как физика высоких энергий, радиационная химия, ядерная энергетика, дозиметрия и медицинская визуализация. 2,5-дифенилоксазол (**PPO**) и 1,4-бис (5-фенил-2-оксазолил) бензол (**POPOP**) являются наиболее широко используемыми флуоресцентными добавками, что обусловлено их свойствами: высоким квантовым выходом люминесценции, растворимостью в органических растворителях, относительно большим Стоксовским сдвигом, достаточной термо- и фотостабильностью. Например, производные PPO широко используются в современных пластмассовых сцинтилляторах в качестве активаторов [234–236], а POPOP – как сместители спектра [237, 238]. Известные методы синтеза оксазолов не подходят для получения сопряженных олигомеров, содержащих кремнийорганические остатки, ввиду их неустойчивости в кислых средах. Поэтому мы разработали методы получения КМА и модельных соединений на основе производных бензола и оксазола и систематически исследовали их физико-химические свойства в зависимости от молекулярного строения [207, 239].

КМА состоят из хромофоров, связанных через атом кремния, поэтому разработка методики синтеза молекулярных антенн на основе олигофенилоксазолов проводилась на модельных кремнийорганических производных олигомеров, состоящих из пяти чередующихся бензольных и оксазольных фрагментов. Несимметричное строение оксазола приводит к двум различным изомерным структурам 1,4-бис{5-[4-(триметилсилил)фенил]-1,3-оксазолил-2}фенилен (**TMS-POPOP-TMS**) и 1,4- бис{2-[4-(триметилсилил)фенил]-1,3-оксазолил-5}фенилен (**TMS-isoPOPOP-TMS**). Синтез модельных соединений проводился по реакции получения 5-замещенных оксазолов из альдегидов по методу Ван-Лёсена [240] и реакции прямого арилирования, катализируемой комплексами палладия [241] (Рисунок 59) [239].

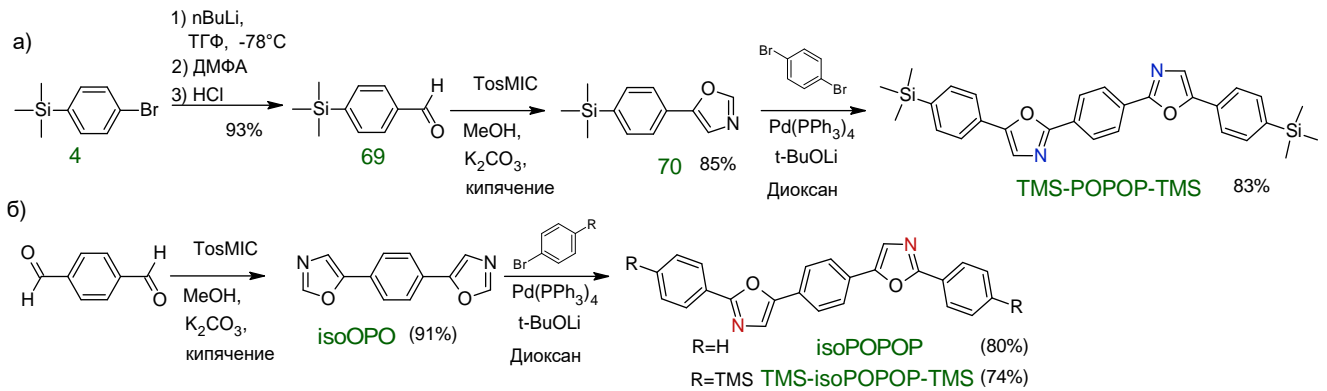


Рисунок 59 – Схемы синтеза модельных олигомеров на основе бензола и оксазола

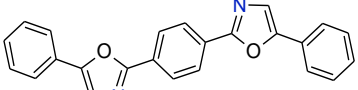
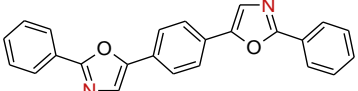
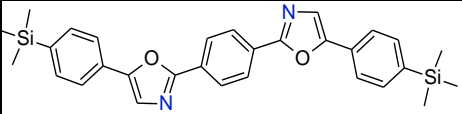
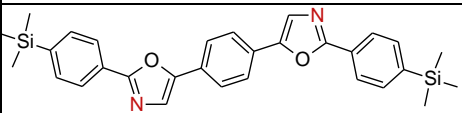
Для синтеза **POPOP** с триметилсилильными заместителями – **TMS-POPOP-TMS** (4-бромфенил)триметилсилан (**4**) последовательно литировали *n*-BuLi при пониженной температуре и обрабатывали ДМФА. Полученную соль переводили в альдегид путем обработки 1М раствором соляной кислоты. Из полученного бензальдегида **69** по реакции Ван-Лёсена синтезировали (4-триметилсилил)фенилоксазол (**70**) с выходом 85%. Последний вводили в реакцию прямого арилирования с 1,4-дибромбензолом с образованием целевого кремнийорганического производного олигофенилоксазола (Рисунок 59а). Очистку полученного **TMS-POPOP-TMS** проводили перекристаллизацией из толуола. Выход составил 83% [239].

В литературе практически отсутствуют данные по изомерной структуре **POPOP**. Единственным упоминанием подобного изомера является публикация в журнале Японского химического сообщества 1979 года [242]. Описанный там **isoPOPOP** был получен катализируемым разложением кислотой Льюиса – фторидом бора – соответствующего α -диазокетофенона в избытке бензонитрила с выходом 80%. Такой способ не подходит для синтеза КМА. Поэтому по реакции Ван-Лёсена был получен симметричный центр 1,4-*bis*(1,3-оксазолил-5)бензол (**isoOPO**) из терефталевого альдегида и тозилметилизоцианата (TosMIC). Выход соединения **isoOPO** после очистки методом колоночной хроматографии в смеси толуол-этилацетат 1:1 составил 91%. Затем полученный симметричный центр взаимодействовал в условиях реакции прямого арилирования с бромбензолом или (4-бромфенил)триметилсиланом с образованием **isoPOPOP** или его триметилсилильного производного **TMS-isoPOPOP-TMS**, соответственно [239].

Изучение оптических свойств разбавленных растворов в ТГФ показало, что спектры поглощения и флуоресценции полученных олигомеров по форме сходны со спектрами поглощения и флуоресценции **POPOP** и незначительно смещены относительно последнего (Таблица 14). Переход к изомерной форме приводит к гипсохромному сдвигу максимумов поглощения и люминесценции на 4 и 10 нм, соответственно, и понижению PLQY до 85%.

Добавление триметилсилильных концевых групп, напротив, сдвигает максимумы поглощения и люминесценции на 5 и 6 нм, соответственно. Для **TMS-isoPOPOP-TMS** оба этих фактора компенсируют друг друга, что приводит к тому, что кривые поглощения и люминесценции для него практически идентичны соответствующим кривым для **POPOP**. Введение TMS групп оказывает влияние на молярный коэффициент экстинкции. Так, при переходе от **POPOP** к **TMS-POPOP-TMS** он увеличился на 21 % [239].

Таблица 14 - Спектрально-люминесцентные характеристики разбавленных растворов олигофенилоксазолов в ТГФ

Соединение	λ_{abs} , нм.	λ_{lum} , нм.	PLQY, %	Коэффициент экстинкции, $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\tau_{1/2}$, мин
 POPOP	361	416	96+/-4	57200	39+/-4
 isoPOPOP	357	406	85+/-4	65200	19+/-4
 TMS-POPOP-TMS	366	422	89+/-4	69100	37+/-4
 TMS-isoPOPOP-TMS	362	415	91+/-4	70200	21+/-4

Применение разрабатываемых КМА подразумевает длительное облучение электромагнитным излучением различной энергии, поэтому немаловажным фактором является стабильность акцепторных фрагментов. Взаимодействие молекул с фотонами света может вызывать образование ион-радикалов, которые способствуют тушению люминесценции, а также протекание ионно-молекулярных реакций, которые могут привести к деградации КМА. Стабильность новых производных изучали при облучении дуговой ксеноновой лампой (ДКсШ150) мощностью 150 Вт в диапазоне 300-400 нм растворов полученных фенилоксазолов в ТГФ. Кривые поглощения, снятые через равные промежутки времени после облучения приведены ниже (Рисунок 60а). При облучении интенсивность поглощения в длинноволновой части спектра (330-400 нм) существенно уменьшается и возрастает в коротковолновой части (<300 нм). Можно утверждать, что происходит фрагментации олигомера на менее сопряженные фрагменты.

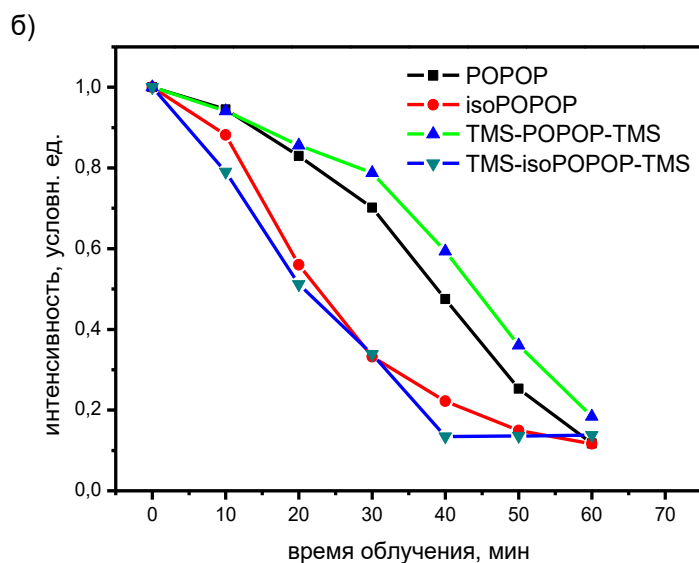
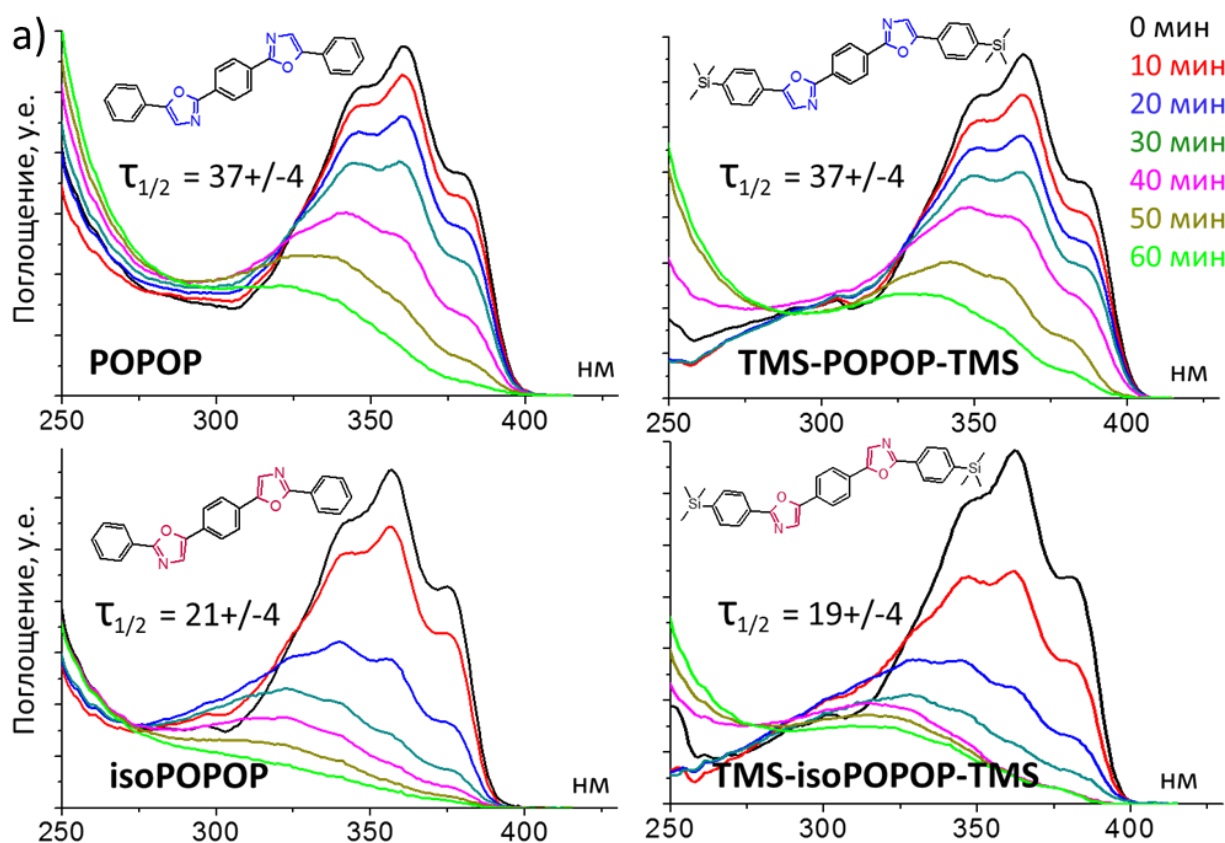


Рисунок 60 – а) - спектры поглощения растворов фенилоксазолов в ТГФ, снятые через разные промежутки времени после интенсивного УФ-облучения. б) – изменение интенсивности поглощения в максимуме с течением времени

Полученные зависимости интенсивности поглощения от времени (Рисунок 60б) позволили вычислить время полураспада ($\tau_{1/2}$) синтезированных молекул в процессе фотоокислительной деградации. Время полураспада соединений, содержащих фрагмент **POPOP**, в два раза меньше, чем у их изомеров, независимо от наличия триметилсилильных заместителей.

Для **TMS-POPOP-TMS** и **POPOP** время полураспада составило 37±4 и 39±4 мин., соответственно, а для **TMS-isoPOPOP-TMS** и **isoPOPOP** - 19±4 и 21±4 мин (Таблица 14). Таким образом, не смотря на более сложный синтез наиболее перспективным акцепторным фрагментом для создания КМА является **POPOP** [239].

Все синтезированные линейные олигофенилоксазолы представляют собой кристаллы лимонного цвета. У молекул без концевых групп форма кристаллов является игольчатой, а для **TMS-POPOP-TMS** и **TMS-isoPOPOP-TMS** характерно образование пластинчатых кристаллов. Фазовое поведение исследовали методом поляризационно-оптической микроскопии. Было выявлено, что введении триметилсилильных групп увеличивает температуру плавления соединений (Таблица 15). Исследование термической стабильности методом ТГА показало, что коксовый остаток для всех молекул составляет только 2%, что может свидетельствовать о возгонке олигомеров без разложения. Этот факт так же подтверждает увеличение температуры потери 5 % массы для кремнийорганических производных за счет увеличения массы молекул.

Таблица 15 - Термические свойства синтезированных олигофенилоксазолов

Молекула	Температура плавления, °С	Температура 5% потери массы, °С	
		В атмосфере азота	В атмосфере воздуха
POPOP	245	284	294
TMS-POPOP-TMS	270	317	317
isoPOPOP	239	254	260
TMS-isoPOPOP-TMS	268	318	318

Таким образом, разработана схема синтеза кремнийорганических производных олигофенилоксазолов и их изомерных продуктов с использованием реакции получения 5-замещенных оксазолов из альдегидов по методу Ван-Лёсена и реакции прямого арилирования, катализируемой комплексами палладия. Исследование оптических свойств синтезированных олигомеров показало, что введение кремнийорганической группы приводит к небольшому батохромному сдвигу максимумов поглощения и люминесценции и увеличивает молярный коэффициент экстинкции. Выявленные данные по фотоокислительной деградации указывают на большую стабильность молекул, содержащих фрагмент **POPOP**, по сравнению с их изомерными аналогами. Все синтезированные олигомеры являются кристаллическими и значения температур потери 5 % массы превышают 254°С.

2.4.2. Синтез и свойства кремнийорганических «молекулярных антенн» на основе олигофенилоксазолов

Разработанный на предыдущем этапе подход к синтезу кремнийорганических производных олигофенилоксазолов мы использовали для получения КМА, содержащих **РОРО** в качестве акцепторного фрагмента и различные донорные хромофоры. Стратегию синтеза таких КМА можно разделить на два основных этапа. На первом из них синтезируют функциональный монодендрон, содержащий в фокальной точке оксазольную группу. Для этого сначала получают соответствующий альдегид, который по реакции Ван-Лёссена переводили в 5-замещенный оксазол (Рисунок 61а). В случае монодендронов, содержащих три донорных **РРО** фрагмента, синтез альдегида проводился аналогично разработанной ранее схеме для соединения **64**, используя в качестве многофункционального кремнийорганического центра тетра(4-бромфенил)силан **71**, который получали монолитиированием 1,4-дибромбензола и последующим взаимодействием с тетрахлорсиланом (Рисунок 61б). Для улучшения растворимости КМА в органических растворителях и полимерных матрицах был синтезирован монодендрон **79**, содержащий 2-этилгексилные солибилизирующие группы [207].

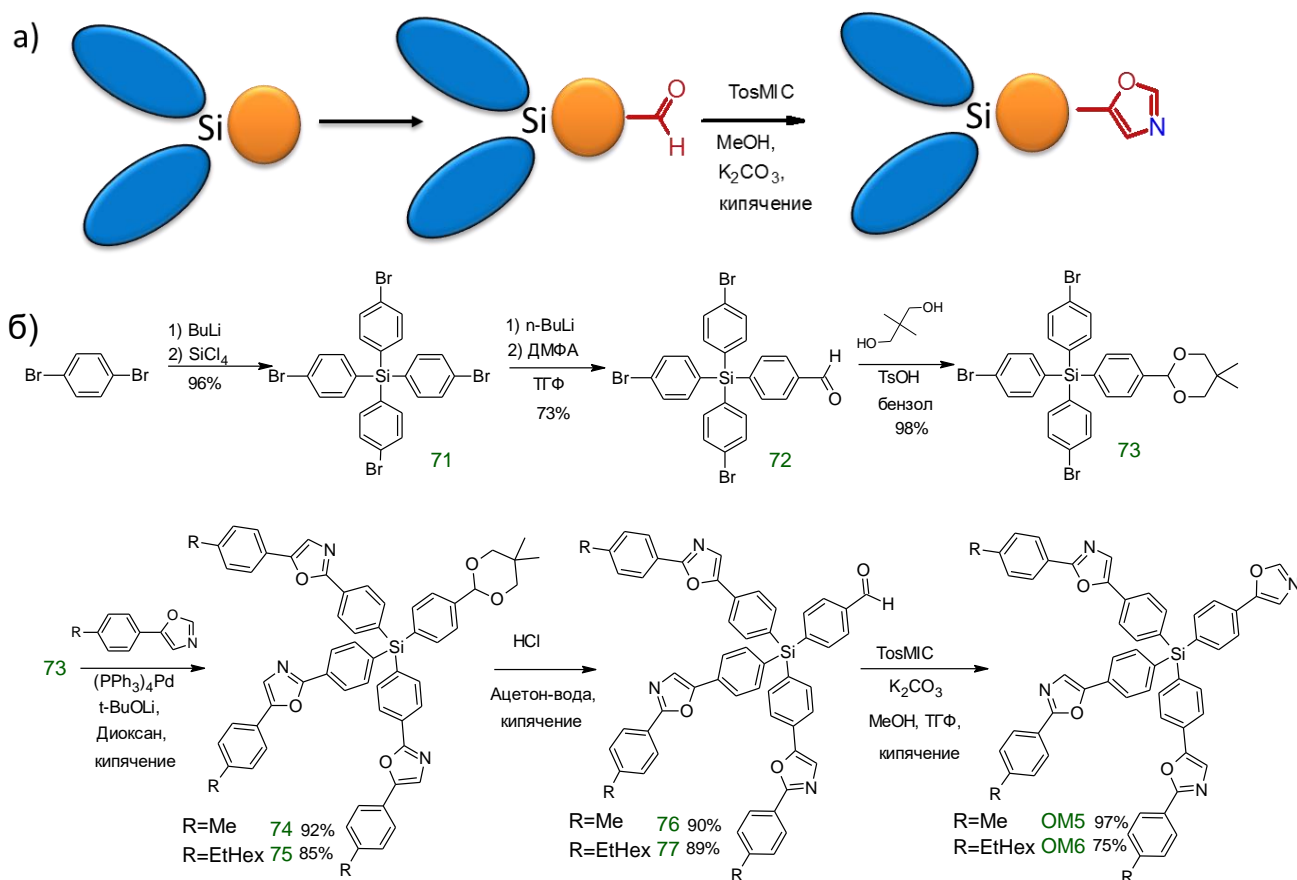
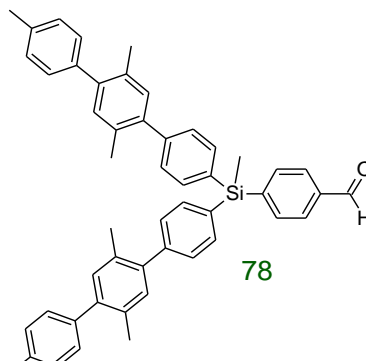
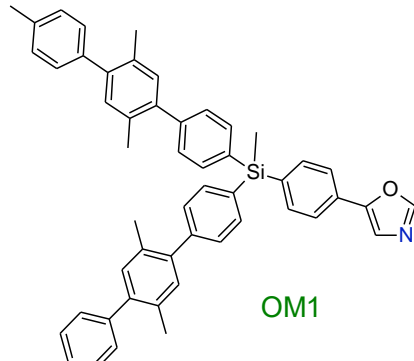
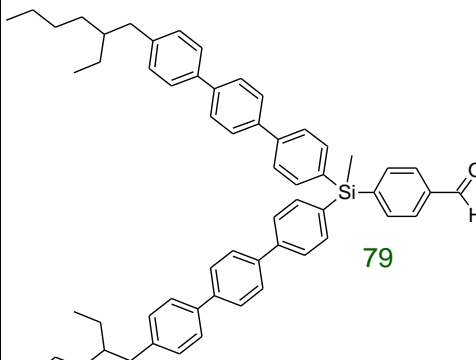
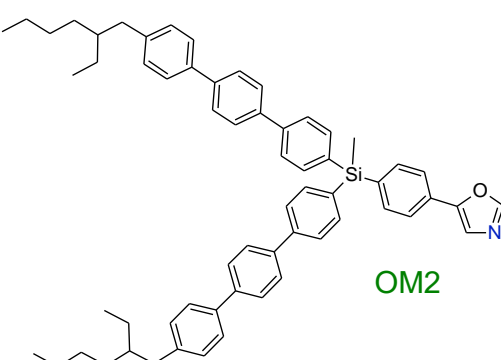
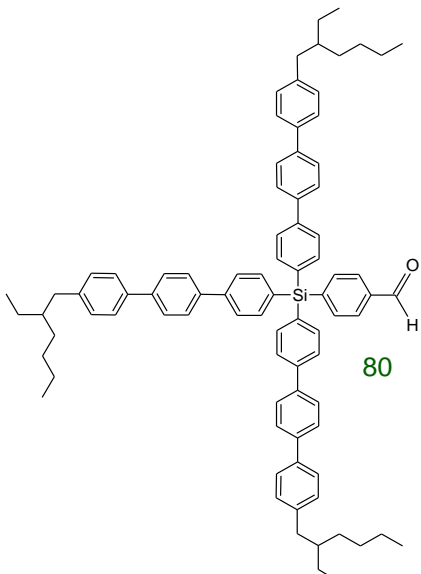
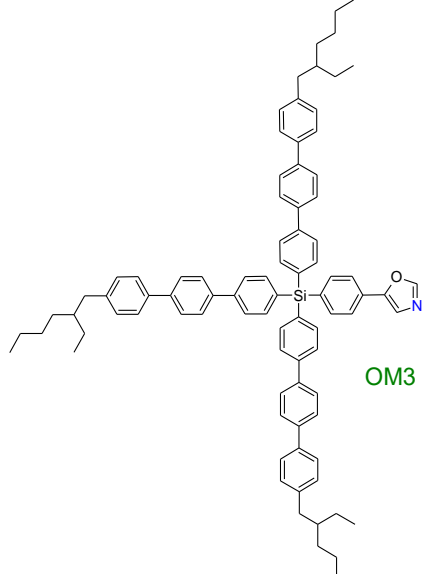
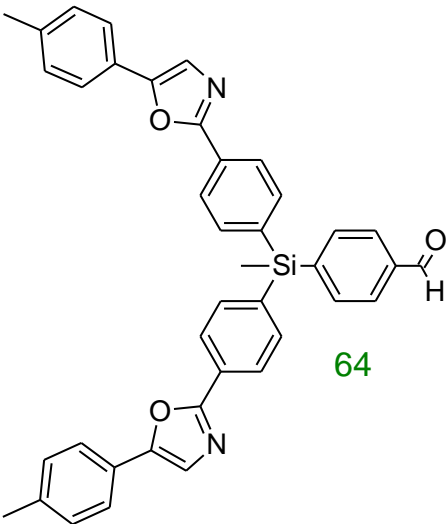
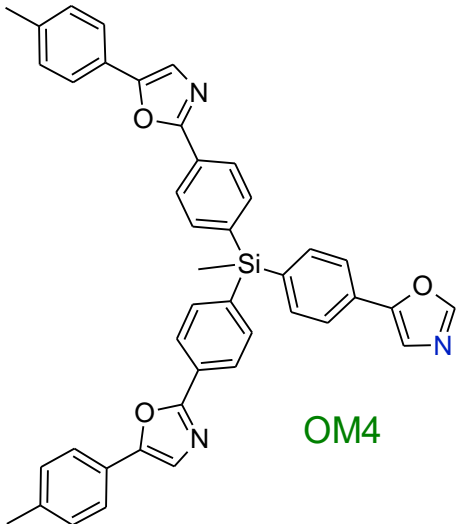
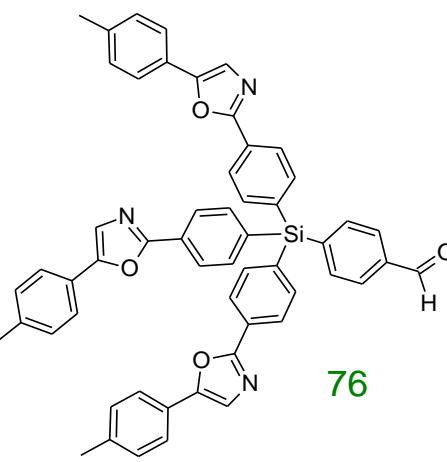
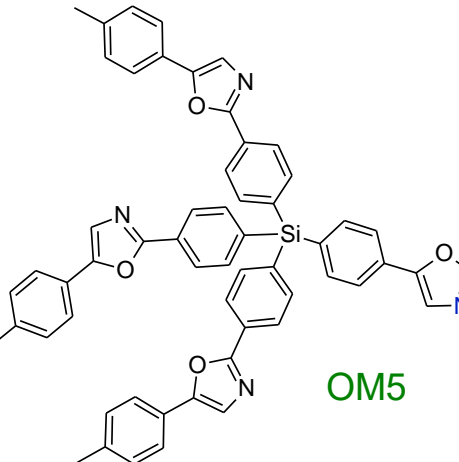
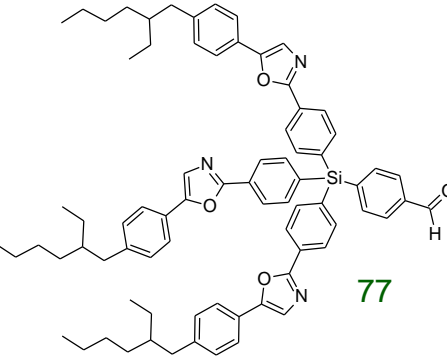
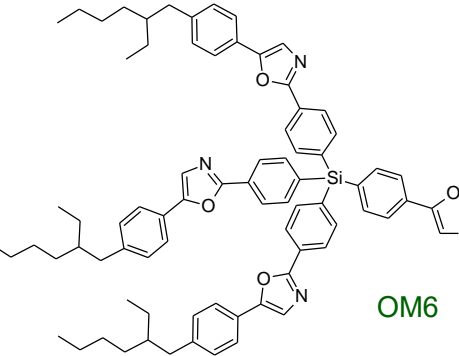


Рисунок 61 – Схема синтеза функциональных монодендронов, содержащих в фокальной точке оксазольную группу

Используя представленную схему, был синтезирован ряд монодендронов, содержащих в фокальной точке оксазольную группу. Формулы полученных альдегидов, целевых продуктов и выходы реакции представлены ниже (Таблица 36).

Таблица 16 - Новые монодендроны, содержащие в фокальной точке оксазольную группу

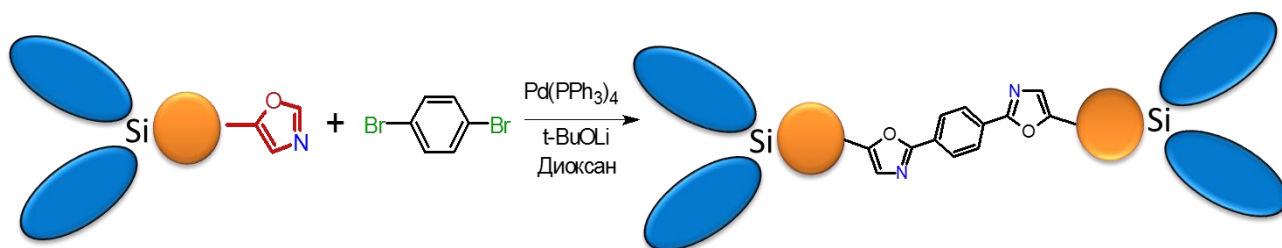
Монодендрон	Альдегид	Монодендрон, содержащий в фокальной точке оксазольную группу	Выход реакции
1	2	3	4
M1	 <p>78</p>	 <p>OM1</p>	86%
M5	 <p>79</p>	 <p>OM2</p>	88%
M6	 <p>80</p>	 <p>OM3</p>	68%

1	2	3	4
63	 <p style="text-align: center;">64</p>	 <p style="text-align: center;">OM4</p>	92%
74	 <p style="text-align: center;">76</p>	 <p style="text-align: center;">OM5</p>	97%
75	 <p style="text-align: center;">77</p>	 <p style="text-align: center;">OM6</p>	75%

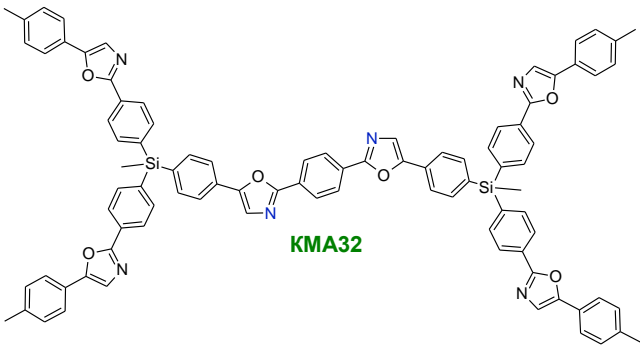
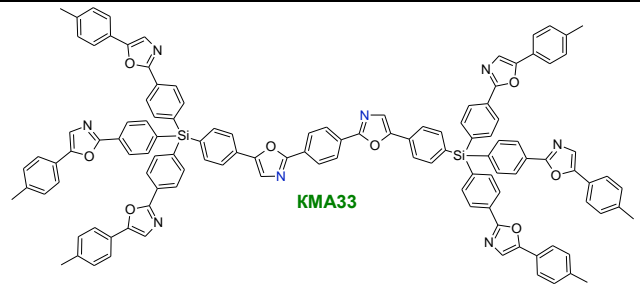
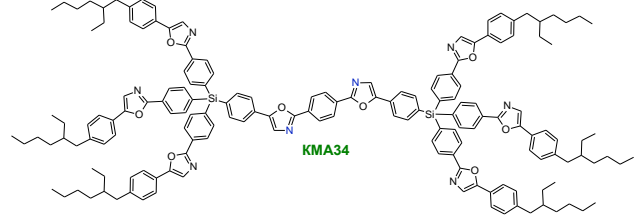
На второй стадии синтеза КМА функциональный монодендрон с оксазольной группой в фокальной точке вводили в реакцию кросс-сочетания с 1,4-дибромбензолом в условиях прямого С-Н арилирования (Таблица 17). После очистки методами колоночной хроматографии или перекристаллизации целевые КМА выделялись в индивидуальном состоянии. Строение и чистота подтверждались комплексом современных физико-химических методов анализа.

Структурные формулы и выходы реакций синтеза КМА на основе фенилоксазолов представлены в Таблица 17 [207].

Таблица 17 - Синтез КМА на основе олигофенилоксазолов по реакции прямого арилирования



Моно-дендрон	КМА	Время реакции, ч	Реакционный выход, %	Практический выход, %
1	2	3	4	5
OM1	<p style="text-align: center;">KMA29</p>	4	82	71
OM2	<p style="text-align: center;">KMA30</p>	2	78	61
OM3	<p style="text-align: center;">KMA31</p>	2	81	68

1	2	3	4	5
OM4		1	77	71
OM5		1.5	74	59
OM6		1.5	35	17

Методами оптической спектроскопии и спектрофлуориметрии в УФ и видимом диапазоне были измерены оптические характеристики разбавленных растворов полученных соединений в ТГФ. Полученные результаты представлены в Таблица 18. Для синтезированных молекул наблюдаются те же закономерности, что и полученные для ранее синтезированных КМА. Так спектр поглощения КМА является суперпозицией поглощения внешних донорных фрагментов и центрального акцепторного. Например, спектр поглощения **КМА30** имеет два пика с максимумами при 296 и 368 нм, относящихся к поглощению периферийных *p*-терфенильных фрагментов и центрального **POPOP** фрагмента (Рисунок 62а). Причем более интенсивный пик с молярным коэффициентом экстинкции (ϵ) $180000 \text{ см}^{-1}\text{M}^{-1}$ соответствует поглощению четырех донорных групп, а ϵ второго пика составляет $68000 \text{ см}^{-1}\text{M}^{-1}$, что почти совпадает с поглощением **TMS-POPOP-TMS**, полученного ранее. Спектр люминесценции **КМА30** независимо от длины волны возбуждения полностью соответствует люминесценции акцепторного фрагмента. Отсутствие люминесценции терфенила свидетельствует об эффективном внутримолекулярном переносе энергии. PLQY при возбуждении на разных длинах волн, соответствующих в основном поглощению донора (296 нм) и акцептора (368 нм), составляет 97% и 98%, соответственно. Небольшое увеличение квантового выхода по сравнению с модельным **TMS-POPOP-TMS** (89+/-

4%) можно объяснить изменением его электронного окружения. Рассчитанное значение эффективности внутримолекулярного переноса энергии достигало 99% [207].

Таблица 18 - Спектрально-люминесцентные характеристики синтезированных КМА на основе олигофенилоксазолов

Соединение	Максимумы спектра поглощения, нм.	Коэффициент экстинкции. ϵ , $M^{-1}cm^{-1}$	Максимум спектра люминесценции, нм.	Время жизни возбужденного состояния, нс	PLQY, %	Эффективность переноса энергии ETE, %
КМА29	265	113400	425	1,04	85+/-4	89
	368	62300		1,08	95+/-4	
КМА30	296	180000	425	0,98	97+/-4	99
	368	68000		1,05	98+/-4	
КМА31	296	283000	425	0,96	93+/-4	94
	368	75000		1,02	99+/-4	
КМА32	333	162500	425	0,98	96+/-4	99
	367	76400		1,04	97+/-4	
КМА34	333	233400	425	0,93	85+/-4	89
	367	87500		1,00	95+/-4	

Сравнение оптических свойств двух КМА, имеющих одинаковые по строению донорные и акцепторные фрагменты (**КМА30** и **КМА31**), но отличающиеся их соотношением показало, что положения максимумов пиков поглощения и люминесценции полностью совпадают, при этом интенсивность поглощения пика, который относится к донорным фрагментам, пропорционально увеличивается с их количеством (Рисунок 62б). При этом увеличение донорных фрагментов немного уменьшает квантовый выход КМА при возбуждении в их максимуме поглощения, это можно объяснить уменьшением ETE (Таблица 18).

Для **КМА29** характерны все описанные выше закономерности. Донорный фрагмент 2',4,4'',5'-тетраметил-1,1':4',1''-тетрафенила является самым коротковолновым с максимумом поглощения при 265 нм (Рисунок 62в). Это можно объяснить неплоским молекулярным строением из-за стерического отталкивания метильных групп центрального фенильного кольца от соседних фрагментов. Такое строение донорного фрагмента обеспечивает максимальный псевдостоксовский сдвиг до 160 нм, который является одним из рекордных значений для люминофоров, излучающих свет в коротковолновом диапазоне спектра. Квантовый выход

люминесценции при возбуждении донорного и акцепторного фрагментов составил 85% и 95%, соответственно. Таким образом ЕТЕ составила 89%. Это значение меньше, чем для остальных КМА на основе фенилоксазолов, что объясняется худшим перекрыванием спектров поглощения акцепторного и люминесценции донорного фрагментов (заштрихованная область на Рисунок 62в).

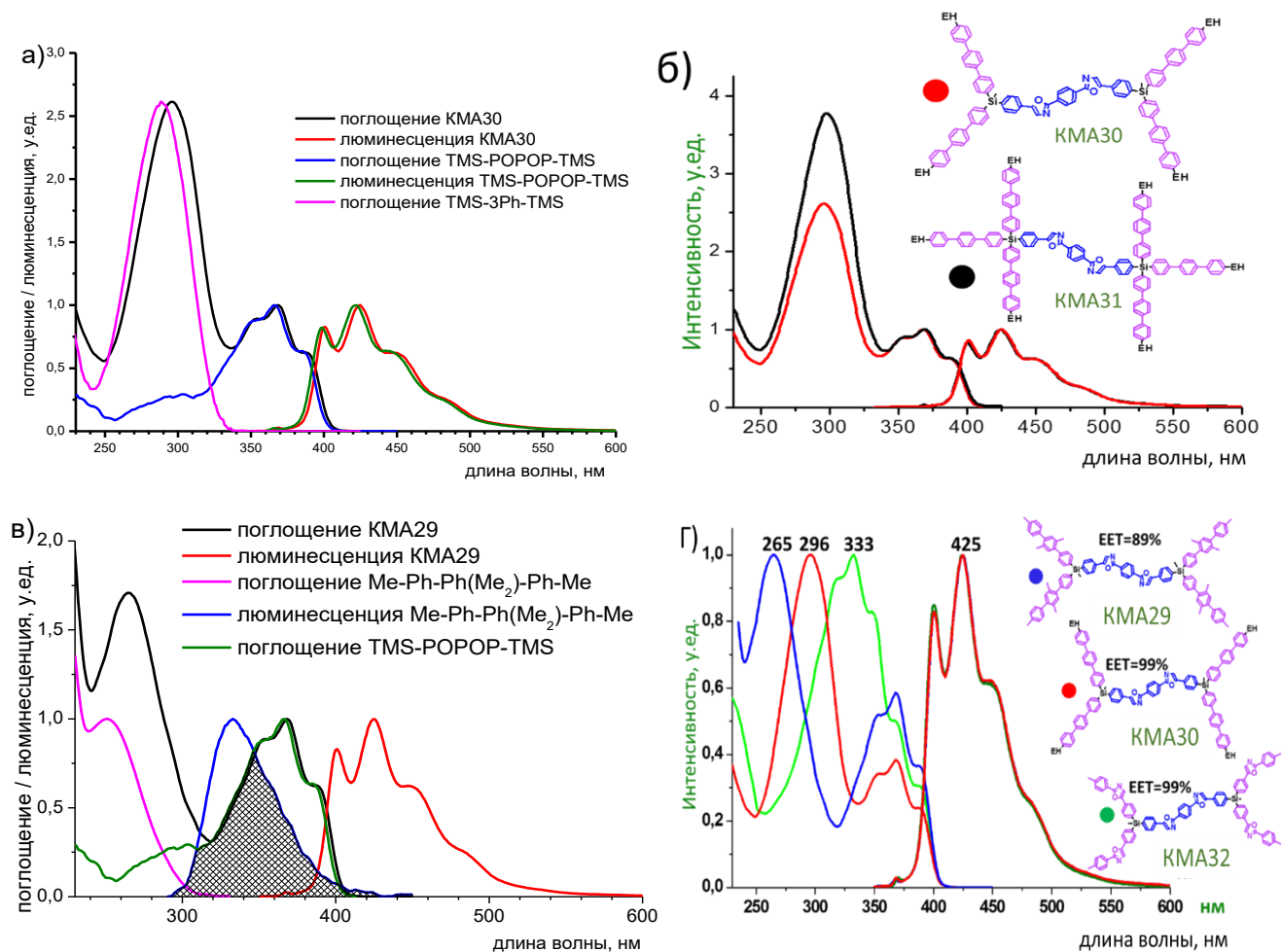


Рисунок 62 – Оптические свойства КМА на основе олигофенилоксазолов

Уникальное строение КМА позволяет настраивать максимум поглощения, используя различные донорные фрагменты, при этом форма кривой люминесценции и ее максимум не изменяется (Рисунок 62г). В ряду доноров триметил-терфенил, п-терфенил, РРО наблюдается постепенное смещение максимума поглощения от 265 до 333 нм. При этом максимум люминесценции всех молекул остается на 425 нм и совпадает с люминесценцией **TMS-POPOP-TMS** (Рисунок 62г).

Время жизни возбужденного состояния является еще одной важной характеристикой оптических свойств КМА. Для ее измерения разбавленные растворы полученных олигомеров в ТГФ возбуждали наносекундным светоизлучающим диодом с определённой длиной волны и регистрировали затухание люминесценции при 440 нм. Полученные результаты показали, что

для всех соединений характерно очень маленькое время жизни возбужденного состояния. В зависимости от длины света возбуждения – поглощает донор или акцептор, времена жизни различаются (Таблица 18). Оказалось, что для всех КМА при возбуждении только донорных фрагментов время жизни возбужденного состояния меньше, чем при возбуждении центрального акцептора. Все эти значения существенно меньше чем для **РОРОР** (1,19 нс).

Таким образом, изучение оптических свойств КМА на основе олигофениленоксазолов показало, что для таких систем характерны все описанные выше закономерности для других КМА. Спектр поглощения является суперпозицией спектров поглощения донорных и акцепторных фрагментов. Спектр люминесценции совпадает с излучением центрального фрагмента независимо от длины волны возбуждения. Эффективность поглощения можно повысить за счет добавления донорных фрагментов в структуре КМА. Максимум спектра поглощения можно настраивать, изменяя природу внешних фрагментов КМА. Оказалось, что время жизни возбужденного состояния КМА на основе фенилоксазолов меньше, чем этот показатель для линейного **РОРОР**.

По данным ДСК анализа в зависимости от химического строения донорных фрагментов КМА могут быть либо аморфными, либо кристаллическими (Таблица 19). **КМА30** и **КМА31** с терфенильными донорными фрагментами являются кристаллическими веществами с температурой плавления 168 °С и 335 °С, соответственно. Разветвленные кремнийорганические олигофенилоксазолы с четырьмя донорными **3Ph-Me3** и **РРО** фрагментами **КМА29** и **КМА32** являются аморфными с близкими температурами стеклования в области 135 °С. Сравнение молекул с одинаковыми донорными фрагментами, но различными солубилизирующими группами **КМА33** и **КМА34** показало, что влияние концевых групп на фазовое поведение КМА очень существенно и позволяет кардинально его изменять без влияния на оптические свойства. Так **КМА33** с метильными концевыми заместителями является кристаллическим и обладает самой высокой температурой плавления 334 °С. А **КМА34** с этилгексильными заместителями - аморфное соединение с самой низкой температурой стеклования 81 °С. В то же время природа донорного фрагмента так же очень сильно влияет на агрегатное состояние КМА. Молекулы, имеющие одинаковые солубилизирующие группы, но разные хромофорные фрагменты ведут себя по-разному. **КМА31** с терфенильными донорными фрагментами и этилгексильными концевыми группами является кристаллическим веществом с температурой плавления 335 °С, а **КМА34** с донорными фрагментами 2,5-дифенилоксазола и теми же концевыми группами - аморфное соединение с температурой стеклования 81 °С. Данное различие в фазовом поведении КМА с разными донорными фрагментами скорее всего связано с более планарной структурой п-терфенила по сравнению с РРО, что позволяет ему легче образовывать кристаллическую фазу.

Таблица 19 - Термические свойства КМА на основе олигофенилоксазолов

Соединение	Температура стеклования, °С	Температура плавления, °С	Температура 5% потери массы, °С	
			В атмосфере азота	В атмосфере воздуха
КМА29	135	-	466	459
КМА30	-	168	451	358
КМА31	-	335	449	364
КМА32	134	-	458	366
КМА33	-	334	451	455
КМА34	81	-	435	370

Анализ термической и термоокислительной стабильности полученных КМА показал, что потеря 5% массы в азоте для всех соединений варьируется в пределах 441-466 °С, а в присутствии кислорода снижается до 370-482 °С (Таблица 19). Данные значения хорошо коррелируют со стабильностью линейных олигофенилоксазолов на воздухе, в то время как стабильность КМА в инертной атмосфере в среднем на 100 °С выше, что, по-видимому, объясняется сублимацией более легких линейных олигофенилоксазолов в атмосфере азота. Для всех образцов, снятых в инертной атмосфере, характерно высокое значение коксового остатка вплоть до 700 °С, составляющего 40-60% от первоначальной массы. Полученные результаты говорят о хорошей термической стабильности полученных разветвленных кремнийорганических олигомеров, достаточной для их применения в устройствах органической электроники и фотоники.

Таким образом, на данном этапе работы был разработан метод синтеза и получен ряд новых КМА на основе бензолов и оксазолов. Все использованные реакции характеризуются высокой селективностью и хорошими выходами. Изучение оптических свойств синтезированных соединений показало, что с увеличением количества донорных фрагментов пропорционально увеличивается коэффициент поглощения на соответствующей длине поглощения. При этом сохраняются высокие значения эффективности внутримолекулярного переноса энергии и квантового выхода люминесценции. Поскольку спектры поглощения и возбуждения остаются идентичными, то можно сделать вывод, что даже при увеличении количества хромофорных фрагментов при атоме кремния, между ними не наблюдается образования эксимеров и эксиплексов. Все синтезированные соединения обладают высокой термостабильностью, а используя различные донорные фрагменты, можно настраивать фазовое поведение КМА.

2.5. Новые кремнийорганические «молекулярные антенны» и модельные соединения на основе производных тиофена, оксазола, бензола и бензотиадиазола

2.5.1. Симметричные линейные олигомеры на основе тиофена, бензола и бензотиадиазола с концевыми группами, содержащими атом кремния.

Интерес к молекулам, содержащим бензотиадиазольные (BTD) фрагменты, обусловлен уникальными оптическими и электрическими свойствами этих молекул. Они отличаются высокой термостойкостью, большим коэффициентом поглощения, подходящими значениями высшей заполненной и низшей свободной молекулярных орбиталей (ВЗМО и НСМО), а также сильным межмолекулярным π - π взаимодействием [243]. Известны различные полимеры и олигомеры, содержащие бензотиадиазольные фрагменты, которые находят свое применение в качестве материалов для солнечных батарей [244], тонкопленочных полевых транзисторов, обладающих как электронной, так и дырочной проводимостью (p- и n-типа) [245, 246], дихроичных флуоресцентных красителей для жидкокристаллических дисплеев [247].

Хорошо известны σ - π взаимодействия силиленовой группы с сопряженными хромофорами [248, 249]. Введение атомов кремния в сопряженные органические соединения может привести к следующим преимуществам: высокая термическая стабильность; высокая растворимость во многих органических растворителях и, следовательно, хорошая перерабатываемость из растворов, что необходимо для получения различных устройств органической электроники недорогими печатными методами; а самое главное – наличие специфических электронных эффектов [250]. К ним относится увеличение сопряжения за счет прямого воздействия кремния на сопряженную систему, что является причиной увеличения молярного коэффициента экстинкции и смещения максимумов оптических спектров в длинноволновую область, и повышение PLQY кремнийорганических производных люминофоров [251].

В работе были синтезированы симметричные линейные олигомеры на основе тиофена, бензола и бензотиадиазола с концевыми триметилсилильными группами, содержащие от трех до семи ароматических фрагментов. В качестве основной реакции синтеза новых олигомеров был выбран металлорганический синтез в условиях Сузуки. Поэтому разработанные методики представляют собой многостадийный синтез, в котором можно выделить два основных этапа. На первом из них, используя реакции литийорганических производных арилов с хлорсиланами и реакции литийорганических производных с борорганическими эфирами, были синтезированы реакционноспособные борорганические производные, содержащие тиофеновые или фениленовые фрагменты, с концевыми триметилсилильными группами (Рисунок 63). Синтез молекул, содержащих и тиофеновые, и фенильные фрагменты усложнялся проведением реакции образования C-C связи в условиях либо Кумады, либо Сузуки (Рисунок 63).

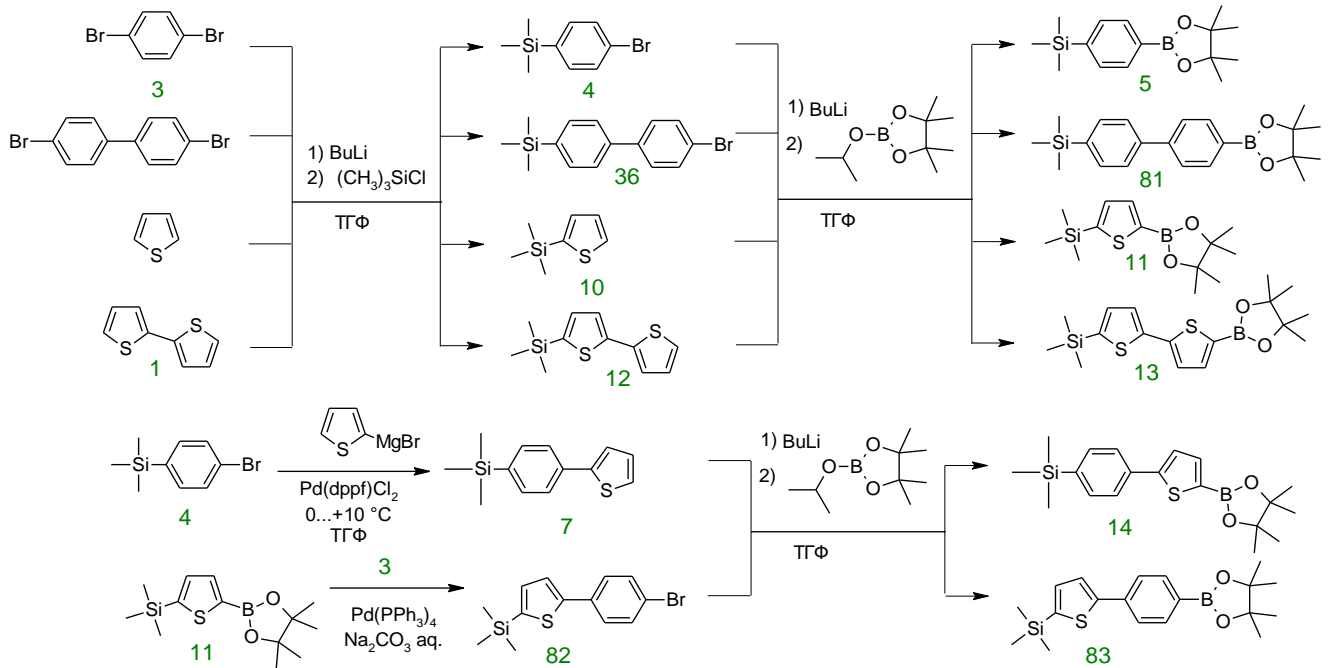


Рисунок 63 – Схема синтеза борорганических производных, содержащих тиофеновые или фениленовые фрагменты

В качестве бифункциональных центров использовались дибромпроизводные олигомеров, содержащих бензотиадиазольные фрагменты. Такие молекулы синтезировались по реакции бромирования соответствующих олигомеров подходящим бромлирующим агентом (Рисунок 64). В случае 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазола (**Br-BTD-Br**) в качестве такого агента выступал бром, а в случае 4,7-бис(4-бромфенил)-2,1,3-бензотиадиазола (**Br-Ph-BTD-Ph-Br**) и 4,7-бис(5-бромтиофен-2-ил)-2,1,3-бензотиадиазола (**Br-T-BTD-T-Br**) N-бромсукцинимид (NBS). После очистки перекристаллизацией из различных растворителей выходы конечных продуктов составили 84%, 65% и 72%, для **Br-BTD-Br**, **Br-Ph-BTD-Ph-Br** и **Br-T-BTD-T-Br**, соответственно.

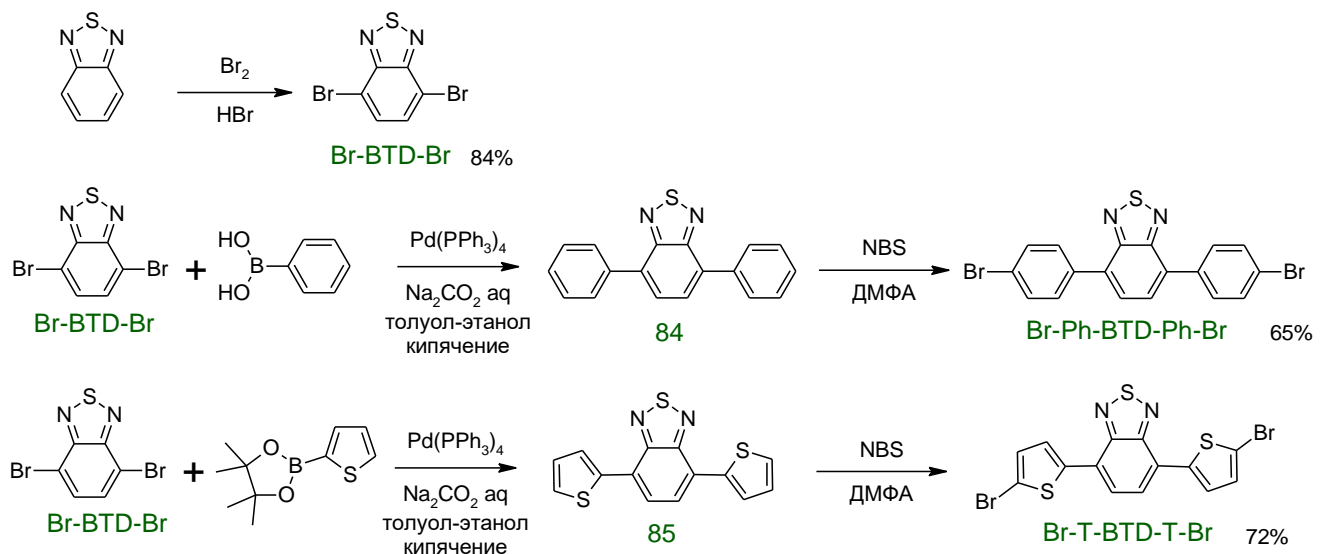


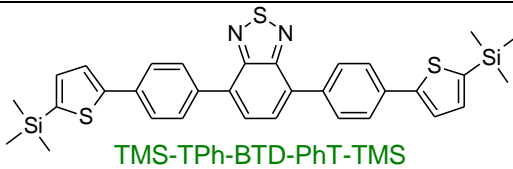
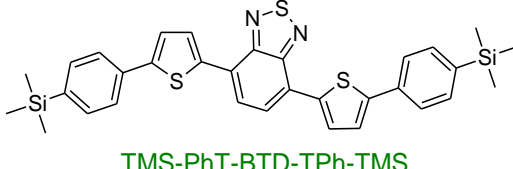
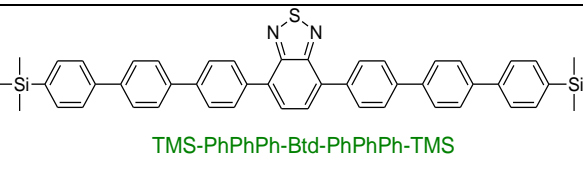
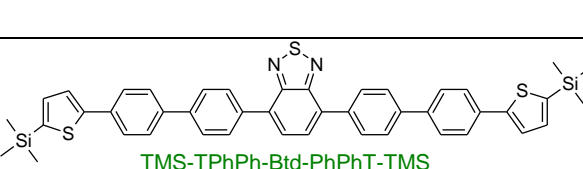
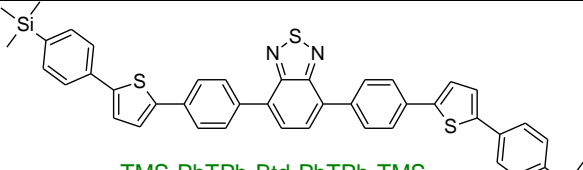
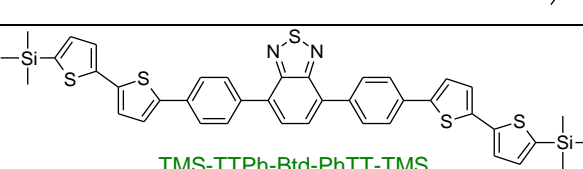
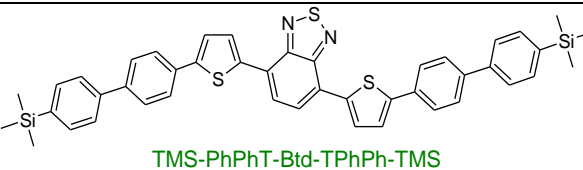
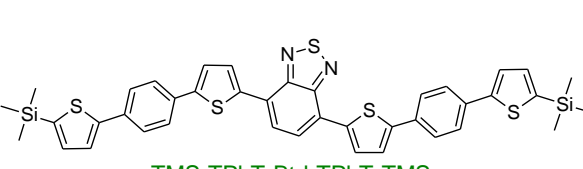
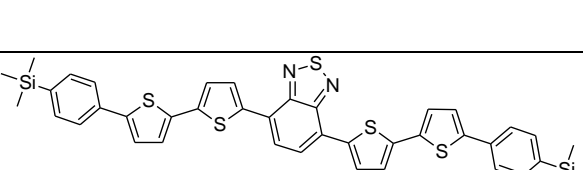
Рисунок 64 – Схема синтеза бифункциональных центров

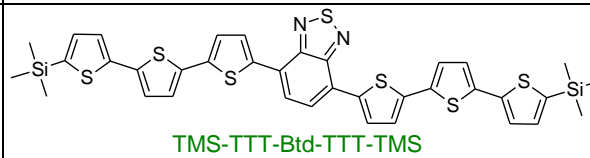
На втором этапе полученные борорганические производные арилов, с концевыми триметилсилильными группами реагировали с бромированным дифункциональным центром в условиях металлорганического синтеза Сузуки с образованием искомым олигомеров (Таблица 20) [252, 253].

Таблица 20 - Синтез симметричных линейных олигомеров на основе тиафена, бензола и бензотиадиазола



Борорганическое производное	Дибром-производное	Олигомер	Реакционный выход, %	Практический выход, %
1	2	3	4	5
5	Br-BTD-Br	<p>TMS-Ph-BTD-Ph-TMS</p>	95	86
11	Br-BTD-Br	<p>TMS-T-BTD-T-TMS</p>	91	87
81	Br-BTD-Br	<p>TMS-PhPh-BTD-PhPh-TMS</p>	82	56
	Br-Ph-BTD-Ph-Br	<p>PhPh-BTD-PhPh</p>	85	65
13	Br-BTD-Br	<p>TMS-TT-BTD-TT-TMS</p>	94	83

1	2	3	4	5
83	Br-BTD-Br	 <p>TMS-TPh-BTD-PhT-TMS</p>	84	75
14	Br-BTD-Br	 <p>TMS-PhT-BTD-TPh-TMS</p>	81	73
81	Br-Ph-BTD-Ph-Br	 <p>TMS-PhPhPh-Btd-PhPhPh-TMS</p>	74	58
83	Br-Ph-BTD-Ph-Br	 <p>TMS-TPhPh-Btd-PhPhT-TMS</p>	76	62
14	Br-Ph-BTD-Ph-Br	 <p>TMS-PhTPh-Btd-PhTPh-TMS</p>	63	51
13	Br-Ph-BTD-Ph-Br	 <p>TMS-TTPh-Btd-PhTT-TMS</p>	76	55
81	Br-T-BTD-T-Br	 <p>TMS-PhPhT-Btd-TPhPh-TMS</p>	78	57
83	Br-T-BTD-T-Br	 <p>TMS-TPhT-Btd-TPhT-TMS</p>	75	66
14	Br-T-BTD-T-Br	 <p>TMS-PhTT-Btd-TTPh-TMS</p>	67	51

1	2	3	4	5
13	Br-T-BTD-T-Br	 TMS-TTT-Btd-TTT-TMS	74	63

Молекулярная структура и индивидуальность всех впервые полученных соединений были доказаны методами ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{29}Si в сочетании с данными аналитической ГПХ. Чистота новых соединений была доказана методом элементного анализа.

Для всех новых симметричных линейных олигомеров на основе бензотриадиазола с концевыми группами, содержащими атом кремния, были изучены оптические свойства (определены спектры поглощения и люминесценции, квантовый выход люминесценции, молярный коэффициент экстинкции и время жизни возбужденного состояния) (Таблица 21). Характерные спектры разбавленных растворов новых олигомеров представлена на Рисунок 65. Например, для **PhPh-BTD-PhPh** в спектрах поглощения молекулярных растворов присутствуют две полосы поглощения, относящиеся к синглетным электронно-колебательным переходам $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow S_2$. На спектре поглощения можно выделить два пика с максимумами 299 и 399 нм. Молекулярный раствор **2Ph-BTD-2Ph** в ТГФ хорошо флуоресцирует. На спектре флуоресценции можно выделить один пик с максимумом 512 нм. Квантовый выход люминесценции составил 83%. При введении триметилсилильных заместителей происходит небольшой батохромный сдвиг максимумов спектров поглощения и люминесценции (Рисунок 65). Кроме того, уменьшается время высвечивания с 6,0 нс до 5,4 нс.

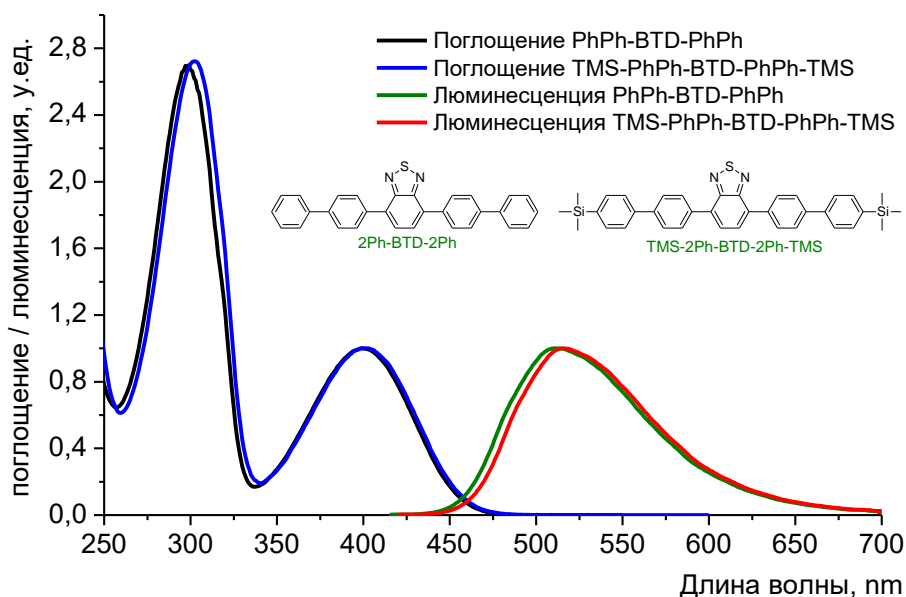


Рисунок 65 – Оптические свойства разбавленных растворов **PhPh-BTD-PhPh** и **TMS-PhPh-BTD-PhPh-TMS**

Наличие большой библиотеки различных олигомеров позволило планомерно проследить влияние строения на оптические свойства для новых люминесцентных олигомерных молекул.

Было выявлено несколько основных закономерностей. Во-первых, показано, что определяющим фактором, влияющим на спектральные характеристики линейных олигомеров, является то какой ароматический фрагмент присоединен к центральному бензотиадиазолу. Например, в случае 4,7-бис[4'-(триметилсилил)бифенил-4-ил]-2,1,3-бензотиадиазола (**TMS-PhPh-BTD-PhPh-TMS**) максимумы спектра поглощения составляют 302 и 402 нм, а максимум спектра люминесценции составляет 502 нм. В то время, как в случае 4,7-бис{5-[4-(триметилсилил)фенил]-2-тиенил}-2,1,3-бензотиадиазола (**TMS-PhT-BTD-TPh-TMS**), максимумы спектра поглощения составляют 352 и 495 нм, а максимум спектра люминесценции составляет 621 нм (Таблица 21).

Таблица 21 - Спектрально-люминесцентные характеристики синтезированных симметричных линейных олигомеров на основе бензотиадиазола в разбавленных растворах ТГФ

Соединение	Максимумы спектра поглощения, нм.	Коэффициент экстинкции ϵ , $M^{-1}cm^{-1}$	Максимум спектра люминесценции, нм.	Время жизни возбужденного состояния, нс	PLQY, %
TMS-Ph-BTD-Ph-TMS	278 386	35800 14000	487	7.36	97+/-4
TMS-T-BTD-T-TMS	316 455	35100 19100	590	10.7	91+/-4
TMS-PhPh-BTD-PhPh-TMS	304 401	51000 21700	501	5.39	84+/-4
TMS-TPh-BTD-PhT-TMS	322 416	57100 27000	541	4.44	77+/-4
TMS-PhT-BTD-TPh-TMS	352 495	43400 33300	619	6.86	80+/-4
TMS-TT-BTD-TT-TMS	364 512	34000 32000	656	5.76	62+/-4
TMS-PhPhPh-BTD-PhPhPh-TMS	312 405	35000 11600	529	4.36	95+/-4
TMS-TPhPh-BTD-PhPhT-TMS	325 406	83000 33000	539	3.50	81+/-4
TMS-PhTPh-BTD-PhTPh-TMS	348 424	61100 40300	591	2.68	64+/-4
TMS-TTPh-BTD-PhTT-TMS	356 429	49100 46000	597	2.62	60+/-4
TMS-PhPhT-BTD-TPhPh-TMS	365 501	48500 25100	650	5.72	76+/-4
TMS-TPhT-BTD-TPhT-TMS	369 509	49200 34000	644	4.87	80+/-4
TMS-PhTT-BTD-TTPh-TMS	382 530	47000 43100	667	3.17	34+/-4
TMS-TTT-BTD-TTT-TMS	393 530	35900 33900	675	3.18	20+/-4

Во-вторых, природа внешнего ароматического фрагмента оказывает существенно меньшее влияние на оптические свойства люминофоров. Например, при сравнении 4,7-бис{5-[4-(триметилсилил)фенил]-2-тиенил}-2,1,3-бензотиадиазола (**TMS-PhT-BTD-TPh-TMS**) с 4,7-бис[4'-(триметилсилил)-2,2'-битиен-5-ил]-2,1,3-бензотиадиазолом (**TMS-TT-BTD-TT-TMS**) наблюдается сдвиг в красную область максимума спектра поглощения на 17 нм, с 495 нм до 512 нм, соответственно, и максимума спектра люминесценции на 34 нм, с 621 нм до 655 нм, соответственно. В-третьих, квантовый выход люминесценции уменьшается с увеличением числа тиофеновых фрагментов в симметричных линейных олигомерах на основе бензотиадиазола с концевыми группами, содержащими атом кремния. При переходе от системы, содержащей только фениленовые фрагменты (**TMS-PhPhPh-BTD-PhPhPh-TMS**), к олигомеру, содержащему только тиофеновые группы (**TMS-TTT-BTD-TTT-TMS**), квантовый выход люминесценции уменьшается с 95% до 20%.

Анализируя данные по исследованию фазового поведения новых симметричных линейных олигомеров на основе бензотиадиазола с концевыми триметилсилильными группами, можно утверждать, что все олигомеры являются кристаллическими веществами (Таблица 22). С увеличением длины сопряжения происходит возрастание температуры плавления с 162 до 317°C.

Термическая и термоокислительная стабильность полученных КМА изучалась с помощью ТГА анализа при съемке в азоте и на воздухе, соответственно (Таблица 22). Полученные результаты свидетельствуют о том, что не смотря на разное строение синтезированных олигомеров, они разрушаются в близких температурных интервалах. Это можно объяснить тем, что в каждой структуре олигомера центральным фрагментом является бензотиадиазол, с которого начинается разрушение, так как он самое термически неустойчивое звено структуры. Исключением являются самые маленькие молекулы **TMS-Ph-BTD-Ph-TMS** и **TMS-T-BTD-T-TMS**, температура потери 5% масс для которых значительно ниже. Это может быть связано с началом процесса сублимации, а не разрушения в данных случаях.

Таблица 22 - Термические свойства симметричных линейных олигомеров на основе бензола, тиофена и бензотиадиазола

Соединение	Температура плавления, °C	Температура 5% потери массы, °C	
		В атмосфере азота	В атмосфере воздуха
1	2	3	4
TMS-Ph-BTD-Ph-TMS	155	336	297
TMS-T-BTD-T-TMS	162	317	288
TMS-PhPh-BTD-PhPh-TMS	261	364	358
TMS-TPh-BTD-PhT-TMS	226	370	372
TMS-PhT-BTD-TPh-TMS	303	392	362

1	2	3	4
TMS-TT-BTD-TT-TMS	205	340	357
TMS-PhPhPh-BTD-PhPhPh-TMS	209	437	457
TMS-TPhPh-BTD-PhPhT-TMS	276	409	434
TMS-PhTPh-BTD-PhTPh-TMS	289	416	454
TMS-TTPh-BTD-PhTT-TMS	250	405	455
TMS-PhPhT-BTD-TPhPh-TMS	317	369	413
TMS-TPhT-BTD-TPhT-TMS	264	358	364
TMS-PhTT-BTD-TTPh-TMS	261	409	445
TMS-TTT-BTD-TTT-TMS	256	398	450

Таким образом, была разработана методика и синтезирован представительный ряд симметричных линейных олигомеров на основе тиофена, бензола и бензотиадиазола с концевыми триметилсилильными группами. Основной реакцией синтеза новых олигомеров была реакция образования связи С-С в условиях Сузуки. Все молекулы выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы современными физико-химическими методами анализа. Выявлены некоторые закономерности зависимости оптических и термических свойств полученных олигомеров от их строения.

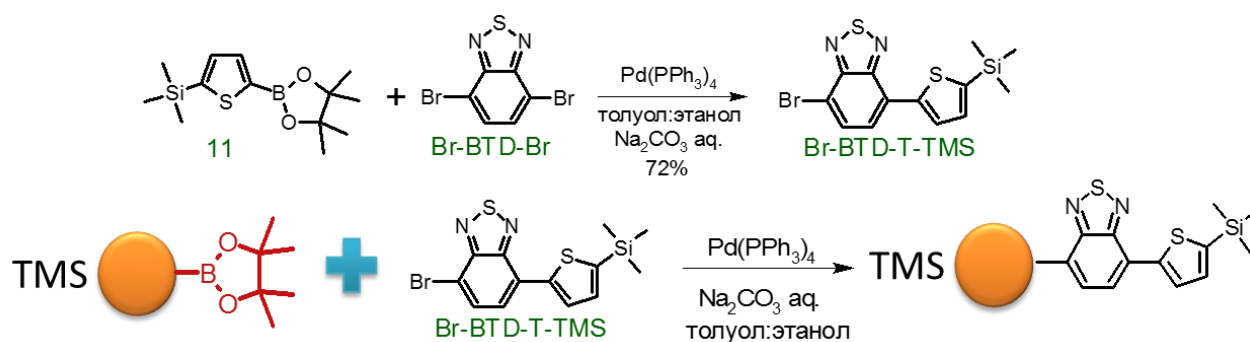
2.5.2. Несимметричные линейные олигомеры на основе бензотиадиазола с концевыми группами, содержащими атом кремния.

Все синтезированные в предыдущем разделе молекулы имели симметричное строение, что обусловлено методом их получения. В этом случае к центральному бензотиадиазольному фрагменту присоединяются одинаковые ароматические фрагменты. Как было выявлено, определяющим фактором, влияющим на спектральные характеристики линейных олигомеров, является то, какой ароматический фрагмент присоединен к центральному бензотиадиазолу. Поэтому интерес представляли системы, в которых центральный бензотиадиазольный фрагмент сопряжен с различными ароматическими группами, т.е. несимметричные олигомеры на основе бензотиадиазола.

Синтез несимметричных линейных олигомеров на основе бензотиадиазола с концевыми триметилсилильными группами осуществляли по следующей схеме (Таблица 23). Разработанная методика представляет собой двухстадийный синтез, заключающийся в последовательных реакциях металлорганического синтеза в условиях Сузуки. На первой стадии синтезировали ключевой бромсодержащий прекурсор для получения несимметричных линейных олигомеров - 4-бром-7-[5-(триметилсилил)-2-тиенил]-2,1,3-бензотиадиазол (**Br-BTD-T-TMS**) при взаимодействии эквимольных количеств борорганического производного **11** с 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазолом (**Br-BTD-Br**) в присутствии палладиевого катализатора. На второй стадии **Br-**

БТD-T-TMS реагировал с полученными ранее борорганическими производными арилов в тех же условиях Сузуки с образованием библиотеки новых несимметричных линейных олигомеров с триметилсилильными концевыми группами. После очистки методами колоночной хроматографии и перекристаллизации новые соединения были выделены в индивидуальном состоянии. Молекулярная структура и индивидуальность всех впервые полученных соединений были доказаны методами ЯМР H^1 , C^{13} , Si^{29} в сочетании с данными аналитической ГПХ. Чистота новых соединений была доказана методом элементного анализа.

Таблица 23 - Синтез несимметричных линейных олигомеров на основе бензотиадиазола



Борорганическое производное	Олигомер	Реакционный выход, %	Практический выход, %
5	 TMS-Ph-BTD-T-TMS	97	94
81	 TMS-PhPh-BTD-T-TMS	78	71
83	 TMS-TPh-BTD-T-TMS	74	63
14	 TMS-PhT-BTD-T-TMS	73	60
13	 TMS-TT-BTD-T-TMS	67	51

Для всех новых несимметричных линейных олигомеров на основе бензотиадиазола с концевыми группами, содержащими атом кремния были изучены оптические свойства (определены спектры поглощения и люминесценции, квантовый выход люминесценции и молярный коэффициент экстинкции) (Таблица 24). Наличие ряда различных несимметричных олигомеров позволило планомерно проследить влияние строения на оптические свойства для новых люминесцентных олигомерных молекул. Основные выявленные закономерности совпадают с полученными ранее для симметричных молекул. Во-первых, показано, что определяющим фактором, влияющим на спектральные характеристики линейных несимметричных олигомеров, является то какой ароматический фрагмент присоединен к центральному бензотиадиазолу. Так, в случае 4-[4'-(триметилсилил)бифенил-4-ил]-7-[5-(триметилсилил)-2-тиенил]-2,1,3-бензотиадиазола (**TMS-Ph-Ph-BTD-T-TMS**) максимумы спектра поглощения составляют 308 и 428 нм, а максимум спектра люминесценции составляет 583 нм, а в случае 4-[5'-(триметилсилил)-2,2'-битиен-5-ил]-7-[5-(триметилсилил)-2-тиенил]-2,1,3-бензотиадиазола (**TMS-T-T-BTD-T-TMS**), максимумы спектра поглощения составляют 353 и 486 нм, а максимум спектра люминесценции 619 нм. Во-вторых, квантовый выход люминесценции уменьшается с увеличением числа тиофеновых фрагментов в несимметричных линейных олигомерах на основе бензотиадиазола с концевыми группами, содержащими атом кремния. При переходе от системы, содержащей только два фениленовых фрагмента и один тиофеновый (**TMS-Ph-Ph-BTD-T-TMS**), к олигомеру, содержащему только тиофеновые группы (**TMS-T-T-BTD-T-TMS**), квантовый выход люминесценции уменьшается с 97% до 65%.

Таблица 24 - Спектрально-люминесцентные характеристики несимметричных линейных олигомеров на основе бензотиадиазола в разбавленных растворах ТГФ

Соединение	Максимумы спектра поглощения, нм.	Коэффициент экстинкции ϵ , $M^{-1}cm^{-1}$	Максимум спектра люминесценции, нм.	Время жизни возбужденного состояния, нс	PLQY, %
TMS-Ph-BTD-T-TMS	299 423	35800 17300	547	9.74	92+/-4
TMS-PhPh-BTD-T-TMS	308 428	48300 20600	583	8.09	97+/-4
TMS-TPh-BTD-T-TMS	320 435	50200 25500	587	7.13	91+/-4
TMS-PhT-BTD-T-TMS	335 476	39200 28700	600	8.37	86+/-4
TMS-TT-BTD-T-TMS	353 486	25200 24600	619	7.41	65+/-4

Исследование несимметричных линейных олигомеров на основе бензотиадиазола методом ТГА показало, что температура потери 5% масс увеличивается в ряду олигомеров от **TMS-Ph-BTD-T-TMS** до **TMS-T-T-BTD-T-TMS** от 240°C до 320°C, соответственно. При этом потеря массы в инертной атмосфере происходит ранее, чем на воздухе и коксовый остаток практически не образуется, что может свидетельствовать о возгонке вещества без его разрушения. Данные дифференциально-сканирующей калориметрии свидетельствуют о том, что все новые олигомеры кристаллические вещества, температура плавления которых меняется от 131°C до 216°C в зависимости от строения (Таблица 25).

Таблица 25 - Термические свойства несимметричных линейных олигомеров на основе бензола, тиофена и бензотиадиазола

Соединение	Температура плавления, °C	Температура 5% потери массы, °C	
		В атмосфере азота	В атмосфере воздуха
TMS-Ph-BTD-T-TMS	131	239	270
TMS-PhPh-BTD-T-TMS	179	297	313
TMS-TPh-BTD-T-TMS	186	290	309
TMS-PhT-BTD-T-TMS	216	281	306
TMS-TT-BTD-T-TMS	153	320	320

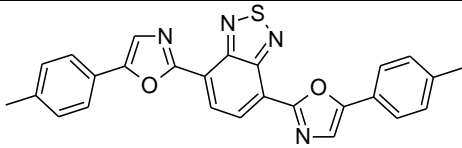
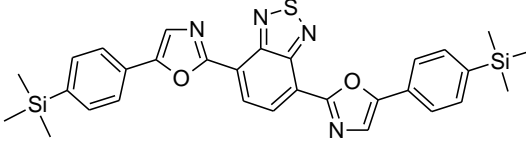
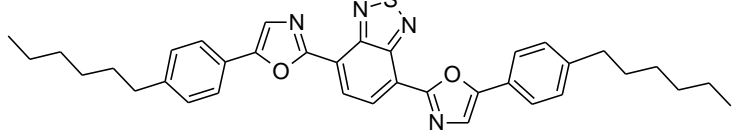
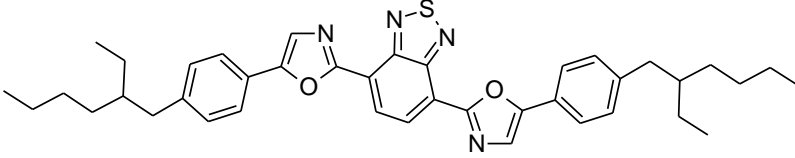
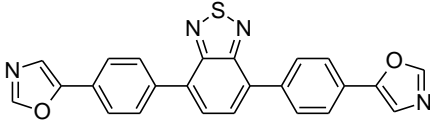
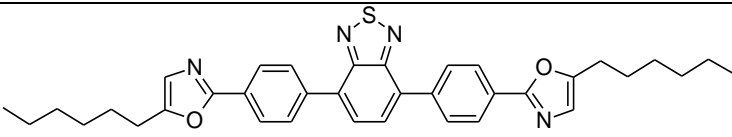
Таким образом, на данном этапе работы были получены новые несимметричные линейные олигомеры на основе бензотиадиазола с концевыми группами, содержащими атом кремния, доказаны их молекулярное строение и чистота различными методами. Показано, что основные закономерности зависимости оптических свойств полученных олигомеров от их строения совпадают с данными, полученными ранее для симметричных молекул. Добавление новых несимметричных олигомеров в общий ряд линейных олигомеров на основе бензотиадиазола с концевыми триметилсилильными группами позволит ещё точнее настраивать оптические свойства люминесцентных материалов.

2.5.3. Линейные олигомеры на основе бензола, оксазола и бензотиадиазола

Оксазольный фрагмент, так же широко используется в олигомерах, обладающих люминесцентными свойствами. Например, для изготовления одного из самых эффективных пластмассовых сцинтилляторов применяют два органических люминофора, содержащих оксазольные фрагменты (PPO и POPOP) [254], детектор рентгеновского излучения, изготовленный полностью печатными технологиями, так же не обходится без них [255, 256] и многие другие области используют олигомеры, содержащие оксазольный фрагмент. Поэтому объединить оксазольный и бензотиадиазольный фрагменты в одном олигомере, выявить важные закономерности взаимосвязи между молекулярной структурой и спектрально-

люминесцентными, термическими и кристаллообразующими свойствами таких соединений является актуальной задачей научного исследования. На данном этапе работы был синтезирован ряд изомерных структур, отличающихся взаимным расположением бензотиадиазольной и оксазольных группы и концевыми группами. В первом случае эти гетероциклы напрямую связаны между собой (Таблица 26, структура I), во втором случае, бензотиадиазольная и оксазольная группы разделены фенильным фрагментом (Таблица 26, структура II). Кроме того, проведено широкое варьирование концевых заместителей, что позволит проследить их влияние на рост и структуру кристаллов.

Таблица 26 - Структурные формулы новых линейных олигомеров на основе бензола, оксазола и бензотиадиазола

Формула	
Структура 1	 <p>Me-PhO-BTD-OPh-Me</p>
	 <p>TMS-PhO-BTD-OPh-TMS</p>
	 <p>Hex-PhO-BTD-OPh-Hex</p>
	 <p>EtHex-PhO-BTD-OPh-EtHex</p>
Структура 2	 <p>OPh-BTD-PhO</p>
	 <p>Hex-OPh-BTD-PhO-Hex</p>

Несмотря на изомерное строение новых люминесцентных олигомеров, синтетические схемы их получения принципиально различаются. В случае новых олигомеров, в которых оксазольные и бензотиадиазольный гетероциклы связаны напрямую, синтез проводили в 4 стадии (Рисунок 66). Первоначально из коммерчески доступных бромидов по известным методикам были получены соединения **4**, **8**, **86** и **34**. Данные арилбромиды на следующей стадии литировались при пониженной температуре с последующей обработкой безводным ДМФА и разрушением полученной соли путем подкисления 1М раствором HCl с образованием карбонильной группы. Очистку полученных бензальдегидов **55**, **87-89** выполняли методом классической колоночной хроматографии на силикагеле в толуоле. В случае соединения **87** его синтез не проводился, так как он является коммерчески доступным. На следующей стадии бензальдегиды **55**, **87-89** трансформировали в 5-замещенные оксазолы по реакции Ван-Лёсена [240] путем кипячения в метаноле с тозилметил изоцианидом (TosMIC) в присутствии основания. На заключительной стадии арилоксазольные прекурсоры вводили в реакцию прямого кросс-сочетания с 4,7-дибромом-2,1,3-бензотиадиазолом, катализируемую комплексами палладия [241]. Данная реакция хорошо зарекомендовала себя как эффективный способ синтеза сопряженных олигомеров и полимеров с атомарной точностью. Очистку конечных соединений проводили методом перекристаллизации из различных органических растворителей, таких как толуол и циклогексан.

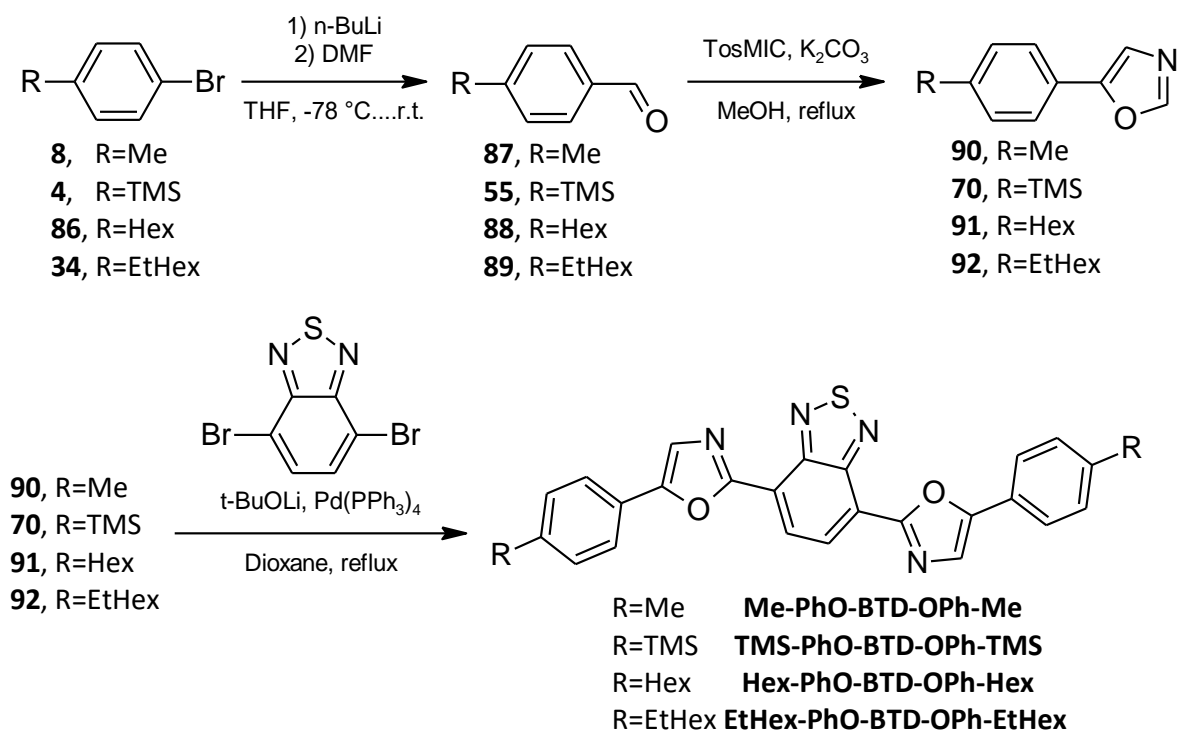


Рисунок 66 – Схема синтеза новых люминесцентных олигомеров со структурой I типа

В случае новых олигомеров, в которых оксазольные и бензотиадиазольная группы разделены фенильным кольцом, была предложена синтетическая схема, согласно которой сначала нужно получить симметричное производное дифенилбензотиадиазола **99**, содержащее две защищенные альдегидные группы. Далее после ряда превращений образуется желаемое фенилоксазольное производное бензотиадиазола **O^{Ph}-VTD-PhO** со структурой II типа (Рисунок 67а).

Для этого первоначально из *n*-бромбензальдегида **93** было получено его производное с диоксановой защитной группой путем кипячения в бензоле с 2,2-диметил-1,3-пропандиолом в кислых условиях. Для смещения равновесия в сторону образования продукта проводили азеотропную отгонку воды с использованием насадки Дина-Старка. На следующей стадии получали литиевое производное соединения **94** с последующим взаимодействием с 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксабораланом (IPTMDOB). Обе стадии протекают с высоким выходом и соединения **94** и **95** использовались без дополнительной очистки. Образовавшееся борорганическое производное **95** вводили в реакцию кросс-сочетания Сузуки с 4,7-дибромо-2,1,3-бензотиадиазолом. Согласно данным аналитической ГПХ реакция прошла на 91%. Оставшиеся 9%, по-видимому, являются промежуточным продуктом монозамещения. В таком виде без дополнительной очистки соединение **96** для снятия диоксановой защиты кипятили в ТГФ в присутствии 1М соляной кислоты. Т. к. реакция равновесная, то здесь не удается достичь полного снятия защитной группы. Образовавшийся диальдегид **97** очищали многократной перекристаллизацией из толуола, что позволило получить чистый продукт с выходом 91%. Поскольку соединение **97** имеет низкую растворимость, то в реакции Ван-Лёссена использовали смесь метанол-ТГФ. После кипячения в течение 6 часов реакционный выход искомого соединения **O^{Ph}-VTD-PO** составил 86%. Очистку проводили перекристаллизацией из толуола, что позволило получить чистое соединение с выходом 73%.

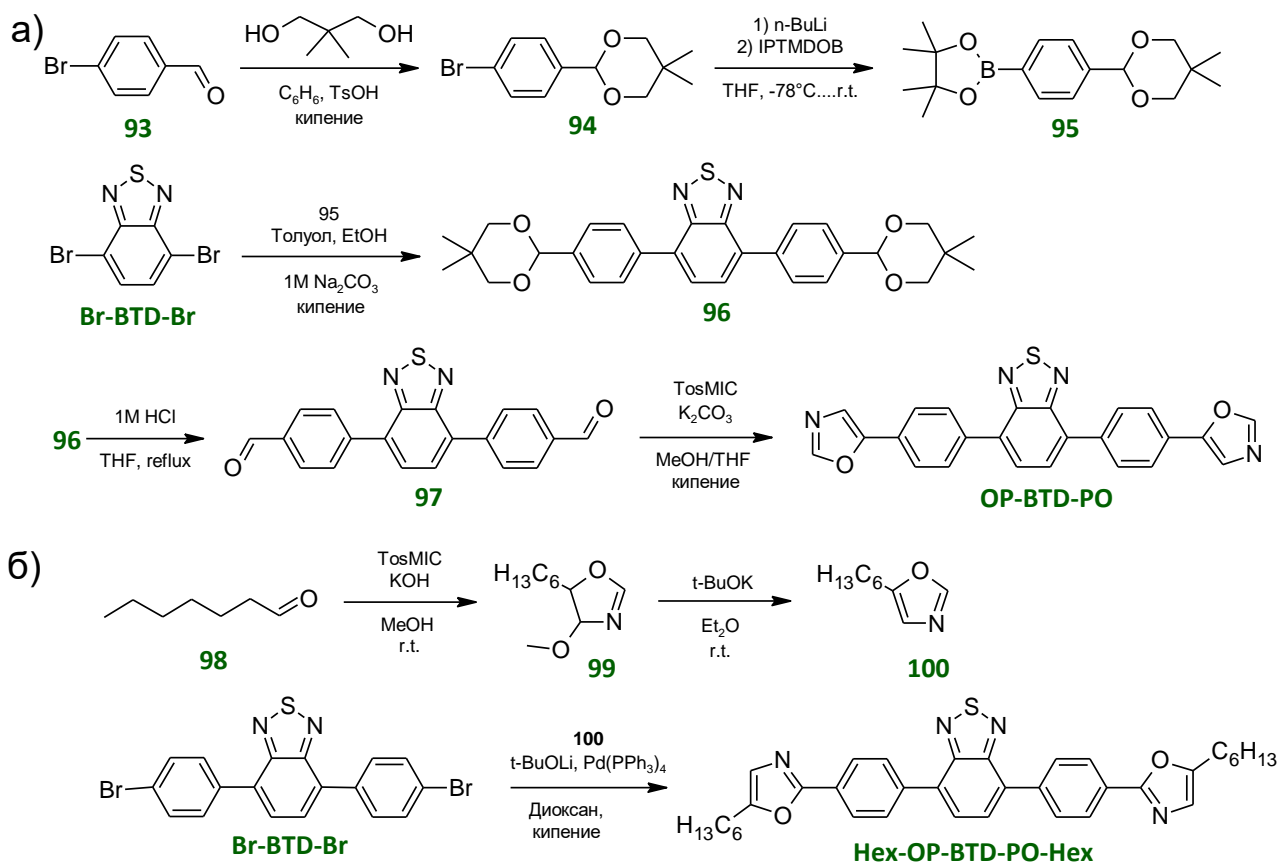


Рисунок 67 – Схема синтеза новых люминесцентных олигомеров со структурой II типа

Соединение **OP-BTD-PO** пытались использовать в дальнейшей реакции кросс-сочетания с различными алкил- и арилбромидами, согласно которой были получены конечные соединения со структурой I типа. Однако по данным аналитической ГПХ не наблюдалось образование желаемых продуктов реакции. Это может быть связано с его крайне низкой растворимостью в органических растворителях таких как ТГФ, хлороформ, толуол, диоксан.

Для решения данной проблемы был предложен альтернативный способ получения люминесцентных олигомеров со структурой II типа, включающий в себя получение производных 5-замещенного оксазола с последующей реакцией прямого кросс-сочетания с 4,7-бис(4-бромфенил)-2,1,3-бензотиадиазолом (Рисунок 67б). Для этого в качестве исходного прекурсора использовали гепталь **98**, который вводили в реакцию Ван-Лёссена. Оказалось, что в данной реакции выход искомого оксазола **100** обычно не превышает 10-20%. В то же время, согласно литературе, выход 5-гексил-4-метилоксазола составляет 72% при условии замены TosMIC на 4-тозилэтил изоцианид [257]. По-видимому, низкий выход 5-замещенных оксазолов из алкилальдегидов связан с большей разницей в кислотности между протонами в положениях C4 и C5 в образуемом 4-тозилоксазолине, по сравнению с ароматическими альдегидами. В случае же с 4-тозилэтил изоцианидом высокий выход обусловлен увеличенной кислотностью протона в

C5 позиции промежуточного оксазолина, что способствует основному элиминированию тозилатной группы.

Подбор различных условий показал, что можно значительно повысить выход целевого 5-алкилоксазола путем двустадийной методики, включающей в себя получение промежуточного 4-метоксиоксазолина **99** с выходом 90%, вместо тозилатного производного, с уменьшенной кислотностью протона в позиции C4 и последующей реакцией элиминирования в присутствии третбутоксидка калия в диэтиловом эфире. Суммарный выход целевого алкилоксазола **100** после очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле составил 64%. На завершающей стадии прямого кросс-сочетания с 4,7-бис(п-бромфенил)-2,1,3-бензотиадиазолом **Br-BTD-Br** и оксазолом **100** было получено целевое соединение с выходом 83% после очистки методом колоночной хроматографии (Рисунок 67б).

Таким образом, на данном этапе была разработана оригинальная методика синтеза новых люминесцентных олигомеров, содержащих в своем составе фенилоксазольные и бензотиадиазольные фрагменты. Согласно ей был синтезирован ряд новых соединений с различным положением оксазольного гетероцикла и терминальными солюбилизирующими группами (Таблица 2б). Все конечные олигомеры были выделены в индивидуальном виде. Их чистота и химическое строение были подтверждены с использованием комплекса современных физико-химических методов анализа: ЯМР H^1 , C^{13} , Si^{29} спектроскопии в сочетании с данными аналитической ГПХ и элементным анализом.

Оптические свойства синтезированных линейных олигомеров на основе бензола, оксазола и бензотиадиазола были изучены в растворе ТГФ и в блоке методами абсорбционной спектрофотометрии в спектральном диапазоне 200 – 650 нм и флуоресцентной спектроскопии в спектральном диапазоне 300 – 800 нм (

Рисунок 68).

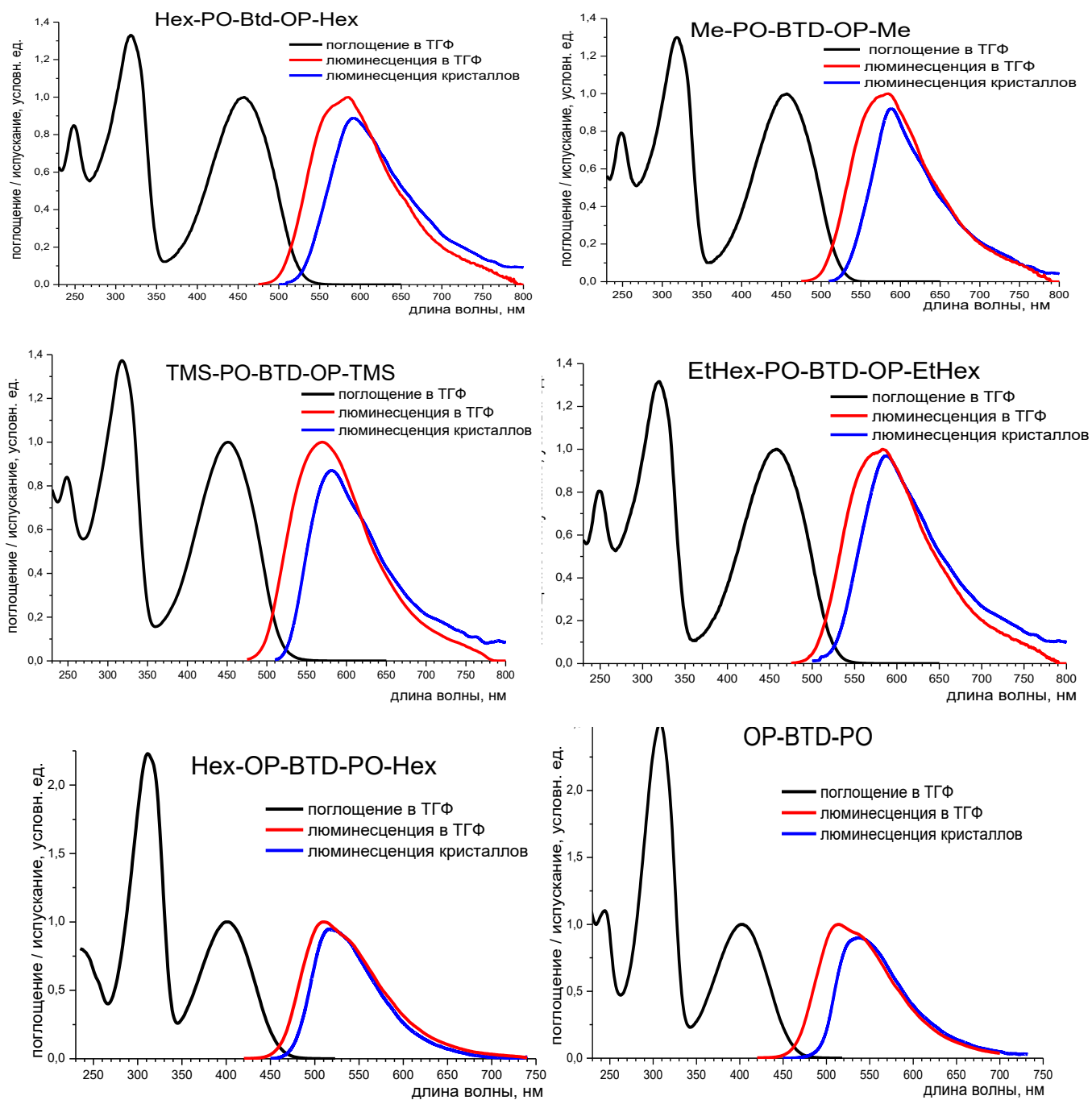


Рисунок 68 – Спектр поглощения раствора и спектры флуоресценции раствора ТГФ и тонкого слоя микрокристаллов синтезированных олигомеров на основе бензола, оксазола и бензотиадиазола

Как видно из представленных спектров, соединения, имеющие ароматическое ядро **PO-BTD-OP**, имеют близкие между собой спектральные распределения коэффициентов экстинкции как по положению и форме полос, так и по амплитуде. Влияние концевых заместителей незначительно. Длинноволновая полоса поглощения люминофора **TMS-PO-BTD-OP-TMS** смещена на 6 нм в коротковолновую область спектра по сравнению с аналогичными полосами люминофоров **Me-PO-BTD-OP-Me**, **Hex-PO-BTD-OP-Hex** и **EtHex-PO-BTD-OP-EtHex**.

С целью установить возможность получения на основе новых люминофоров интенсивно люминесцирующих молекулярных кристаллов, были проведены исследования спектров флуоресценции тонких микрокристаллических слоёв новых олигомеров (Рисунок 68). Сравнение спектров флуоресценции тонких поликристаллических слоёв со спектрами флуоресценции растворов синтезированных соединений позволяет сделать заключение об их идентичности. Можно с уверенностью утверждать, что сдвиг коротковолнового края полосы флуоресценции микрокристаллов по сравнению с раствором в «красную» сторону, обусловлен реабсорбцией флуоресценции в кристалле. При размерах мелких кристаллов порядка 2 мкм их «внутреннее» поглощение в максимуме полосы достигает $15 \div 20$ единиц оптической плотности. То, что потери на реабсорбцию сравнительно малы ($10 \div 20\%$), обусловлено относительно большим сдвигом Стокса у новых олигомеров (Таблица 27). Таким образом, новые люминесцирующие олигомеры могут быть с успехом использованы для выращивания интенсивно люминесцирующих молекулярных кристаллов.

В Таблица 27 приведены положения максимумов полос в спектрах поглощения и соответствующие им значения коэффициента экстинкции. При изменении положения оксазольных и фенильных фрагментов относительно бензотиадиазольного в ароматическом ядре **PO-VTD-OP** (структура I типа) получается ядро **OP-VTD-PO** (структура II типа). Структура электронных переходов этих молекул резко отличается от структуры электронных переходов соединений с структурой I типа. В спектрах поглощения олигомеров **Hex-OP-VTD-PO-Hex** и **OP-VTD-PO** длинноволновая полоса смещена в коротковолновую область спектра на 3000 см^{-1} (с 457 нм на 402 нм) по сравнению с длинноволновой полосой молекул **TMS-PO-VTD-OP-TMS**, **Me-PO-VTD-OP-Me**, **Hex-PO-VTD-OP-Hex** и **EtHex-PO-VTD-OP-EtHex**. Коротковолновая полоса претерпевает меньшее смещение (примерно на 800 см^{-1}). Коэффициент экстинкции длинноволновой полосы несколько снижается ($\sim 10\%$), а коротковолновой возрастает ($\sim 30 - 40\%$) по сравнению с соединениями, имеющими ядро **PO-VTD-OP**.

Все шесть соединений интенсивно флуоресцируют. Квантовый выход флуоресценции в растворе $95 \div 99\%$ (Таблица 27). В спектрах флуоресценции отсутствует колебательная структура. Как видно из приведенных данных концевые заместители практически не оказывают влияния на величину квантового выхода флуоресценции и величину сдвига Стокса.

Таблица 27 - Спектрально-люминесцентные характеристики олигомеров на основе бензола, оксазола и бензотиадиазола

Соединение	Максимумы спектра поглощения, нм.	Коэффициент экстинкции ϵ , $M^{-1}cm^{-1}$	Максимум спектра люминесценции, нм.	Стоксов сдвиг, cm^{-1}	PLQY, %
Me-PO-BTD-OP-Me	318 457	34300 26400	585	4800	98+/-3
TMS-PO-BTD-OP-TMS	318 451	37400 27300	585	5100	99+/-3
Hex-PO-BTD-OP-Hex	318 457	35900 27000	585	4800	98+/-3
EtHex-PO-BTD-OP-EtHex	318 457	35800 27200	583	4700	98+/-3
Hex-OP-BTD-PO-Hex	311 402	55500 24900	510	5300	95+/-3
OP-BTD-PO	308 402	58800 23500	514	5400	97+/-3

Для вычисления параметров, характеризующих фотостабильность люминофоров, использовался следующий алгоритм.

Процесс фотодеструкции описывается дифференциальным уравнением:

$$(1) \quad -\frac{d[A]}{dt} = \frac{QY_{PD}}{F([A]_t)},$$

где $F([A]_t) = \frac{1}{\int_{\lambda} I_0(\lambda)(1 - 10^{-\epsilon(\lambda)[A]_t \ell}) d\lambda}$ - функция обратная интегральной интенсивности

поглощённого люминофором света на момент времени t ; $[A]$ - концентрация люминофора в фотореакторе на момент времени t ; $I_0(\lambda)$ - спектральное распределение интенсивности света, приходящегося на единицу объема фотореактора; $\epsilon(\lambda)$ - спектральное распределение коэффициента молярной экстинкции люминофора; ℓ - длина оптического пути в фотореакторе; QY_{PD} - квантовый выход фотодеструкции люминофора, характеризующий его фотостабильность.

Разделив переменные ($[A]$ и t) в уравнении (1) и проинтегрировав правую часть уравнения от $[A]_0$ до $\frac{[A]_0}{2}$, а левую от $t_0=0$ до $t_{1/2}$, получаем, применив теорему о среднем, выражение для вычисления квантового выхода фотодеструкции:

$$(2) \quad QY_{PD} = \frac{[A]_0}{2t_{1/2} \int_{\lambda} I_0(\lambda) (1 - 10^{-\varepsilon(\lambda)[\bar{A}]^\ell}) d\lambda},$$

где $[\bar{A}]$ значение концентрации, соответствующее среднему функции $F([A])$ на интервале от $[A]_0$ до $\frac{[A]_0}{2}$; $t_{1/2}$ – время, за которое деструктировала половина облучаемого люминофора.

Для быстрой оценки продолжительности работы люминофора при постоянном облучении светом с известной интенсивностью удобно применять величину поглощенной дозы излучения, приводящую к фотодеструкции половины массы люминофора:

$$(3) \quad \frac{\Delta E}{\Delta m} = \frac{2}{[A_0]} \cdot \int_{\lambda} \left\{ t_{1/2} N_A I_0(\lambda) (1 - 10^{-\varepsilon(\lambda)[\bar{A}]^\ell}) \cdot \frac{1240 \cdot e}{\lambda} \right\} d\lambda,$$

где e - заряд электрона $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл; N_A - число Авогадро $6,02 \cdot 10^{23}$ г/моль.

Поглощенная доза - это энергия любого вида излучения, поглощенная единицей массы вещества. Единица измерения Грэй (Дж/кг). Этот параметр для характеристики фотостабильности люминофора не является столь же универсальным, как квантовый выход фотодеструкции. Он зависит как от спектрального распределения поглощенного света (энергия фотона возрастает с уменьшением длины волны света), так и от молекулярной массы люминофора (число разных молекул на единицу массы различно).

Облучение проводили в плотно закрытых кварцевых кюветах с винтовой крышкой (фотореактор). В качестве растворителя использовали толуол. В качестве примера приведены записи спектров поглощения облучаемых растворов соединений **Hex-OP-VTD-PO-Hex** и **Me-PO-VTD-OP-Me** (Рисунок 69).

В Таблица 28 приведены значения квантового выхода фотодеструкции QY_{PD} и поглощенной дозы полураспада $\frac{\Delta E}{\Delta m}$, рассчитанные по формулам (2) и (3). Для сравнения приведены данные по фотостабильности 1,4-бис-2-(5-фенилоксазолил)-бензола (POPOP), который имеет в своем составе фенильные и оксазольные фрагменты, но не содержит бензотиадиазольного фрагмента.

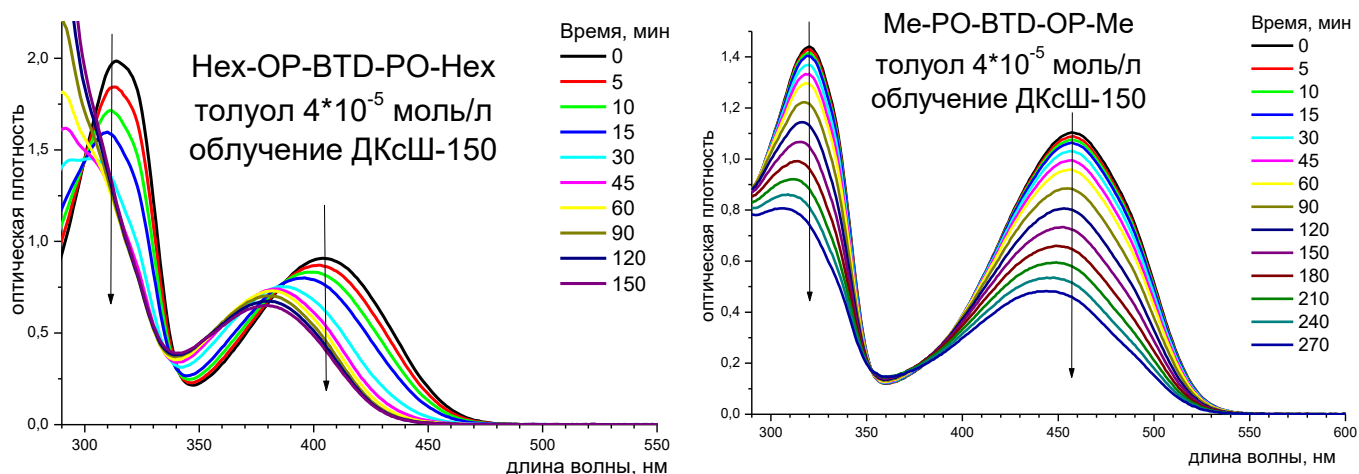


Рисунок 69 – Изменение спектра поглощения растворов **Hex-OP-BTD-PO-Hex** и **Me-PO-BTD-OP-Me** в толуоле в процессе облучения светом дуговой ксеноновой лампы высокого давления мощностью 150 Вт.

Таблица 28 - Данные по фотостабильности олигомеров на основе бензола, оксазола и бензотиадиазола

Соединение	$C_{\text{масс}}$, мг/мл	$t_{1/2}$, мин.	$\frac{\Delta E}{\Delta t}$, Мгрэй	QY_{PD} , %
Me-PO-BTD-OP-Me	0,018	225	17500	0,002
TMS-PO-BTD-OP-TMS	0,026	240	13600	0,002
Hex-PO-BTD-OP-Hex	0,027	135	7700	0,004
EtHex-PO-BTD-OP-EtHex	0,019	285	20000	0,002
Hex-OP-BTD-PO-Hex	0,024	115	5000	0,008
OP-BTD-PO	0,019	105	3200	0,008
POPOP	0,013	52,5	1400	0,025

У всех шести новых люминесцентных олигомеров квантовый выход фотодеструкции в толуоле меньше, чем у **POPOP**, что указывает на их высокую фотостабильность. Сравнение между собой олигомеров с ароматическими ядрами и **PO-BTD-OP** и **OP-BTD-PO** показало, что размещение оксазольных фрагментов по соседству с бензотиадиазольным обеспечивает большую фотостабильность. У **Me-PO-BTD-OP-Me** квантовый выход фотодеструкции 0,002, а у **Hex-OP-BTD-PO-Hex** больше в 4 раза - 0,008. (Примечание: результат для **Hex-PO-BTD-OP-Hex** $QY_{PD}=0,004$ требует дополнительной проверки).

Таким образом, анализируя данные, полученные при изучении оптических свойств новых олигомеров, можно сделать следующие выводы. Новые олигомеры, содержащие в своём составе

фенильные, оксазольные и бензотиадиазольные фрагменты, являются исключительно эффективными люминофорами (квантовый выход флуоресценции в растворе свыше 90%). Изменяя положение оксазольных и фенильных фрагментов относительно центрального бензотиадиазольного фрагмента, можно «настраивать» поглощение и флуоресценцию новых олигомеров на разные спектральные диапазоны. Концевые заместители оказывают очень малое влияние на спектры поглощения, флуоресценции и квантовый выход новых люминесцентных олигомеров. Спектры люминофоров с метильными, гексильными и этилгексильными концевыми заместителями сходны между собой. Спектр поглощения люминофора с триметилсилильными концевыми заместителями смещен относительно этих люминофоров в коротковолновую сторону на 6 нм. Из приведенных экспериментальных данных по фотостабильности новых олигомеров можно сделать следующее заключение. Введение бензотиадиазольного фрагмента в олигомер, имеющий в своем составе фенильные и оксазольные фрагменты, приводит к повышению его фотостабильности (снижение квантового выхода фотодеструкции). Эффект повышения фотостабильности больше в том случае, когда бензотиадиазольный и оксазольные фрагменты расположены рядом и меньше, если оксазольный фрагмент отделен от бензотиадиазольного фенильным фрагментом.

Таблица 29 - Параметры плавления и растворимость C_n в различных растворителях при $21 \pm 1^\circ\text{C}$ линейных олигомеров на основе бензола, оксазола и бензотиадиазола

Соединение	Температура плавления, $^\circ\text{C}$	ΔH_m , J/g	C_n , g/L толуол	C_n , g/L н-гексан	C_n , g/L ацетон
Me-PO-BTD-OP-Me	304	85.2	0.18	0.02	-
TMS-PO-BTD-OP-TMS	280	66.4	3.80	0.90	-
Hex-PO-BTD-OP-Hex	206	76.3	1.80	0.10	0.80
EtHex-PO-BTD-OP-EtHex	169	52.4	>4.00	0.67	-
Hex-OP-BTD-PO-Hex	111	40.5	>4.00	1.70	1.90

Термические свойства кристаллов синтезированных олигомеров исследовались в диапазоне температур от 20 до 320°C методом синхронного термического анализа; одновременно измерялись тепловой поток (ДСК) и потеря массы (ТГА) на термоаналитическом комплексе STA Netzsch 449 F1. Эксперименты проводились на образцах поликристаллических порошков в потоке сухого азота при скорости нагревания и охлаждения $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Исследовались образцы массой от 2 до 5 мг. При нагревании у всех веществ наблюдаются четкие эндотермические пики, характеризующие процесс плавления. Значения температуры T_m и энтальпии ΔH_m плавления веществ приведены в Таблица 29. Как видно из данных, увеличение веса концевого заместителя в структуре молекулы приводит к снижению температуры плавления, что свидетельствует об

эффекте разрыхления концевыми заместителями кристаллической структуры. Тепловой эффект плавления ΔH_m также наибольший у олигомера с наименьшими метильными концевыми группами. Наоборот, для наиболее разветвленных 2-этилгексильных групп энтальпия плавления минимальна (Таблица 37).

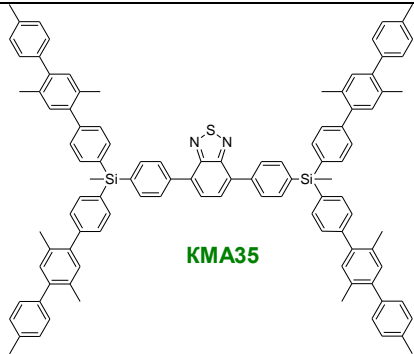
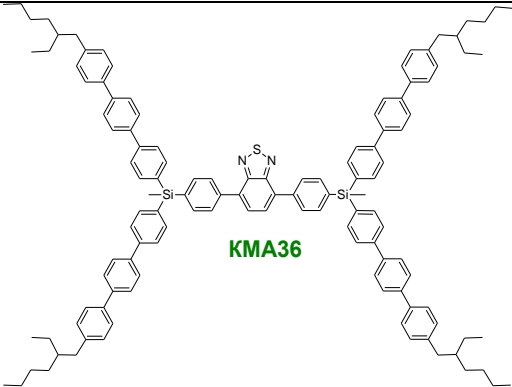
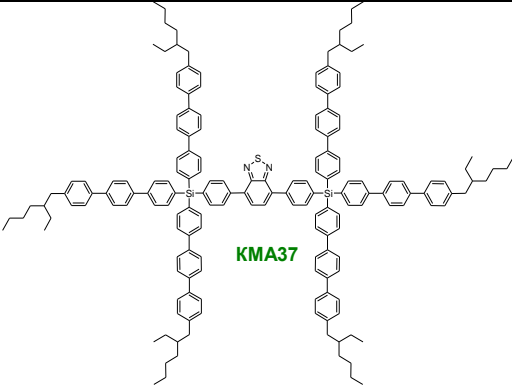
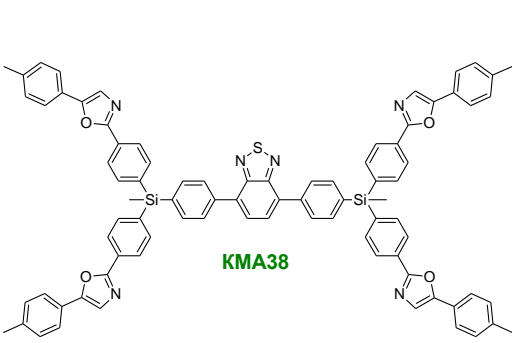
Природа концевых заместителей существенно влияет на растворимость полученных олигомеров (Таблица 29). Наименьшей растворимостью обладает **Me-PO-BTD-OP-Me**. С увеличением размера концевых групп растворимость увеличивается, что соотносится с данными по температурам плавления. При сравнении двух полностью изомерных продуктов **Hex-PO-BTD-OP-Hex** и **Hex-OP-BTD-PO-Hex** более растворимой оказывается структура второго типа.

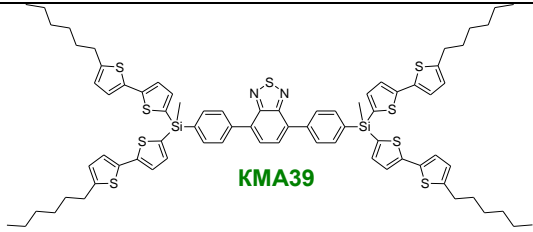
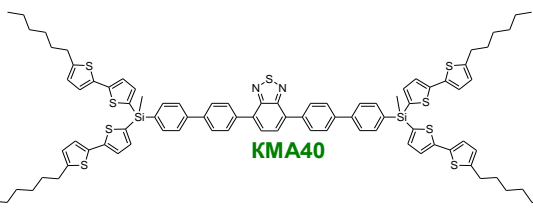
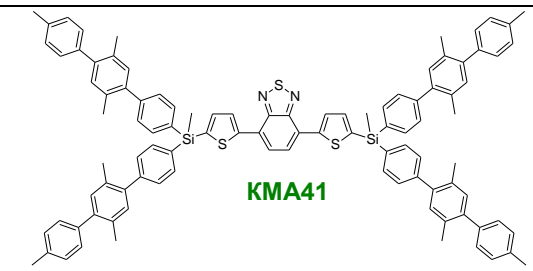
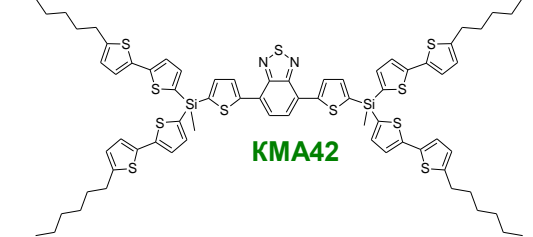
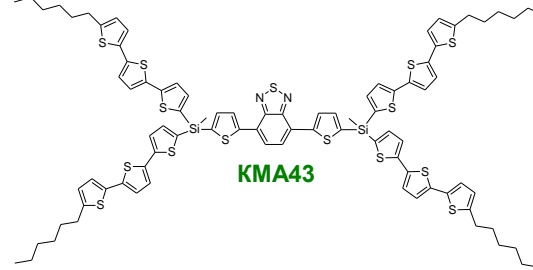
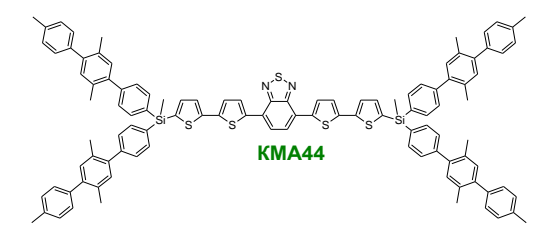
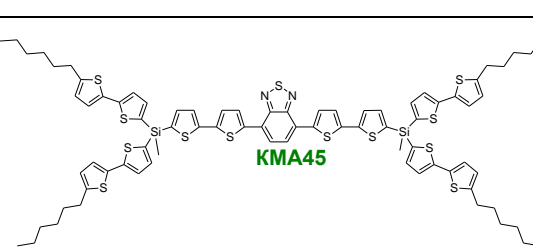
На данном этапе работы были разработаны подходы к синтезу и получены новые линейные олигомеры на основе бензола, оксазола и бензотиадиазола с различными концевыми группами. Доказаны их молекулярное строение и чистота различными методами, исследованы оптические и термические свойства, изучены фотостабильность и растворимость в различных растворителях. Полученные результаты указывают на то, что новые люминесцентные олигомеры могут успешно использоваться в различных областях науки и техники.

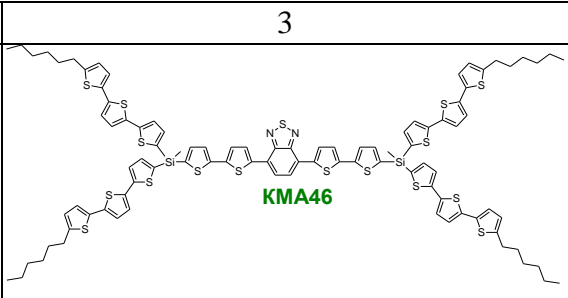
2.5.4. Синтез и свойства кремнийорганических «молекулярных антенн» на основе производных тиофена, бензола и бензотиадиазола

Опираясь на результаты, полученные на предыдущих этапах работы и беря 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 тиофена, бензола и бензотиадиазола. Синтез новых молекул основывался на хорошо зарекомендовавшей себя реакции металлоорганического синтеза в условиях Сузуки. Исходные соединения, формулы новых КМА и выходы реакций обобщены в Таблица 30. В реакцию вступали функциональные монодендроны с борорганическими остатками, синтезированные ранее, и дибромпроизводные, использованные ранее для синтеза олигомеров. Для очистки новых молекулярных антенн 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.

Таблица 30 - Синтез КМА на основе производных тиофена, бензола и бензотиадиазола по реакции Сузуки

Дифункциональное производное	Монодендрон	КМА и модельные соединения	Время реакции, ч	Реакционный выход, %	Практический выход, %
1	2	3	4	5	6
Br-BTD-Br	ФМ1	 <p style="text-align: center;">KMA35</p>	16	88	79
Br-BTD-Br	ФМ5	 <p style="text-align: center;">KMA36</p>	6	60	34
Br-BTD-Br	ФМ6	 <p style="text-align: center;">KMA37</p>	55	80	66
Br-BTD-Br	ФМ14	 <p style="text-align: center;">KMA38</p>	11	64	44

1	2	3	4	5	6
Br-BTD-Br	ΦM9	 <p style="text-align: center;">KMA39</p>	20	81	63
Br-Ph-BTD-Ph-Br	ΦM9	 <p style="text-align: center;">KMA40</p>	17	83	75
Br-BTD-Br	ΦM2	 <p style="text-align: center;">KMA41</p>	7	84	80
Br-BTD-Br	ΦM11	 <p style="text-align: center;">KMA42</p>	12	89	81
Br-BTD-Br	ΦM13	 <p style="text-align: center;">KMA43</p>	20	95	90
Br-T-BTD-T-Br	ΦM12	 <p style="text-align: center;">KMA44</p>	18	76	67
Br-T-BTD-T-Br	ΦM11	 <p style="text-align: center;">KMA45</p>	8	78	62

1	2	3	4	5	6
Br-T-BTD-T- Br	ФМ13		13	81	73

Единственным новым функциональным монодендроном, используемым для синтеза новых КМА, было соединение **ФМ14** (Рисунок 70). Подход, используемый ранее для получения борорганических производных монодендронов, не применим для систем, содержащих оксазольные фрагменты. Поэтому **ФМ14** был получен взаимодействием соответствующего бромпроизводного функционального монодендрона **M14** и бис(пинаколато)диборона в присутствии ацетата калия и палладиевого катализатора $\text{PdCl}_2(\text{dppf})_2$. После выделения в диэтиловом эфире была проведена очистка перекристаллизацией из гексана.

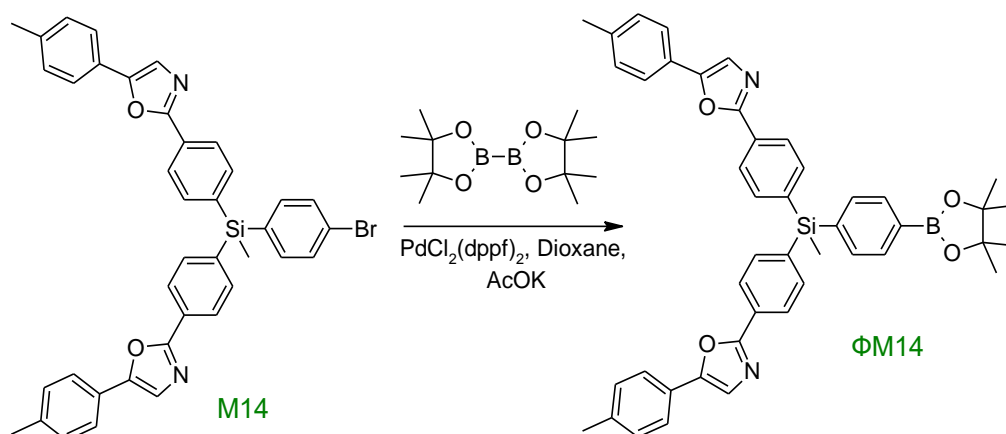


Рисунок 70 – Схема синтеза функционального монодендрона **ФМ14**

Оптические свойства полученных новых КМА изучали методом люминесцентной спектроскопии в разбавленных растворах в ТГФ (Таблица 31). 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 31 - Спектрально-люминесцентные характеристики синтезированных КМА на основе производных бензотиадиазола в разбавленном растворе в ТГФ

Соединение	Максимумы спектра поглощения, нм.	Коэффициент экстинкции, ϵ , $M^{-1}cm^{-1}$	Максимум спектра люминесценции, нм .	PLQY, %	Эффективность переноса энергии ETE, %
КМА35	270	132800	488	79+/-4*	94*
	384	17600		84+/-4*	
КМА36	294	198000	488	77+/-4*	99*
	384	16900		78+/-4*	
КМА37	296	303100	488	92+/-4	92
	384	19600		99+/-4	
КМА38	318	125800	488	93+/-4	95
	384	19100		98+/-4	
КМА39	323	97400	488	4+/-1	90
	385	19800		4+/-1	
КМА40	319	127000	502	81+/-4	98
	400	25000		83+/-4	
КМА41	262	95400	588	82+/-4	95
	316	33300			
	457	18400			
КМА42	327	103000	588	81+/-4	98
	455	21800		83+/-4	
КМА43	375	127000	588	8+/-2	73
	455	26000		11+/-2	
КМА44	265	118500	655	43+/-4	64
	362	37700			
	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

Сравнение оптических свойств модельного соединения **TMS-T-BTD-T-TMS** и **КМА42** приведено ниже (Рисунок 71а). При переходе от линейных хромофоров к разветвленным КМА происходит существенное увеличение коэффициента экстинкции коротковолнового пика поглощения с 29200 до 102600 $M \cdot l^{-1} \cdot cm^{-1}$. При этом положение спектра люминесценции не изменяется.

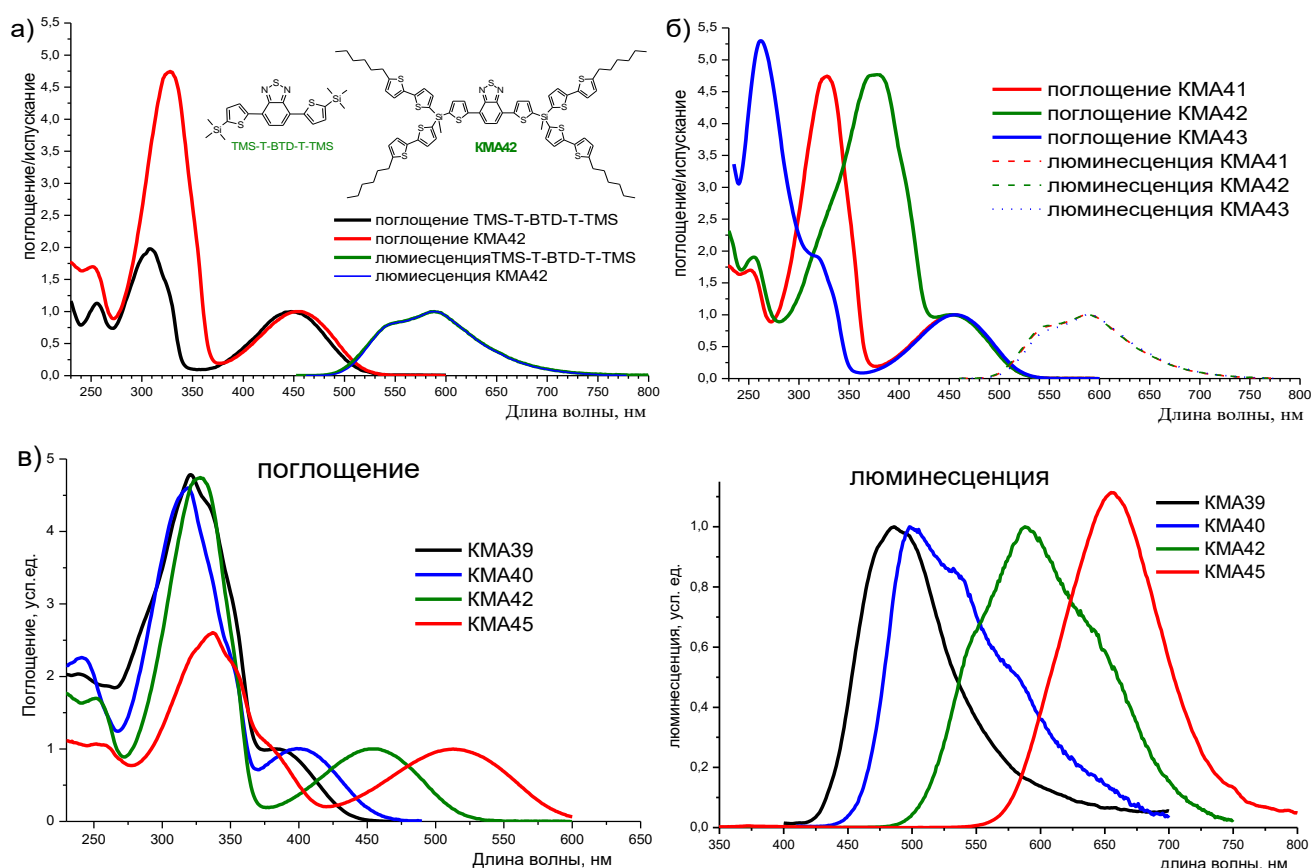


Рисунок 71 – Оптические свойства некоторых КМА на основе производных бензотриадиазола

В синтезированном ряду КМА можно проследить несколько зависимостей. Во-первых, можно рассмотреть влияние строения внешних хромофоров на оптические свойства КМА. Сравнение **КМА41**, **КМА42** и **КМА43** позволяет утверждать, что максимум спектра поглощения определяется природой внешних хромофоров и может настраиваться в широких диапазонах. В то же время люминесцентные свойства КМА полностью зависят от строения центрального хромофора (Рисунок 71б). Во-вторых, КМА различного строения позволяют проследить влияние природы центрального фрагмента на люминесцентные свойства новых люминофоров. Сравнение спектров поглощения и люминесценции КМА, имеющих одинаковые внешние хромофоры и различные центральные фрагменты, показывает, что возможно регулирование люминесцентных свойств новых молекул в широких пределах без изменения их поглощающей способности (Рисунок 71в).

Низкий квантовый выход люминесценции разбавленного раствора **КМА39** в ТГФ подтолкнул нас к исследованию люминесцентных свойств данного соединения в других растворителях. Было выяснено, что при переходе к менее полярным растворителям существенно повышается квантовый выход люминесценции. Так в случае раствора в толуоле он вырос до 76+-5%, а в случае раствора гексана до 78+-5% [258].

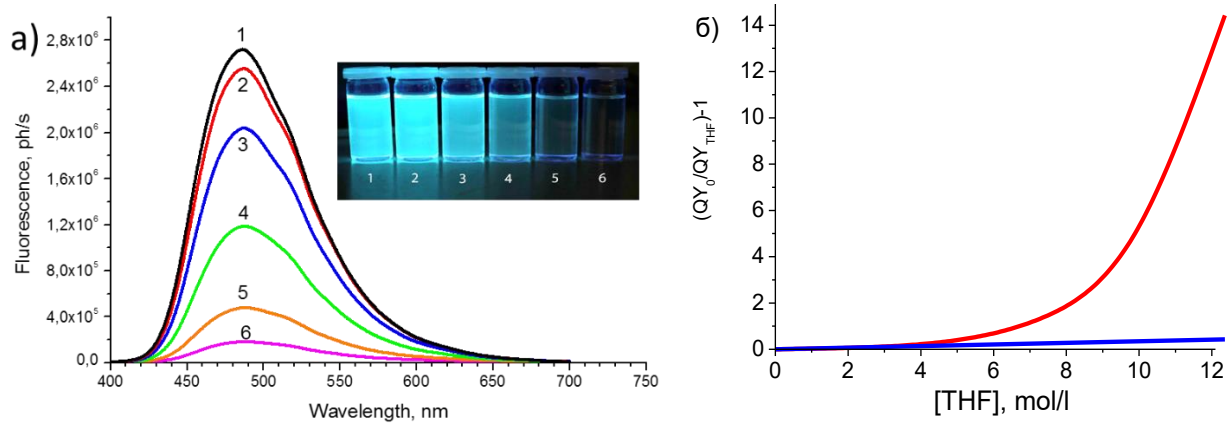


Рисунок 72 – а) Флуоресценция **КМА39** ($5 \cdot 10^{-6}$ моль/л) в смесях толуол-ТГФ, содержащих ТГФ, % об.: 0 (1); 20 (2); 40 (3); 60 (4); 80 (5); 100 (6). б) экспериментальная (красная) и рассчитанная по уравнению Штерна–Фольмера (синяя) концентрационная

зависимость квантового выхода флуоресценции в координатах $\frac{QY_0}{QY_T} - 1$ и $[THF]$

На Рисунок 72 приведена зависимость интенсивности спектров флуоресценции раствора **КМА39** в толуоле от концентрации ТГФ (тушитель). Как видим, с ростом концентрации ТГФ происходит быстрое тушение флуоресценции **КМА39** без изменения формы спектра флуоресценции. Различают процессы динамического и статического тушения флуоресценции молекул. Динамическое тушение обусловлено случайными столкновениями между возбужденными молекулами и молекулами тушителя. При этом происходит перенос энергии возбуждения на тушитель. При статическом тушении квантовый выход флуоресценции уменьшается в результате воздействия на невозбужденные молекулы люминофора. Статическое тушение связано, как правило, с образованием нефлуоресцирующих комплексов в основном состоянии. Кинетика динамического и статического тушения флуоресценции характеризуется формулой Штерна-Фольмера:

$$\frac{QY_0}{QY_T} = 1 + K \cdot [T],$$

где K - константа тушения флуоресценции; $[T]$ - концентрация тушителя; QY_0 и QY_T - квантовый выход флуоресценции при отсутствии и наличии тушителя соответственно. Константа динамического тушения $K = K_D$ определяется скоростью, с которой взаимодействующие молекулы диффундируют друг к другу. Константа статического тушения представляет собой константу равновесия образованных комплексов $K = K_{st}$. Концентрационная зависимость процессов динамического и статического тушения, построенная

в координатах $\frac{QY_0}{QY_T} - 1$ и $[T]$, будет описываться прямой, проходящей через начало координат.

Приведенная экспериментальная зависимость квантового выхода **КМА39** от концентрации ТГФ указывает на то, что наблюдаемый процесс тушения флуоресценции молекулярной антенны молекулами ТГФ невозможно охарактеризовать формулой Штерна-Фольмера (Рисунок 72б). Следовательно, он не может быть отнесён к динамическому или статическому процессам тушения. Для выяснения механизма этого явления требуются дополнительные исследования.

По данным ДСК анализа в зависимости от химического строения КМА могут наблюдаться либо температуры стеклования, либо температуры плавления, либо обе температуры на одной кривой (Таблица 19). Среди новых молекулярных антенн выделяются системы, имеющие 3Ph-Me3 донорные фрагменты **КМА35** и **КМА44**, которые имеют как температуру стеклования, так и температуру плавления. При нагреве образца сначала около 130°C происходит расстекловывание внешних фрагментов, после чего выше 195°C плавление всей системы. Подобные наблюдения фиксировались и для **КМА36** с терфенильными донорными фрагментами и этилгексилными концевыми группами. **КМА38**, **КМА39** и **КМА 41** являются аморфными соединениями, проявляющими только температуру стеклования. Единственная молекулы с шестью донорными фрагментами (терфенилы с этилгексилными солюбилизирующими группами) **КМА37** обладает самой высокой температурой плавления 354°C. Молекулы с гексилбифениловыми 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 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 солюбилизирующих групп, химической природой акцепторного фрагмента и др. Поэтому предварительное предсказание фазового поведения таких КМА представляется крайне трудным.

Таблица 32 - 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
1	2	3	4	5
КМА35	136	234	477	467
КМА36	87	215	445	369

1	2	3	4	5
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

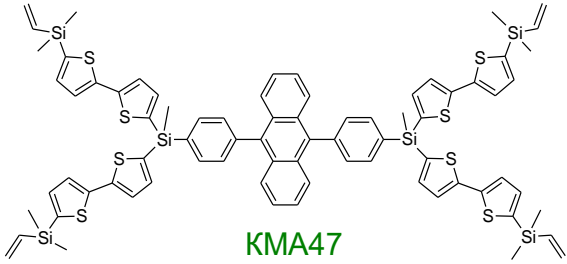
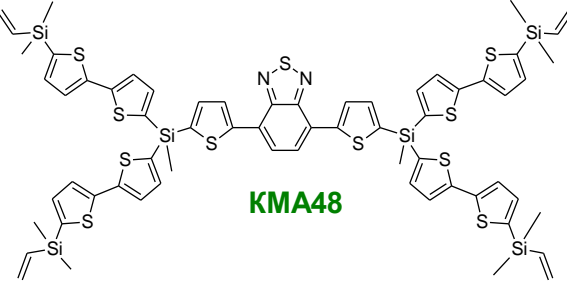
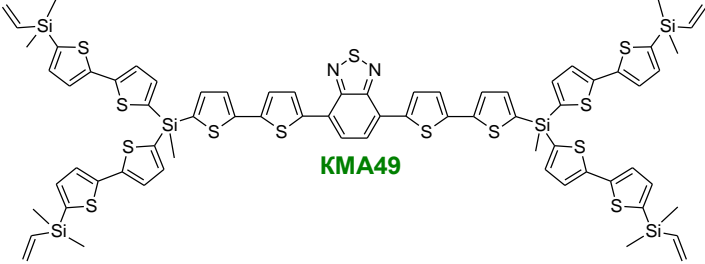
Анализ термической и термоокислительной стабильности полученных КМА показал, что потеря 5% массы в азоте для всех соединений выше температуры 415 °С, а в присутствии кислорода воздуха закономерно снижается (Таблица 19). Полученные результаты говорят о хорошей термической стабильности полученных разветвленных кремнийорганических олигомеров, достаточной для их применения в устройствах органической электроники и фотоники.

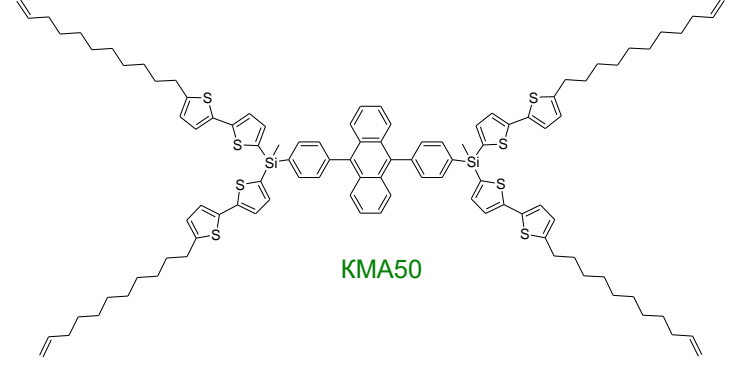
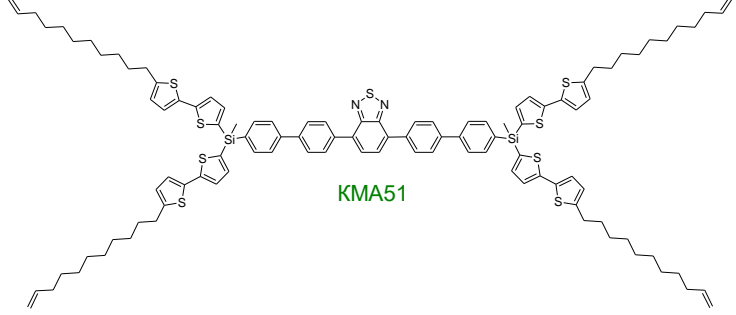
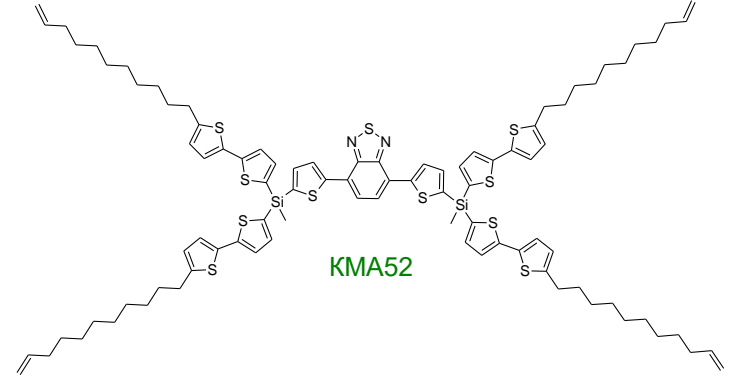
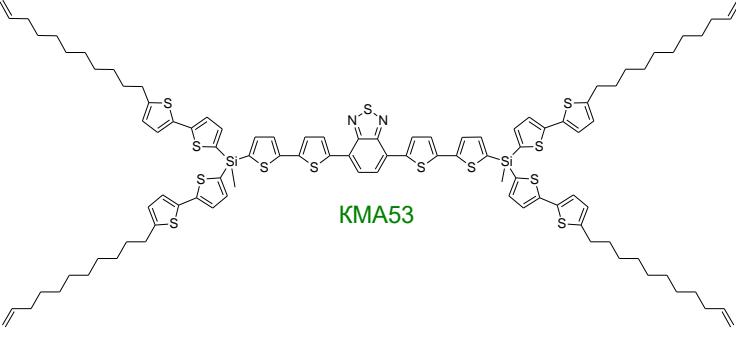
Таким образом, на данном этапе работы, основываясь на результатах полученных на предыдущих этапах, был получен представительный ряд новых КМА на основе производных тиофена, бензола и бензотиадиазола. Все новые соединения выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы современными физико-химическими 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 доступные частоты излучения для новых люминофоров. Теперь максимум спектра люминесценции КМА может настраиваться в диапазоне от 377 до 655 нм. Все синтезированные соединения обладают высокой термостабильностью.

2.6. Новые кремнийорганические «молекулярные антенны» с функциональными группами на периферии

Все синтезированные на предыдущих этапах КМА не имели реакционноспособных групп в своем составе. Зачастую требуется химически связать молекулу олигомера с полимерной матрицей для его хорошего распределения и закрепления в композите. Поэтому на данном этапе работы нами были исследованы способы введения реакционноспособных групп в структуру КМА и получен ряд молекулярных антенн, способных взаимодействовать с другими соединениями. Структурные формулы новых КМА и условия проведения реакций их получения приведены ниже (Таблица 33).

Таблица 33 - Синтез КМА с функциональными группами на периферии

Формулы КМА с функциональными группами на периферии	Время реакции, ч	Реакционный выход, %	Практический выход, %
1	2	3	4
 <p style="text-align: center;">KMA47</p>	30	43	24
 <p style="text-align: center;">KMA48</p>	22	63	46
 <p style="text-align: center;">KMA49</p>	25	54	31

1	2	3	4
 <p style="text-align: center; color: green;">KMA50</p>	15	45	21
 <p style="text-align: center; color: green;">KMA51</p>	9	92	84
 <p style="text-align: center; color: green;">KMA52</p>	18	95	91
 <p style="text-align: center; color: green;">KMA53</p>	20	63	46

Реакционные группы, вводимые в структуру КМА, должны обладать рядом свойств: не вступать в реакции при синтезе молекулярных антенн, взаимодействовать с полимерной матрицей или участвовать в сополимеризации при изготовлении композита. Этим условиям удовлетворяют концевые двойные связи, которые могут успешно вступать в реакции гидросилилирования. Одним из доступных способов введения таких функциональных групп в структуру КМА является реакция взаимодействия винилдиметилхлорсилана с

литийорганическим производным тиофена. Затем полученный винилдиметилсилилтиофен использовался для получения функциональных монодендронов по методикам, рассмотренным в предыдущих разделах. Полученное функциональное производное монодендрона вступало в реакцию либо с дибромантраценом, либо дибромбензотиадиазолом или **Br-T-BTD-T-Br** в условиях металлоорганического синтеза Сузуки. Выбор таких дибромпроизводных определен оптическими свойствами образуемых акцепторных фрагментов. Получаемые КМА излучают свет в голубом, желтом и красном диапазоне излучения.

Низкие выходы КМА, содержащих винилдиметилсилильные реакционноспособные группы, в реакции Сузуки объясняются прохождением побочных реакций, приводящих к образованию высокомолекулярных побочных продуктов за счет полимеризации винильных фрагментов. Поэтому в дальнейшем мы использовали в качестве реакционноспособных групп ундецеленовые фрагменты. Для этого коммерчески доступный 11-бромундецен взаимодействовал с 2-литийтиофеном с образованием 2-ундецилтиофена. Последний подвергался цепочке превращений, аналогичной для остальных КМА с битиофеновыми донорными фрагментами. В итоге были получены **КМА50-53**, имеющие по четыре донорных битиофеновых фрагмента, различные акцепторы, излучающие свет голубого, зеленого, желтого и красного цвета и реакционноспособные ундециленовые группы (Таблица 33) [259].

Все новые КМА были выделены в индивидуальном состоянии методом колоночной хроматографии на силикагеле. Для доказательства молекулярной структуры полученных сополимеров использовали методы ^1H , ^{13}C и ^{29}Si -ЯМР спектроскопии. При этом на протонных спектрах интегральные интенсивности сигналов протонов полностью соответствовали расчетным значениям, а на углеродных и кремневых спектрах наблюдались все характерные сигналы, ответственные за различные структурные фрагменты олигомеров.

Фотооптические свойства полученных КМА изучали методом люминесцентной спектрофотометрии в разбавленных растворах в ТГФ. Полученные данные синтезированных новых молекулярных антенн с реакционноспособными группами суммированы в Таблица 34. Следует отметить, что все оптические свойства новых КМА практически совпадают с данными, полученными ранее для молекулярных антенн, имеющих такое же количество и одинаковое химическое строение донорных и акцепторных фрагментов. Таким образом, уникальное строение КМА позволяет добавлять реакционноспособные группы в их структуру без изменения оптических свойств.

Таблица 34 - Спектрально-люминесцентные характеристики синтезированных КМА с реакционноспособными группами в разбавленном растворе в ТГФ

Соединение	Максимумы спектра поглощения, нм.	Коэффициент экстинкции. ϵ , $M^{-1}cm^{-1}$	Максимум спектра люминесценции, нм .	PLQY, %	Эффективность переноса энергии ETE, %
КМА47	333 376 396	60000 13200 11900	417	78+/-4 88+/-4	89
КМА48	330 455	115300 24200	588	81+/-4 83+/-4	98
КМА49	337 513	97900 37500	655	68+/-4 75+/-4	91
КМА50	331 375 396	65000 14500 12800	417	76+/-4 84+/-4	90
КМА51	319 400	127000 25000	502	81+/-4 83+/-4	98
КМА52	327 454	114200 23900	588	81+/-4 83+/-4	98
КМА53	337 513	95000 36800	655	70+/-4 78+/-4	90

Термические свойства новых КМА были изучены методами ДСК и ТГА. Полученные данные по температурам плавления, температурам 5%-ной потери массы в атмосфере воздуха и азота новых синтезированных соединений приведены ниже (Таблица 35). Исследование фазового поведения синтезированных новых КМА с реакционноспособными группами показало, что большинство из них имеют температуры плавления в интервале 46-82 °С, за исключением **КМА47** и **КМА48**, для которых не наблюдалось переходов в интервале от -50 до 200 °С. Для всех новых молекул температура потери 5% массы в инертной атмосфере превышает 418°С. Термоокислительная стабильность закономерно немного ниже. На воздухе потеря 5% массы начинается при 360°С. Таким образом, было выяснено, что термо- и термоокислительная стабильность новых КМА позволяет их использовать для получения термически стойких кремнийорганических композиций.

Таблица 35 - Термические свойства новых КМА с реакционноспособными группами

Молекула	Температура стеклования, °С	Температура плавления, °С	Температура 5% потери массы, °С	
			В атмосфере азота	В атмосфере воздуха
КМА47	-	-	488	469
КМА48	-	-	454	452
КМА49	-	56	460	453
КМА50	-	48	421	377
КМА51	-	82	426	416
КМА52	-	46	428	363
КМА53	-	57	418	360

Таким образом, разработан эффективный синтетический цикл получения новых КМА с реакционноспособными группами на периферии молекулы, битиофеновыми донорными фрагментами и люминесцентными фрагментами в центре, состоящими из дифенилантраценовых бифенилбензотиадиазольных и тиенилбензотиадиазольных фрагментов. Было показано, что введение предложенных реакционноспособных групп в структуру КМА не изменяет их оптических свойств. Получены КМА с реакционноспособными группами, излучающие свет голубого, зеленого, желтого и красного цвета. Изучение термических свойств полученных соединений показало, что стабильности новых молекул достаточно для использования их для изготовления термически стойких кремнийорганических композиций.

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

В абсорбционной спектроскопии существует эмпирическое правило, согласно которому спектры поглощения молекул, в состав которых входят несколько несопряженных друг с другом хромофорных групп, моделируются суперпозицией полос этих групп [260]. Это правило хорошо соблюдается для всех синтезированных КМА. Установлено, что при возбуждении входящих в состав КМА хромофоров с большей шириной запрещенной зоны наблюдается преимущественно люминесценция хромофоров, имеющих меньшую ширину запрещенной зоны, хотя эти хромофоры поглощают небольшую часть возбуждающего света. Из сказанного выше следует, что между несопряженными хромофорными группами КМА имеет место эффективный внутримолекулярный перенос энергии электронного возбуждения. Отсутствие сопряжения между хромофорными группами не позволяет объяснить перенос энергии между ними электронно-колебательной релаксацией. Однако, в некоторых случаях, внутримолекулярный перенос энергии между изолированными хромофорными группами можно рассматривать как особый случай межмолекулярного переноса, при котором донор и акцептор все время находятся близко друг к другу [261–263]. Для описания такого процесса могут быть привлечены два типа переноса энергии электронного возбуждения между молекулами: 1) перенос по обменно-резонансному механизму, его теория предложена Декстером [30]; 2) индуктивно-резонансный (диполь-дипольный) перенос, его теория развита Фёрстером [45].

Перенос по обменно-резонансному механизму в случае КМА маловероятен, поскольку основным условием такого переноса является перекрытие электронных оболочек донора и акцептора. В этом случае имеет место сильное трансаннулярное взаимодействие между несопряженными хромофорами, в результате которого спектры поглощения и люминесценции существенно отличаются от спектров невзаимодействующих хромофоров [264]. Для КМА такие отличия не наблюдались.

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. Однако ряд вопросов оставался открытым. Так, не доказано, что полученное Фёрстером в диполь-дипольном приближении выражение для константы скорости процесса переноса позволяет в полной мере описать процесс переноса энергии в случае кремнийорганических «молекулярных антенн». Выдвигают два основных возражения: 1) теория Фёрстера описывает индукционно-резонансное взаимодействие между

молекулами, линейные размеры которых много меньше расстояния между ними; 2) выражение для вычисления константы скорости переноса получено для случая резонансного взаимодействия двух молекул. В кремнийорганических «молекулярных антеннах» расстояние между донором и акцептором не только меньше линейных размеров хромофорных групп, но различно между их осями, проведенными через разделяющий хромофоры атом кремния. На одну хромофорную группу акцептора энергии возбуждения приходится несколько хромофорных групп доноров, причем расстояние между соседними донорами также меньше, чем их линейные размеры.

Рассмотрим детально механизм переноса энергии электронного возбуждения между хромофорными группами на примере **КМА31**, синтезированной ранее, 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 73) [265]. 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.

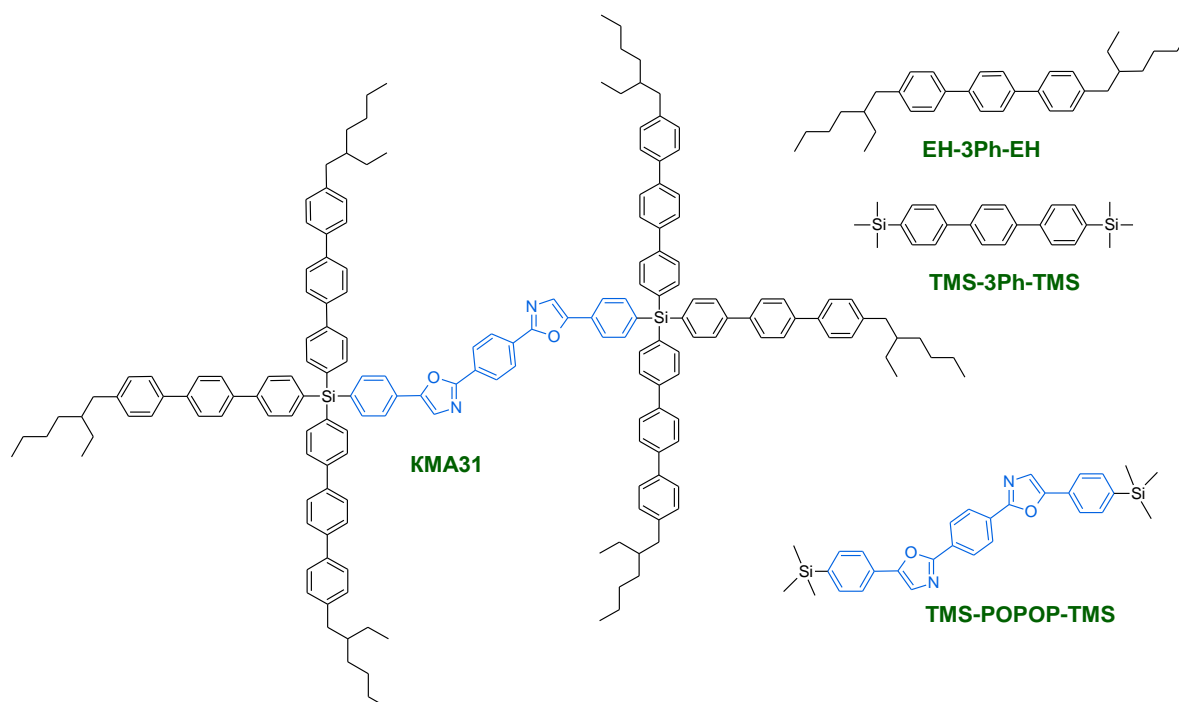


Рисунок 73 – Структурные формулы **КМА31** и модельных олигомеров

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-2501PC в слое 0,2 см и 1 см для концентраций 10^{-5} моль/л растворов в толуоле или тетрагидрофуране. Спектры флуоресценции измеряли при комнатной температуре на спектрофлуориметре АЛС – 01М (ИСПМ РАН) в режиме измерения числа фотонов, испускаемых в единицу времени. Квантовый выход флуоресценции (ϕ_F) измерен относительно раствора 1,4-бис-2-(5-фенилоксазолил)-

бензола в циклогексане ($\phi F = 98\%$, [266]) и в толуоле. Измерение времени жизни флуоресценции τF проводили в режиме счета коррелированных фотонов на спектрофлуориметре Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3-221.

На рисунке ниже (Рисунок 74) приведены спектральные зависимости коэффициента молярной экстинкции и интенсивности флуоресценции растворов **КМА31** и прототипов его хромофорных групп: **ЕН-3Ph-ЕН**, **TMS-3Ph-TMS** и **TMS-POPOP-TMS**. Длинноволновая полоса поглощения кремнийорганической «молекулярной антенны» соответствует длинноволновой полосе поглощения **TMS-POPOP-TMS** и незначительно (на 4 нм) смещена в «красную» область спектра. Коэффициент экстинкции в максимуме длинноволновой полосы кремнийорганической «молекулярной антенны» в 1,12 раза выше, чем у **TMS-POPOP-TMS**. Спектры поглощения **ЕН-3Ph-ЕН** и **TMS-3Ph-TMS** сходны с коротковолновой полосой поглощения **КМА31**. Максимум коротковолновой полосы поглощения кремнийорганической «молекулярной антенны» (300 нм) батохромно смещен относительно максимумов полос поглощения прототипов донора (290 нм).

Спектры флуоресценции имеют одинаковую электронно-колебательную структуру при возбуждении в максимум длинноволновой полосы поглощения. Спектр флуоресценции **КМА31** смещен по отношению к спектру **TMS-POPOP-TMS** на 4 нм в «красную» область. При возбуждении в максимум длинноволновой полосы поглощения (300 нм) в спектре флуоресценции кремнийорганической «молекулярной антенны» наблюдается слабая полоса, сходная с флуоресценцией **ЕН-3Ph-ЕН** и **TMS-3Ph-TMS** (Рисунок 74, вставка) [265].

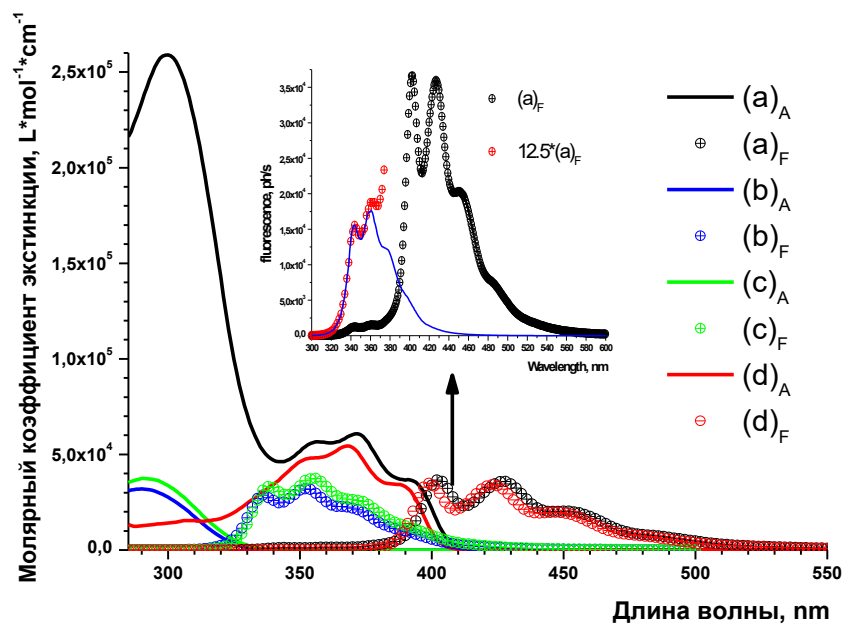


Рисунок 74 – Оптические свойства **КМА31**: (a)_A – экстинкция, (a)_F – флуоресценция (возбуждение 300 нм); **ЕН-3Ph-ЕН**: (b)_A – экстинкция; (b)_F – флуоресценция; **TMS-3Ph-TMS**: (c)_A – экстинкция, (c)_F – флуоресценция; **TMS-POPOP-TMS**: (d)_A – экстинкция, (d)_F – флуоресценция

На графике ниже (Рисунок 75) приведены кривые затухания флуоресценции **КМА31** и прототипов его хромофорных групп. В случае **КМА31** использовали источники с разной длиной волны возбуждения (310 нм и 369 нм), соответствующие поглощению фрагмента-донора.

Результаты измерений квантового выхода ϕ_F и времени жизни τ_F флуоресценции приведены в Таблица 36. Помимо значений ϕ_F и τ_F в таблице приведены рассчитанные из выражения $\phi_F = k_F / (k_F + k_{ST}) = k_F \tau_F = \tau_F / \tau_F^0$ значения констант скорости флуоресценции и синглет-триплетной конверсии.

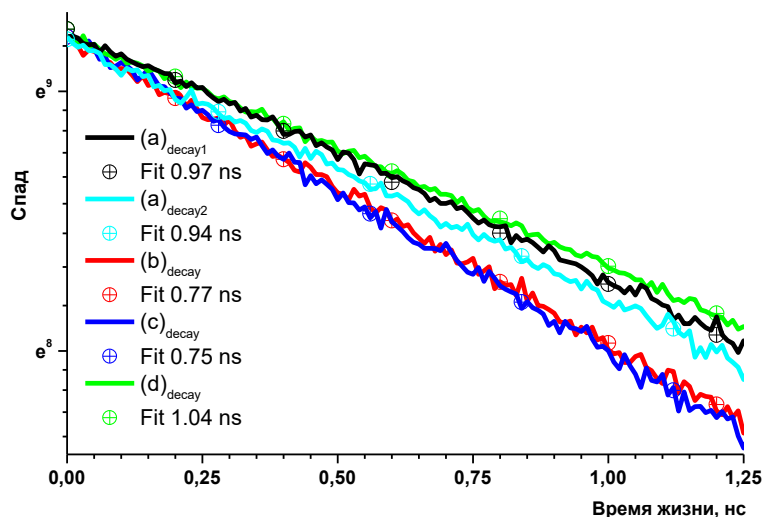


Рисунок 75 – Кривые затухания флуоресценции **КМА31**: (a)_{Fdecay1} – время жизни $\lambda_{ext} = 369$ нм, (a)_{Fdecay2} – время жизни $\lambda_{ext} = 310$ нм; **ЕН-3Ph-ЕН**: (b)_{Fdecay} – время жизни; **TMS-3Ph-TMS**: время жизни; **TMS-POPOP-TMS**: (d)_{Fdecay} – время жизни

Таблица 36 - 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
ЕН-3Ph-ЕН	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 нм.

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

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**. Сравнение значений τ_F и τ_D , полученных при возбуждении **КМА31** в области преимущественного поглощения донора (300 и 310 нм) и акцептора (371 и 369 нм), а также наличие слабой полосы флуоресценции хромофора-донора (Рисунок 74, вставка) указывают на то, что 3-4 % интенсивности флуоресценции испускается непосредственно фрагментами донорами.

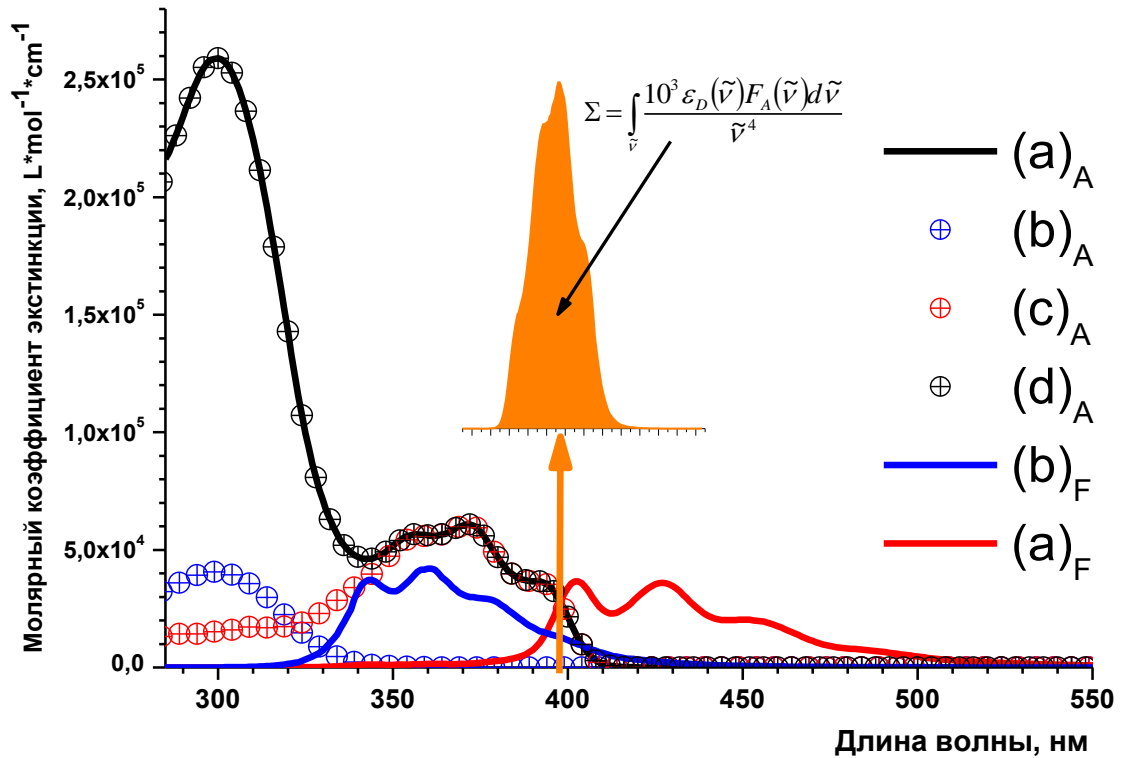


Рисунок 76 – Моделирование спектрального распределения коэффициента экстинкции **КМА31**: (a)_A – экстинкция, (a)_F – флуоресценция (возбуждение 300 нм); донор: (b)_A – экстинкция; (b)_F – флуоресценция; акцептор: (c)_A – экстинкция, (d)_A – сумма спектров (c)_A и 6×(b)_A. На вставке показан спектр интеграла перекрытия Σ , см⁶·моль⁻¹

Моделирование спектрального распределения коэффициента экстинкции кремнийорганической «молекулярной антенны» суперпозицией полос его хромофорных групп (Рисунок 76) выполнено для вычисления константы скорости переноса энергии возбуждения в рамках теории Фёрстера. Для спектров поглощения донора и акцептора (Рисунок 76 (b)_A, (c)_A) сохранена форма спектрального распределения прототипов. Спектр поглощения акцептора смещен в «красную» область спектра на 4 нм. При подгонке значение коэффициента экстинкции акцептора увеличено по сравнению с прототипом таким образом, чтобы достигалось хорошее совпадение с длинноволновым краем полосы поглощения **КМА31**.

Результат моделирования хорошо сходится с экспериментальным спектром поглощения **КМА31** (Рисунок 76, кривые (a)_A и (d)_A). В процессе моделирования выяснилось, что для

хорошей сходимости в коротковолновой области поглощения кремнийорганической «молекулярной антенны», коэффициент экстинкции донора надо брать больше, чем у прототипов (на 8% больше чем у **TMS-3Ph-TMS**). Спектр флуоресценции донора (Рисунок 76, (b)_F) выбран тождественным слабой коротковолновой флуоресценции **КМА31**, наблюдаемой при возбуждении в 300 нм (Рисунок 74, вставка). Интеграл перекрытия Σ спектров флуоресценции донора (Рисунок 76, (b)_F) и поглощения акцептора (Рисунок 76, (c)_A) вычислен в соответствии с результатом моделирования. Его спектральное распределение приведено на Рисунок 76(вставка). Рост сечения поглощения и длинноволновое смещение энергии переходов в спектрах донора и акцептора по сравнению с прототипами хромофорных групп кремнийорганической «молекулярной антенны» коррелирует с результатами квантово-химического расчета энергии переходов и силы осциллятора (Таблица 37) [265].

Таблица 37 - Характеристики синглетных переходов **КМА31** и прототипов его хромофорных групп

Структуры	Поглощение			TD DFT			CV
	E, eV	f _{osc}	¹) k _F , с ⁻¹	E, eV	f _{osc}	¹) k _F , с ⁻¹	²) E, eV
EH-3Ph-EH	4,28	1,50	1,0*10 ⁹	4,35	1,44	1,0*10 ⁹	-
TMS-3Ph-TMS	4,25	2,06	1,3*10 ⁹	3,97	1,92	1,2*10 ⁹	-
TMS-POPOP-TMS	3,13	2,22	0,8*10 ⁹	3,22	2,31	0,9*10 ⁹	-
КМА31 донор	4,13	2,30	1,4*10 ⁹	--	--	--	-
КМА31 акцептор	3,12	2,66	0,9*10 ⁹	3,20	2,69	1,1*10 ⁹	3,04

Примечания:

1) $k_F = 0,67 f_{osc} \tilde{\nu}_{0-0}^2$.

2) Величина ширины запрещенной зоны для кремнийорганической «молекулярной антенны», полученная методом цикловольтамперометрии.

Визуализация молекулярных орбиталей, полученная при оптимизированной геометрии **КМА31** методом TD DFT расчета, приведена ниже (Рисунок 77). 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*-*п*-терфенил)-силильным 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, НОМО → LUMO+1, НОМО-1 → LUMO и др.). Пограничные уровни энергий, 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.

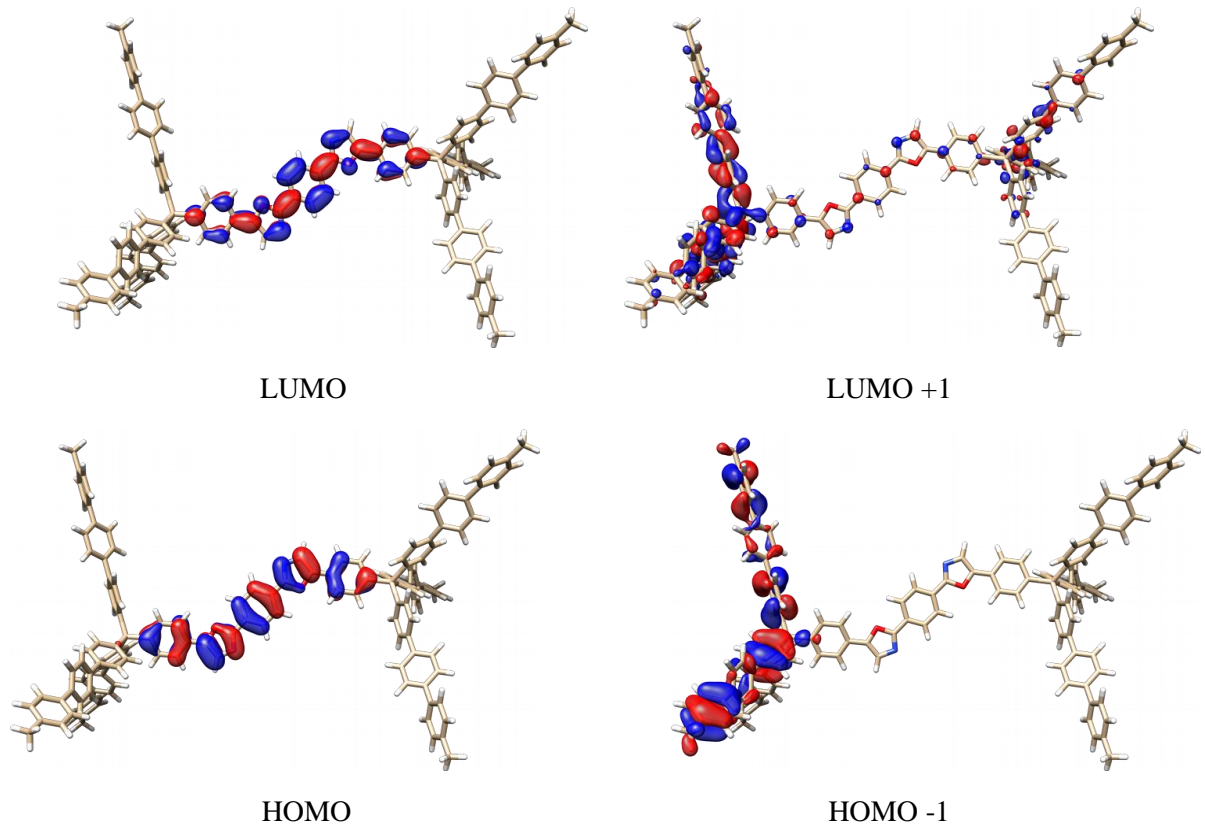


Рисунок 77 – Визуализация молекулярных орбиталей кремнийорганической «молекулярной антенны» **КМА31**

Расчет константы скорости процесса переноса электронного возбуждения $k_{D^* \rightarrow A^*}$ был выполнен в соответствии с формулой Фёрстера (1):

$$k_{D^* \rightarrow A^*} = \frac{1}{\tau_D^0} \frac{9 \ln 10 \kappa^2}{128 \pi^6 n^4 N_A R^6} \int_{\tilde{\nu}} \frac{10^3 \varepsilon_D(\tilde{\nu}) F_A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}^4} \quad (1)$$

где n – показатель преломления растворителя; N_A – число Авогадро; R – расстояние между центрами моментов переходов донора и акцептора; $\varepsilon_D(\tilde{\nu})$ – зависимость коэффициента экстинкции акцептора от волнового числа $\tilde{\nu}$; $F_A(\tilde{\nu}) = \frac{I(\tilde{\nu})}{\int_{\tilde{\nu}} I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}$ – зависимость нормированной флуоресценции донора от волнового числа $\tilde{\nu}$ ($\int_{\tilde{\nu}} F_A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = 1$); $\tau_D^0 = \frac{1}{k_F}$ – время жизни возбужденного донора по отношению к излучению; $\kappa^2 = \{\cos \Phi_{DA} - \cos \Phi_{RD} \cos \Phi_{RA}\}^2$ – фактор, учитывающий ориентацию моментов переходов донора и акцептора (Φ_{DA} – угол между моментами переходов донора и акцептора; Φ_{RD} – угол между вектором направленным от донора к акцептору и моментом перехода донора; Φ_{RA} – угол между вектором направленным от донора к акцептору и моментом перехода акцептора) [45].

При вычислении $k_{D^* \rightarrow A^*}$ была использована модель структуры кремнийорганической «молекулярной антенны», приведенная ниже (Рисунок 78). В этой модели точечные диполи ($\vec{P}_{D\alpha}$, $\vec{P}_{D\beta}$ и \vec{P}_A), аналогичные диполям в модели Ферстера, размещены в центрах хромофорных

фрагментов. Модули векторов \vec{R}_{DA} и \vec{R}_{DD} взяты как среднее расстояние между оболочками молекулярных орбиталей. Все углы и расстояния, которые использовали при расчете, были определены для геометрии оптимизированной в TD DFT конфигурации молекулы.

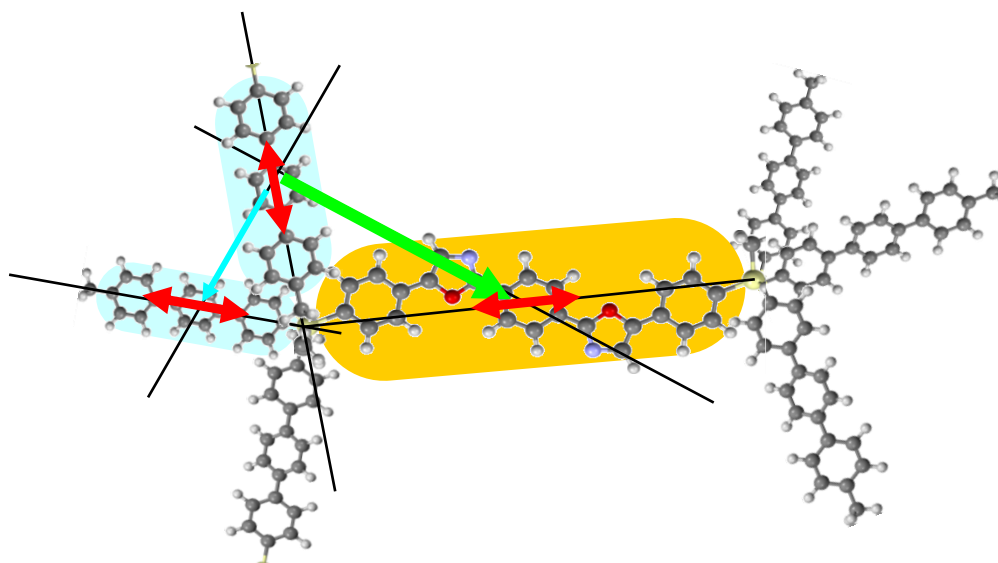


Рисунок 78 – Модель структуры кремнийорганической «молекулярной антенны» для вычисления kDA, где \vec{R}_{DA} – вектор, соединяющий дипольные моменты донора \vec{P}_D и акцептора \vec{P}_A ; \vec{R}_{DD} – вектор, соединяющий дипольные моменты доноров

В работе были вычислены значения константы скорости как для процесса донор – акцептор ($k_{D^* \rightarrow A^*}$), так и для процесса донор – донор ($k_{D^* \rightarrow D^*}$). Не смотря на незначительное перекрывание 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 (Таблица 36). Помимо констант скорости переноса был вычислен радиус Ферстера (R_F) для пары донор-акцептор и пары донор-донор [265].

Результаты расчета и значения параметров, использованных при вычислении, приведены в Таблица 38. Приведенная величина R_F для переноса между донором и акцептором (4,6 нм) приблизительно соответствует диаметру кремнийорганической «молекулярной антенны». Именно этим и объясняется сверхбыстрый безызлучательный внутримолекулярный перенос энергии электронного возбуждения от донора к акцептору. Радиус Ферстера 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.

Таблица 38 - Результаты расчета константы скорости для процессов переноса энергии электронного возбуждения донор-акцептор $k_{D^* \rightarrow A^*}$ и донор-донор $k_{D^* \rightarrow D^*}$

Параметры	R, Å	Φ_{DA} , град	Φ_{RA} , град	Φ_{RD} , град	τ_D^0 , нс	k_{EET} , c^{-1}	R_F , Å
$D^* \rightarrow A^*$	11,0	77	48	29	0.70	$9,0 * 10^{12}$	46+/-4
$D^* \rightarrow D^*$	9,5	65	32,5	32,5	0.70	$4,0 * 10^{11}$	24+/-3

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 $k_{D^* \rightarrow A^*}$ в пределах погрешности совпадает с рассчитанным по формуле Фёрстера. Однако, при этом наблюдается существенное противоречие с результатами измерений квантового выхода, времени жизни и спектра флуоресценции кремнийорганической «молекулярной антенны». Отношения квантовых выходов и времен жизни, полученных при возбуждении в области преимущественного поглощения донора ($\phi_{D^*}^A$; $\tau_{D^*}^A$) и поглощения акцептора ($\phi_{A^*}^A$; $\tau_{A^*}^A$), составляют: $\phi_{D^*}^A / \phi_{A^*}^A = 0,96$ и $\tau_{D^*}^A / \tau_{A^*}^A = 0,97$. Сумма констант скоростей флуоресценции k_F^{Di} и синглет-триплетной конверсии k_{ST}^{Di} донора не более $2,2 * 10^9 c^{-1}$ (Таблица 36). Эта величина в 4000 раз меньше скорости индукционно-резонансного переноса $(9 \div 9,5) * 10^{12} c^{-1}$. При таких величинах отношения квантовых выходов и времен жизни должны быть 0,9998. Кроме того, в спектре флуоресценции кремнийорганической «молекулярной антенны» при возбуждении в области преимущественного поглощения донора наблюдается слабая (3÷4%) полоса флуоресценции донора. Объяснение наблюдаемому явлению можно получить, если рассмотреть детальную диаграмму энергетических уровней кремнийорганической «молекулярной антенны» (Рисунок 79), состоящей из одного хромофора-акцептора (A) 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.

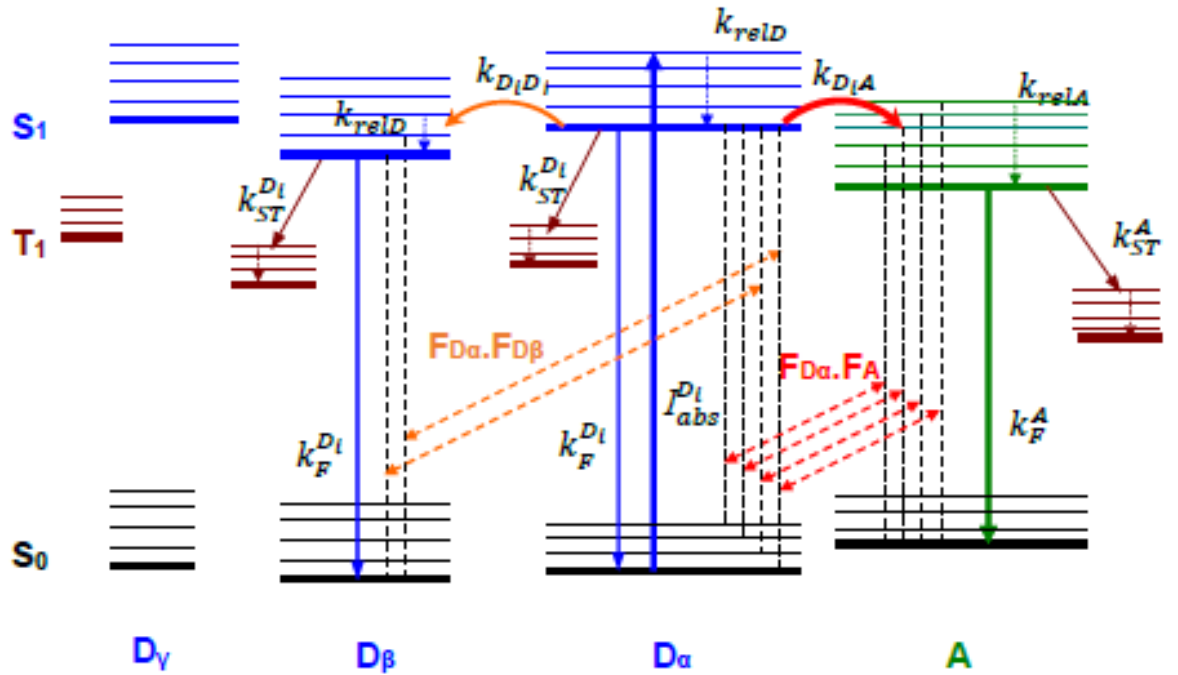


Рисунок 79 – Диаграмма энергетических уровней **КМА31**. Акцептор энергии – А; доноры энергии – $D_\alpha, D_\beta, D_\gamma$; константы скорости электронно-колебательной релаксации доноров и акцептора – k_{relD} и k_{relA} ; константы скорости синглет-триплетной конверсии доноров и акцептора – $k_{ST}^{D_i}$ и k_{ST}^A ; константы скорости флуоресценции доноров и акцептора – $k_F^{D_i}$ и k_F^A ; интенсивность света поглощенного КМА31 (преимущественно донором D_α) – $I_{abs}^{D_\alpha}$; 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 $F_{D_\alpha \rightarrow F_{D_\beta}}$)

В условиях постоянного и непрерывного возбуждения скорость исчезновения состояния $S_1^{D_i}$ определяется уравнением (2)

$$-\frac{dS_1^{D_i}}{dt} = I_{abs}^{D_i} - [S_1^{D_i}] \left(k_F^{D_i} + k_{ST}^{D_i} + k_{D_i A} + \sum_j k_{D_i D_j} \right), \quad (2)$$

где $k_F^{D_i}, k_{ST}^{D_i}, k_{D_i A}, k_{DD}$ – константы скорости соответственно флуоресценции, интеркомбинационной конверсии и индукционно-резонансного переноса энергии от возбужденного донора к невозбужденному акцептору или к невозбужденному донору; $I_{abs}^{D_i}$ – интенсивность поглощенного донором излучения; $[S_1^{D_i}]$ – стационарная концентрация синглетного состояния.

Скорость исчезновения S_1^A определяется уравнением (3)

$$-\frac{dS_1^A}{dt} = k_{D_i A} [S_1^{D_i}] - [S_1^A] \{ k_F^A + k_{ST}^A \}, \quad (3)$$

где k_F^A и k_{ST}^A – константы скорости флуоресценции и интеркомбинационной конверсии акцептора (если акцептор не поглощает свет).

После достижения стационарного состояния ($-dS_1^{D_i}/dt = 0$ и $-dS_1^A/dt = 0$):

$$I_{abs}^{Di} = [S_1^{Di}] \{k_F^{Di} + k_{ST}^{Di} + k_{DiA} + k_{DD}\}$$

$$k_{DiA} [S_1^{Di}] = [S_1^A] \{k_F^A + k_{ST}^A\} \quad (4),$$

где $k_{DD} = \sum_i k_{DiDj}$.

Решая систему уравнений (4), получаем выражения для квантового выхода и времени жизни флуоресценции фрагмента-акцептора при возбуждении только фрагмента-донора:

$$\phi_{D^*}^A = \frac{k_F^A [S_1^A]}{I_{abs}^{Di}} = \frac{k_F^A}{(k_F^A + k_{ST}^A)} \frac{k_{DiA}}{(k_F^{Di} + k_{ST}^{Di} + k_{DiA} + k_{DD})} \text{ и } \tau_{D^*}^A = \frac{[S_1^A]}{I_{abs}^{Di}} = \frac{1}{(k_F^A + k_{ST}^A)} \frac{k_{DiA}}{(k_F^{Di} + k_{ST}^{Di} + k_{DiA} + k_{DD})}, \quad (5)$$

где $\phi_A^{A^*} = \frac{k_F^A}{\{k_F^A + k_{ST}^A\}}$ и $\tau_A^{A^*} = \frac{1}{\{k_F^A + k_{ST}^A\}}$ квантовый выход и время жизни флуоресценции фрагмента-акцептора при его прямом возбуждении.

Отношения $\phi_{D^*}^A / \phi_A^{A^*}$ и $\tau_{D^*}^A / \tau_A^{A^*}$ связаны с кинетическими константами выражением (6):

$$\frac{\phi_{D^*}^A}{\phi_A^{A^*}} = \frac{\tau_{D^*}^A}{\tau_A^{A^*}} = \frac{k_{DiA}}{(k_F^{Di} + k_{ST}^{Di} + k_{DiA} + k_{DD})} \quad (6)$$

Если часть фотонов I_{abs}^{Di} поглощается акцептором, то:

$$\phi_{D^*+A^*}^A = \frac{\sum \varepsilon_D}{\varepsilon_A + \sum \varepsilon_D} \phi_{D^*}^A + \frac{\varepsilon_A}{\varepsilon_A + \sum \varepsilon_D} \phi_A^{A^*} \quad (7)$$

откуда получаем выражение (8), связывающее коэффициенты экстинкции, время жизни и квантовый выход флуоресценции с константами скорости деактивации энергии возбуждения кремнийорганической «молекулярной антенны»:

$$\frac{\phi_{D^*+A^*}^A}{\phi_A^{A^*}} = \frac{\tau_{D^*+A^*}^A}{\tau_A^{A^*}} = \frac{\sum \varepsilon_D}{\varepsilon_A + \sum \varepsilon_D} \frac{k_{DiA}}{(k_F^{Di} + k_{ST}^{Di} + k_{DiA} + k_{DD})} + \frac{\varepsilon_A}{\varepsilon_A + \sum \varepsilon_D} \quad (8)$$

Отношения $\frac{\sum \varepsilon_D}{\varepsilon_A + \sum \varepsilon_D} = 0,94$ и $\frac{\varepsilon_A}{\varepsilon_A + \sum \varepsilon_D} = 0,06$ получены как результат моделирования спектра поглощения кремнийорганической «молекулярной антенны» суперпозицией полос его хромофорных групп (Рисунок 76). Значения k_{ST}^{Di} , k_F^{Di} , k_{DiA} и k_{DD} приведены в таблицах 1, 2 и 3. Подставляя эти величины в (8) получаем:

$$\frac{\phi_{D^*+A^*}^A}{\phi_A^{A^*}} = \frac{\tau_{D^*+A^*}^A}{\tau_A^{A^*}} = 0,96 \quad (9)$$

Полученная из рассмотрения кинетической схемы величина отношения (9) совпадает с экспериментальными значениями $\phi_{D^*}^A / \phi_A^{A^*} = 0,96$ и $\tau_{D^*}^A / \tau_A^{A^*} = 0,97$ [265].

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.

2.8. 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, структурные формулы одного ряда КМА, имеющих бистиофенфлуороновый акцепторный блок и замещенные или незамещенные терфенильные, тиенилфенильные и битиофеновые донорные фрагменты представлены ниже (Рисунок 80).

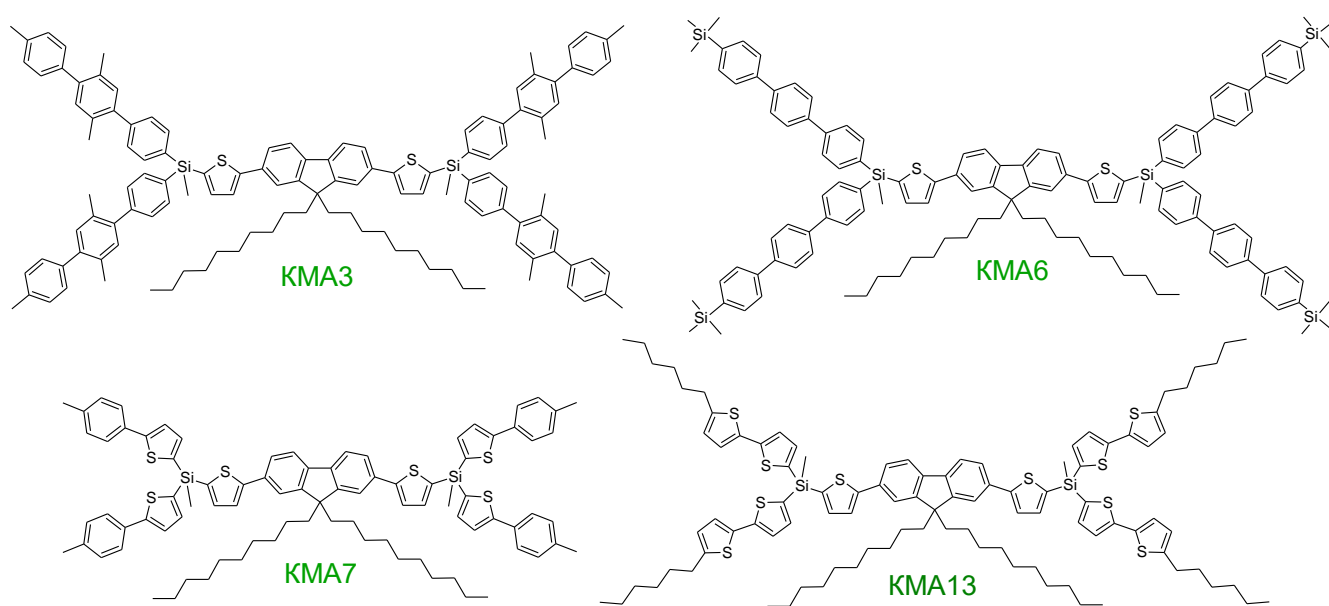


Рисунок 80 – Структурные формулы КМА, имеющих одинаковые акцепторные и различные донорные фрагменты

На Рисунок 81а представлены спектры поглощения и люминесценции соединений, изображенных выше. 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. Аналогичная картина наблюдалась при исследовании КМА на основе фенилоксазолов (Рисунок 81б). В этом случае максимум спектра поглощения варьировался от 265 до 33 нм, а максимум люминесценции оставался постоянным при 425 нм.

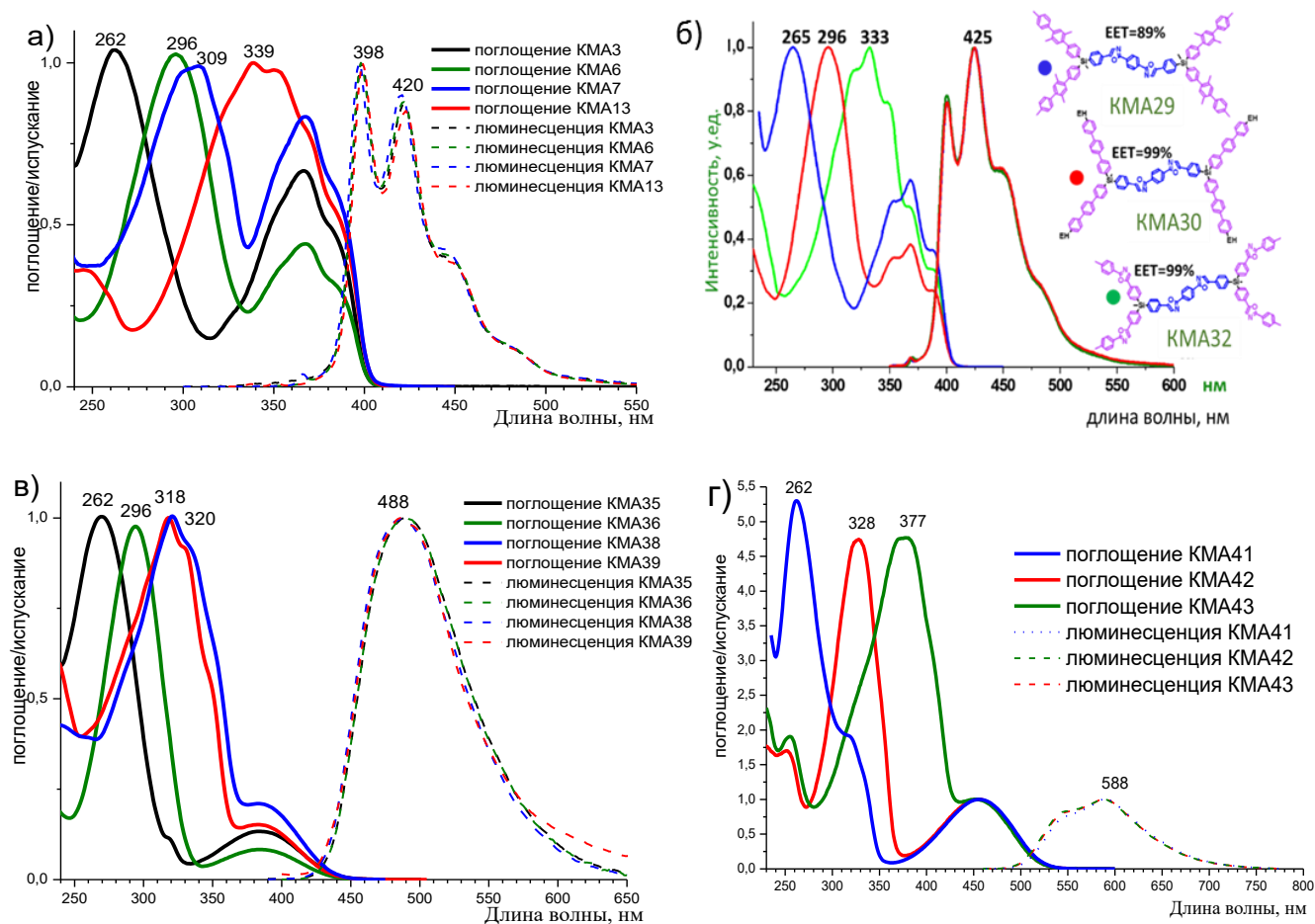


Рисунок 81 – Оптические свойства КМА, имеющих одинаковые акцепторные и различные донорные фрагменты

При переходе к КМА на основе арилбензотиадиазольного акцептора все закономерности повторяются (Рисунок 81в,г). 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 81в). Для КМА с бистиенилбензотиадиазольными акцепторами (КМА41, КМА42 и КМА43) этот диапазон расширяется до 377 нм за счет использования тертиофеновых донорных фрагментов в КМА43 (Рисунок 81г).

Помимо химического строения, количество донорных фрагментов оказывает большое влияние на оптические свойства КМА. Рассмотрим этот факт на примере ряда КМА, имеющих одинаковый фенилтиофеновый излучающий фрагмент и различное число битиофеновых доноров

(Рисунок 82). В качестве модели акцептора для изучения оптических свойств новых «молекулярных антенн» использовали олигомер **TMS-PTPTP-TMS**, синтезированный ранее.

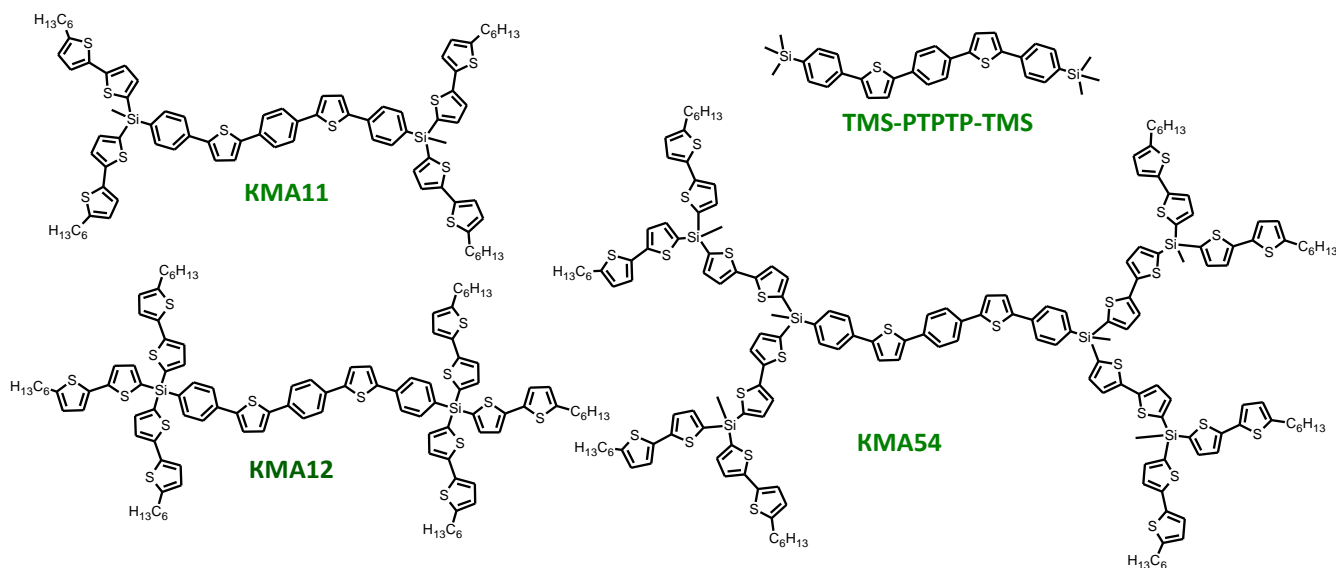
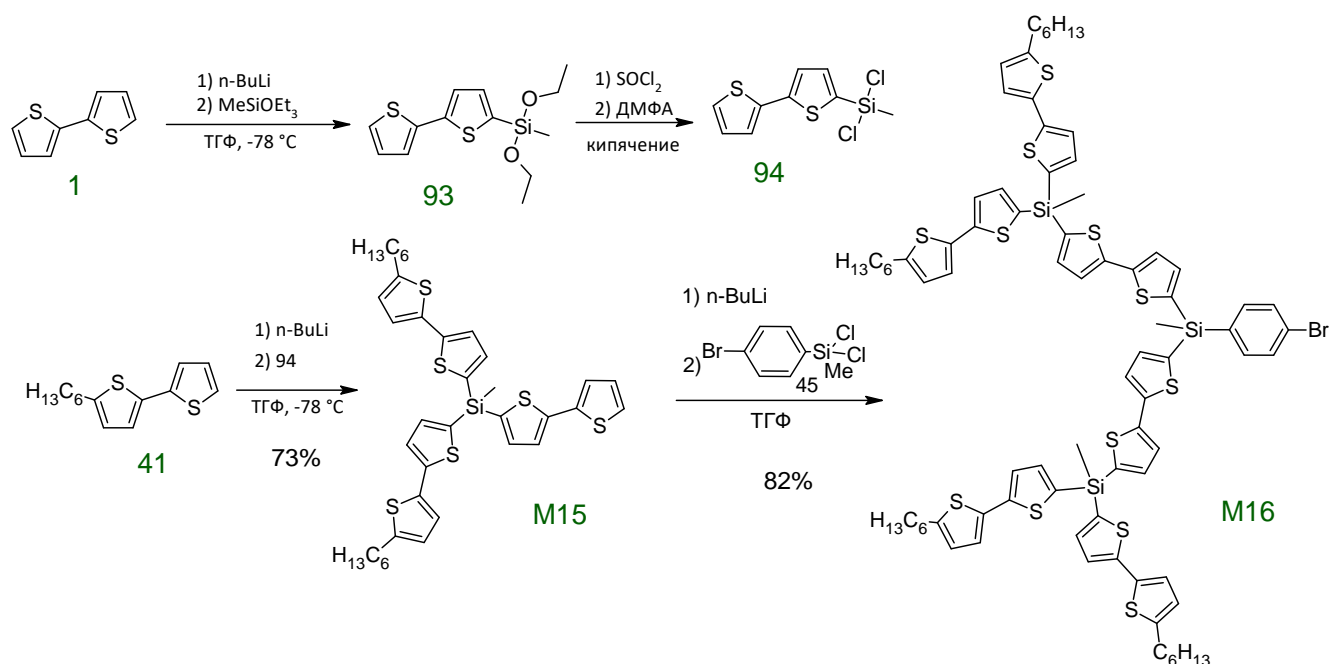


Рисунок 82 – Структурные формулы КМА с различным числом донорных фрагментов

Синтетические подходы для получения **TMS-PTPTP-TMS**, **KMA11** и **KMA12** описаны в предыдущих разделах. Дальнейшее увеличение количества донорных фрагментов в КМА невозможно без изменения номера генерации дендритных структур. Поэтому для синтеза монодендрона, содержащего шесть хромофоров, была разработана синтетическая схема, состоящая из двух основных этапов. На первом этапе синтезировали монодендрон **M14** с двумя гексилбитиофеновыми группами на периферии и битиофеновой группой в фокальной точке (Рисунок 83). Для этого по отработанной ранее методике был получен 2,2'-битиофенметилдихлорсилан **94**, который вводили в реакцию с литийорганическим производным гексилбитиофена, полученным взаимодействием этого донорного фрагмента с бутиллитием. Очистку проводили методом классической колоночной хроматографии на силикагеле. Выход монодендрона **M15** составил 73% от теоретически возможного. На втором этапе был синтезирован монодендрон **M16** путем литиирования соединения **M15** при -78 С° и последующим взаимодействием с (4-бромфенил)метилдихлорсиланом **45** (Рисунок 83). По данным ГПХ анализа выход реакции составлял 82%. Выделение и очистка методом колоночной хроматографии позволила получить чистый монодендрон **M16** с выходом 78% [267].

Рисунок 83 – Схема синтеза монодендрона **M15**

Синтезированный монодендрон **M16** вступал в реакцию с диборорганическим производным **16** в растворе толуола в щелочных условиях в присутствии палладиевого катализатора с образованием целевой **КМА54** с реакционным выходом 39% по данным ГПХ-анализа. После очистки методами колоночной и препаративной хроматографии и прекристаллизации выход чистого целевого продукта составил 32%. Для доказательства молекулярной структуры и чистоты полученных КМА использовали методы ^1H , ^{13}C и ^{29}Si -ЯМР спектроскопии. При этом на протонных спектрах интегральные интенсивности сигналов протонов полностью соответствовали расчетным значениям, а на углеродных и кремниевых спектрах наблюдались все характерные сигналы, ответственные за различные структурные фрагменты молекул. Высокая чувствительность хроматографа с диодным матричным детектором позволила получить люминофоры высокой чистоты, необходимой для проявления ими хороших оптических свойств [267].

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 84а). Так, значения молярного коэффициента экстинкции возрастает с $94000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ для **КМА11** с четырьмя донорными фрагментами до $140000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ для **КМА12** с шестью донорными фрагментами и $257000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ для **КМА54** 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 [267]. Такие особенности спектров поглощения приводят к уменьшению самопоглощения люминофоров, т.к. оно пропорционально перекрыванию спектров поглощения и люминесценции. Полученные результаты делают перспективными новые люминофоры для различных практических применений в фотонике и оптоэлектронике.

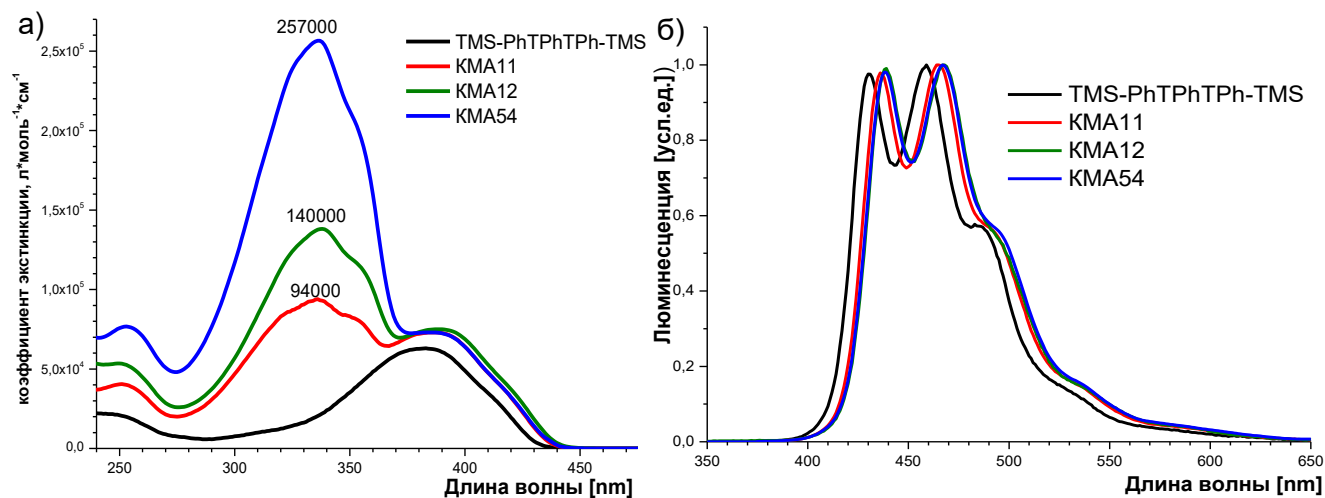


Рисунок 84 – Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) модельного соединения **TMS-PTPPh-TMS** и **КМА11**, **КМА12**, **КМА54**

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 84б). 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». Результаты расчета эффективности внутримолекулярного переноса энергии (ЕТЕ) из экспериментальных данных представлены в Таблица 39. Для всех изученных КМА она составляет 97-98%. Квантовый выход люминесценции для всех полученных кремнийорганических «молекулярных антенн» достаточно высок и составляет 87-91%. Измерения времен жизни люминесценции для новых люминофоров показали, что в случае возбуждения акцепторного фрагмента полученные значения для **КМА11** (0.95 нс), **КМА12** (0.93 нс) и **КМА54** (0.93 нс) значимо короче результата, измеренного для олигомера **TMS-PTPPh-TMS** (1.01 нс), моделирующего центральный люминофор. В случае возбуждения донорных хромофоров, времена люминесценции уменьшаются еще больше и составляют 0.93, 0.90 и 0.91 нс, соответственно.

Таблица 39 - Оптические свойства модельного соединения и **КМА11**, **КМА12**, **КМА54**

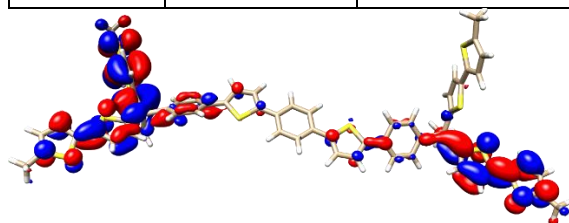
Молекулы	N	λ_{\max}^{abs} нм	ϵ_{\max} $\times 10^3$, $M^{-1}cm^{-1}$	λ_{\max}^{lum} нм	PLQY, %	τ , нс	ETE, %
TMS-PTPTP-TMS	0	383	63+/-3	430, 459	88+/-5	1.01 ^a	
КМА11	4	336	94+/-5	436, 465	84+/-5	0.93 ^b	97%
		387	73+/-4		87+/-5	0.95 ^a	
КМА12	6	338	140+/-7	439, 468	89+/-5	0.90 ^b	98%
		388	75+/-4		91+/-5	0.93 ^a	
КМА54	12	336	257+/-13	438, 467	87+/-5	0.91 ^b	98%
		387	73+/-4		89+/-5	0.93 ^a	

Примечания: N – число донорных фрагментов в люминофоре, λ_{\max}^{abs} – максимум поглощения, ϵ_{\max} – молярный коэффициент экстинкции, λ_{\max}^{lum} – максимум люминесценции, PLQY – квантовый выход, τ – время высвечивания, ETE – эффективность переноса энергии по формуле $QY_{PL}^{336nm} / QY_{PL}^{388nm} \times 100\%$, ^a $\lambda_{LED} = 369$ nm, ^b $\lambda_{LED} = 340$ nm

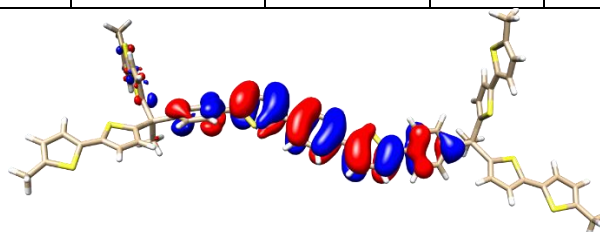
Методом квантово-химических расчетов исследованы структуры **КМА11**, **КМА12** и **КМА54**, в которых для простоты вычислений концевые гексильные группы были заменены на метильные, а также центрального донорного фрагмента **PTPTP**. Моделирование молекулы **КМА11** проводилось методами теории обменно-корреляционных функционалов электронной плотности (DFT). Функционал B3LYP использовался в форме B3LYP5; для орбитального разложения использовался базисный набор 6-31G[d]. Расчёту одноэлектронных функций состояния (орбиталей) предшествовала оптимизация структуры (минимизация энергии) без явных геометрических ограничений. Соединение **КМА11** содержит четыре заместителя **2T** на фрагмент **PTPTP**. Все донорные фрагменты эквивалентны и связаны с акцепторным посредством атомов кремния. Граничные орбитали для оптимизированной структуры, полученные методом B3LYP5 / 6-31G[d], имеют вид, представленный ниже (Рисунок 85).

Таблица 40 - Данные результатов компьютерного моделирования **КМА11**, **КМА12** и **КМА54**

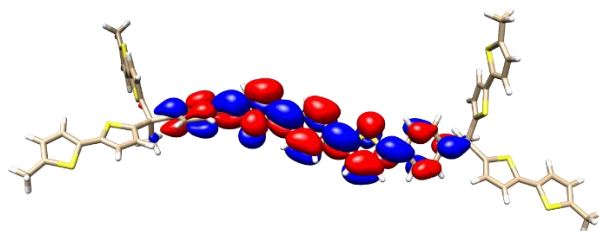
Структура	ВЗМО, эВ	НСМО, эВ	G ₀ , эВ	0-0, эВ / нм	0-0, см ⁻¹	F _μ	τ _{calc} , нс
B3LYP5		---		6-31G[d]			
РТРТР	-5.71 -5.05	-1.63 -0.97	3.42	3.18 / 391	25575	2.413	0.95
КМА11	-5.22 -5.02	-1.71 -1.26	3.31	3.06 / 405	24700	2.974	0.83
КМА12	-5.27 -5.26 -5.25 -5.24	-1.68 -1.28	3.58	3.07 / 404	24750	2.774	0.88
ZINDO/S		---		PM3			
КМА54	-7.07 -7.09 -7.10	-0.54 -0.45	6.53	3.04 / 408 3.09 / 402 3.10 / 400 3.11 / 399 3.12 / 397	24510 24900 25000 25060 25200	1.545 0.360 0.294 1.048 1.636	1.6 6.7 8.2 2.3 1.4



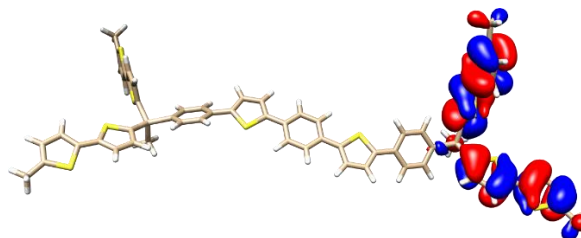
НСМО+1 (#312): -1.26 эВ



ВЗМО (#310): -5.02 эВ



НСМО (#311): -1.71 эВ



ВЗМО-1 (#309): -5.22 эВ

Рисунок 85 – Граничные молекулярные орбитали для оптимизированной структуры **КМА11**

Граничные орбитали молекулы сконцентрированы на центральном фрагменте. По сравнению **РТРТР**, энергии соответствующих уровней которого в том же расчётном приближении составляют -5.71 эВ, -5.05 эВ, -1.42 эВ и -0.95 эВ, соответственно, наблюдается

сужение основной энергетической щели, величина составляет $G_0 = 3.31$ эВ против 3.42 эВ у **РТРТР**. Производное с тремя дитиенильными заместителями у каждого из концевых атомов кремния **КМА12** по данным аналогичных расчётов имеет высшие занятые орбитали с энергией от -5.24 эВ (ВЗМО) до -5.27 эВ и НСМО с энергией -1.68 эВ. ВЗМО в этих случаях также локализована на центральном фрагменте.

На основании полученных данных была сделана теоретическая оценка времени жизни возбужденного состояния τ_{calc} , исходя из рассчитанных значений силы осциллятора f_{osc}^{calc} и энергии 0-0 перехода $\tilde{\nu}_{s_0 \rightarrow s_1}^2$ по следующей формуле:

$$\tau_{calc} = \frac{1.5}{f_{osc}^{calc} \tilde{\nu}_{s_0 \rightarrow s_1}^2}$$

Полученные значения τ_{calc} показали тенденцию к уменьшению при переходе от чистого донорного люминофора **РТРТР** к разветвленным структурам КМА. Это хорошо согласуется с экспериментальными данными (см. Таблица 39) и подтверждает влияние атомов кремния и наличия донорных фрагментов в ближайшем окружении от центрального акцепторного на оптические свойства изучаемых молекул.

Значительный размер молекулы **КМА54** требует поиска альтернативных подходов к их моделированию, имея в виду дальнейшее распространение моделирования на молекулы с большей степенью разветвленности. В частности, перспективным подходом выглядит использование полуэмпирических подходов с дополнительной параметризацией для воспроизведения спектроскопических свойств. На данный момент были протестированы возможности расчётов методом CIS / ZINDO/S с использованием структур, оптимизированных методом РМЗ. Данные работы проводились параллельно с DFT-моделированием, поэтому их результаты носят предварительный характер (Рисунок 86).

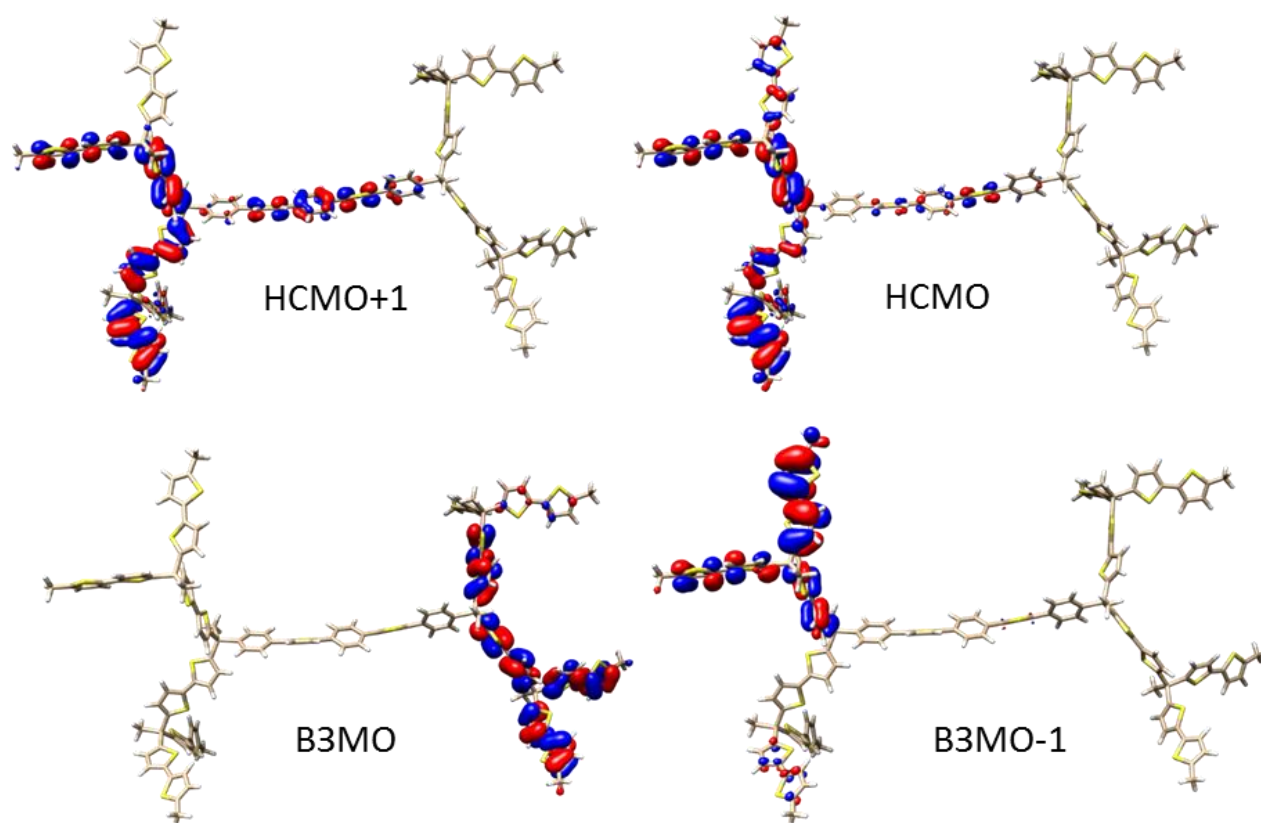
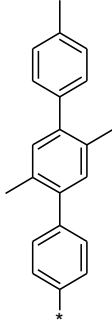
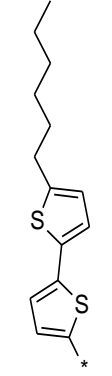
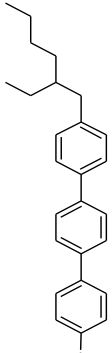


Рисунок 86 - Граничные молекулярные орбитали для оптимизированной структуры **КМА54**

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 41). Так, КМА, имеющие внешние замещенные терфенильные фрагменты, являются аморфными. У молекул с гексилбитиофеновыми донорами наблюдается и температура стеклования и температура плавления в зависимости от природы центрального фрагмента. А молекулярные антенны с этилгексилтерфенильными кристаллические соединения с высокими температурами плавления. Таким образом, изменяя природу донорных фрагментов можно не только настраивать оптические свойства КМА, но и фазовое поведение новых люминесцентных материалов.

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

Таблица 41 - 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

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.

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

Большая библиотека синтезированных КМА различного строения позволила выделить ряды молекул, имеющих одинаковые донорные фрагменты и различные акцепторные группы, и проследить, как свойства таких систем зависят от природы центрального фрагмента. Рассмотрим оптические свойства КМА, содержащих одинаковые хромофорные группы на периферии – 4,2',5'-триметилтерфенил – и различные центральные люминесцирующие фрагменты: 9,9-дидецил-2,7-дифенилфлуорен (**КМА1**), 9,10-дифенилантрацен (**КМА2**), 9,9-дидецил-2,7-дитиенилфлуорен (**КМА3**), 4,4'-дитиенил-1,1'-бифенил (**КМА4**), 1,4-Бис((Е)-4-стирил)бензол (**КМА16**), 9,10-Бис((Е)-4стирил)антрацен (**КМА19**), [(1Е,3Е)-1,4-дифенилбута-1,3-диен-1,4-диил]бис(4,1-фенилен) (**КМА20**), 2,2'-бензол-1,4-диилбис{5-(4-фенил)-1,3-оксазол} (**КМА29**), 4,7-бис(4-фенил)-2,1,3-бензотиадиазол (**КМА35**), 4,7-бис(2-тиенил)-2,1,3-бензотиадиазол (**КМА41**), 4,7-бис[2,2'-битиен-5-ил]-2,1,3-бензотиадиазол (**КМА44**) (Рисунок 87а,б).

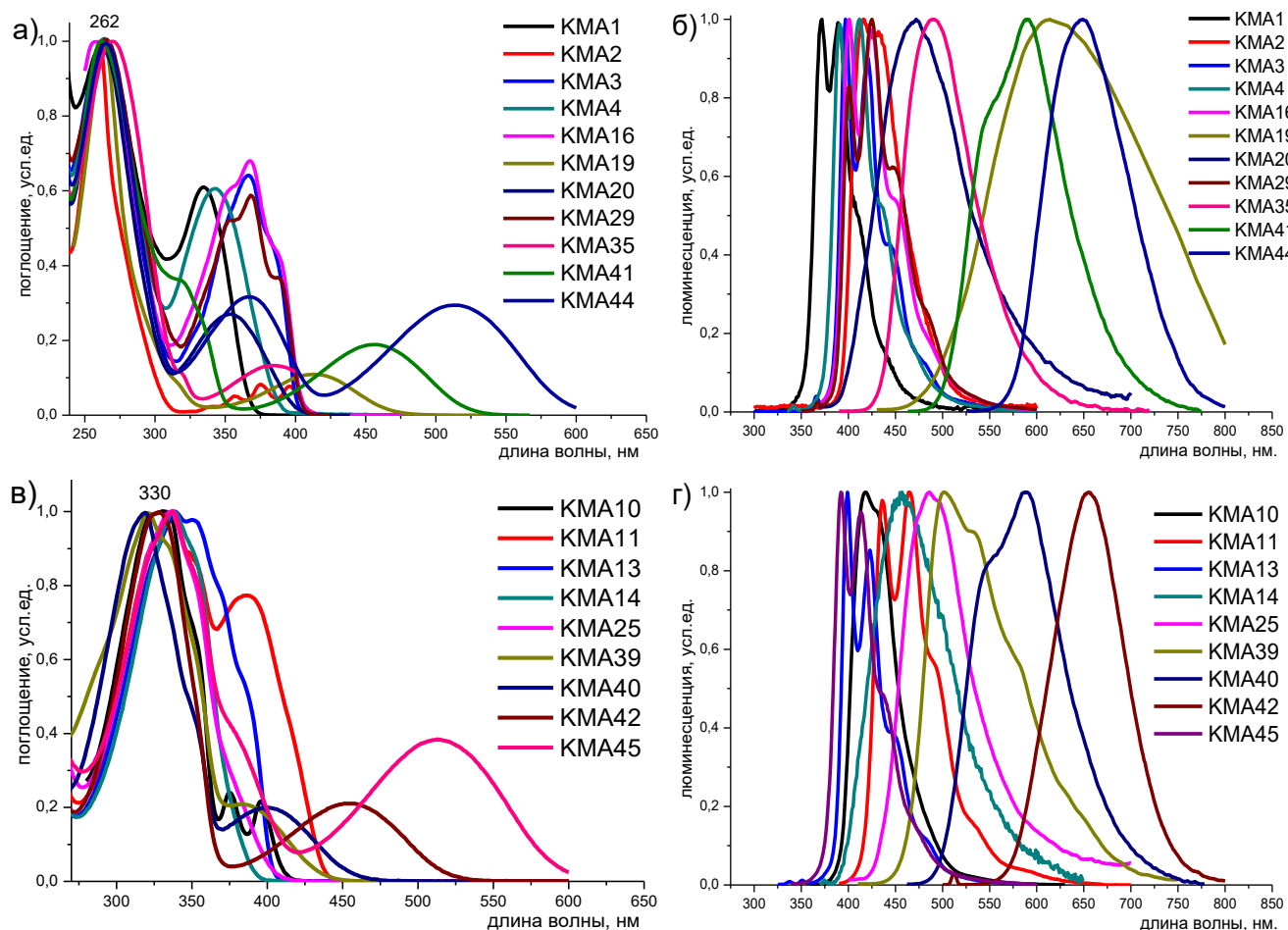


Рисунок 87 – Спектры поглощения (а,в) и люминесценции (б,г) КМА, имеющих одинаковые доноры и различные акцепторы

На спектре данных КМА основной пик располагается при 262 нм и соответствует поглощению внешних 4,2',5'-(триметил)терфенильных фрагментов. Варьирование различных люминофорных фрагментов в центре молекул позволило изменять максимум спектра люминесценции КМА от 370 до 650 нм (Рисунок 87б), при этом основной максимум поглощения всех систем оставался неизменным. Таким образом, синтезированные КМА эффективно поглощали ультрафиолетовый свет и переизлучали его в различных областях спектра в зависимости от строения акцепторного фрагмента.

Второй ряд КМА, состоит из одинаковые 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 на Рисунок 87 в,г. В данном случае основной пик поглощения, соответствующий гексилбитифеновым фрагментам, имеет максимум при 330 нм. А спектры излучения перекрывают весь видимый спектр света.

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

2.10. Применение новых люминесцентных материалов

Уникальные оптические свойства синтезированных кремнийорганических «молекулярных антенн» открывают для них области применения, недоступные для классических органических люминофоров. Например, они могут использоваться в высокоэффективных пластмассовых сцинтилляторах [205], для создания сверхбыстрых сцинтилляционных волокон с улучшенными характеристиками [268] или модифицированных кремниевых фотоумножителей (SiPM), чувствительных в ультрафиолетовом диапазоне [269], для модификации солнечных батарей [270] и изготовления люминесцентных кремнийорганических композиций [259].

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

Рассмотрим каждый из этих примеров более детально. Для детектирования различных видов радиационного излучения используются сцинтилляционные материалы, способные испускать фотоны видимого и ультрафиолетового диапазона под действием ионизирующих излучений [271]. 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 (Рисунок 88а). 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 (Рисунок 88б). 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.

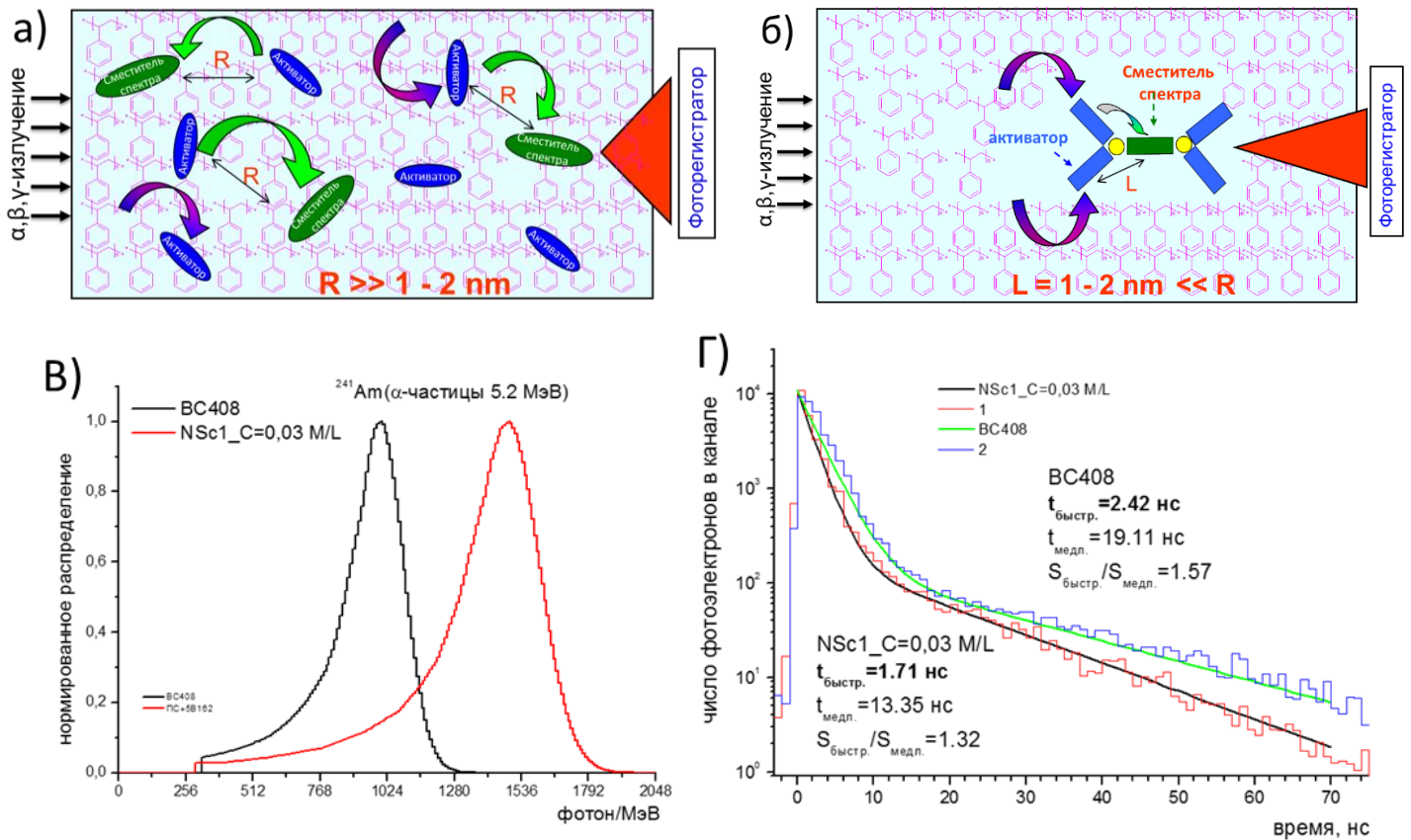


Рисунок 88 – Схема классического пластмассового сцинтиллятора (а) и пластмассового сцинтиллятора на основе КМА (б). Амплитудные спектры сцинтилляций (в) и временные характеристики (г)

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 88в). Полученные сцинтилляторы обладали не только большим световыходом, но и меньшим временем высвечивания (Рисунок 88г), что особенно важно для некоторых применений. Таким образом, новый класс сместителей спектра КМА может успешно использоваться при производстве пластмассовых сцинтилляторов [205].

Уже более 30 лет различные сцинтилляционные волокна используются в ядерной физике и физике высоких энергий [272]. Использование сцинтилляционных волокон позволяет создавать быстрые, относительно небольшие и различающиеся по форме детекторы элементарных частиц [273]. 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) [274]. Исследовательские работы по использованию разработанных кремнийорганических «молекулярных антенн» 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 [268]. 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 [275]. Фотографии таких спектросмещающих пластинок приведены ниже (Рисунок 89а). Такие спектросмещающие пластинки помещаются между кристаллом CsI и кремниевым лавинным фотодетектором (SiPM) Hamamatsu S8664-55 (Рисунок 89б,в), имеющему максимальную спектральную чувствительность в области от 500 до 800 нм. В результате чувствительность детектора удалось повысить в 2-3 раза (Рисунок 89д), 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 89г). 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 [275].

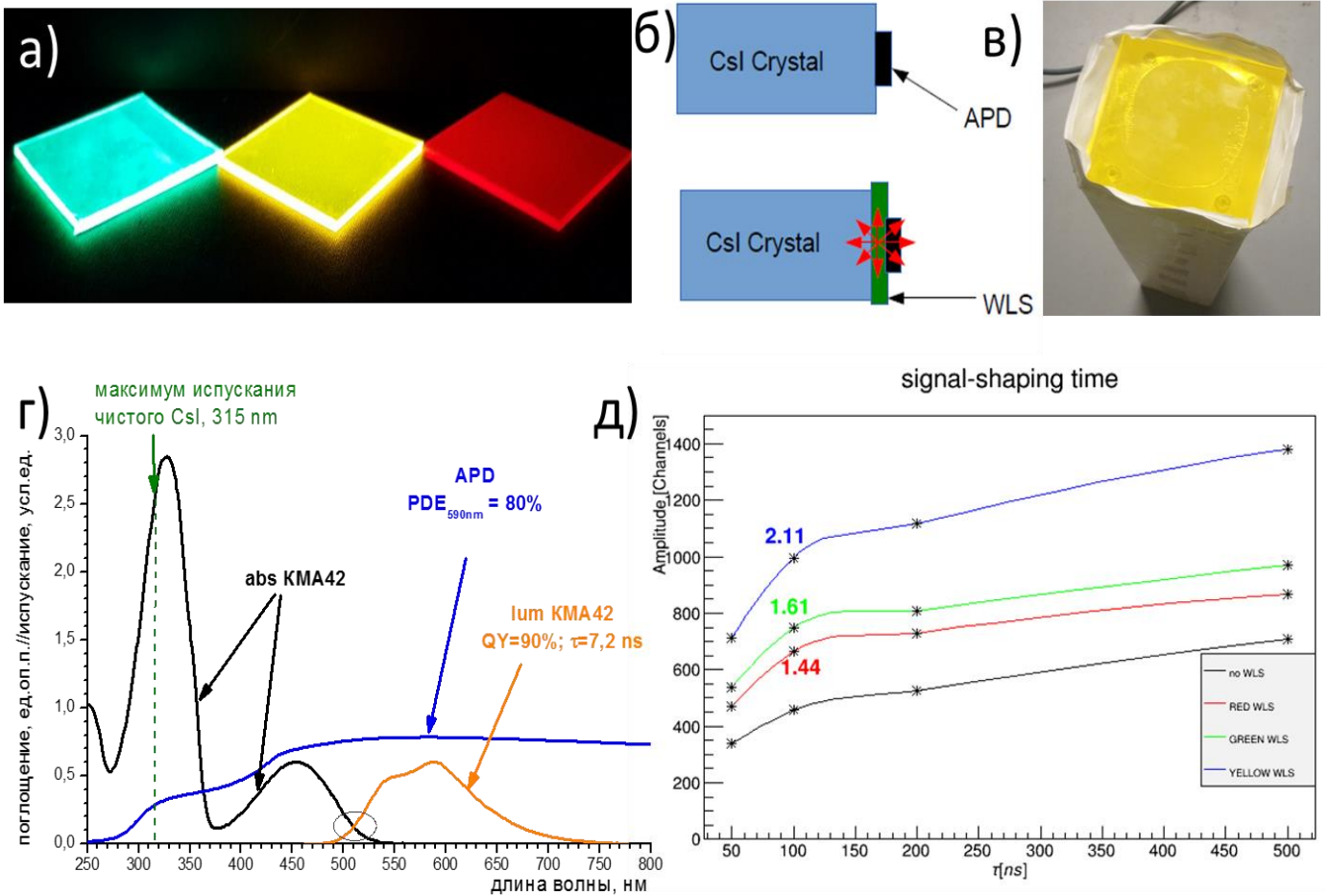


Рисунок 89 – (а) Фотографии спектросмещающих пластинок (WLS) с различными КМА, имеющими большое сечение поглощения в УФ-диапазоне и высокий квантовый выход в видимом диапазоне, при облучении УФ светом 254 нм. (б) Схема размещения WLS между кристаллом и кремниевым лавинным фотодетектором SiPM Hamamatsu 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 [5]. 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 частности, описано использование для этих целей тетрафенилбутадиена (TPB) [6, 276] и п-терфенила [277]. При этом получались матовые покрытия из-за их поликристаллической структуры. В нашей работе мы использовали **КМА1** и **КМА4** в качестве спектросмещающего покрытия для сцинтилляционного детектора на жидком ксеноне [278]. 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 90) [278].

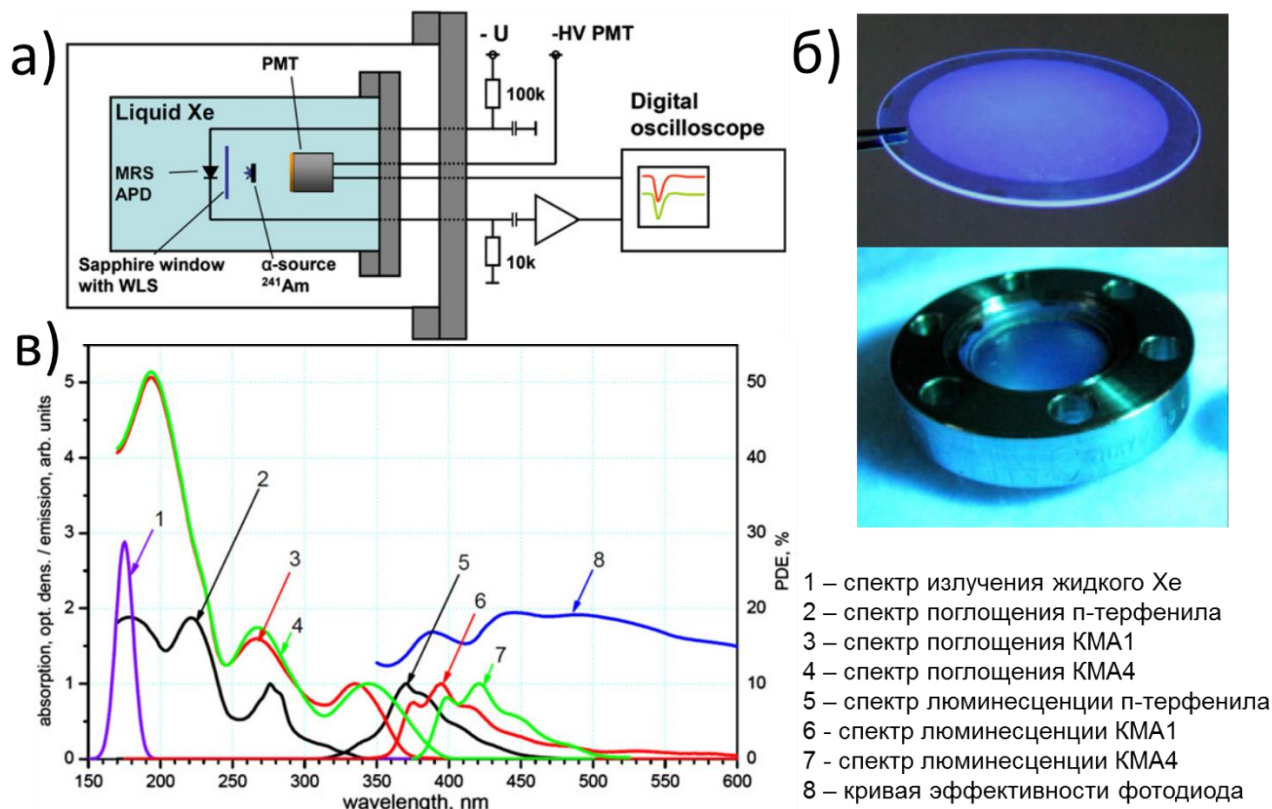


Рисунок 90 – а) Схема детектора на основе жидкого ксенона. б) Фото кварцевого окошка с КМА. в) Оптические свойства КМА1 и КМА4

В настоящее время в аппаратуре для детектирования элементарных частиц происходит замена фотодиодов на кремниевые фотоумножители (SiPM) [279–281]. Не смотря на все свои преимущества, SiPM плохо подходят для детектирования VUV фотонов [282]. 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 [269]. Таким образом, был продемонстрирован один из простых и доступных способов создания стабильных дешевых SiPM, чувствительных в УФ диапазоне.

Совместно с коллегами из ИЯИ РАН мы предложили использовать разработанные КМА и полимерные композиты на их основе в качестве спектросместителей (WLS) для детекторов черенковского излучения. Для получения тонких пленок синтезированных КМА и их композитов с полимерной матрицей (параллоид Б72, представляющий собой коммерчески доступный сополимер метил- и этилметакрилата, широко использующийся в качестве атмосферостойких прозрачных оптических покрытий) были использованы следующие методы: полива из раствора, экструзии, прессования тонких пленок экструдата на лабораторном прессе с регулируемой температурной приставкой. Данные методы являются стандартными в переработке полимеров и полимерных композитов. Спектросмещающие свойства полученных пленок (WLS) были изучены как методом оптической спектроскопии в лаборатории, так и на действующих детекторах черенковского излучения, установленных на озере Байкал. В полевых условиях были отработаны методы нанесения пленки на поверхность фотокатода фотоумножителя Hamamatsu R5912MOD с высокой квантовой эффективностью. Было испытано два метода нанесения пленки: 1. Метод “полива”. В этом методе фотоумножитель закрепляется вертикально фотокатодом вверх. Раствор с КМА льется из сосуда сверху тонкой струей в полюс фотоумножителя. При этом сам фотоумножитель медленно вращается. Скорость вращения подбиралась экспериментально и составляла приблизительно 1 полный оборот за 17-20 секунд. 2. Во втором методе пленка КМА наносилась с помощью колонковой кисточки. Во втором случае не удалось получить хорошего равномерного нанесения пленки на фотокатод фотоумножителя по сравнению с первым методом. Поэтому приведенные ниже результаты были получены с пленками, нанесенными первым методом.

Измерения эффекта применения пленки велись с оптической станцией установки Tunka-HiSCORE. На Рисунок 91 показана оптическая станция установки Tunka-HiSCORE (левая верхняя часть рисунка). Оптическая станция состоит из четырех фотоумножителей R5912MOD (правая верхняя часть рисунка) с полусферическим фотокатодом с высокой квантовой эффективностью и размером 20 см в диаметре. Каждый фотоумножитель оптической станции снабжен конусом Винстона (нижняя часть рисунка) для увеличения эффективной площади. Отражающая поверхность конусов выполнена из материала с высокой отражающей способностью в диапазоне длин волн 300-600 нм.

На первом этапе тестов исследуемый фотоумножитель без пленки устанавливался в оптической станции в штатной позиции. Во время сеансов работы установки, которые осуществляются только в безлунные безоблачные ночи, производилась регистрация событий с каждым фотоумножителем оптической станции, включая и исследуемый фотоумножитель.

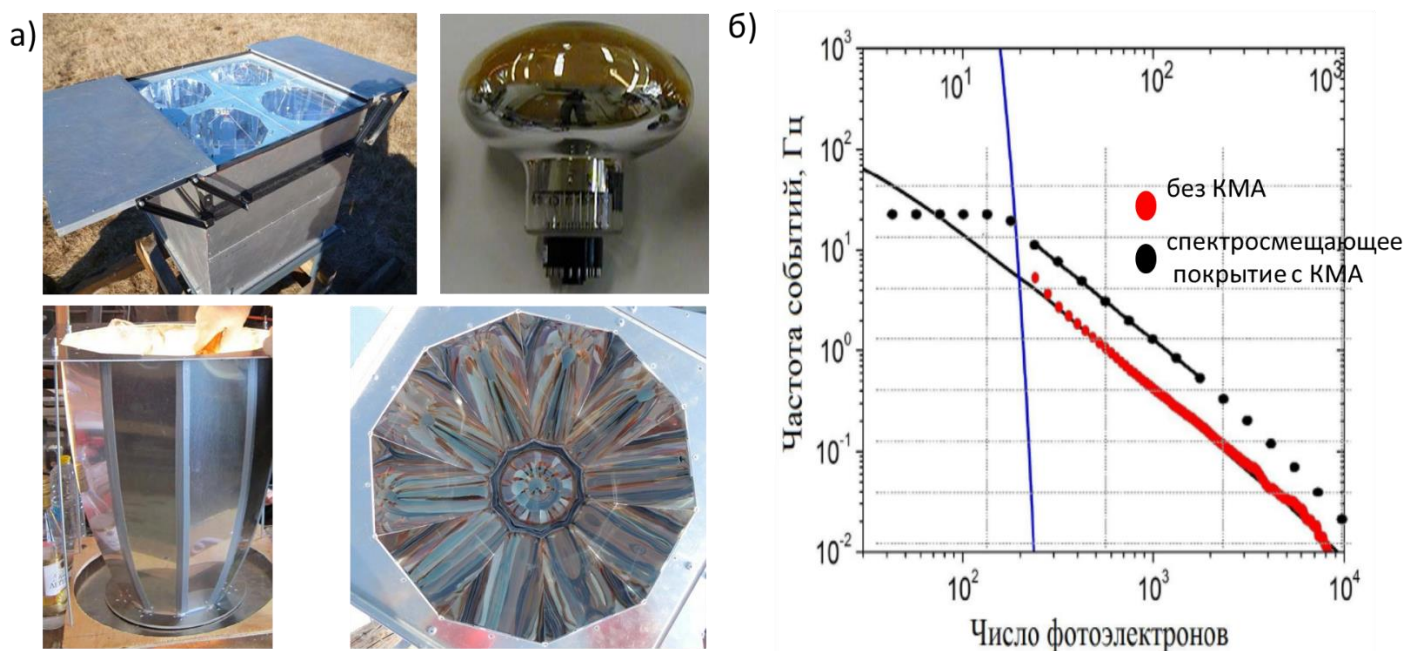


Рисунок 91– а) Оптическая станция широкоугольного гамма-телескопа Tunka-HiSCORE. Левый верхний угол – общий вид оптической станции; правый верхний угол – фотоумножитель R5912MOD; нижняя часть – конус Винстона, виды сбоку и сверху. б) Спектры событий, зарегистрированных исследуемым фотоумножителем

На втором этапе тестирования на фотокатод исследуемого фотоумножителя наносилась пленка КМА, и фотоумножитель устанавливался обратно в оптическую станцию. Измерения событий оптической станцией производилась вновь. На Рисунок 91б представлены результаты этих измерений. Красными точками показаны результаты, полученные с фотоумножителем без спектросмещающей пленки, а черными точками – результаты с фотоумножителем с нанесенной спектросмещающей пленкой. Синяя кривая показывает вклад фонового свечения ночного неба. Пересечение этой кривой с кривыми измеренных событий определяет энергетический порог установки. Как видно из этого рисунка, применение спектросмещающей пленки приводит к увеличению частоты регистрации событий фотоумножителем, т.е. к увеличению чувствительности фотоумножителя к черенковскому свету от широких атмосферных ливней. Частота регистрации событий увеличивается с 7 Гц до 10-11 Гц. Это означает, что эффективная чувствительность фотоумножителя к черенковскому свету увеличилась на ~30%. Такое увеличение чувствительностей фотоумножителей оптических станций широкоугольного гамма-телескопа Tunka-HiSCORE позволит понизить энергетический порог регистрации широких атмосферных ливней до рекордного значения ~20 ТэВ.

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

2.10.2. 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 [283]. 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 различные пороги светового повреждения сетчатки в голубой области спектра (440-460 нм) в 50-100 раз ниже, чем для более длинноволнового света 500-700 нм [284]. Повреждение сетчатки коротковолновым видимым излучением происходит за счет фотохимической цепной реакции, последствия которой постепенно накапливаются в течение всей жизни. В результате неё накапливается липофусцин – фототоксичный пигмент старости, который избирательно поглощает свет в полосе 440-460 нм и генерирует свободные радикалы, отравляющие пигментный эпителий сетчатки [285]. 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 [286].

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). Остановимся более подробно на каждом из них.

Стандартные светодиодные светильники основаны на синем светодиоде, излучающем свет с длиной волны 460 нм, и преобразующем его в желтый свет люминофоре. 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. Используя такой подход для создания светодиодного светильника, необходимо объединить отдельные яркие белые светодиоды в одном осветительном приборе. Это приводит к неравномерному свечению светильника и, как следствие, к эффекту ослепления.

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 [287].

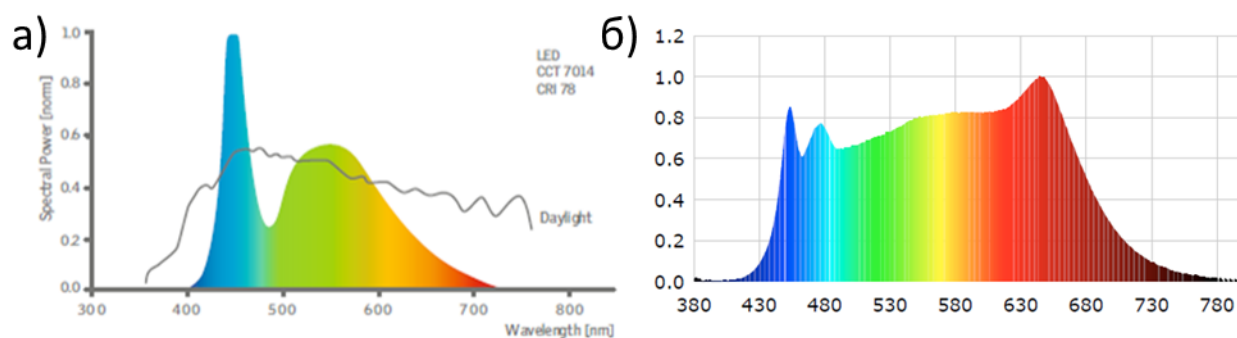


Рисунок 92 – а) Спектр стандартной LED лампы. б) Спектр LED лампы, с преобразователем на основе КМА

В наиболее распространённых 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) [288] (Рисунок 92а). Однако большинство оксидных люминофоров имеют низкий коэффициент экстинкции в видимой части спектра [289], т.е. плохо поглощают свет от синих светодиодов. Кроме того, они обладают термическим тушением, что приводит к изменению цветности светодиодов. Среди органических соединений, предложенных для использования в качестве спектросмещающих материалов для синих светодиодов в белых светильниках, можно выделить производные полифлуоренов [290]. Азидные производные полифлуоренов образуют сшитые твердые пленки, которые имеют максимум поглощения при 387 нм, и, следовательно, могут быть использованы только с более дорогими ультрафиолетовыми светодиодами. Zhang с соавторами предложили использовать производные трифениламина, излучающие желтый свет, в качестве донорно-акцепторных люминофоров для белых светодиодов [291]. Недавно индийские ученые изучили влияние соотношения донорного и акцепторных фрагментов в таких системах на люминесцентные свойства [292]. Они показали, что с увеличением числа акцепторных фрагментов от 1 до 3 максимум спектра люминесценции в твердом состоянии смещается от 556 к 576 и 594 нм, соответственно, но при этом квантовый выход люминесценции падает с 44 до 22%. Применение производных нафталимида в качестве люминофоров, распределенных в эпоксидной матрице, для преобразования синего света от InGaN светодиода позволило получить чистый белый свет [293]. Однако эффективность люминесценции очень быстро уменьшалась со временем. Авторы

объяснили это наличием следов воды и мономерных остатков в композитном материале, которые могут служить источниками протонов водорода, вступающих в фотохимические реакции с производными нафталимида. Замена эпоксидной матрицы на полиметилметакрилатный полимер существенно увеличила срок службы такого источника света.

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 92б). Индекс цветопередачи CRI такого светильника составляет 95, а эффективность достигает 123 лм/Вт [294].

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. В случае низкомолекулярных соединений активный слой получают обычно методом вакуумного напыления, поэтому они должны быть термостабильны и хорошо лететь. 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. Огромное число различных полимеров и олигомеров обладают электролюминесцентными свойствами [209]. 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-оксадиазол 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 93)[295].

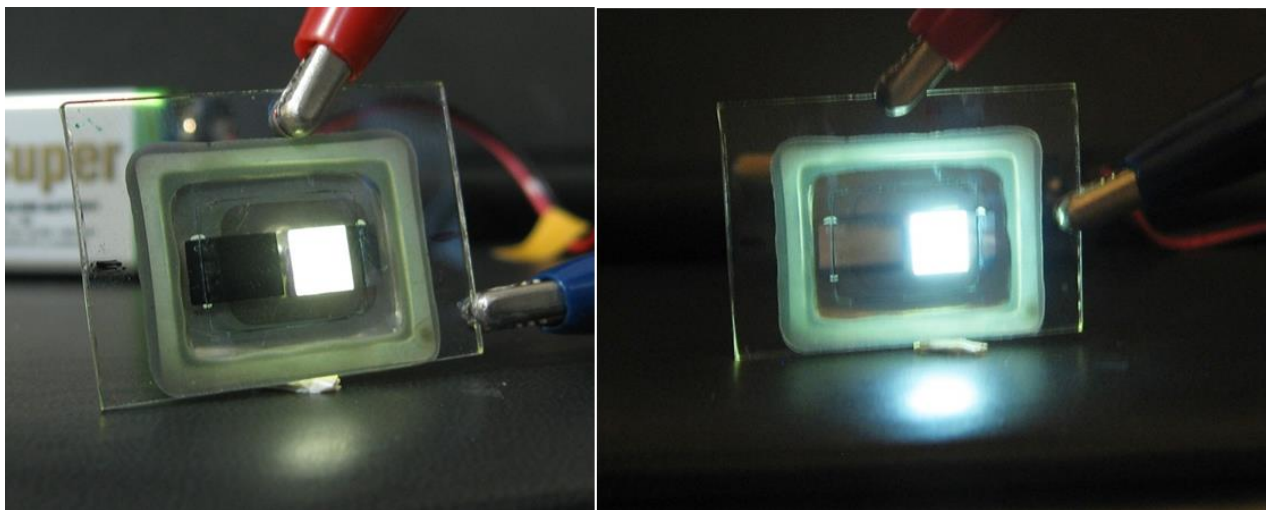


Рисунок 93 – Фото бегого ОСИД при 9 В на свету и в темноте

2.10.3. Органические солнечные батареи

Проблема создания эффективных источников возобновляемой энергии является одной из самых актуальных для человечества. Фотовольтаические элементы преобразуют световую энергию солнца в электроэнергию, поэтому проблеме увеличения эффективности их работы посвящено большое количество исследований. Одним из подходов к увеличению КПД солнечных батарей является использование спектросмещающих (luminescent down-shifting LDS) слоев [296]. Они преобразуют падающее коротковолновое излучение в длинноволновое, которое фотозлектрические устройства обычно могут использовать более эффективно. Впервые концепцию LDS слоев высказали в конце 70-х годов XX века в люминесцентных солнечных концентраторах (luminescent solar concentrators LSCs) [297, 298]. Novel et al. был первым, кто реализовал LDS экспериментально, поместив фотолюминесцентный материал в виде спектросмещающей пластины на солнечную батарею [8].

Органические соединения различных классов были использованы в LDS слоях [10, 24, 299–303]. Сместители спектра, используемые для изготовления LDS слоев, должны сочетать хорошее поглощение в области, где эффективность преобразования фотовольтаического элемента мала, с низким поглощением и максимальной люминесценцией в области наивысшей эффективности солнечной батареи, и при этом сохранять эти свойства как можно дольше. Это приводит к следующим требованиям к используемым в них люминофорам: высокий квантовый выход люминесценции, большой молярный коэффициент поглощения, большой Стоксовский сдвиг и высокая стабильность. Такими свойствами обладает, например, **КМА42**, которая вводилась в различные полимерные матрицы для получения LDS слоев. Полученные полимерные пленки использовались для модификации CIGS (copper–indium–gallium–(di)selenide) фотовольтаических ячеек, которые малоэффективны с УФ и синем спектральном диапазоне (Рисунок 94) [270]. Использование тонких пластин из прозрачного полимера, содержащего небольшую добавку

КМА42, поглощающих фотоны в области 300 – 450 нм и переизлучающих при 500 – 700 нм с квантовым выходом от 80 до 92 %, позволило увеличить внешний квантовый выход (EQE) устройства при 360 нм от 1 % до 55 %, что привело к относительному увеличению тока короткого замыкания и эффективности преобразования энергии на 3.2 – 4.3%.

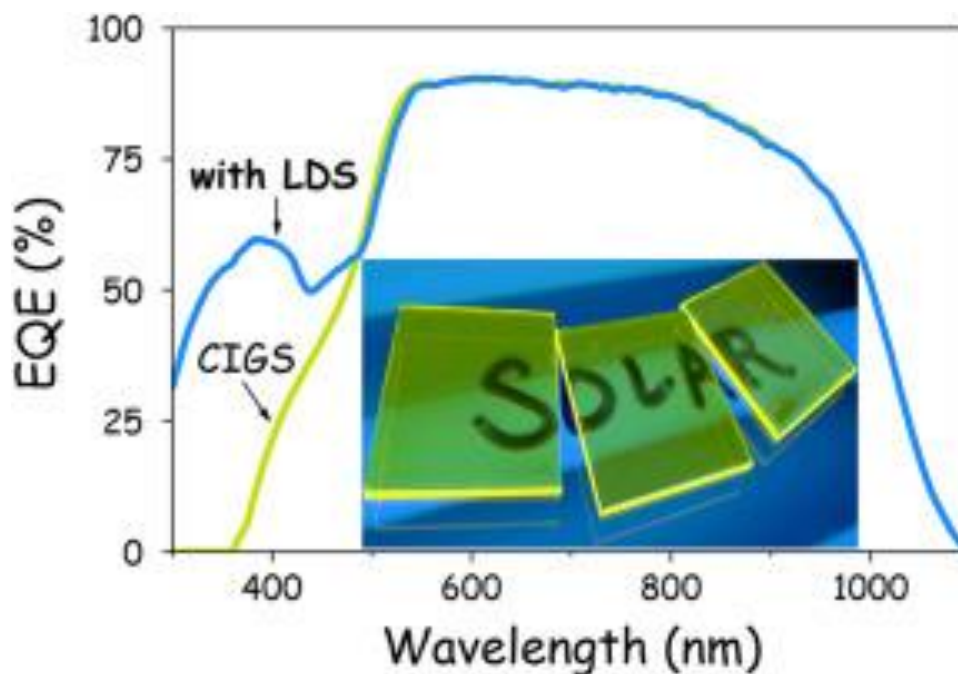


Рисунок 94 – Внешний квантовый выход CIGS солнечных батарей с **КМА42**

2.10.4. Люминесцентные кремнийорганические композиции

Полиорганосилоксаны обладают уникальным комплексом свойств. Их отличают высокая стойкость к термической и термоокислительной деструкции [304], высокая гидрофобность [305], исключительная дугостойкость [306]. Кроме того, материалы на основе кремнийорганических смол хорошо противостоят действию низких температур, радиации и атмосферных факторов. Им свойственны также высокие диэлектрические показатели, которые сохраняются при повышенных температуре и влажности. Однако получение люминесцентных кремнийорганических композиций вызывает большие трудности, т.к. кремнийорганические полимеры очень плохо совмещаются с органическими люминофорами. Мы предложили реакционноспособные КМА для использования в качестве сшивающих агентов. Существуют различные подходы к получению сшитых полимеров, но обычно роль сшивающих агентов сводится к образованию различных химических связей [307]. В случае полиорганосилоксановых полимеров, их сшивка, чаще всего, осуществляется по реакции гидросилилирования, которая широко применяется в синтезе различных органofункциональных силанов и кремнийорганических полимеров. В некоторых случаях в качестве сшивающих агентов могут выступать сами кремнийорганические полимеры. Так, Джон Хант и соавторы использовали

полидиметилсилоксан в качестве сшивающего агента для получения полиуретановых полимеров с регулируемой биоразлагаемостью [308]. Были попытки использовать кремнийорганические соединения как связующее звено между люминесцентным блоком и реакционноспособной группой. Такие бифункциональные силсесквиоксаны использовались в качестве люминесцентных меток в клетках [309].

Для получения сшитых композиций в качестве матрицы использовали смесь двух кремнийорганических реакционноспособных олигомеров сложного строения (Рисунок 95). Данная структура позволяет получать композиты с хорошими оптическими характеристиками, такими как показатель преломления; светопропускание и мутность; фотоупругие свойства; внешний блеск (отражательная способность). В состав каждого олигомера входят реакционноспособные гидридные и винильные группы, которые могут вступать в реакцию гидросилилирования в присутствии катализатора Карстеда, тем самым образуя сшитую нерастворимую матрицу. Сшивающие люминесцентные агенты на основе КМА, обладая четырьмя реакционноспособными двойными связями, выступают в роле дополнительных центров разветвления. Это придает дополнительную прочность матрице и препятствует агрегированию люминесцентных систем [259].

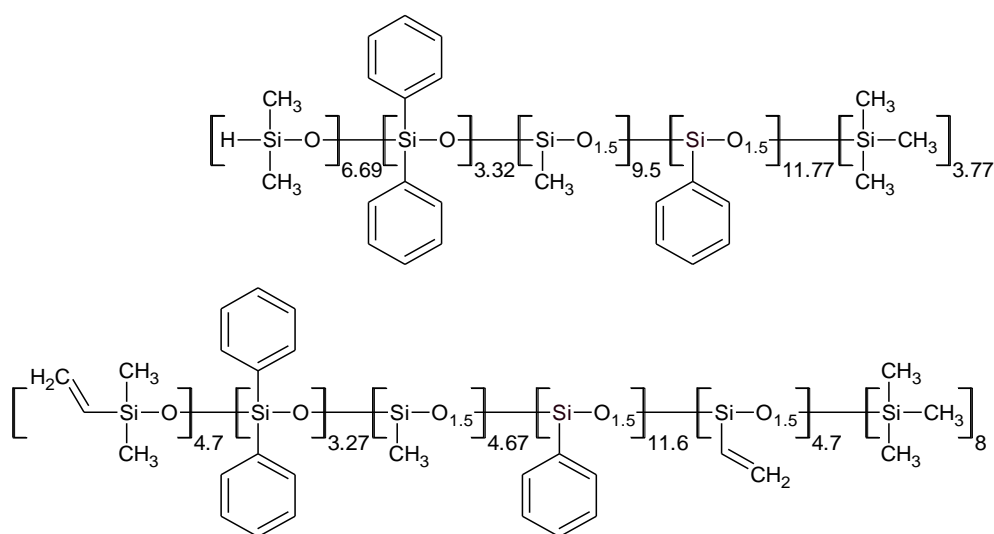


Рисунок 95 - Структурные формулы кремнийорганических реакционно способных олигомеров

На основе **КМА50-53** был получен ряд композитов с концентрациями от 0,1% до 3 %. Изучение совмещения композиции методом ГПХ (Рисунок 96а), показало увеличение молекулярной массы по сравнению с исходными кривыми матрицы (черная кривая 3) и исходного соединения (синяя кривая 1) [259].

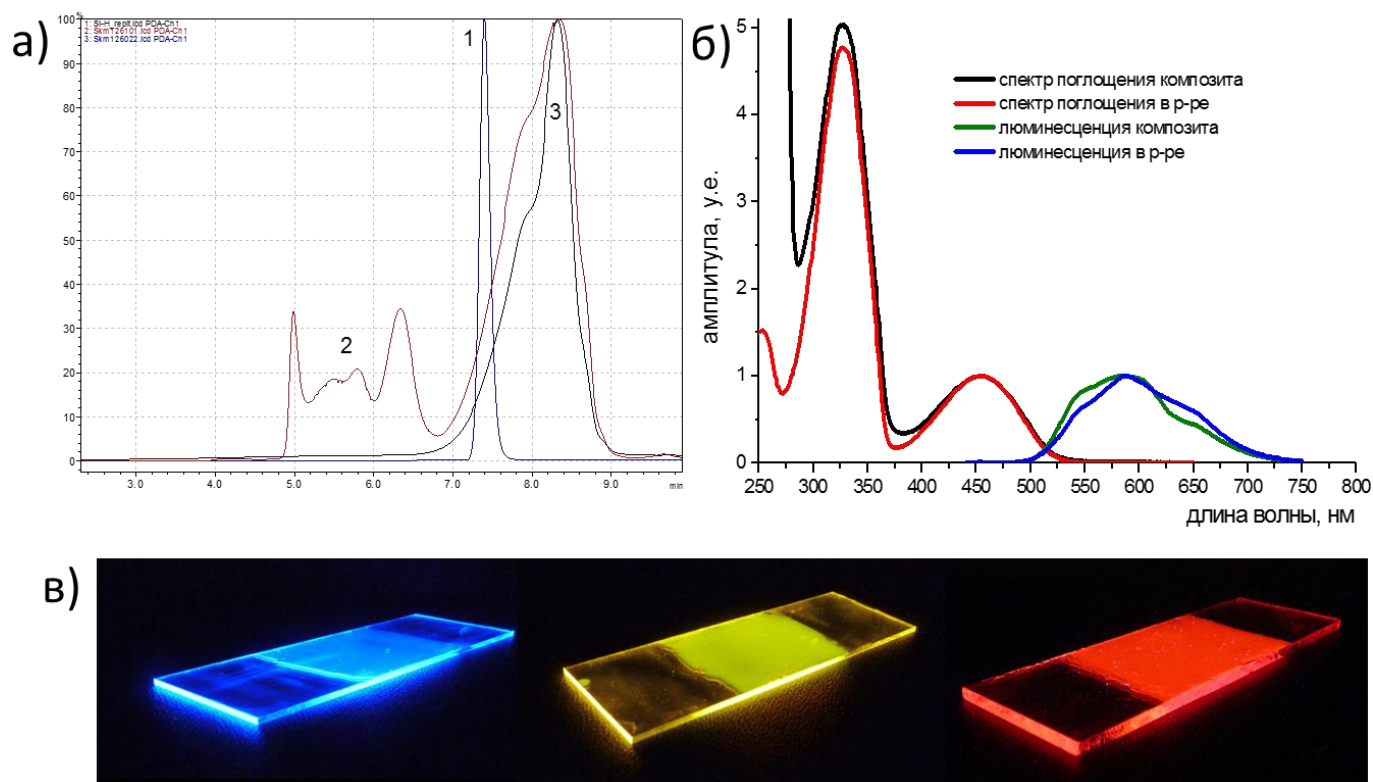


Рисунок 96 – а) ГПХ кривые исходного сшивающего агента (1), кремнийорганической матрицы (3) и сшитой кремнийорганической матрицы(2). б) Спектры поглощения и люминесценции в разбавленном растворе и кремнийорганического композита **КМА52**. в) Фото под УФ светом кремнийорганических люминесцентных композиций на стекле

Сравнительный анализ данных флуоресцентной УФ-спектроскопии разбавленного раствора **КМА52** и его композита с содержанием активного вещества 1%, показал полное совпадение спектров поглощения и люминесценции (Рисунок 96б), что говорит о хорошем совмещении матрицы и активного вещества и мономолекулярности твердого раствора сшитого полимера.

Таким образом, был предложен способ и разработана технология введения люминесцентных молекул в кремнийорганические матрицы. Показано, что возможно получить кремнийорганические композиционные материалы, содержащие до 3% масс молекулярно распределенных КМА с уникальными оптическими свойствами (Рисунок 96в).

2.11. Заключение

Представленная работа посвящена выявлению 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 оптоэлектроники. Для достижения поставленной цели на первом этапе были разработаны методики синтеза и получен ряд новых сопряженных олигоиенилфениленов с концевыми триметилсилильными группами, содержащие различное число ароматических фрагментов. Проверено несколько синтетических подходов к получению новых сопряженных олигомеров. Показано, что введение атома кремния приводит к небольшому батохромному сдвигу максимумов спектров поглощения и люминесценции и увеличению PLQY. Выяснено, что наблюдается гипсохромный сдвиг для спектров люминесценции и повышение PLQY с увеличением перфторированных фрагментов в структуре олигомеров. 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. На нескольких примерах показано, что при синтезе сопряженных олигомеров по реакциям металлорганического синтеза в присутствии производных палладия, возможно образование побочных продуктов с большей шириной запрещенной зоны, которые могут существенно повлиять на оптические свойства материалов, изготовленных на основе синтезируемых молекул.

Разработана методика синтеза и получено пятнадцать КМА на основе разветвлённых олигоиенилфениленов, обладающих эффективным внутримолекулярным переносом энергии. Показано, что уникальное строение разработанных КМА позволяет настраивать их оптические свойства и фазовое поведение в широком диапазоне. Максимум спектра поглощения может меняться от 213 до 396 нм, а максимум спектра люминесценции – от 377 до 468 нм. При этом для всех КМА на основе разветвлённых олигоиенилфениленов квантовый выход люминесценции превышал 75%. В зависимости от химического строения, материалы на основе синтезированных КМА были как аморфными, так и кристаллическими. Например, при использовании 2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенильных донорных фрагментов получают аморфные материалы, в случае гексилбитифеновых внешних заместителей – наблюдается как температура стеклования, так и плавление, а в случае 4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенильных доноров определяется только температура плавления. Анализ кривых ТГА полученных КМА показал, что потеря 5% массы в азоте для всех соединений начинается после 400-485 °С, а в присутствии кислорода снижается до 339-472 °С.

Оптимизация условий проведения реакций в условиях Хека и Сузуки, позволила синтезировать и выделить в чистом виде четыре новых КМА на основе олигоарилениленов с хорошими выходами. Исследование абсорбционно-флуоресцентных свойств КМА на основе олигоарилениленов показало, что, в отличие от молекулярных антенн на основе олиготиенилфениленов, тип растворителя оказывает существенное влияние на процесс внутримолекулярного переноса энергии. Все синтезированные КМА на основе олигоарилениленов являются аморфными соединениями при нормальных условиях и стабильны до 430°C.

Разработан синтетический подход и получены девять КМА на основе ариленбутадиенов в условиях реакции Сузуки. Впервые предложен простой способ синтеза диборорганического производного, которое может быть перспективным прекурсором для синтеза новых материалов для органической электроники и фотоники. Исследование оптических свойств разбавленных растворов и полимерных композиций КМА на основе ариленбутадиенов продемонстрировало, что возможно создание люминофоров на основе ТРВ, эффективно излучающих не только в агрегированном состоянии, но и в растворах.

Выявленные особенности синтеза фенилоксазольных олигомеров позволили получить шесть КМА на основе производных бензола и оксазола. Все они обладали квантовыми выходами люминесценции более 95%, а эффективность внутримолекулярного переноса энергии превышала 89%. Анализ термической и термоокислительной стабильности полученных КМА показал, что потеря 5% массы в азоте для всех соединений варьируется в пределах 441-466 °C, а в присутствии кислорода снижается до 370-482 °C. Полученные результаты говорят о хорошей термической стабильности полученных разветвленных кремнийорганических олигомеров на основе бензолов и оксазолов, достаточной для их применения в устройствах органической электроники и фотоники.

Была разработана методика и синтезирован представительный ряд симметричных и несимметричных линейных олигомеров на основе тиофена, бензола и бензотиадиазола с концевыми триметилсилильными группами. В качестве ключевого подхода к синтезу новых олигомеров была использована реакция образования связи С-С в условиях Сузуки. Все синтезированные олигомеры выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы современными физико-химическими методами анализа. Предложено несколько подходов к синтезу новых линейных олигомеров на основе бензола, оксазола и бензотиадиазола с различными концевыми группами. Исследование оптических свойств синтезированных олигомеров показало, что в зависимости от химического строения молекулы максимум спектра поглощения можно настраивать в диапазоне от 278 до 530 нм, а максимум спектра

люминесценции менять от 487 до 675 нм.

Основываясь на знаниях, полученных в результате выполнения работы, были синтезированы двенадцать 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 широком диапазоне. Добавление новых систем в общую библиотеку КМА позволило существенно расширить доступные частоты излучения для новых люминофоров.

Разработан эффективный синтетический цикл получения новых КМА с реакционноспособными винильными группами на периферии молекулы, битиофеновыми донорными фрагментами и люминесцентными фрагментами в центре, состоящими из дифенилантраценовых бифенилбензотиадиазольных и тиенилбензотиадиазольных фрагментов. Было показано, что введение предложенных реакционноспособных групп в структуру КМА не изменяет их оптических свойств. Получены КМА с реакционноспособными группами, излучающие свет голубого, зеленого, желтого и красного цвета.

Детальное исследование оптических свойств синтезированных КМА показало, 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.

Синтезированный ряд КМА, имеющих одинаковый акцепторный фрагмент и различное число (от 4 до 12) идентичных донорных фрагментов, позволил выявить влияние количество последних на свойства КМА. Было доказано, что интенсивность первого максимума поглощения закономерно возрастает с увеличением количества донорных хромофоров в молекулах. Так, значения молярного коэффициента экстинкции возрастает с 94000 $M^{-1}cm^{-1}$ для **КМА11** с четырьмя донорными фрагментами до 140000 $M^{-1}cm^{-1}$ для **КМА12** с шестью донорными фрагментами и 257000 $M^{-1}cm^{-1}$ для **КМА54** 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. Такие особенности спектров поглощения приводят к уменьшению самопоглощения люминофоров, т.к. оно пропорционально перекрытию спектров поглощения и люминесценции.

Анализируя данные, полученные при исследовании термических свойств всех синтезированных КМА методом ДСК, можно сделать вывод о том, что фазовое поведение молекул в основном определяется природой донорных фрагментов и солубилизирующих групп, присоединенных к ним. Так, КМА, имеющие внешние замещенные терфенильные фрагменты, являются аморфными. У молекул с гексилбитиофеновыми донорами наблюдается как стеклование, так и плавление, в зависимости от природы центрального фрагмента. А молекулярные антенны с этилгексилтерфенильными донорами – кристаллические соединения с высокими температурами плавления.

Сравнивая оптические свойства КМА, имеющих одинаковые донорные фрагменты и различные акцепторы, удалось доказать, что, варьируя различные люминофорные фрагменты в центре молекул, можно изменять максимум спектра люминесценции КМА от 370 до 650 нм, при этом основной максимум поглощения всех систем оставался неизменным.

Уникальные оптические свойства синтезированных кремнийорганических «молекулярных антенн» открывают для них области применения, недоступные для классических органических люминофоров. Использование КМА в качестве люминесцентной добавки для пластмассовых сцинтилляторов повысило световыход пластмассового сцинтиллятора на 50%. Полученные сцинтилляторы обладали не только большим световыходом, но и меньшим временем высвечивания, что особенно важно для некоторых применений в физике высоких энергий.

Исследовательские работы по использованию разработанных КМА для создания сцинтилляционных волокон, совместно с ведущим мировым 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 превосходят их по скорости высвечивания. Так, 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.

Были разработаны спектросмещающие полимерные композиты с КМА, настроенные на поглощение УФ-излучения с максимумом при 310 нм чистого (недопированного таллием)

кристалла неорганического сцинтиллятора CsI и переизлучающие свет в видимом (зеленом, желтом или красном) диапазоне спектра. Такие спектросмещающие пластинки повышают чувствительность детектора элементарных частиц в 2-3 раза.

Предложен способ повысить чувствительность стандартных доступных кремниевых фотоумножителей (SiPM) путем покрытия их разработанными КМА. Такие модифицированные SiPM были протестированы в детекторах элементарных частиц на основе жидкого ксенона. Было показано, что эффективность регистрации модифицированным SiPM вспышки света с длиной волны 175 нм, возникающей в жидком ксеноне, 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. Таким образом, был продемонстрирован один из простых и доступных способов создания стабильных недорогих SiPM, чувствительных в УФ диапазоне.

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).

Использование тонких пластин из прозрачного полимера, содержащего небольшую добавку КМА, поглощающих фотоны в области 300 – 450 нм и переизлучающих при 500 – 700 нм с квантовым выходом от 80 до 92 %, позволило увеличить внешний квантовый выход (EQE) CIGS солнечных батарей при 360 нм от 1 % до 55 %, что привело к относительному увеличению тока короткого замыкания и эффективности преобразования энергии на 3,2 – 4,3%.

Предложен способ и разработана технология введения люминесцентных молекул в кремнийорганические матрицы. Показано, что возможно получить кремнийорганические композиционные материалы, содержащие до 3% масс молекулярно распределенных КМА с уникальными оптическими и термическими свойствами.

В целом, в результате выполнения представленной диссертационной работы, впервые разработаны подходы к синтезу и получен широкий ряд новых разветвленных олигоариленилсиланов с эффективным внутримолекулярным переносом энергии, что позволило выявить основные закономерности структура – свойства для нового класса соединений. Полученные знания позволят создавать функциональные материалы с заданными оптическими и термическими свойствами для применения в различных устройствах органической фотоники и электроники.

Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Инструментальные методы исследования

ЯМР-спектроскопия.

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре “Bruker AC-250” (250 МГц). Спектры ЯМР ^{13}C и ^{29}Si регистрировали на спектрометре “Bruker AVII-300” (75,5 МГц и 59,6 МГц соответственно). В спектрах ^1H и ^{13}C в качестве внутреннего стандарта использованы остаточные сигналы CDCl_3 ($\delta = 7.25$ м.д. в спектрах ^1H , $\delta = 76.84$ м.д. в спектрах ^{13}C), в спектрах ^{29}Si в качестве внешнего стандарта использован $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$. Спектры обрабатывали на компьютере с использованием программы “ACDLabs”.

Гель-проникающая хроматография (ГПХ).

ГПХ-анализ выполнялся на хроматографе Shimadzu с использованием рефрактометра RID10A^{VP} и диодной матрицы SPD-M10A^{VP} в качестве детектора, колонки Phenomenex” (США) 7,8 x 300 мм, заполненная сорбентом “Phenogel” с размерами пор 500 Å (температура термостатирования 40 °С), элюент – ТГФ со скоростью потока 1 мл/мин.

Газовая хроматография

Газовую хроматографию выполняли на хроматографе марки “Хроматэк - Кристалл 5000” (Россия). Детектор-катарометр, длина колонок - 2 м, диаметр - 3 мм. Газ-носитель – гелий, скорость 30 мл/мин, неподвижная фаза SE-30 (5%), нанесенная на “Chromaton-N-AW”

Элементный анализ

Элементный анализ С, Н, N, проводили с использованием CHN автоматического анализатора CE1106 (Италия) с погрешностью 0,3-0,5 %. Для анализа серы применяли осадочное титрование с использованием BaCl_2 . Содержание элемента Вг определяли методом визуального титрования с использованием в качестве индикаторов $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и дифенилкарбазона. Спектрофотометрический анализ применялся для определения кремния.

Оптическая спектроскопия.

Спектры поглощения и люминесценции измеряли в области 200-600 нм в разбавленных растворах в ТГФ с концентрацией 10^{-5} - 10^{-6} моль*л⁻¹ во избежание самопоглощения. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре «Shimadzu UV-2501PC» (Япония). Для измерения люминесценции использовали многофункциональный адсорбционно-люминесцентный спектрометр АЛС01М. В нем для синхронного измерения электронных спектров поглощения, возбуждения и люминесценции (флуоресценции или фосфоресценции)

образцов применяется трехканальная оптическая схема. Высокая чувствительность к малым концентрациям люминесцирующих веществ достигалась использованием метода счета одиночных фотонов на последовательных временных интервалах и автоматической регулировкой интенсивности измеряемого излучения. Кинетику люминесценции изучали в разбавленных растворах ТГФ с концентрацией 10^{-5} моль*л⁻¹ на приборе Fluorolog 3 (Horiba), оборудованным импульсным наносекундным светоизлучающим диодом.

Фотостойкость измеряли при облучении образцов ртутной лампой ДРШ-500.

Термогравиметрический анализ (ТГА).

Термогравиметрический анализ (ТГА) выполнялся в динамическом режиме в интервале температур 30–900 °С на приборе Mettler Toledo TG50, оснащённом МЗ микробалансом, позволяющим измерять массу образцов в интервале 1–150 мг с точностью до 1 мкг. Испытания образцов проводили на воздухе и в токе азота (200 мл/мин), скорость нагрева/охлаждения – 10 град/мин.

Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК).

Температуры плавления полученных веществ определены на основании данных дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Кривые ДСК зарегистрированы на приборе Mettler Toledo DSC30 со скоростью нагрева/охлаждения 20 град/мин в температурном интервале 20–290 °С в токе азота (50 мл/мин).

3.2. Реагенты, растворители и материалы

Для проведения тонкослойной хроматографии применяли пластинки «Sorbfil» («Сорбполимер», Россия). Визуализация хроматограмм осуществлялась при помощи УФ-излучения (254 и 365 нм).

В качестве адсорбента для колоночной хроматографии использовали силикагель 60 (40–60 мкм, «Merck»).

Исследования оптических свойств новых соединений проводили в спектроскопически чистых ТГФ, этиловом спирте, толуоле и гексане (градации «для УФ-спектроскопии», “Acros organic”).

Все реагенты были получены из коммерческих источников и использовались без дополнительной очистки. Все реакции, если особо не оговорено, проводили в атмосфере аргона и в абсолютизированных растворителях.

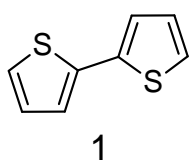
ТГФ и диэтиловый эфир (Et₂O) сушили над СаН₂ и дистиллировали, ДМФА сушили над ВаО и дистиллировали. Этанол и толуол перегоняли и дегазировали в потоке аргона. Если не указано иное,

всю стеклянную посуду перед реакциями сушили при температуре 150°C, собирали в горячем состоянии и охлаждали в потоке аргона, а реакции проводили в безвоздушных условиях.

3.3. Методики синтеза

Исходные 5,5'-дибром-2,2'-битиофен (**2**) [310], 1-бром-4-(триметилсилил)-бензол (**4**) [311], 2-(триметилсилил)тиофен (**10**) [312], 4,4,5,5-тетраметил-2-[5-(триметилсилил)-2-тиенил]-1,3,2-диоксоборолан (**11**) [313], 5-триметилсилил-(2,2'-битиофен) (**12**) [314], 2-фенилтиофен (**17**) [315], 1,4-бис(2-тиенил)-2,3,5,6-тетрафторбензол (**18**) [316], 4-бром-4'-(триметилсилил)-1,1'-бифенил (**36**) [317], 5-гексил-2,2'-битиофен (**41**) [318], 2-тиенил(метил)дихлорсилан (**48**) [319], 2-тиенил(метил)диэтоксисилан (**49**) [319], 2-тиенилтриэтоксисилан (**50**) [320], бис(5'-гексил-2,2'-битиен-5-ил)(метил)2-тиенилсилан (**M11**) [320], 2-{5-[метилбис(5'-гексил-2,2'-битиен-5-ил)силил]-2-тиенил}-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан (**ФM11**) [320], 2,7-дибром-9,9-дидецилфлуорен (**51**) [321], 2,2'-(9,9-дидецил-9H-флуорен-2,7-диил)бис[4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан] (**52**) [322], 9,10-бис(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан-2-ил)антрацен (**54**) [323], триметил(4-винилфенил)силан (**55**) [324], 1,4-дивинилбензол (**57**) [325], 9,10-антрацендиальдегид (**58**) [219], 9,10-дивинилантрацен (**59**) [219], *трис*(4-бромфенил)(метил)силан (**60**) [326], 1,4-дибром-1,4-дифенил-бутадиен-1,3 (**67**) [327], 4-(триметилсилил)бензальдегид (**69**) [328], тетракис(4-бромфенил)силан (**71**) [329], 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазол (**Br-BTD-Br**) [330], 4,7-дифенил-2,1,3-бензотиадиазол (**84**) [331], 4,7-ди-2-тиенил-2,1,3-бензотиадиазол (**85**) [322], 4,7-бис(4-бромфенил)-2,1,3-бензотиадиазол (**Br-Ph-BTD-Ph-Br**) [332], 4,7-бис(5-бром-2-тиенил)-2,1,3-бензотиадиазол (**Br-T-BTD-T-Br**) [322], 2-(4-бромфенил)-5,5-диметил-1,3-диоксан (**94**) [332], 4,4'-(2,1,3-бензотиадиазол-4,7-диил)добензальдегид (**97**) [333], 5-гексилотсазол (**100**) [257] синтезированы по литературным методикам.

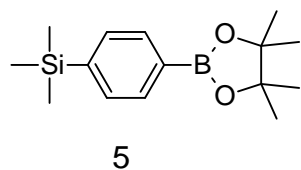
2,2'-битиофен. Раствор 2-бромтиофена (20.00 г, 123 ммоль) в 190 мл абсолютного диэтилового эфира прикапали к суспензии магния (2.95 г, 123 ммоль) в 10 мл абсолютного диэтилового эфира. Реакционную смесь кипятили 4 часа и охладили до комнатной температуры. Затем медленно прикапали к смеси 2-бромтиофена (19.00 г, 117 ммоль), Pd(dppf)Cl₂ (0.256 г, 0.3 ммоль) в 190 мл абсолютного диэтилового эфира, поддерживая температуру в интервале 0 ... +10



°C. После нагрева реакционной смеси до комнатной температуры, ее перемешивали 12 часов. Затем вылили в 300 мл воды и дважды экстрагировали диэтиловым эфиром (500 мл). Органический слой отделили и высушили над безводным Na₂SO₄. Растворители отогнали на роторном испарителе и продукт очищали методом колоночной хроматографии (элюент гексан). Получили 16.78 г (87% от теории)

белых кристаллов. $M_p = 73.5-74$ °C. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 7.00 (д, 1 H), 7.02 (д, 1 H), 7.17 (дд, 2 H), 7.19 (д, 1H), 7.21 (д, 1 H).

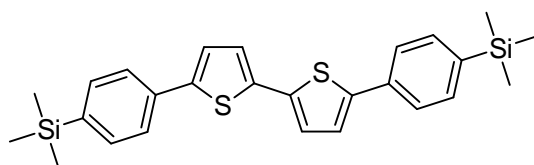
4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборалан-2-ил)триметилсилилбензол. 1,6 М раствор н-бутиллития (19.3 мл, 30.8 ммоль) в гексане добавляли по каплям к раствору 1-бром-4-(триметилсилил)-бензола (4) (7.06 г, 30.8 ммоль) в 120 мл абсолютного ТГФ при -78 °C. После перемешивания реакционной смеси в течение 60 мин при -78 °C, в нее добавили 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан (6.28 мл, 30.8 ммоль) одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при температуре -78 °C, затем охлаждающую баню убрали, и перемешивание продолжали в течение 1 ч. После завершения реакции в реакционную смесь добавляли 250 мл свежедистиллированного диэтилового эфира, 150 мл дистиллированной воды и 30.8 мл 1 М HCl. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на ротормном испарителе и получили 8.34 г (98%) чистого продукта в виде белого твердого вещества. Продукт использовали в последующем синтезе без дальнейшей очистки. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.25, (с, 9H, Si- CH_3), 1.33 (с, 12H, C- CH_3), 7.51 (д, $J = 7.3$ Гц, 2H, -Si-Ph-H), 7.76 (д, $J = 7.3$ Гц, 2H, -B-Ph-H). Вычислено (%) для $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{BO}_2\text{Si}$: C, 65.22; H, 9.12; Si, 10.17. Найдено: C, 65.43; H, 9.18; Si, 10.05.



5,5'-бис(4-триметилсилилфенил-1-ил)-2,2'-битиофен

(TMS-PTTP-TMS).

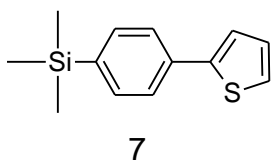
Дегазированный раствор 4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборалан-2-ил)триметилсилилбензола (5) (3.68 г, 13.3 ммоль), 5,5'-дибром-2,2'-битиофена (2) (1.80 г, 5.5 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (462 мг, 0,4 ммоль) в 80 мл толуола, 8 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 8 мл этанола кипятили в течении 12 часов. По завершении реакции смесь вылили в 200 мл дистиллированной воды и экстрагировали дважды толуолом. Выпавший осадок отфильтровали и перекристаллизовали из 100 мл толуола.



TMS-PTTP-TMS

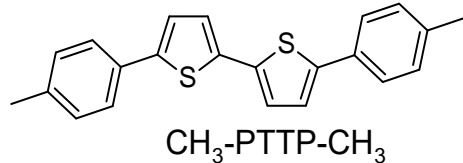
Дальнейшую очистку проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле с горячим толуолом в качестве элюента. Получили 2,2 г (86% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.28 (с, 18H, Si- CH_3), 7.16 (д, $J = 4.3$ Гц, 2H, T-H), 7.26 (д, $J = 3.7$ Гц, 6H, T-H), 7.50-7.62 (перекрывающиеся сигналы, 4H, Ph-H). Вычислено (%) для $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{S}_2\text{Si}_2$: C, 67.47; H, 6.53; S 13.86, Si, 12.14. Найдено: C, 67.59; H, 6.58; Si, S 13.79, Si, 12.05.

[4-(2-тиенил)фенил](триметил)силан (7). Раствор 2-бромтиофена (3.91 г, 24.0 ммоль) в 30



мл абсолютного ТГФ прикапали к суспензии магния (0.6 г, 25.1 ммоль) в 5 мл абсолютного ТГФ. Реакционную смесь кипятили 1 час и охладили до комнатной температуры. Затем медленно прикапали к смеси 1-бром-4-(триметилсилил)-бензола (**4**) (5.00 г, 21.8 ммоль), Pd(dppf)Cl₂ (0.127 г, 0.24 ммоль) в 50 мл абсолютного ТГФ, поддерживая температуру в интервале 0 ...+10 °С. После нагрева реакционной смеси до комнатной температуры, ее перемешивали 12 часов. Затем вылили в 300 мл воды и дважды экстрагировали диэтиловым эфиром (500 мл). Органический слой отделили и высушили над безводным Na₂SO₄. Растворители отогнали на роторном испарителе и продукт очищали методом колоночной хроматографии (элюент толуол). Получили 5.04 г (99% от теории) чистого продукта. MALDI MS: найдено m/z 232.416; вычислено для [M]⁺ 232.040. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 0.31 (с, 9H), 7.09 (дд, J₁ = 5.2 Гц, J₂ = 3.6 Гц, 1H), 7.29 (дд, J₁ = 5.2 Гц, J₂ = 1.2 Гц, 1H), 7.35 (дд, J₁ = 3.6 Гц, J₂ = 1.2 Гц, 1H), 7.56 (д, J = 8.2 Гц, 2H), 7.63 (д, J = 8.2 Гц, 2H). ¹³C ЯМР (125 MHz, CDCl₃): δ 144.43, 139.66, 134.68, 133.86, 127.97, 125.17, 124.83, 123.11, -1.16. ²⁹Si ЯМР (60 MHz, CDCl₃): δ -3.95.

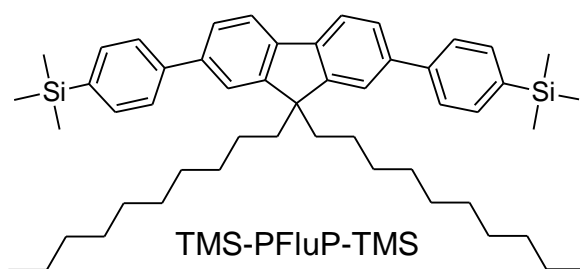
5,5'-бис[4-метилфенил-1-ил]-2,2'-битиофен (CH₃-PTTP-CH₃). Раствор 4-бромтолуола (2.6 г,



15.2 ммоль) в 30 мл абсолютного ТГФ прикапали к суспензии магния (0.52 г, 22.0 ммоль) в 5 мл абсолютного ТГФ. Реакционную смесь кипятили 1 час и охладили до комнатной температуры. Затем медленно прикапали к смеси 5,5'-дибром-2,2'-битиофена (**2**) (2.34 г, 7.2 ммоль), Pd(dppf)Cl₂ (0.08 г, 0.11 ммоль) в 40 мл абсолютного ТГФ, поддерживая температуру в интервале 0 ...+10 °С. После нагрева реакционной смеси до комнатной температуры, ее перемешивали 5 часов. Затем вылили в 300 мл воды и дважды экстрагировали диэтиловым эфиром (500 мл). Органический слой отделили и высушили над безводным Na₂SO₄. Растворители отогнали на роторном испарителе и продукт очищали методами колоночной хроматографии (элюент горячий толуол) и сублимацией в вакууме. Получили 1.75 г (70% от теории) чистого продукта. Мр = 250-251 °С. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 2.37 (с, 6H), 7.12-7.22 (перекрывающиеся пики, 8H), 7.49 (в, J = 8.1 Гц, 4H). ¹³C ЯМР (125 MHz, CDCl₃): δ 21.11, 123.32, 124.38, 125.69, 129.65, 131.58, 136.50, 137.57, 143.52. Вычислено для C₂₂H₁₈S₂ (346.51): C, 76.26; H, 5.24. Найдено: C, 76.32; H, 5.26.

9,9-Дидецил-2,7-бис[4-(триметилсилил)фенил]-9H-флуорен (TMS-PFluP-TMS).

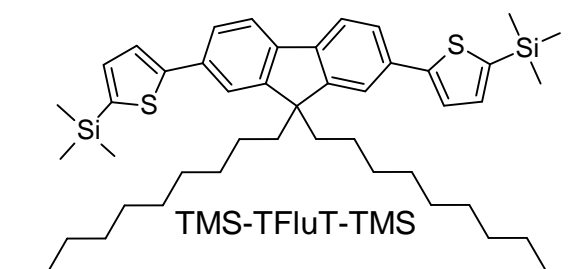
Дегазированный раствор 4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборалан-2-ил)триметилсилилбензола (**5**) (0.48 г, 1.7 ммоль), 2,7-дибромо-9,9-дидецил-9H-флуорена (0.5 г, 0.8 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (100 мг, 0,09 ммоль) в 20 мл толуола, 2 мл 2 М раствора Na₂CO₃ и 2 мл этанола кипятили в течении



очищали методом колоночной хроматографии (элюент гексан). Получили 0.442 г (72% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.31 (с, 18H), 0.82 (т, $J = 6.7$ Гц, 6H), 1.00-1.25 (перекрывающиеся сигналы, 32H), 2.03 (м, 4H), 7.53-7.70 (перекрывающиеся сигналы, 12H), 7.77 (д, $J = 7.9$ Гц, 2H).

9,9-Дидецил-2,7-бис[5-(триметилсилил)тиен-2-ил]-9H-флуорен (TMS-TFluT-TMS).

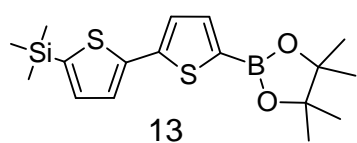
Дегазированный раствор 4,4,5,5-тетраметил-2-[5-(триметилсилил)-2-тиенил]-1,3,2-диоксборолана (**11**) (1.23 г, 4.37 ммоль), 2,7-дибромо-9,9-дидецил-9H-флуорена (1.2 г, 1.99 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (120 мг, 0,1 ммоль) в 20 мл толуола, 2 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 2 мл этанола кипятили в течении 10 часов. По завершении реакции смесь вылили в 200 мл дистиллированной



воды и экстрагировали дважды толуолом. Органический слой отделили и высушили над безводным Na_2SO_4 . Растворители отогнали на роторном испарителе и продукт очищали методом колоночной хроматографии (элюент гексан). Получили 1.17 г (78% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.31 (с, 18H), 0.82 (т, $J = 6.7$ Гц, 6H), 1.00-1.25 (перекрывающиеся сигналы, 32H), 2.03 (м, 4H), 7.23 (д, $J = 3.1$ Гц, 2H), 7.42 (д, $J = 3.1$ Гц, 2H), 7.53-7.71 (перекрывающиеся сигналы, 6H).

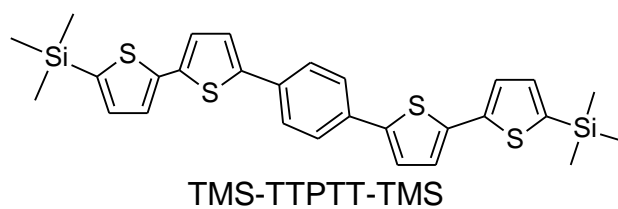
4,4,5,5-тетраметил-2-[5'-(триметилсилил)[2,2'-битиен]-5-ил]-1,3,2-диоксборолан (**13**)

2.5 М раствор н-бутиллития (5.0 мл, 12.6 ммоль) в гексане добавляли по каплям к раствору 5-триметилсилил-2,2'-битиофена (**12**) (3.00 г, 12.6 ммоль) в 60 мл абсолютного ТГФ при -78°C . После перемешивания реакционной смеси в течение 60 мин при -78°C , в нее добавили 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксборолан (2.6 мл, 12.6 ммоль) одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при температуре -78°C , затем охлаждающую баню убирали, и перемешивание продолжали в течение 1 ч. После завершения реакции в реакционную смесь добавляли 250 мл свежедистиллированного диэтилового эфира, 150 мл дистиллированной воды и 13 мл 1 М HCl . Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе и получили 4.5 г (98%) чистого продукта. Продукт использовали в последующем синтезе без дальнейшей очистки. ^1H ЯМР



(CDCl₃, δ, ppm): 0.33 (с, 9H), 1.5 (с, 12H), 7.02 (д, J₁ = 5.5 Гц, J₂ = 3.7 Гц, 1H), 7.21 (д, J = 3.7 Гц, 2H), 7.70 (д, J = 3.7 Гц, 1H).

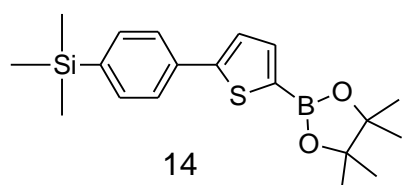
1,4-бис[5'-(триметилсилил)[2,2'-битиен]-5-ил]бензол (TMS-TTPTT-TMS). Дегазированный



раствор 4,4,5,5-тетраметил-2-[5'-(триметилсилил)[2,2'-битиен]-5-ил]-1,3,2-диоксоборолана (**13**) (2.04 г, 5.6 ммоль), 1,4-дибромбензола (0.6 г, 2.5 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (0.15

г, 0.13 ммоль) в 60 мл толуола, 6 мл 2 М раствора Na₂CO₃ и 6 мл этанола кипятили в течении 28 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровали и перекристаллизовали из толуола. Дальнейшую очистку проводили сублимацией в вакууме. Получили 0.92 г (66% от теории) чистого продукта. ¹H ЯМР (CDCl₃, d, ppm): 0.30 (с, 18H), 7.15 (т, J = 3.6 Гц, 4H), 7.25 (м, 4H), 7.60 (с, 4H).

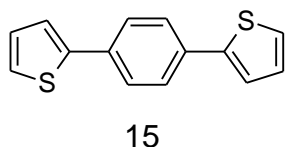
4,4,5,5-тетраметил-2-[5-[4-(триметилсилил)фенил]-2-тиенил]-1,3,2-диоксоборолан (14).



1.6 М раствор н-бутиллития (4.0 мл, 6.45 ммоль) в гексане добавляли по каплям к раствору [4-(2-тиенил)фенил](триметил)силана (**7**) (1.50 г, 6.45 ммоль) в 40 мл абсолютного ТГФ при -75 °С. После перемешивания реакционной

смеси в течение 30 мин при -75 °С, в нее добавили 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан (1.2 г, 6.45 ммоль) одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при температуре -78 °С, затем охлаждающую баню убирали, и перемешивание продолжали в течение 1 ч. После завершения реакции в реакционную смесь добавляли 250 мл свежедистиллированного диэтилового эфира, 150 мл дистиллированной воды и 6 мл 1 М HCl. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе и получили 2.27 г (90%) чистого продукта. Продукт использовали в последующем синтезе без дальнейшей очистки. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 0.31 (с, 9H), 1.36 (с, 12H), 7.40 (д, J = 3.6 Гц, 1H), 7.55 (д, J = 8.2 Гц, 2H), 7.61 (д, J = 3.6 Гц, 1H), 7.64 (д, J = 8.2 Гц, 2H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ 151.30, 140.28, 138.11, 134.45, 133.89, 133.84, 125.36, 124.82, 84.10, 24.73, -1.20. ²⁹Si ЯМР (60 МГц, CDCl₃): δ -3.88.

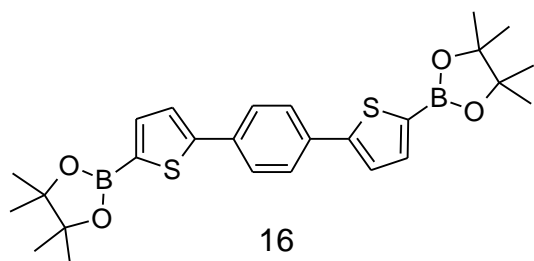
1,4-бис(2-тиенил)бензол (15). Раствор 2-бромтиофена (14.51 г, 89 ммоль) в 90 мл абсолютного



ТГФ прикапали к суспензии магния (2.25 г, 94 ммоль) в 10 мл абсолютного ТГФ. Реакционную смесь кипятили 1 часа и охладили до комнатной температуры. Затем медленно прикапали к смеси 1,4-дибромбензола (10.00 г, 42 ммоль), Pd(dppf)Cl₂ (0.45 г, 0.6 ммоль) в 150 мл абсолютного диэтилового эфира, поддерживая температуру в интервале 0 ...+10 °С. После нагрева

реакционной смеси до комнатной температуры, ее перемешивали 12 часов. Затем вылили в 300 мл воды и дважды экстрагировали диэтиловым эфиром (500 мл). Органический слой отделили и высушили над безводным Na_2SO_4 . Растворители отогнали на роторном испарителе и продукт очищали методом колоночной хроматографии (элюент толуол). Получили 7.9 г (77% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 7.08 (дд, $J_1 = 4.9$ Гц, $J_2 = 3.7$ Гц, 2H), 7.28 (дд, $J_1 = 4.9$ Гц, $J_2 = 0.9$ Гц, 2H), 7.33 (дд, $J_1 = 3.7$ Гц, $J_2 = 0.9$ Гц, 2H), 7.62 (с, 4H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 144.09, 133.73, 128.05, 126.42, 124.88, 123.16.

1,4-бис[5-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан-2-ил)тиен-2-ил]бензол (16). 2.5 М раствор

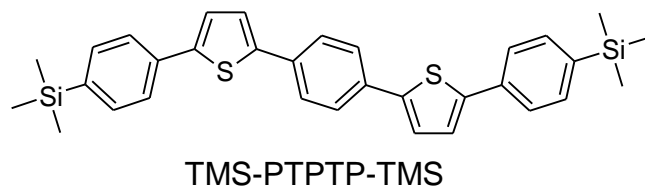


н-бутиллития (3.4 мл, 8.0 ммоль) в гексане добавляли по каплям к раствору 1,4-бис(2-тиенил)бензола (**15**) (1.00 г, 4.1 ммоль) в 100 мл абсолютного ТГФ при -20°C . После перемешивания реакционной смеси в течение 60 мин при -20°C , в нее добавили 2-изопропокси-4,4,5,5-

тетраметил-1,3,2-диоксоборолан (1.6 мл, 8.0 ммоль) одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при температуре 0°C , затем охлаждающую баню убирали, и перемешивание продолжали в течение 1 ч. После завершения реакции в реакционную смесь добавляли 250 мл свежедистиллированного диэтилового эфира, 150 мл дистиллированной воды и 4 мл 1 М HCl . Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе и получили 2.03 г (98%) чистого продукта. Продукт использовали в последующем синтезе без дальнейшей очистки. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 1.36 (с, 24 H), 7.36 (д, $J = 3.5$ Гц, 2H), 7.57 (д, $J = 3.7$ Гц, 2H), 7.65 (с, 4H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 150.59, 138.22, 133.68, 126.55, 124.55, 84.16, 24.75.

1,4-бис[5-{4-(триметилсилил)фенил}тиен-2-ил]бензол (TMS-PTPTP-TMS). Метод 1.

Дегазированный раствор 4,4,5,5-тетраметил-2-[5-[4-(триметилсилил)фенил]-2-тиенил]-1,3,2-

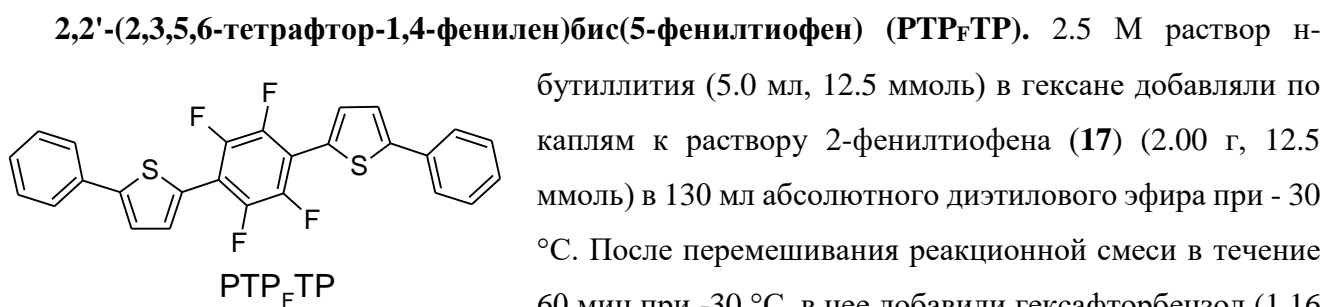


диоксоборолана (**14**) (2.20 г, 6.15 ммоль), 1,4-дибромбензола (0.61 г, 2.56 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.1 г, 0.09 ммоль) в 40 мл толуола, 4 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 4 мл этанола кипятили в

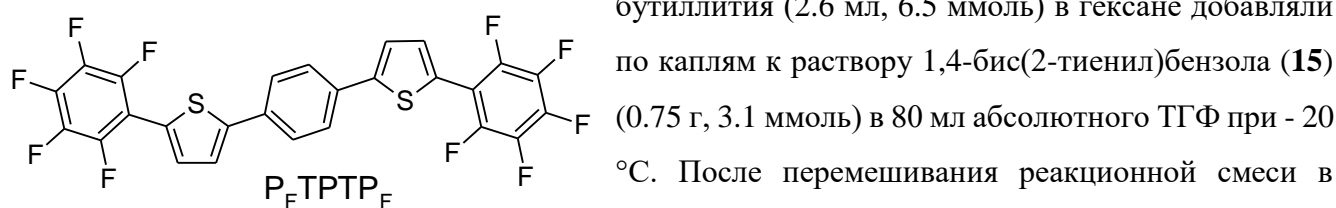
течении 14 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровали и перекристаллизовали из толуола. Дальнейшую очистку проводили сублимацией в вакууме. Получили 0.74 г (53% от теории) чистого продукта. **Метод 2.**

Дегазированный раствор 1,4-бис[5-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан-2-ил)тиен-2-ил]бензола (**16**) (0.54 г, 1.1 ммоль), 1-бром-4-(триметилсилил)-бензола (**4**) (0.5 г, 2.2 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.063 г, 0.05 ммоль) в 20 мл толуола, 2 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 2 мл этанола

кипятили в течении 16 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровали и перекристаллизовали из толуола. Дальнейшую очистку проводили сублимацией в вакууме. Получили 0.35 г (60% от теории) чистого продукта. $M_p = 276$ °C. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , ppm): 0.30 (с, 18H), 7.31 (с, 4H), 7.55 (д, $J = 8.1$ Гц, 4H), 7.62 (д, $J = 8.1$ Гц, 4H), 7.64 (с, 4H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ , ppm): 144.14, 143.38, 140.10, 134.76, 133.97, 133.71, 126.14, 125.05, 124.23, 124.13, -1.15. ^{29}Si ЯМР ($CDCl_3$, δ , ppm): -3.88. MALDI MS: найдено m/z 538.915; вычислено для $[M]^+$ 538.110. Вычислено для $C_{32}H_{34}S_2Si_2$: C, 71.32; H, 6.36; S, 11.90; Si, 10.42. Найдено: C, 71.33; H, 6.39; S, 11.70; Si, 10.29.



2,2'-(1,4-фенилен)бис[5-(пентафторфенил)тиофен] (P_FTPTP_F). 2.5 М раствор н-бутиллития (2.6 мл, 6.5 ммоль) в гексане добавляли по каплям к раствору 1,4-бис(2-тиенил)бензола (**15**) (0.75 г, 3.1 ммоль) в 80 мл абсолютного ТГФ при -20 °C. После перемешивания реакционной смеси в течение 60 мин при -20 °C, в нее добавили гексафторбензол (7.2 мл, 62.00 ммоль) одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при температуре 0 °C, затем охлаждающую баню убирали, и перемешивание продолжали в течение 1 ч. После завершения реакции в реакционную смесь добавляли 500 мл толуола и 200 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали перекристаллизацией из циклогексана и сублимацией в вакууме. Получили 0.54 г (30%) чистого продукта. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , ppm): 7.40 (м, $J = 3.9$ Гц, 2H), 7.52 (м, $J = 3.9$ Гц,

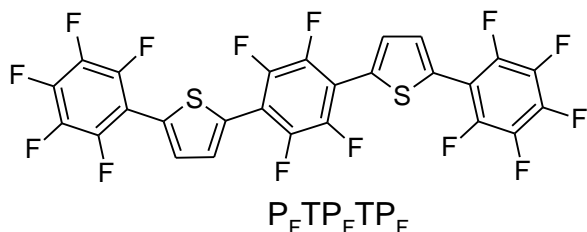


бутиллития (2.6 мл, 6.5 ммоль) в гексане добавляли по каплям к раствору 1,4-бис(2-тиенил)бензола (**15**) (0.75 г, 3.1 ммоль) в 80 мл абсолютного ТГФ при -20 °C. После перемешивания реакционной смеси в течение 60 мин при -20 °C, в нее добавили гексафторбензол (7.2 мл, 62.00 ммоль) одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при температуре 0 °C, затем охлаждающую баню убирали, и перемешивание продолжали в течение 1 ч. После завершения реакции в реакционную смесь добавляли 500 мл толуола и 200 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали перекристаллизацией из циклогексана и сублимацией в вакууме. Получили 0.54 г (30%) чистого продукта. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , ppm): 7.40 (м, $J = 3.9$ Гц, 2H), 7.52 (м, $J = 3.9$ Гц,

2H), 7.68 (с, 4H). ^{19}F ЯМР (CDCl_3) δ [ppm]: -162.21 (4F), -156.02 (2F), -139.71 (4F). Вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_8\text{F}_{10}\text{S}_2$, %: С 54.36, Н 1.40, F 33.07, S 11.16. Найдено, %: С 55.81, Н 1.72, F 32.94, S 11.05.

2,2'-(2,3,5,6-тетрафтор-1,4-фенилен)бис[5-(2,3,4,5,6-пентафторфенил)тиофен]

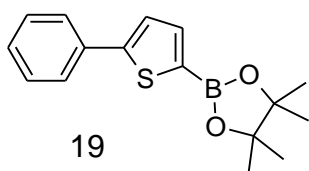
($\text{P}_F\text{TP}_F\text{TP}_F$). 2.5 М раствор *n*-бутиллития (2.3 мл, 5.3 ммоль) в гексане добавляли по каплям к раствору 1,4-бис(2-тиенил)-2,3,5,6-тетрафторбензола (**18**) (0.8 г, 2.5 ммоль) в 80 мл абсолютного



ТГФ при -78°C . После перемешивания реакционной смеси в течение 20 мин при -78°C , в нее добавили гексафторбензол (18.9 г, 101.8 ммоль) одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при температуре -78°C , затем

охлаждающую баню убрали, и перемешивание продолжали в течение 24 ч. После завершения реакции в реакционную смесь добавляли 500 мл толуола и 200 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали перекристаллизацией из циклогексана и сублимацией в вакууме. Получили 0.34 г (24%) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 7.62 (д, $J = 3.5$ Гц, 2H), 7.75 (м, $J = 3.7$ Гц, 2H). ^{19}F ЯМР (CDCl_3) δ [ppm]: -161.60 (4F), -154.49 (2F), -139.56 (4F), -139.10 (4F). Вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_4\text{F}_{14}\text{S}_2$, %: С 48.31, Н 0.62, F 41.15, S 9.92. Найдено, %: С 48.51, Н 0.70, F 41.04, S 9.85.

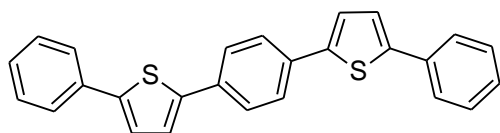
4,4,5,5-тетраметил-2-(5-фенилтиен-2-ил)-1,3,2-диоксборолан (19). 1.6 М раствор *n*-



бутиллития (5.85 мл, 9.36 ммоль) в гексане добавляли по каплям к раствору 2-фенилтиофена (**17**) (1.50 г, 9.36 ммоль) в 40 мл абсолютного ТГФ при -75°C . После перемешивания реакционной смеси в течение 30 мин при -75°C , в нее добавили 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-

1,3,2-диоксборолан (1.75 г, 9.36 ммоль) одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при температуре -78°C , затем охлаждающую баню убрали, и перемешивание продолжали в течение 1 ч. После завершения реакции в реакционную смесь добавляли 250 мл свежедистиллированного диэтилового эфира, 150 мл дистиллированной воды и 9 мл 1 М HCl . Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе и получили 2.66 г (98%) чистого продукта. Продукт использовали в последующем синтезе без дальнейшей очистки. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 1.35 (с, 12H), 7.30 (д, $J = 7.3$ Гц, 1H), 7.32-7.40 (перекрывающиеся сигналы, 3H), 7.60 (д, $J = 3.7$ Гц, 1H), 7.65 (дд, $J_1 = 8.5$ Гц, $J_2 = 1.2$ Гц 2H).

1,4-бис(5-фенилтиен-2-ил)бензол (РТРТР). Дегазированный раствор 4,4,5,5-тетраметил-2-



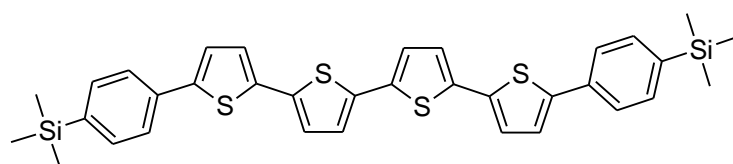
РТРТР

(5-фенилтиен-2-ил)] -1,3,2-диоксоборолана (**19**) (2.51 г, 8.77 ммоль), 1,4-дибромбензола (0.87 г, 3.66 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (0.1 г, 0.09 ммоль) в 60 мл толуола, 6 мл 2 М раствора Na₂CO₃ и 6 мл этанола кипятили в течении 24

часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровали и перекристаллизовали из толуола. Дальнейшую очистку проводили сублимацией в вакууме. Получили 0.94 г (62% от теории) чистого продукта. Мр = 308 °С. ¹Н Вычислено для C₂₆H₁₈S₂, %: С 79.15, Н 4.60, S 16.25. Найдено, %: С 79.85, Н 4.67, S 16.15.

5,5'''-бис(4-триметилсилилфен-1-ил)-2,2':5',2'':5'',2'''-кватротиофен (TMS-P4TP-TMS).

Дегазированный раствор 4,4,5,5-тетраметил-2-[5-[4-(триметилсилил)фенил]-2-тиенил]-1,3,2-диоксоборолана (**14**) (1.35 г, 3.8 ммоль), 5,5'-дибром-2,2'-битиофена (0.51 г, 1.6 ммоль), Pd(PPh₃)₄

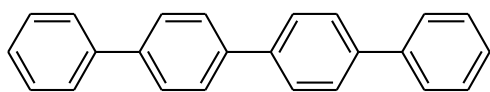


TMS-P4TP-TMS

(0.05 г, 0.05 ммоль) в 40 мл толуола, 4 мл 2 М раствора Na₂CO₃ и 4 мл этанола кипятили в течении 24 часов. По завершении реакции смесь охладили до

комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровали и перекристаллизовали из толуола. Получили 0.7 г (71% от теории) оранжевых кристаллов. Мр. 307 °С. ¹Н ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 0.30 (с, 18H), 7.00-7.20 (перекрывающиеся пики, 8H), 7.50-7.62 (перекрывающиеся пики, 8H). ²⁹Si-NMR (60 MHz, DMSO-d₆): δ -4.07.

пара-кватерфенил (4Ph). В колбу, содержащую 400 мг (0.3 ммоль) Pd(PPh₃), были добавлены

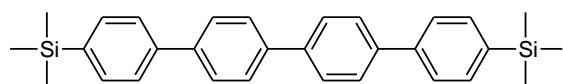


4Ph

растворы 3.1 г (2.54 ммоль) фенилборной кислоты и 3.05 г (0.98 ммоль) 4,4'-дибром-1,1'-бифенила в 120 мл толуола, 12 мл 2 М раствора Na₂CO₃, 12 мл

аргонированного этилового спирта и нагрели до кипения. Реакционную смесь кипятили 15 ч, затем охладили до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровали и перекристаллизовали из толуола. Получили 2.25 г кристаллов пара-кватерфенила с выходом 75%. ¹Н ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 7.37 (м, 2 H); 7.46 (м, 4 H); 7.62-7.74 (м, 12 H). Для C₂₄H₁₈ найдено (%): С, 94.79; Н, 5.97. Вычислено (%): С, 94.08; Н, 5.92.

1,1':4',1'':4'',1'''-кватрофенил-4,4'''-диилбис(триметилсилан) (TMS-4Ph-TMS).

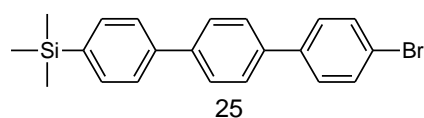


TMS-4Ph-TMS

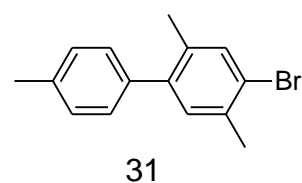
Раствор 1-бром-4-(триметилсилил)-бензола (**4**) (1.62 г, 7.1 ммоль) в 20 мл абсолютного ТГФ прикапали к суспензии магния (0.173 г, 7.2 ммоль) в 5 мл

абсолютного ТГФ. Реакционную смесь кипятили 1 час и охладили до комнатной температуры. Затем медленно прикапали к смеси 4,4'-дибромбифенила (1.00 г, 3.2 ммоль), Pd(dppf)Cl₂ (0.077 г, 0.11 ммоль) в 50 мл абсолютного ТГФ, поддерживая температуру в интервале 0 ...+10 °С. После нагрева реакционной смеси до комнатной температуры, ее перемешивали 12 часов. Затем вылили в 300 мл воды и дважды экстрагировали толуолом (500 мл). Органический слой отделили и высушили над безводным Na₂SO₄. Растворители отогнали на роторном испарителе и продукт очищали методом колоночной хроматографии (элюент горячий толуол) и перекристаллизацией из толуола. Получили 1.05 г (73% от теории) чистого продукта. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 0.31 (с, 18H), 7.64 (с, 8H), 7.71 (дд, J₁ = 8.8 Гц, J₂ = 10.4 Гц, 8H).

4-бromo-4''-(триметилсилил)-1,1':4',1''-терфенил (25). Раствор 1-бром-4-(триметилсилил)-бензола (4) (8.81 г, 38.5 ммоль) в 40 мл абсолютного ТГФ прикапали к суспензии магния (0.96 г, 40.1 ммоль) в 10 мл абсолютного ТГФ. Реакционную смесь кипятили 1 час и охладили до комнатной температуры. Затем медленно прикапали к смеси 4,4'-дибромбифенила (10.00 г, 32.1 ммоль), Pd(dppf)Cl₂ (0.42 г, 0.58 ммоль) в 60 мл абсолютного ТГФ, поддерживая температуру в интервале 0 ...+10 °С. После нагрева реакционной смеси до комнатной температуры, ее перемешивали 12 часов. Затем вылили в 300 мл воды и дважды экстрагировали толуолом (500 мл). Органический слой отделили и высушили над безводным Na₂SO₄. Растворители отогнали на роторном испарителе и продукт очищали методом колоночной хроматографии (элюент горячий толуол) и перекристаллизацией из толуола. Получили 6.24 г (51% от теории) чистого продукта. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 0.31 (с, 9H), 7.52-7.62 (перекрывающиеся сигналы, 8H), 7.68 (с, 4H).

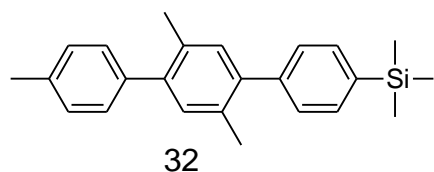


4-бром-2,4',5-триметилбифенил (31). Раствор 26,74 г (0,156 моль) 1-бром-4-метилбензола в 150 мл ТГФ прикапывают к суспензии 3,94 г (0,164 моль) магния в 30 мл ТГФ. Реакционную смесь кипятили 1 час и охладили до комнатной температуры. Затем медленно прикапали к смеси 1,4-дибром-2,5-диметилбензола (37.15 г, 0.14 моль), Pd(dppf)Cl₂ (1.5 г, 2.1 ммоль) в 200 мл абсолютного ТГФ, поддерживая температуру в интервале 0 ...+10 °С. После нагрева реакционной смеси до комнатной температуры, ее перемешивали 8 часов. По завершении реакции смесь выливали в 200 мл дистиллированной воды и экстрагировали дважды диэтиловым эфиром. Органический слой отделили и высушили над безводным Na₂SO₄. Растворители отогнали на роторном испарителе и продукт очищали методом вакуумной дистилляции (0,2 мБар, 127-130 °С). Получили 24,55 г (63%) чистого продукта. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 2.23 (с, 3



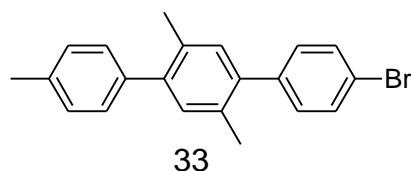
H), 2.40 (с, 3 H), 2.42 (с, 3 H), 7.10 (с, 1 H), 7.20 (д, J = 8,5 Гц, 2 H), 7.25 (д, J = 8,5 Гц, 2 H), 7.45 (с, 1H). Вычислено для C₁₅H₁₅Br, %: C, 65.47; H, 5.49; Br, 29.04. Найдено: C, 65.56; H, 5.54; Br, 29.07.

триметил(2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфен-4-ил)силан (32).



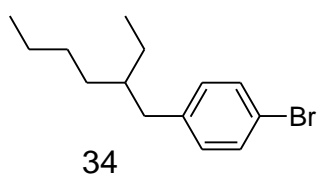
Раствор 1-бром-4-(триметилсилил)-бензола (**4**) (17.92 г, 78.2 ммоль) в 70 мл абсолютного ТГФ прикапали к суспензии магния (1.95 г, 81.5 ммоль) в 10 мл абсолютного ТГФ. Реакционную смесь кипятили 1 час и охладили до комнатной температуры. Затем медленно прикапали к смеси **4**-бром-2,4',5'-триметилбифенила (**31**) (17.94 г, 65.2 ммоль), Pd(dppf)Cl₂ (0.86 г, 1.17 ммоль) в 80 мл абсолютного ТГФ, поддерживая температуру в интервале 0 ...+10 °С. После нагрева реакционной смеси до комнатной температуры, ее перемешивали 12 часов. Затем вылили в 300 мл воды и дважды экстрагировали диэтиловым эфиром (500 мл). Органический слой отделили и высушили над безводным Na₂SO₄. Растворители отогнали на роторном испарителе и продукт очищали методом колоночной хроматографии (элюент толуол) и перегонкой в вакууме. Получили 18.19 г (81% от теории) чистого продукта. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 0.32 (с, 9 H), 2.29 (с, 3H), 2.31 (с, 3H), 2.43 (с, 3H), 7.16 (с 2H), 7.31 (д, J = 8.5 Гц, 4H), 7.37 (д, J = 8.0 Гц, 2H), 7.58 (д, J = 8.5 Гц, 2H).

4-бром-2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенил (33).



К раствору триметил(2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфен-4-ил)силана (13.62 г, 39.5 ммоль) в 250 мл сухого ДМФА прикапали раствор N-бромсукцинимид (NBS) (16.88 г, 94.9 ммоль) в 50 мл сухого ДМФА, без доступа света и поддерживая температуру в интервале 0 ...+10 °С. Затем охлаждение убрали и реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 12 часов. Затем добавили 10 мл воды и отфильтровали выпавший осадок. Мр 137 °С. Спектр ЯМР ¹H (CCl₄-DMSO-d₆, δ, ppm): 2.23 (с, 6H), 2.39 (с, 3H), 7.06 (с, 2H), 7.21 (с, 4H), 7.28 (д, J = 8.5 Гц, 2H), 7.58 (д, J = 8.5 Гц, 2H). Вычислено для C₂₁H₁₉Br (%): C, 71.80; H, 5.45; Br, 22.75. Найдено (%): C, 72.01; H, 5.59; Br, 22.49.

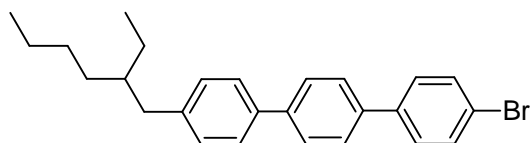
1-бром-4-(2-этилгексил)бензол (34).



Раствор 1-бром-2-этилгексана (60 мл, 0.336 моль) в 500 мл абсолютного ТГФ прикапали к суспензии магния (8.2 г, 0.341 моль) в 50 мл абсолютного ТГФ. Реакционную смесь кипятили 1 час и охладили до комнатной температуры. Затем медленно прикапали к смеси 1,4-дибромбензола (65 г, 0.276 моль), Pd(dppf)Cl₂ (0.58 г, 2 ммоль) в 100 мл абсолютного ТГФ, поддерживая температуру в интервале 0 ...+10 °С. После нагрева реакционной смеси до комнатной температуры, ее перемешивали 25 часов. Затем вылили

в 300 мл воды и дважды экстрагировали диэтиловым эфиром (500 мл). Органический слой отделили и высушили над безводным Na_2SO_4 . Растворители отогнали на роторном испарителе и продукт очищали методом колоночной хроматографии (элюент толуол) и перегонкой в вакууме. Получили 63.6 г (86% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.87 (м, 6 H), 1.26 (м, 8 H), 1.54 (м, 1 H), 2.49 (д, $J = 7.02$, 2 H), 7.02 (д, $J = 8.55$, 2 H), 7.38 (д, $J = 8.24$, 2 H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 10.73, 14.12, 22.99, 26.28, 28.77, 32.19, 39.46, 40.99, 119.19, 130.91, 131.08, 140.81. MALDI-MS: найдено m/z 268,19; вычислено 269,22.

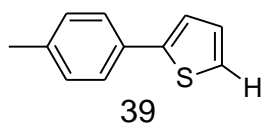
4-бром-4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил (38). Раствор 1-бром-4-(2-этилгексил)бензола



38

(34) (20 г, 66.8 ммоль) в 100 мл абсолютного ТГФ прикапали к суспензии магния (1.68 г, 70 ммоль) в 20 мл абсолютного ТГФ. Реакционную смесь кипятили 2 часа и охладили до комнатной температуры. Затем медленно прикапали к смеси 4,4'-дибромбифенила (41.7 г, 0.133 моль), $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (0.2 г, 0.3 ммоль) в 100 мл абсолютного ТГФ, поддерживая температуру в интервале 0 ...+10 °С. После нагрева реакционной смеси до комнатной температуры, ее перемешивали 20 часов. Затем вылили в 300 мл воды и дважды экстрагировали диэтиловым эфиром (500 мл). Органический слой отделили и высушили над безводным Na_2SO_4 . Растворители отогнали на роторном испарителе и продукт очищали методом многократной экстракцией из спирта. Выход составил 20.46 г (62% от теории). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.89 (т, $J = 7.33$ Гц, 6 H), 1.33 (м, 8 H), 1.65 (м, 2 H), 2.65 (м, 2 H), 7.28 (д, 2 H), 7.47-7.68 (м, 10 H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 10.81, 14.16, 23.07, 25.45, 28.88, 32.38, 39.77, 41.09, 76.70, 77.01, 77.33, 121.51, 126.70, 127.20, 127.00, 128.60, 129.70, 131.90, 137.70, 138.50, 139.70, 140.50, 141.40. Вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{Br}$, %: С 74.10, Н 6.94, Br 18.96. Найдено, %: С 74.30, Н 7.08, Br 18.74.

2-(4-метилфенил)тиофен (39). Раствор 2-бромтиофена (25.00 г, 153 ммоль) в 100 мл

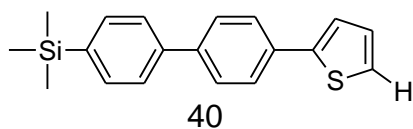


39

абсолютного ТГФ прикапали к суспензии магния (3.86 г, 160 ммоль) в 10 мл абсолютного ТГФ. Реакционную смесь кипятили 4 часа и охладили до комнатной температуры. Затем медленно прикапали к смеси 2-бромтиофена (25.00 г, 146 ммоль), $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (0.6 г, 7.6 ммоль) в 50 мл абсолютного ТГФ, поддерживая температуру в интервале 0 ...+10 °С. После нагрева реакционной смеси до комнатной температуры, ее перемешивали 12 часов. Затем вылили в 300 мл воды и дважды экстрагировали диэтиловым эфиром (1000 мл). Органический слой отделили и высушили над безводным Na_2SO_4 . Растворители отогнали на роторном испарителе и продукт очищали методом колоночной хроматографии (элюент гексан) и перекристаллизацией из этилового спирта. Получили 24.28 г

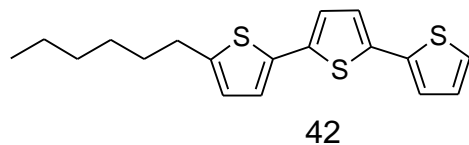
(95% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР ($\text{CCl}_4\text{-DMSO-d}_6$, δ , ppm): 2.36 (с. 3H), 7.04 (т, $J = 4.3$, 1 H), 7.16 (д, $J = 8.55$ 2H), 7.28 (д, $J = 4.3$, 2 H), 7.47 (д, $J = 7.9$, 1H).

2-(4'-триметил[1,1'-бифенил]-4-ил)тиофен (40). Раствор 2-бромтиофена (2.88 г, 17.7 ммоль) в 20 мл абсолютного ТГФ прикапали к суспензии магния (0.45 г, 17.7 ммоль) в 10 мл абсолютного ТГФ. Реакционную смесь кипятили 4 часа и охладили до комнатной температуры.

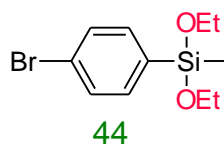


Затем медленно прикапали к смеси 4-бром-4'-(триметилсилил)-1,1'-бифенила (**36**) (4.9 г, 16.1 ммоль), Pd(dppf)Cl_2 (0.12 г, 0.18 ммоль) в 50 мл абсолютного ТГФ, поддерживая температуру в интервале 0 ...+10 °С. После нагрева реакционной смеси до комнатной температуры, ее перемешивали 12 часов. Затем вылили в 300 мл воды и дважды экстрагировали диэтиловым эфиром (500 мл). Органический слой отделили и высушили над безводным Na_2SO_4 . Растворители отогнали на роторном испарителе и продукт очищали методом колоночной хроматографии (элюент толуол) и перекристаллизацией из гексана. Получили 4.56 г (92% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР ($\text{CCl}_4\text{-DMSO-d}_6$, δ , ppm): 0.28 (с. 9H), 7.09 (дд, $J_1 = 5.5$ Гц, $J_2 = 3.7$ Гц, 1 H), 7.40 (м, 2 H), 7.56 (дд, $J_1 = 12.2$ Гц, $J_2 = 7.9$ Гц, 4 H), 7.56 (дд, $J_1 = 16.5$ Гц, $J_2 = 7.9$ Гц, 4 H).

5-гексил-2,2':5',2''-тертиофен (42) К раствору 5-гексил-2,2'-бифтиофена (**41**) (15.00 г, 60 ммоль) в 100 мл абсолютного ТГФ прибавили по каплям 2.5 М раствора BuLi в гексане (24 мл, 60 ммоль), поддерживая температуру в интервале - 70 ... - 75 °С. После чего охлаждение убрали и довели температуру до 0 °С и снова охладили до - 75 °С. В реакционную смесь добавили эфирный раствор MgBr_2 (свежеприготовленный из Mg (1.81 г, 75 ммоль) и дибромэтана (6.21 мл, 72 ммоль) в 45 мл абсолютного эфира). Реакционную смесь перемешивали в течение 80 мин при комнатной температуре. Полученный реагент Гриньяра прикапали к раствору 2-бромтиофена (9.77 г, 60 ммоль) и Pd(dppf)Cl_2 (130 мг, 0.18 ммоль) в 90 мл абсолютного ТГФ, поддерживая температуру в интервале 0 ...+10 °С. После нагрева реакционной смеси до комнатной температуры, ее перемешивали 25 часов. Затем вылили в 300 мл воды и дважды экстрагировали диэтиловым эфиром (1000 мл). Органический слой отделили и высушили над безводным Na_2SO_4 . Растворители отогнали на роторном испарителе и продукт очищали методом колоночной хроматографии (элюент гексан). Получили 18.9 г (95% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР ($\text{CCl}_4\text{-DMSO-d}_6$, δ , ppm): 0.89 (т, $J = 6.7$ Гц, 3H), 1.21-1.43 (перекрывающиеся сигналы, 6 H), 1.64 (м, $J = 7.3$ Гц, 2H), 2.77 (т, $J = 7.3$ Гц, 2H), 6.70 (д, $J = 3.7$ Гц, 1H), 6.99 (д, $J = 3.7$ Гц, 1H), 7.03 (д, $J = 3.7$ Гц, 2H), 7.11 (д, $J = 3.7$ Гц, 1H), 7.19 (дд, $J_1 = 3.7$ Гц, $J_2 = 1.2$ Гц, 1H), 7.36 (дд, $J_1 = 4.9$ Гц, $J_2 = 1.2$ Гц, 1H).

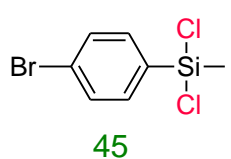


(4-бромфенил)диэтоксиметилсилан (44). К раствору п-дибромбензола (35 г, 0.148 моль) в 650



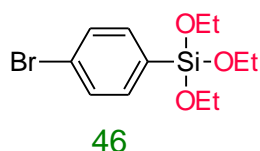
мл абсолютного ТГФ при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ прикапали 2.5 М раствора н-бутиллития в гексане (60 мл, 0.148 моль) поддерживая температуру не выше $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Реакционную смесь перемешивают при этой температуре 2 часа. В реакционную смесь добавили эфирный раствор MgBr_2 (свежеприготовленный из Mg (3.92 г, 163 ммоль) и дибромэтана (13.7 мл, 159 ммоль) в 100 мл абсолютного эфира). Реакционную смесь перемешивали в течение 80 мин при комнатной температуре. Полученный реагент Гриньяра прикапали к раствору метилтриэтоксисилана (158 г, 0.89 моль) в 100 мл ТГФ при температуре не выше $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и перемешивают при комнатной температуре. По окончании к реакционной смеси добавляют 800 мл дистиллированной воды и экстрагируют дважды свежеперегранным эфиром (800 мл). Объединенные органические слои промывают водой до нейтральной среды, сушат над Na_2SO_4 и упаривают летучие компоненты на роторной испарителе. После вакуумной перегонки выход продукта составил 24.12 г (58%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.34 (с, 3 H), 1.23 (т, 6 H), 3.79 (м, 4 H), 7.51 (с, 4 H).

(4-бромфенил)дихлорметилсилан (45). К (4-бромфенил)диэтоксиметилсилану (44) (10.00 г,



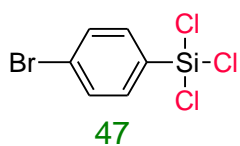
34.6 ммоль) и 100 мкл ДМФА, используемому в качестве катализатора при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ прикапывают тионилхлорид (13.6 мл, 0.188 моль). Очистку продукта проводили перегонкой в вакууме. Выход соединения 45 составил 8,87 г (95%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 1.02 (с, 3 H), 7.59 (д, 4 H).

(4-бромфенил)триэтоксисилан (46). К раствору п-дибромбензола (30 г, 0.127 моль) в 600 мл



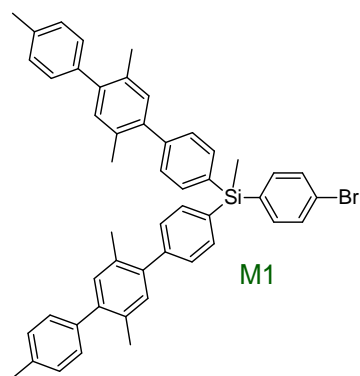
абсолютного ТГФ при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ прикапали 2.5 М раствора н-бутиллития в гексане (51 мл, 0.127 моль) поддерживая температуру не выше $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Реакционную смесь перемешивают при этой температуре 2 часа. В реакционную смесь добавили эфирный раствор MgBr_2 (свежеприготовленный из Mg (3.36 г, 140 ммоль) и дибромэтана (11.76 мл, 136 ммоль) в 100 мл абсолютного эфира). Реакционную смесь перемешивали в течение 60 мин при комнатной температуре. Полученный реагент Гриньяра прикапали к раствору тетраэтоксисилана (125 мл, 0.76 моль) в 100 мл ТГФ при температуре не выше $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и перемешивают при комнатной температуре. По окончании реакции к реакционной смеси добавляют 800 мл дистиллированной воды и экстрагируют дважды свежеперегранным эфиром (800 мл). Объединенные органические слои промывают водой до нейтральной среды, сушат над Na_2SO_4 и упаривают летучие компоненты на роторной испарителе. После вакуумной перегонки выход продукта составил 18.67 г (58%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.34 (с, 3 H), 1.23 (т, 6 H), 3.79 (м, 4 H), 7.51 (с, 4 H).

(4-бромфенил)трихлорсилан (47). К (4-бромфенил)триэтоксисилану (46) (10.00 г, 31.3 ммоль) и 100 мкл ДМФА, используемому в качестве катализатора при 60 °С прикапывают тионилхлорид (13.6 мл, 0.188 моль). Очистку продукта проводили перегонкой в вакууме. Выход соединения **47** составил 8,8 г (91%).



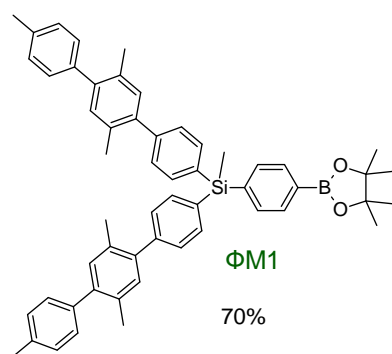
^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 7,67 (с, 4H).

(4-бромфенил)(метил)бис(2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенил-4-ил)силан (M1). К раствору 4-бром-2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенила (**33**) (7.31 г, 20.81 ммоль) в 200 мл ТГФ при температуре -40 °С прикапали р-р 3М t-BuLi в пентане (24.5 мл, 41.63 ммоль). После этого реакционная смесь самопроизвольно нагревается до комнатной температуры. Затем снова охладили до -78 °С и добавили (4-бромфенил)дихлорметилсилан (45) (2.81 мл, 10.41 ммоль) одной порцией. По окончании реакции в реакционную колбу добавляли 800 мл дистиллированной воды и экстрагировали дважды свежеперегранным эфиром (800 мл). Объединенные органические слои промывают водой до нейтральной среды, сушат над Na_2SO_4 и упаривают летучие компоненты на роторной испарителе.



Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (3:1). Получили 4,34 г (62%) чистого монодендрона **M1**. ^1H ЯМР (CCl_4 -DMSO- d_6 , δ , ppm): 0.90 (с, 3H), 2.23 (с, 6H), 2.27 (с, 6H), 2.39 (с, 6H), 7.06 (д, 4H, $J = 6.7$ Гц), 7.19 (с, 8H), 7.35 (д, 4H, $J = 7.3$ Гц), 7.47 (д, 2H, $J = 7.9$ Гц), 7.56 (дд, 6H, $J_1 = 7.3$ Гц, $J_2 = 2.4$ Гц). Вычислено для $\text{C}_{49}\text{H}_{45}\text{BrSi}$ (%): C, 79.33; H, 6.11; Br, 10.77; Si, 3.79. Найдено (%): C, 79.41; H, 6.10; Br, 10.94; Si, 3.63.

Метил[4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксборолан-2-ил)фенил]бис(2',4'',5'-триметил-

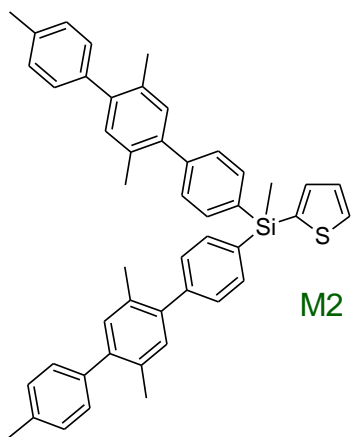


1,1':4',1''-терфенил-4-ил)силан (FM1). 1.6 М раствор н-бутиллития (0.44 мл, 0.7 ммоль) в гексане добавляли по каплям к раствору **M1** (0.50 г, 0.7 ммоль) в 20 мл абсолютного ТГФ при -78 °С. После перемешивания реакционной смеси в течение 30 мин при -75 °С, в нее добавили 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксборолан (0.14 мл, 0.7 ммоль) одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при температуре -78 °С, затем охлаждающую баню убрали, и перемешивание продолжали в течение 1 ч. После завершения реакции в реакционную смесь добавляли 250 мл свежедистиллированного диэтилового эфира, 150 мл дистиллированной воды и 1 мл 1 М HCl. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе.

Продукт очищали методом колоночной хроматографии (элюент толуол). Получили 0,37 г (70%)

от теории) чистого продукта ^1H ЯМР ($\text{CCl}_4\text{-DMSO-d}_6$, δ , ppm): 0.90 (с, 3H), 1.31 (с, 12H), 2.22 (с, 6H), 2.26 (с, 6H), 2.38 (с, 6H), 7.05 (д, $J = 7.9$ Гц, 4H), 7.10-7.23 (перекрывающиеся сигналы, 8H), 7.35 (д, $J = 7.9$ Гц, 4H), 7.56 (д, $J = 7.9$ Гц, 6H), 7.71 (д, $J = 7.9$ Гц, 2H).

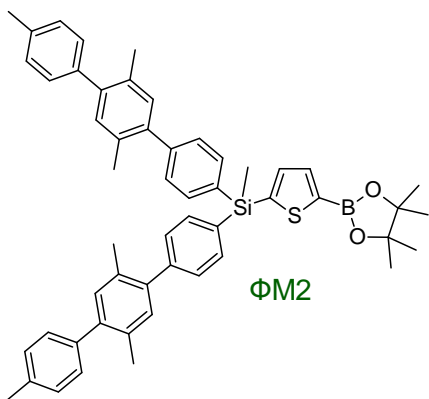
Метил(2-тиенил)бис(2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенил-4-ил)силан (M2). К раствору 4-



бром-2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенила (**33**) (5.7 г, 16.1 ммоль) в 140 мл ТГФ при температуре -75 °С прикапали р-р 1.7 М t-BuLi в пентане (19 мл, 32.2 ммоль). После этого реакционная смесь самопроизвольно нагревается до комнатной температуры. Затем снова охладили до -78 °С и добавили (2-тиенил(метил)дихлорсилан (**48**) (1.59 г, 8.07 ммоль) одной порцией. По окончании реакции в реакционную колбу добавляли 800 мл дистиллированной воды и экстрагировали дважды свежеперегранным эфиром (800 мл). Объединенные органические слои промывают водой до нейтральной

среды, сушат над Na_2SO_4 и упаривают летучие компоненты на роторной испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (3:1). Получили 4,59 г (85% от теории) чистого монодендрона **M2**. ^1H ЯМР ($\text{CCl}_4\text{-DMSO-d}_6$, δ , ppm): 0.94 (с, 3H), 2.23 (с, 6H), 2.26 (с, 6H), 2.38 (с, 6H), 7.05 (д, $J = 8.7$ Гц, 4H), 7.20 (с, 8H), 7.24 (дд, $J_1 = 4.5$ Гц, $J_2 = 3.4$ Гц, 6H), 7.30-7.40 (перекрывающиеся сигналы, 5H), 7.63 (д, $J = 7.9$ Гц, 4H), 7.80 (д, $J = 7.9$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР ($\text{CCl}_4\text{-DMSO-d}_6$, δ , ppm): -2.69, 19.19, 19.21, 20.40, 95.35, 127.84, 128.05, 128.16, 128.25, 130.97, 131.10, 131.40, 131.60, 131.77, 133.28, 134.03, 134.51, 135.32, 136.37, 137.93, 139.43, 140.12, 142.35. ^{29}Si ЯМР ($\text{CCl}_4\text{-DMSO-d}_6$, δ , ppm): -15.81. Вычислено для $\text{C}_{47}\text{H}_{44}\text{SSi}$ (%): С, 84.38; Н, 6.63; S, 4.79; Si, 4.20. Найдено (%): С, 84.40; Н, 6.68; S, 4.48; Si, 4.50.

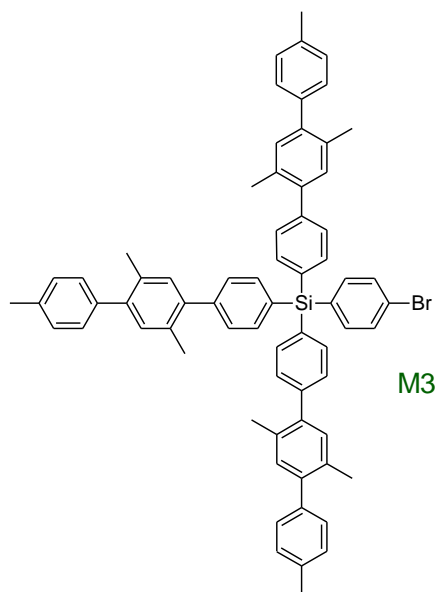
Метил[5-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксборолан-2-ил)-2-тиенил]бис(2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенил-4-ил)силан (ФM2). 1.6 М раствор н-бутиллития (2 мл, 3.1 ммоль) в гексане добавляли по каплям к раствору **M2** (2.0 г, 3.0 ммоль) в 80 мл абсолютного ТГФ при -



-78 °С. После перемешивания реакционной смеси в течение 30 мин при -75 °С, в нее добавили 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксборолан (0.61 мл, 3.0 ммоль) одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при температуре -78 °С, затем охлаждающую баню убирали, и перемешивание продолжали в течение 1 ч. После завершения реакции в реакционную смесь добавляли 500 мл свежедистиллированного диэтилового эфира, 150 мл дистиллированной воды и 3 мл 1 М HCl. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали.

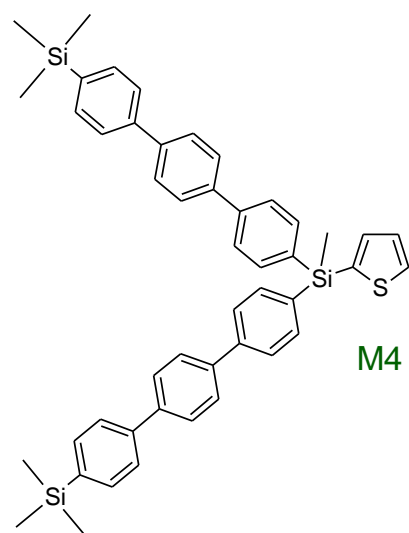
Растворитель упаривали на ротонном испарителе. Получили 2,34 г (98% от теории) чистого продукта ^1H ЯМР ($\text{CCl}_4\text{-DMSO-d}_6$, δ , ppm): 0.95 (с, 3H), 1.31 (с, 12H), 2.23 (с, 6H), 2.26 (с, 6H), 2.38 (с, 6H), 7.07 (д, $J = 10.1$ Гц, 4H), 7.20 (с, 8H), 7.36 (д, $J = 7.9$ Гц, 4H), 7.45 (д, $J = 3.4$ Гц, 1H), 7.58-7.68 (перекрывающиеся сигналы, 5H). ^{13}C -NMR ($\text{CCl}_4\text{-DMSO-d}_6$, δ , ppm): -2.76, 19.18, 19.22, 20.40, 24.11, 24.19, 83.32, 95.35, 128.09, 128.16, 128.25, 130.97, 131.10, 131.39, 131.61, 133.03, 134.02, 135.32, 136.40, 137.02, 137.93, 139.40, 140.12, 142.42, 142.82. ^{29}Si ЯМР ($\text{CCl}_4\text{-DMSO-d}_6$, δ , ppm): -15.92. Вычислено для $\text{C}_{53}\text{H}_{55}\text{BO}_2\text{SSi}$ (%): C, 80.07; H, 6.97; B, 1.36; S, 4.03; Si, 3.53. Найдено (%): C, 79.90; H, 7.17; B, 1.31; S, 4.11; Si, 3.37.

(4-бромфенил)[трис(2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенил-4-ил)]силан (M3). К раствору 4-



M3

бром-2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенила (**33**) (6.93 г, 19.7 ммоль) в 200 мл ТГФ при температуре -40°C прикапали р-р 3М $t\text{-BuLi}$ в пентане (23.9 мл, 40.64 ммоль). После этого реакционная смесь самопроизвольно нагревается до комнатной температуры. Затем снова охладили до -78°C и добавили (4-бромфенил)дихлорметилсилан (**45**) (1.82 г, 6.26 ммоль) одной порцией. По окончании реакции в реакционную колбу добавляли 800 мл дистиллированной воды и экстрагировали дважды свежеперегранным эфиром (800 мл). Объединенные органические слои промывают водой до нейтральной среды, сушат над Na_2SO_4 и упаривают летучие компоненты на ротонной испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (3:1). Получили 2,81 г (45%) чистого монодендрона **M3**. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 2.30 (с, 9H), 2.33 (с, 9H), 2.41 (с, 9H), 7.23 (м, 18H), 7.45 (д, $J = 7.9$ Гц, 6H), 7.56 (дд, $J_1 = 10.1$ Гц, $J_2 = 8.5$ Гц, 4H), 7.60 (д, $J = 7.9$ Гц, 6H).

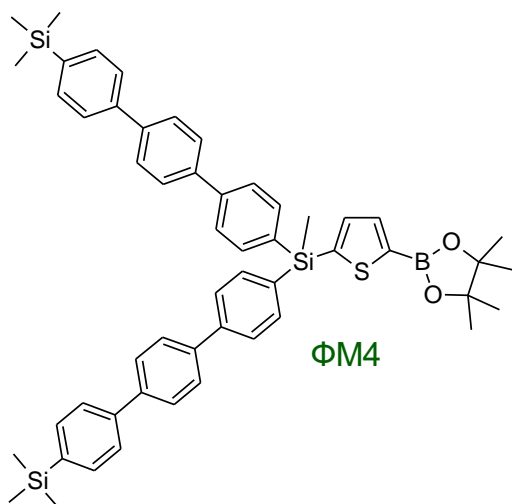


M4

метил(2-тиенил)[бис(4''-триметилсилил-1,1':4',1''-терфенил-4-ил)]силан (M4). К раствору 4-бром-2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенила (**33**) (2.62 г, 6.86 ммоль) в 200 мл ТГФ при температуре -25°C прикапали р-р 1.7 М $t\text{-BuLi}$ в пентане (8 мл, 13.7 ммоль). После этого реакционная смесь самопроизвольно нагревается до комнатной температуры. Затем снова охладили до -5°C и добавили (2-тиенил(метил)дихлорсилан (**48**) (0.67 г, 3.43 ммоль) одной порцией. По окончании реакции в реакционную колбу добавляли 800 мл дистиллированной воды и экстрагировали дважды свежеперегранным эфиром (800 мл). Объединенные

органические слои промывают водой до нейтральной среды, сушат над Na_2SO_4 и упаривают летучие компоненты на роторной испарителе. Продукт очищали методом перекристаллизации из толуола. Получили 2,2 г (88% от теории) чистого монодендрона **M4**. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.31 (с, 18 H), 0.96 (с, 3H), 7.39 (д, $J = 3.1$ Гц, 1H), 7.45 (дд, $J_1 = 3.7$ Гц, $J_2 = 1.2$ Гц, 1 H), 7.57-7.73 (перекрывающиеся сигналы, 24H), 7.76 (дд, $J_1 = 3.7$ Гц, $J_2 = 1.2$ Гц, 1 H).

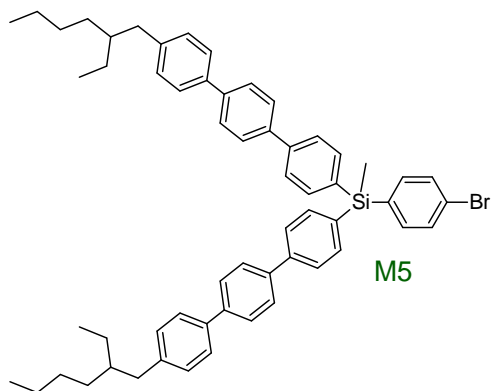
[{метил[5-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан-2-ил)-2-тиенил]силандиил}бис(1,1':4',1''-терфенил-4'',4-диил)]бис(триметилсилан) (ФМ4). 1.6 М



раствор *n*-бутиллития (0.9 мл, 1.4 ммоль) в гексане добавляли по каплям к раствору **M4** (1.0 г, 1.4 ммоль) в 120 мл абсолютного ТГФ при -78 °С. После перемешивания реакционной смеси в течение 30 мин при -75 °С, в нее добавили 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан (0.29 мл, 1.4 ммоль) одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при температуре -78 °С, затем охлаждающую баню убирали, и перемешивание продолжали в течение 1 ч. После завершения реакции в реакционную смесь

добавляли 500 мл свежедистиллированного диэтилового эфира, 150 мл дистиллированной воды и 2 мл 1 М HCl . Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Получили 0.7 г (60% от теории) чистого продукта ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.31 (с, 18 H), 0.96 (с, 3 H), 1.35 (с, 12 H), 7.57-7.73 (перекрывающиеся сигналы, 26H).

(4-бромфенил)(метил)бис[4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил-4-ил]силан (M5). К

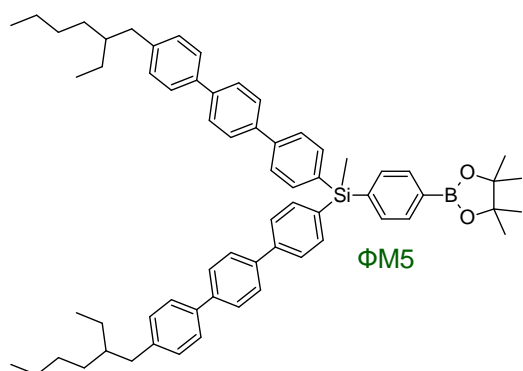


раствору 4-бром-4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенила (**38**) (12.79 г, 25.8 ммоль) в 500 мл ТГФ при температуре -25 °С прикапали р-р 1.7 М *t*-BuLi в пентане (30.7 мл, 51.6 ммоль). После этого реакционная смесь самопроизвольно нагревается до комнатной температуры. Затем снова охладили до -78 °С и добавили (4-бромфенил)дихлорметилсилан (**45**) (3.14 г, 11.6 ммоль) одной порцией. По окончании реакции в реакционную колбу добавляли 800 мл дистиллированной воды и экстрагировали дважды свежеперегранным эфиром (800 мл). Объединенные органические слои

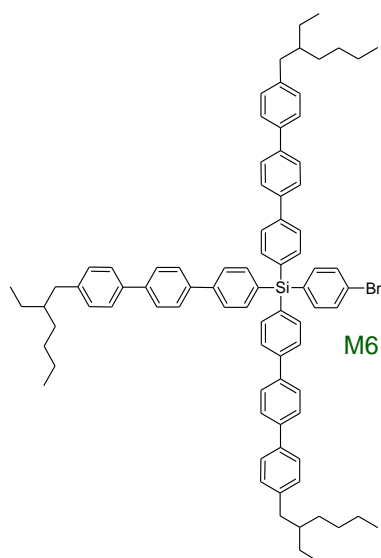
промывают водой до нейтральной среды, сушат над Na_2SO_4 и упаривают летучие компоненты на роторной испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в

смеси гексан-толуол (5:1). Получили 8,0 г (80% от теории) чистого монодендрона **M5**. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.90-0.95 (м, 15H), 1.28-1.40 (м, 16H), 1.64 (м, $J = 5.9$ Гц, 2H), 2.61 (м, $J = 6.6$ Гц, 4H), 7.26 (м, $J = 8.1$ Гц, 4H), 7.47 (м, $J = 8.1$ Гц, 2H), 7.55-7.62 (м, 6H), 7.65 (м, $J = 8.1$ Гц, 4H), 7.89 (м, $J = 8.1$ Гц, 4H), 7.71 (с, 8H). ^{13}C (CDCl_3 , δ , ppm): -3.29; 10.84; 14.18; 21.48; 23.08; 25.48; 28.90; 32.41; 39.80; 41.12; 124.55; 125.32; 126.57; 126.69; 127.35; 127.46; 128.24; 129.10; 129.70; 131.20; 134.20; 135.00; 135.80; 137.00; 137.80; 137.90; 139.40; 140.40; 141.30; 141.90. Вычислено для $\text{C}_{59}\text{H}_{65}\text{BrSi}$ (%): C, 80.33; H, 7.43; Br, 9.06; Si, 3.18. Найдено (%): C, 80.07; H, 7.65; Br, 9.00; Si, 2.98.

бис[4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил-4-ил](метил)[4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксборолан-2-ил)фенил]силан (ФМ5). 1.6 М раствор н-бутиллития (7.86 мл, 12.5 ммоль) в гексане добавляли по каплям к раствору **M5** (7.4 г, 8.4 ммоль) в 200 мл абсолютного ТГФ при -78 °С. После перемешивания реакционной смеси в течение 30 мин при -75 °С, в нее добавили 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксборолан (2.7 мл, 12.2 ммоль) одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при температуре -78 °С, затем охлаждающую баню убрали, и перемешивание продолжали в течение 1 ч. После завершения реакции в реакционную смесь добавляли 500 мл свежедистиллированного диэтилового эфира, 350 мл дистиллированной воды и 5 мл 1 М HCl. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом перекристаллизации из гексана. Получили 6,62 г (85% от теории) чистого продукта ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.90-0.95 (м, 15H), 1.28-1.40 (м, 16H), 1.34 (с, 12 H), 1.64 (м, 2H), 2.56 (м, 4H), 7.26 (д, $J = 8.5$ Гц, 4H), 7.54 (д, $J = 8.2$ Гц, 4H), 7.58-7.64 (м, 10H), 7.71 (с, 8H), 7.83 (д, $J = 7.6$ Гц, 2H).



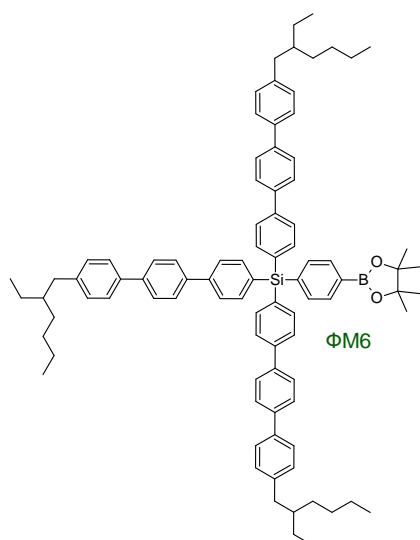
(4-бромфенил)трис[4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил-4-ил]силан (М6). К раствору 4-



бром-4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенила (**38**) (9.32 г, 18.83 ммоль) в 500 мл ТГФ при температуре $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ прикапали р-р 1.7 М $t\text{-BuLi}$ в пентане (24 мл, 38.4 ммоль). После этого реакционная смесь самопроизвольно нагревается до комнатной температуры. Затем снова охладили до $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ и добавили (4-бромфенил)дихлорметилсилан (**45**) (1.65 г, 5.7 ммоль) одной порцией. По окончании реакции в реакционную колбу добавляли 800 мл дистиллированной воды и экстрагировали дважды свежеперегнанным эфиром (800 мл). Объединенные органические слои промывают водой до нейтральной среды, сушат над Na_2SO_4 и упаривают летучие компоненты на роторной испарителе.

Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (5:1). Получили 5,73 г (83% от теории) чистого монодендрона **М6**. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.91 (т, $J = 7.3$ Гц, 18 Н), 1.32 (м, 24 Н), 1.63 (м, 3 Н), 2.59 (д, $J = 6.7$ Гц, 6 Н), 7.26 (д, $J = 7.94$ Гц, 6 Н), 7.55-7.61 (м, 10 Н), 7.72 (м, 24 Н). ^{13}C (CDCl_3 , δ , ppm): 10.75; 14.11; 23.01; 25.38; 28.82; 32.31; 39.71; 41.03; 124.84; 126.54; 126.62; 127.30; 127.41; 129.64; 131.18; 132.27; 133.23; 136.81; 137.70; 137.93; 139.22; 140.37; 141.23; 142.04. ^{29}Si ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -14.16. Вычислено для $\text{C}_{84}\text{H}_{91}\text{BrSi}$ (%): С, 83.48; Н, 7.59; Br, 6.61; Si, 2.32. Найдено (%): С, 83.63; Н, 7.71; Br, 6.41; Si, 2.22.

трис[4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил-4-ил][4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-

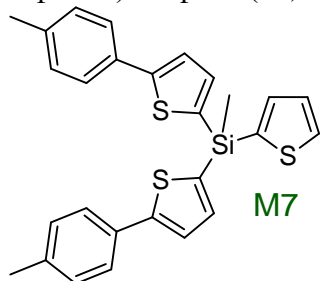


диоксобонолан-2-ил)фенил]силан (ФМ6). 1.6 М раствор $n\text{-BuLi}$ (1.25 мл, 2.01 ммоль) в гексане добавляли по каплям к раствору **М6** (1.35 г, 1.1 ммоль) в 50 мл абсолютного ТГФ при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. После перемешивания реакционной смеси в течение 30 мин при $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$, в нее добавили 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксобонолан (0.43 мл, 2.11 ммоль) одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при температуре $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, затем охлаждающую баню убирали, и перемешивание продолжали в течение 1 ч. После завершения реакции в реакционную смесь добавляли 250 мл свежедистиллированного диэтилового эфира, 150 мл дистиллированной воды и 1 мл 1 М HCl .

Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Получили 1,37 г (95% от теории) чистого продукта ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.91 (т, $J = 7.3$ Гц, 18 Н), 1.29 (м, 24 Н), 1.35 (с, 12 Н), 1.60 (м,

3 Н), 2.58 (д, J = 6.7 Гц, 6 Н), 7.26 (д, J = 7.94 Гц, 6 Н), 7.55 (д, J = 7.94 Гц, 6 Н), 7.69 (м, 26 Н), 7.87 (д, J = 7.3 Гц, 2 Н).

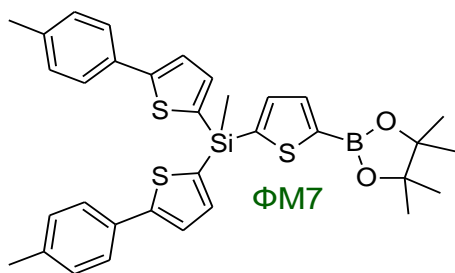
метил(2-тиенил){бис[5-(4-метилфенил)-2-тиенил]}силан (M7). К раствору 2- (4-



метилфенил)тиофена (39) (7.63 г, 43.75 ммоль) в 300 мл ТГФ при температуре -75 °С прикапали р-р 2.5 М n-BuLi в гексане (17,5 мл, 43.75 ммоль). После этого реакционная смесь самопроизвольно нагревается до 0 °С. Затем снова охладили до -75 °С и добавили (2-тиенил(метил)дихлорсилан (48) (4.1 г, 20.83 ммоль) одной порцией. По окончании реакции в реакционную колбу добавляли 800 мл дистиллированной воды и

экстрагировали дважды свежеперегранным эфиром (800 мл). Объединенные органические слои промывают водой до нейтральной среды, сушат над Na₂SO₄ и упаривают летучие компоненты на роторной испарителе. Продукт очищали методом колоночной хроматографии (элюент гексан). Получили 9,45 г (96% от теории) чистого монодендрона M7. ¹H ЯМР (CCl₄-DMSO-d₆, δ, ppm): 0.94 (с, 3Н), 2.35 (с, 6Н), 7.14 (д, J = 7.9 Гц, 4Н), 7.23 (дд, J₁ = 4.9 Гц, J₂ = 3.1 Гц, 1 Н), 7.33 (д, J = 3.7 Гц, 2Н), 7.39 (д, J = 3.7 Гц, 2Н), 7.43 (д, J = 3.1 Гц, 1Н), 7.50 (д, J = 7.9 Гц, 4Н), 7.78 (д, J = 4.9 Гц, 1Н).

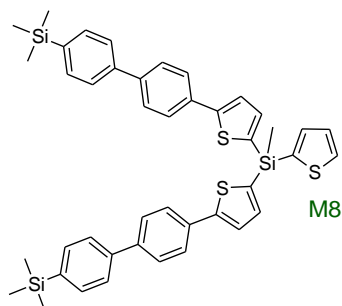
Метил[5-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксборолан-2-ил)-2-тиенил]бис[5-(4-метилфенил-2-тиенил)]силан (ФM7). 2.5 М раствор н-бутиллития (6.35 мл, 15.9 ммоль) в гексане добавляли по каплям к раствору M7 (7.5 г, 15.9 ммоль) в 100 мл абсолютного ТГФ при -78 °С. После перемешивания реакционной смеси в течение 30 мин при -75 °С, в нее добавили 2-



изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксборолан (3.24 мл, 15.9 ммоль) одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при температуре -78 °С, затем охлаждающую баню убирали, и перемешивание продолжали в течение 1 ч. После завершения реакции в реакционную смесь добавляли 500 мл свежедистиллированного

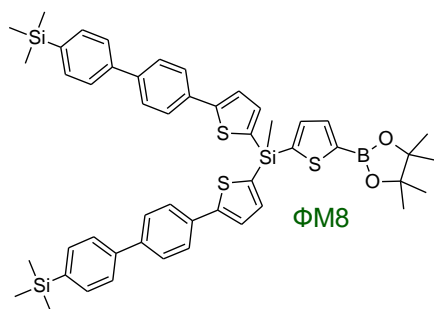
диэтилового эфира, 150 мл дистиллированной воды и 15 мл 1 М HCl. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Получили 9.26 г (98% от теории) чистого продукта ¹H ЯМР (CCl₄-DMSO-d₆, δ, ppm): 0.95 (с, 3Н), 1.30 (с, 12Н), 2.35 (с, 6Н), 7.14 (д, J = 7.9 Гц, 4Н), 7.33 (д, J = 3.7 Гц, 2Н), 7.39 (д, J = 3.7 Гц, 2Н), 7.48-7.51 (перекрывающиеся сигналы, 5Н), 7.62 (д, J = 2.4 Гц, 1Н).

[[метил(2-тиенил)силандиил]бис(тиен-5,2-диилбифенил-4',4-диил)]бис(триметилсилан)



(M8). К раствору 2- (4'-триметил[1,1'-бифенил]-4-ил)тиофена (**40**) (2.55 г, 8.26 ммоль) в 80 мл ТГФ при температуре $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ прикапали р-р 1.6 М n-BuLi в гексане (5.2 мл, 8.26 ммоль). После этого реакционная смесь самопроизвольно нагревается до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Затем снова охладили до $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ и добавили (2-тиенил(метил)дихлорсилан (**48**) (0.81 г, 4.13 ммоль) одной порцией. По окончании реакции в реакционную колбу добавляли 800 мл дистиллированной воды и экстрагировали дважды свежеперегранным эфиром (800 мл). Объединенные органические слои промывают водой до нейтральной среды, сушат над Na_2SO_4 и упаривают летучие компоненты на роторной испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (3:1). Получили 2,69 г (88% от теории) чистого монодендрона **M8**. ^1H ЯМР ($\text{CCl}_4\text{-DMSO-d}_6$, δ , ppm): 0.28 (с, 18H), 0.98 (с, 3H), 7.27 (д, $J = 4.9$ Гц, 1H), 7.41 (д, $J = 3.7$ Гц, 2H), 7.47 (д, $J = 2.4$ Гц, 1H), 7.50-7.67 (перекрывающиеся сигналы, 14H), 7.73 (д, $J = 7.9$ Гц, 4 H), 7.86 (д, $J = 5.5$ Гц, 1H).

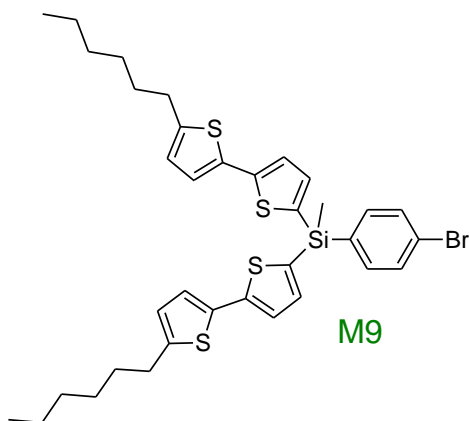
{[метил[5-(4,4,5,5-тетраматил-1,3,2-диоксборолан-2-ил)-2-тиенил]силандиил]бис(тиен-5,2-



диилбифенил-4',4-диил)]бис(триметилсилан) (ФМ8). 1.6 М раствор н-бутиллития (1.48 мл, 2.4 ммоль) в гексане добавляли по каплям к раствору **M8** (1.67 г, 2.3 ммоль) в 50 мл абсолютного ТГФ при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. После перемешивания реакционной смеси в течение 1 часа при $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$, в нее добавили 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраматил-1,3,2-диоксборолан (0.46 мл, 2.3 ммоль) одной порцией.

Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при температуре $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, затем охлаждающую баню убирали, и перемешивание продолжали в течение 1 ч. После завершения реакции в реакционную смесь добавляли 500 мл свежедистиллированного диэтилового эфира, 150 мл дистиллированной воды и 2 мл 1 М HCl. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Получили 1.36 г (70% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР ($\text{CCl}_4\text{-DMSO-d}_6$, δ , ppm): 0.28 (с, 18H), 1.30 (с, 12H), 0.98 (с, 3H), 7.41 (д, $J = 3.7$ Гц, 2H), 7.50-7.67 (перекрывающиеся сигналы, 16H), 7.73 (д, $J = 7.9$ Гц, 4 H).

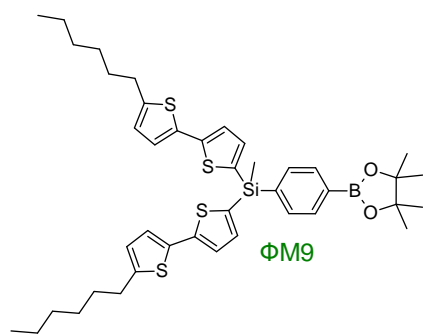
(4-бромфенил)(метил)бис(5'-гексил-2,2'-битиенил-5-ил)силан (M9). К раствору 5-гексил-2,2'-



битиофена (**41**) (4.58 г, 18.3 ммоль) в 100 мл ТГФ при температуре $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ прикапали р-р 2.5 М n-BuLi в гексане (7.17 мл, 18.3 ммоль). После этого реакционная смесь самопроизвольно нагревается до комнатной температуры. Затем снова охладили до $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ и добавили (4-бромфенил)дихлорметилсилан (**45**) (2.42 мл, 9.1 ммоль) одной порцией. По окончании реакции в реакционную колбу добавляли 800 мл дистиллированной воды и экстрагировали

дважды свежеперегранным эфиром (800 мл). Объединенные органические слои промывают водой до нейтральной среды, сушат над Na_2SO_4 и упаривают летучие компоненты на роторной испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (5:1). Получили 5,11 г (86% от теории) чистого монодендрона **M9**. ^1H ЯМР CDCl_3 , δ , ppm): 0.82-0.93 (перекрывающиеся сигналы, 9H), 1.25-1.45 (перекрывающиеся сигналы, 12 H), 1.66 (м, $J = 7.3$ Гц, 4H), 2.77 (т, $J = 7.3$ Гц, 4H), 6.66 (дд, $J_1 = 3.7$ Гц, $J_2 = 1.2$ Гц, 2H), 6.99 (д, $J = 3.7$ Гц, 2H), 7.18 (дд, $J_1 = 4.9$ Гц, $J_2 = 1.2$ Гц, 4H), 7.50 (дд, $J_1 = 12.8$ Гц, $J_2 = 4.2$ Гц, 4H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm): -1.40; -14.07; 22.55; 28.71; 30.14; 31.52; 31.54; 123.93; 124.34; 124.83; 125.04; 131.19; 132.79; 134.25; 134.30, 136.27; 137.85; 145.12; 145.96. ^{29}Si NMR (CDCl_3 , δ , ppm): -20.19. Вычислено для $\text{C}_{35}\text{H}_{41}\text{BrS}_4\text{Si}$ (%): C, 60.23; H, 5.92; Br, 11.45; S, 18.38; Si, 4.02. Найдено (%): C, 60.24; H, 5.89; Br, 11.53; S, 18.27; Si, 3.94. MALDI-MS: m/z 696.86 [M^+ , вычислено 696.10].

бис(5'-гексил-2,2'-битиен-5-ил)(метил)[4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксиборолан-2-ил)фенил]силан (ФM9). 1.6 М раствор н-бутиллития (4.34 мл, 6.9 ммоль) в гексане добавляли по каплям к раствору **M9** (5.00 г, 7.2 ммоль) в 200 мл абсолютного ТГФ при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. После

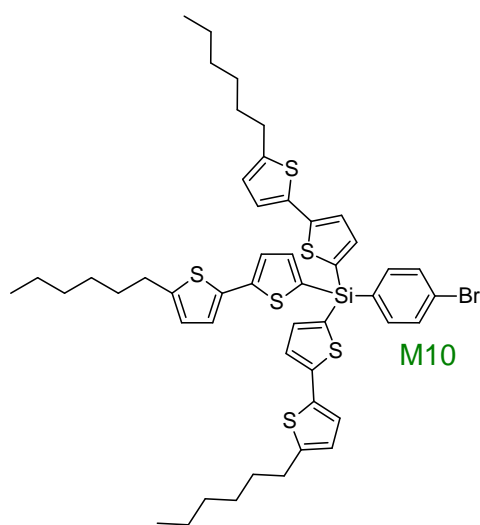


перемешивания реакционной смеси в течение 30 мин при $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$, в нее добавили 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксиборолан (1.46 мл, 7.2 ммоль) одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при температуре $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, затем охлаждающую баню убрали, и перемешивание продолжали в течение 1 ч. После завершения реакции в реакционную смесь добавляли 500 мл

свежедистиллированного диэтилового эфира, 150 мл дистиллированной воды и 7 мл 1 М HCl. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом колоночной хроматографии (элюент толуол). Получили 4,55 г (88% от теории) чистого продукта ^1H ЯМР

(CDCl₃, δ, ppm): 0.82-0.93 (перекрывающиеся сигналы, 9H), 1.25-1.45 (перекрывающиеся сигналы, 24 H), 1.66 (м, *J*= 7.3 Гц, 4H), 2.77 (т, *J*=7.3 Гц, 4H), 6.66 (д, *J*= 3.7 Гц, 2H), 6.99 (д, *J*= 3.1 Гц, 2H), 7.18 (дд, *J*₁= 6.1 Гц, *J*₂= 3.1 Гц, 4H), 7.64 (д, *J*= 7.9 Гц, 2H), 7.82 (д, *J*= 7.9 Гц, 2H). ¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm): -1.37; 14.04; 22.53; 24.83; 28.69; 30.14; 31.50; 31.53; 83.83; 123.83; 124.31; 124.79; 133.43; 133.94; 134.04; 134.42; 137.74; 138.70; 144.89; 145.79. ²⁹Si NMR (CDCl₃, δ, ppm): -20.51. Вычислено для C₄₁H₅₃BO₂S₄Si (%): C, 66.10; H, 7.17; S, 17.21; Si, 3.77. Найдено: C, 66.30; H, 7.34; S, 17.11; Si, 3.88. MALDI-MS: *m/z* 744.01 [M⁺, вычислено 744.28].

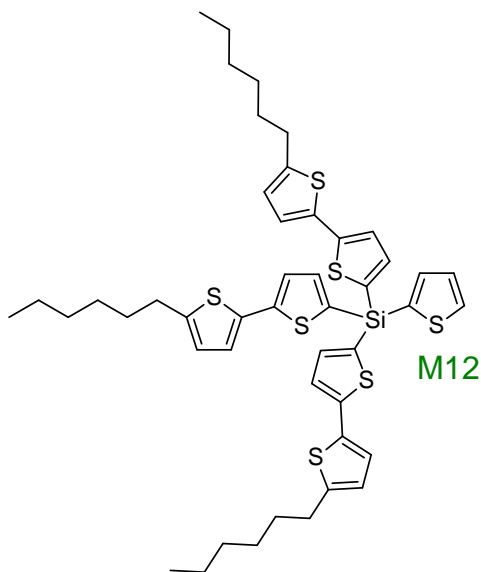
(4-бромфенил)трис(5'-гексил-2,2'-битиенил-5-ил)силан (M10). К раствору 5-гексил-2,2'-



битиофена (**41**) (12.00 г, 48.0 ммоль) в 400 мл ТГФ при температуре -78 °С прикапали р-р 1.6 М n-BuLi в гексане (30 мл, 48.0 ммоль). После этого реакционная смесь самопроизвольно нагревается до комнатной температуры. Затем снова охладили до -78 °С и добавили (4-бромфенил)дихлорметилсилан (**45**) (4.34 г, 15 ммоль) одной порцией. По окончании реакции в реакционную колбу добавляли 800 мл дистиллированной воды и экстрагировали дважды свежеперегнанным эфиром (800 мл). Объединенные органические слои промывают водой до

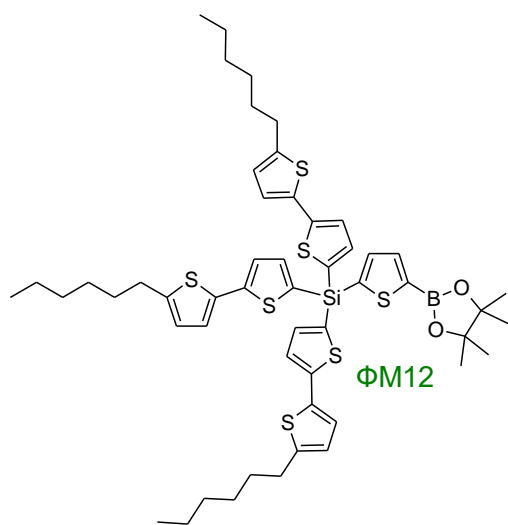
нейтральной среды, сушат над Na₂SO₄ и упаривают летучие компоненты на роторной испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в петролейном эфире. Получили 11,12 г (78% от теории) чистого монодендрона **M10**. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 0.90 (т, *J* = 6.7 Гц, 9H), 1.25-1.45 (перекрывающиеся сигналы, 18 H), 1.68 (м, *J* = 7.3 Гц, 6H), 2.80 (т, *J* = 7.6 Гц, 6H), 6.68 (д, *J* = 3.7 Гц, 3H), 7.05 (д, *J* = 3.7 Гц, 3H), 7.22 (д, *J* = 3.7 Гц, 3H), 7.30 (д, *J* = 3.7 Гц, 3H), 7.57 (с, 4H). ¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm): 14.06, 22.55, 28.70, 30.15, 31.51, 31.53, 124.16, 124.38, 124.88, 125.64, 130.62, 131.30, 132.56, 134.13, 137.03, 139.33, 146.01, 146.16. ²⁹Si NMR (CDCl₃, δ, ppm): -29.99. Вычислено для C₄₈H₅₅BrS₆Si (%): C, 61.84; H, 5.95; Br, 8.57; S, 20.64; Si, 3.01. Найдено (%): C, 61.75; H, 6.06, Br, 8.45, S, 20.35; Si, 2.85. MALDI-MS: *m/z* 932.89 [M⁺, вычислено 933.37].

(2-тиенил)трис(5'-гексил-2,2'-битиенил-5-ил)силан (M12). К раствору 5-гексил-2,2'-битиофена (**41**) (3.30 г, 13.19 ммоль) в 60 мл ТГФ при температуре -75 °С прикапали р-р 2.5 М n-BuLi в гексане (5,28 мл, 13.19 ммоль). После этого реакционная смесь самопроизвольно нагревается до 0 °С. Затем снова охладили до -75 °С и добавили 2-тиенилтриэтоксисилан (**50**)



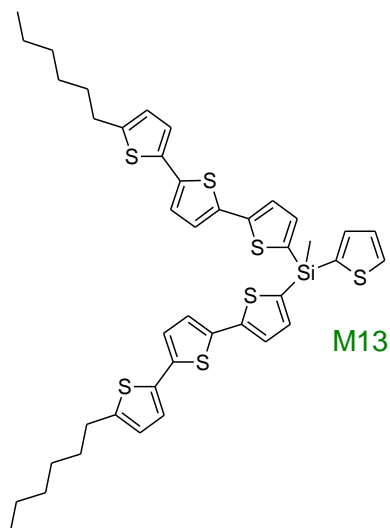
(1.03 г, 4.19 ммоль) одной порцией. По окончании реакции в реакционную колбу добавляли 800 мл дистиллированной воды и экстрагировали дважды свежеперегнанным эфиром (800 мл). Объединенные органические слои промывают водой до нейтральной среды, сушат над Na_2SO_4 и упаривают летучие компоненты на роторной испарителе. Продукт очищали методом колоночной хроматографии (элюент гексан). Получили 2,99 г (83% от теории) чистого монодендрона **M12**. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.89 (т, $J = 6.7$ Гц, 9H), 1.25-1.45 (перекрывающиеся сигналы, 18 H), 1.69 (м, $J = 7.3$ Гц, 6H), 2.78 (т, $J = 7.3$ Гц, 6H), 6.66 (д, $J = 3.7$ Гц, 3H), 7.03 (д, $J = 3.7$ Гц, 3H), 7.22 (д, $J = 3.7$ Гц, 3H), 7.28 (дд, $J_1 = 4.9$ Гц, $J_2 = 1.2$ Гц, 1H), 7.36 (д, $J = 3.7$ Гц, 3H), 7.55 (дд, $J_1 = 3.7$ Гц, $J_2 = 1.2$ Гц, 1H), 7.77 (д, $J = 5.5$ Гц, 1H).

2-{5-[трис(5'-гексил-2,2'-битиенил-5-ил)силлил]-2-тиенил}-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксaborolan (ФМ12). 1.6 М раствор н-бутиллития (1.1 мл, 1.7 ммоль) в гексане добавляли по



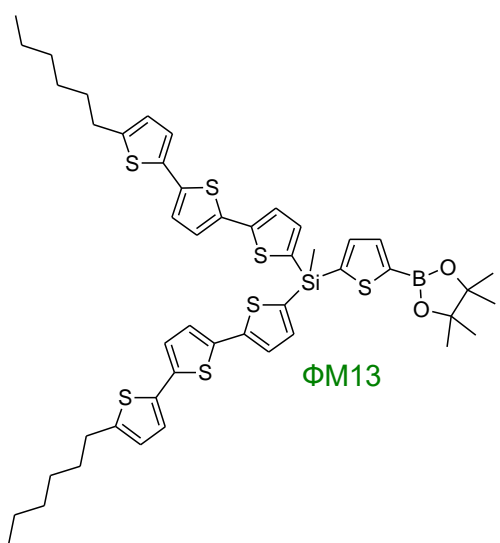
каплям к раствору **M12** (1.5 г, 1.7 ммоль) в 40 мл абсолютного ТГФ при -78°C . После перемешивания реакционной смеси в течение 30 мин при -75°C , в нее добавили 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксaborolan (0.36 мл, 1.7 ммоль) одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при температуре -78°C , затем охлаждающую баню убрали, и перемешивание продолжали в течение 1 ч. После завершения реакции в реакционную смесь добавляли 200 мл свежедистиллированного диэтилового эфира, 150 мл дистиллированной воды и 2 мл 1 М HCl . Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Получили 1.6 г (93% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР ($\text{CCl}_4\text{-DMSO-d}_6$, δ , ppm): 0.87 (т, $J = 6.7$ Гц, 9H), 1.20-1.40 (перекрывающиеся сигналы, 30 H), 1.63 (м, $J = 7.3$ Гц, 6H), 2.75 (т, $J = 7.3$ Гц, 6H), 6.67 (д, $J = 3.7$ Гц, 3H), 7.03 (д, $J = 3.7$ Гц, 3H), 7.21 (д, $J = 3.7$ Гц, 3H), 7.32 (д, $J = 3.7$ Гц, 3H), 7.53 (д, $J = 3.1$ Гц, 1H), 7.64 (д, $J = 3.1$ Гц, 1H).

(2-тиенил)метилбис(5''-гексил-2,2':5',2''-тертиен-5-ил)силан (M13). К раствору 5-гексил-2,2':5',2''-тертиофена (**42**) (3.07 г, 9.2 ммоль) в 200 мл ТГФ при температуре -65 °С прикапали р-р 2.5 М n-BuLi в гексане (3.7 мл, 9.2 ммоль). После этого реакционная смесь самопроизвольно нагревается до 0 °С. Затем снова охладили до -75 °С и добавили 2-тиенил(метил)дихлорсилан (**48**) (0.91 г, 4.6 ммоль) одной порцией. По окончании реакции в реакционную колбу добавляли 800 мл дистиллированной воды и экстрагировали дважды свежеперегранным эфиром (800 мл). Объединенные органические слои промывают водой до нейтральной среды, сушат над Na₂SO₄ и упаривают летучие компоненты на роторной испарителе. Продукт



очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (5:1). Получили 3,27 г (90% от теории) чистого монодендрона **M13**. ¹H ЯМР (CCl₄-DMSO-d₆, δ, ppm): 0.88 (т, J = 6.7 Гц, 6H), 0.94 (с, 3H), 1.25-1.45 (перекрывающиеся сигналы, 12 H), 1.63 (м, J = 7.3 Гц, 4H), 2.76 (т, J = 7.5 Гц, 4H), 6.69 (д, J = 3.5 Гц, 2H), 6.99 (д, J = 3.5 Гц, 2H), 7.03 (д, J = 3.8 Гц, 2H), 7.16 (д, J = 3.8 Гц, 2H), 7.25 (дд, J₁ = 4.7 Гц, J₂ = 3.4 Гц, 1H), 7.30 (с, 4H), 7.45 (дд, J₁ = 3.4 Гц, J₂ = 0.7 Гц, 1H), 7.85 (дд, J₁ = 4.7 Гц, J₂ = 0.7 Гц, 1H). ¹³C NMR (CCl₄-DMSO-d₆, δ, ppm): -0.64, 13.75, 21.96, 28.04, 29.42, 30.93, 95.49, 123.31, 123.46, 124.71, 124.85, 124.90, 128.24, 132.81, 133.22, 133.27, 133.48, 134.00, 136.50, 136.91, 137.72, 143.41, 144.76. ²⁹Si NMR (CCl₄-DMSO-d₆, δ, ppm): -25.31. Вычислено для C₄₁H₄₄S₇Si (%): C, 62.39; H, 5.62; S, 28.44; Si, 3.56. Найдено (%): C, 62.36; H, 5.66; S, 28.22; Si, 3.56.

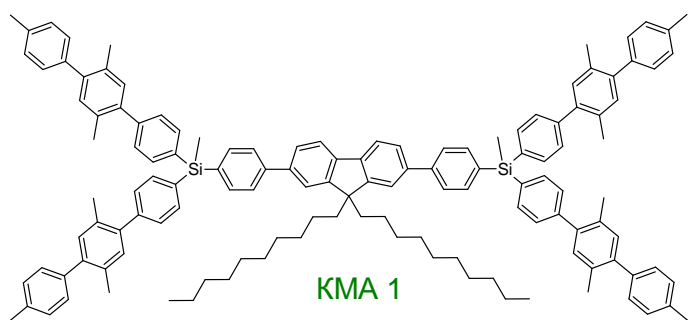
бис(5''-гексил-2,2':5',2''-тетратиен-5-ил)(метил)[5-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксборолан-2-ил)-2-тиенил]силан (ФM13). 1.6 М раствор н-бутиллития (2.34 мл, 3.7 ммоль) в гексане



добавляли по каплям к раствору **M13** (2.95 г, 3.7 ммоль) в 150 мл абсолютного ТГФ при -78 °С. После перемешивания реакционной смеси в течение 30 мин при -75 °С, в нее добавили 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксборолан (0.76 мл, 3.7 ммоль) одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при температуре -78 °С, затем охлаждающую баню убирали, и перемешивание продолжали в течение 1 ч. После завершения реакции в реакционную смесь добавляли 200 мл свежедистиллированного диэтилового эфира, 150 мл дистиллированной воды и 4 мл 1 М HCl. Органическую

фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на ротаторном испарителе. Получили 3.11 г (91% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.89 (т, $J = 6.7$ Гц, 6H), 0.95 (с, 3H), 1.25-1.45 (перекрывающиеся сигналы, 24 H), 1.65 (м, $J = 7.6$ Гц, 4H), 2.78 (т, $J = 7.6$ Гц, 4H), 6.67 (д, $J = 3.7$ Гц, 2H), 6.97 (т, $J = 3.1$ Гц, 4H), 7.07 (д, $J = 3.8$ Гц, 2H), 7.22 (д, $J = 3.5$ Гц, 2H), 7.28 (д, $J = 3.5$ Гц, 2H), 7.52 (д, $J = 3.4$ Гц, 1H), 7.74 (д, $J = 3.4$ Гц, 1H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm): -1.03, 13.19, 21.51, 27.66, 29.09, 30.48, 30.53, 95.27, 123.09, 123.18, 124.48, 124.54, 124.59, 124.97, 125.74, 128.31, 132.94, 133.22, 133.89, 135.55, 136.46, 137.20, 137.49, 143.36, 144.65, 145.54, 151.53. ^{29}Si NMR (CDCl_3 , δ , ppm): -25.19. Вычислено для $\text{C}_{47}\text{H}_{55}\text{BO}_2\text{S}_7\text{Si}$ (%): C, 61.67; H, 6.06; B, 1.18; S, 24.52; Si, 3.07. Найдено (%): C, 61.54; H, 6.13; B, 1.09; S, 24.39; Si, 3.10.

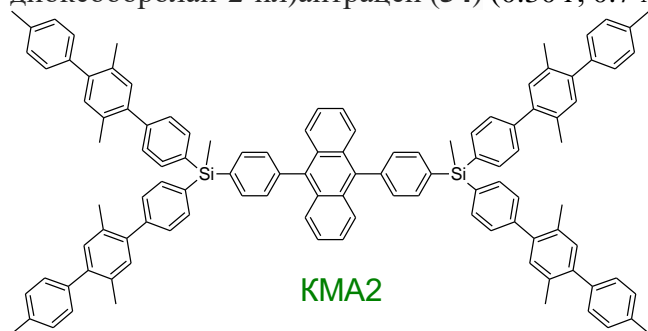
[(9,9-дидецил-9H-флуорен-2,7-диил)дифенил-4,1-диил]бис{метил[бис(2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенил-4-ил)]силан} (КМА1). Дегазированный раствор 2,2'-(9,9-дидецил-9H-флуорен-2,7-диил)бис[4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксборолана] (**52**) (0.50 г, 0.72



ммоль), **M1** (1.06 г, 1.44 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.083 г, 0.07 ммоль) в 20 мл толуола, 2 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 2 мл этанола кипятили в течении 20 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакционную смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл

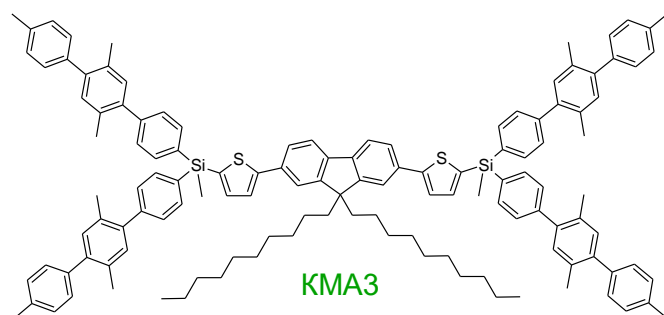
дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на ротаторном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (2:1). Получили 0.82 г (65% от теории) чистого продукта. Мр. 65 °С. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.73 (м, 4H), 0.81 (м, 6H), 0.99 (с, 6H), 1.03-1.2 (м, 24H), 1.22 (м, 4H), 2.05 (м, 4H), 2.31 (с, 12H), 2.34 (с, 12H), 2.43 (с, 12H), 7.18 (с, 4H), 7.21 (с, 4H), 7.25 (м, $J = 8.3$ Гц, 8H), 7.30 (м, $J = 8.3$ Гц, 8H), 7.44 (м, $J = 8.0$ Гц, 8H), 7.63 (д, $J = 1.5$ Гц, 2H), 7.65 (дд, $J_1 = 8.0$ Гц, $J_2 = 1.5$ Гц, 2H), 7.69 (м, $J = 8.0$ Гц, 8H), 7.76 (с, 8H), 7.80 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -3.09, 19.96, 20.00, 21.18, 22.62, 23.84, 29.24, 29.49, 29.55, 30.04, 31.83, 40.50, 55.29, 120.07, 121.51, 126.06, 126.62, 128.78, 128.79, 129.09, 131.84, 131.94, 132.55, 132.66, 134.23, 134.88, 135.07, 135.88, 136.38, 138.70, 139.81, 140.27, 140.46, 140.86, 142.54, 142.80, 151.72. ^{29}Si ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -11.09. Вычислено для $\text{C}_{131}\text{H}_{138}\text{Si}_2$ (%): C, 88.96; H, 7.86; Si, 3.18. Найдено (%): C, 88.83; H, 7.87; Si, 3.26.

[антрацен-9,10-диилбис(4,1-фенилен)]бис{метил[бис(2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенил-4-ил)]силан} (КМА2). Дегазированный раствор 9,10-бис(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан-2-ил)антрацен (**54**) (0.30 г, 0.7 ммоль), **М1** (1.14 г, 1.53 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (0.089 г, 0.08 ммоль) в 30 мл толуола, 3 мл 2 М раствора Na₂CO₃ и 3 мл этанола кипятили в течении 25 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды.



Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (2:1). Получили 0.53 г (52% от теории) чистого продукта. ¹H ЯМР (CCl₄-DMSO-d₆, δ, ppm): 1.04 (с, 6H), 2.23 (с, 12H), 2.30 (с, 12H), 2.38 (с, 12H), 7.09 (д, J = 15.2 Гц, 8H), 7.18 (с, 16H), 7.34 (м, 4H), 7.42 (д, J = 7.3 Гц, 8H), 7.50 (д, J = 6.7 Гц, 4H), 7.68 (д, J = 6.7 Гц, 4H), 7.73 (д, J = 7.3 Гц, 8H), 7.83 (д, J = 6.7 Гц, 4H).

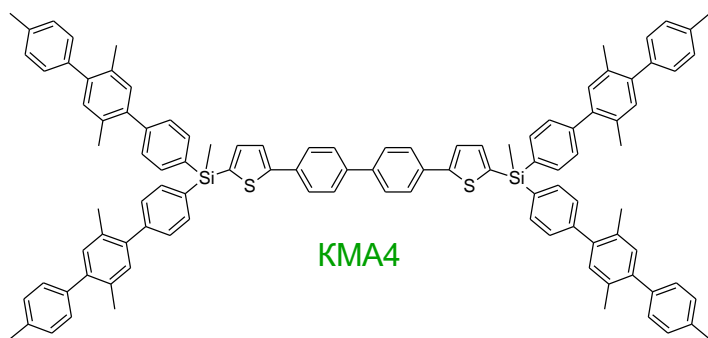
[(9,9-дидецил-9H-флуорен-2,7-диил)дитиен-2,5-ил]бис{метил[бис(2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенил-4-ил)]силан} (КМА3). Дегазированный раствор 2,7-дибром-9,9-дидецилфлуорена (**51**) (0.72 г, 1.19 ммоль), **ФМ2** (2.36 г, 2.98 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (0.085 г, 0.07 ммоль) в 40 мл толуола, 4 мл 2 М раствора Na₂CO₃ и 4 мл этанола кипятили в течении 8 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды.



Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (3:1). Получили 1.5 г (71% от теории) чистого продукта. ¹H ЯМР (CCl₄-DMSO-d₆, δ, ppm): 0.77 (м, 6H), 0.96 (с, 6H), 1.03-1.2 (м, 32H), 2.02 (м, 4H), 2.23 (с, 12H), 2.28 (с, 12H), 2.38 (с, 12H), 7.05 (д, J = 10.4 Гц, 8H), 7.17 (с, 16H), 7.31 (д, J = 4.9 Гц, 2H), 7.37 (д, J = 7.9 Гц, 8H), 7.52 (д, J = 3.7 Гц, 2H), 7.55 (с, 2H), 7.66 (д, J = 7.9 Гц, 12H).

Вычислено для C₁₂₇H₁₃₄S₂Si₂ (%): C, 85.66; H, 7.58; S, 3.60; Si, 3.15. Найдено (%): C, 85.88; H, 7.74; S, 3.45; Si, 3.31.

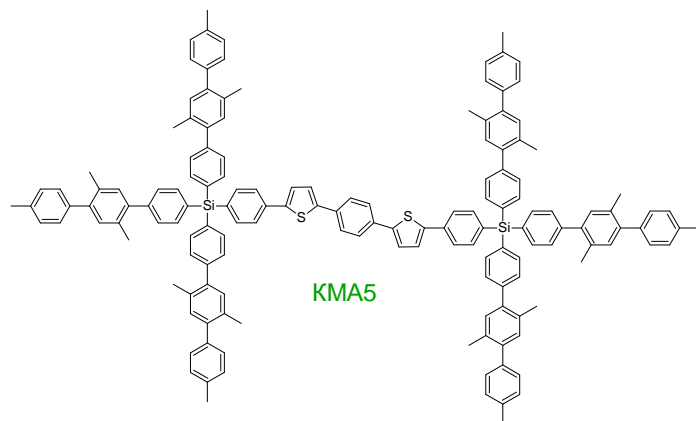
[(1,1'-бифенил-4,4'-диил)дитиен-2,5-ил]бис{метил[бис(2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенил-4-ил)]силан} (КМА4). Дегазированный раствор 4,4'-дибром-1,1'-бифенила (0.88 г,



2.82 ммоль), **ФМ2** (4.41 г, 5.53 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (0.165 г, 0.14 ммоль) в 100 мл толуола, 8 мл 2 М раствора Na₂CO₃ и 8 мл этанола кипятили в течении 8 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь

вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (3:1). Получили 3.31 г (79% от теории) чистого продукта. ¹H ЯМР (CCl₄-DMSO-d₆, δ, ppm): 0.96 (с, 6H), 2.23 (с, 12H), 2.28 (с, 12H), 2.38 (с, 12H), 7.05 (д, J = 10.4 Гц, 8H), 7.17 (с, 16H), 7.31 (д, J = 4.9 Гц, 2H), 7.37 (д, J = 7.9 Гц, 8H), 7.54 (д, J = 3.1 Гц, 2H), 7.66 (д, J = 7.9 Гц, 12H), 7.73 (д, J = 8.5 Гц, 4H). Вычислено для C₁₀₆H₉₄S₂Si₂ (%): C, 85.55; H, 6.37; S, 4.31; Si, 3.77. Найдено (%): C, 85.78; H, 6.34; S, 4.30; Si, 3.83

1,4-фениленбис(тиен-5,2-диил-4,1-фенилен)]бис[трис(2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенил-4-ил)силан] (КМА5). Дегазированный раствор 1,4-бис[5-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-

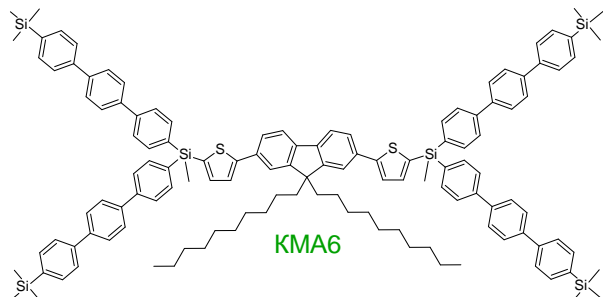


диоксоборолан-2-ил)тиен-2-ил]бензола (**16**) (0.25 г, 0.5 ммоль), **М3** (1.03 г, 1.0 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (0.03 г, 0.03 ммоль) в 30 мл толуола, 3 мл 2 М раствора Na₂CO₃ и 3 мл этанола кипятили в течении 20 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь вылил в 250 мл

толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (5:1). Получили 0.57 г (56% от теории) чистого продукта. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 2.30 (с, 18H), 2.34 (с, 18H), 2.42 (с, 18H), 6.90 (с, 2H), 7.19 (м, 16H), 7.27 (м, 20H), 7.35 (д, J = 3.8 Гц, 2H), 7.40 (д, J = 3.8 Гц, 2H), 7.47 (д, J = 8.1 Гц, 12H), 7.67 (с, 4H), 7.76 (д, J = 8.5 Гц, 20H). ²⁹Si-NMR (CDCl₃,

δ , ppm): δ -14.33. Вычислено для $C_{152}H_{130}S_2Si_2$ (%): C, 87.90; H, 6.31; S, 3.09; Si, 2.70. Найдено (%): C, 88.08; H, 6.54; S, 3.02; Si, 2.65.

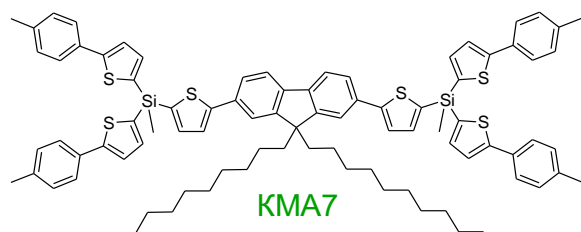
[(9,9-дидецил-9H-флуорен-2,7-диил)дитиен-2,5-ил]бис{метил[бис(4''-триметилсилил-1,1':4',1''-терфенил-4-ил)]силан} (КМА6). Дегазированный раствор 2,7-дибром-9,9-



дидецилфлуорена (**51**) (0.19 г, 0.31 ммоль), **ФМ4** (0.62 г, 0.72 ммоль), $Pd(PPh_3)_4$ (0.042 г, 0.036 ммоль) в 20 мл толуола, 2 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 2 мл этанола кипятили в течении 11 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции

реакционную смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (3:1). Получили 0.35 г (59% от теории) чистого продукта. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , ppm): 0.31 (с, 36 H), 0.77 (м, 6H), 0.96 (с, 6H), 1.03-1.2 (м, 32H), 2.02 (м, 4H), 7.23 (д, $J = 3.1$ Гц, 2H), 7.42 (д, $J = 3.1$ Гц, 2H), 7.57-7.73 (перекрывающиеся сигналы, 54H).

[(9,9-дидецил-9H-флуорен-2,7-диил)бис(тиен-5,2-диил)бис(метил{бис[5-(4-метилфенил)-2-тиенил]}силан) (КМА7). Дегазированный раствор 2,7-дибром-9,9-

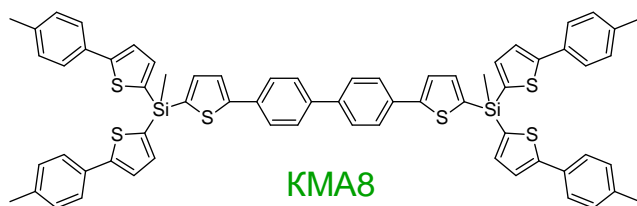


дидецилфлуорена (**51**) (2.40 г, 3.98 ммоль), **ФМ7** (5.00 г, 8.35 ммоль), $Pd(PPh_3)_4$ (0.48 г, 0.41 ммоль) в 60 мл толуола, 10 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 10 мл этанола кипятили в течении 8 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры.

После завершения реакции реакционную смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (10:1). Получили 4.41 г (80% от теории) чистого продукта. 1H ЯМР (CCl_4 -DMSO- d_6 , δ , ppm): 0.79 (м, 6H), 0.96 (с, 6H), 1.03-1.2 (м, 24H), 2.02 (м, 4H), 2.35 (с, 12H), 7.15 (д, $J = 7.9$ Гц, 8H), 7.40 (дд, $J_1 = 7.9$ Гц, $J_2 = 3.7$ Гц, 10H), 7.51 (м, 12H), 7.63 (д, $J = 7.9$ Гц, 2H), 7.70 (д, $J = 7.9$ Гц, 2H).

[бифенил-4,4'-диилбис(тиен-5,2-диил)бис(метил{бис[5-(4-метилфенил)-2-тиенил]}силан) (КМА8). Дегазированный раствор 4,4'-дибром-1,1'-бифенила (0.4 г, 1.27 ммоль), **ФМ7** (5.00 г, 8.35 ммоль), $Pd(PPh_3)_4$ (0.15 г, 0.13 ммоль) в 30 мл толуола, 3 мл 2 М раствора

Na_2CO_3 и 3 мл этанола кипятили в течении 10 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола



и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на

ротормном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в толуоле и перекристаллизацией из смеси толуол:гексан в соотношении 1:1. Получили 1.1 г (79% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР ($\text{CCl}_4\text{-DMSO-d}_6$, δ , ppm): 0.97 (с, 6H), 2.35 (с, 12H), 7.15 (д, $J = 7.9$ Гц, 8H), 7.40 (дд, $J_1 = 9.7$ Гц, $J_2 = 3.7$ Гц, 10H), 7.52 (м, 10H), 7.70 (дд, $J_1 = 15.9$ Гц, $J_2 = 8.5$ Гц, 8H).

{бифенил-4,4'-диилбис[тиен-5,2-диил(метилсилантриил)бис(тиен-5,2-диилбифенил-4',4'-диил)]}тетракис(триметилсилан) (KMA9). Дегазированный раствор 4,4'-дибром-1,1'-бифенила

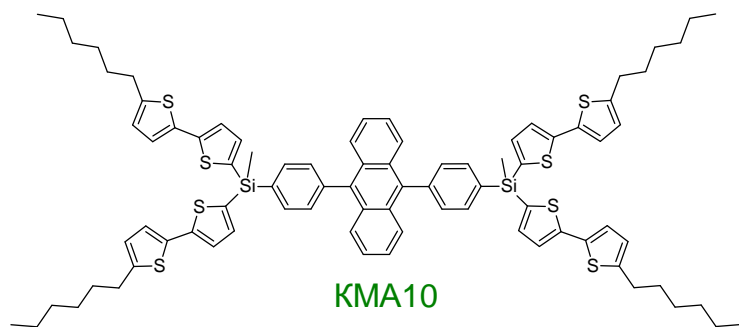


(0.23 г, 0.74 ммоль), **ФМ8** (1.22 г, 1.41 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.43 г, 0.04 ммоль) в 30 мл толуола, 3 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 3 мл этанола кипятили в течении 9 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной

температуры. После завершения реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на ротормном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в горячем толуоле и перекристаллизацией из толуола. Получили 0.94 г (78% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.29 (с, 36H), 1.02 (с, 6), 7.45 (м, 12H), 7.60 (м, 28H), 7.72 (м, 12H). Вычислено для $\text{C}_{98}\text{H}_{94}\text{S}_6\text{Si}_2$ (%): C, 72.09; H, 5.80; S, 11.78; Si, 10.32. Найдено (%): C, 70.37; H, 5.81; S, 10.57; Si, 11.97.

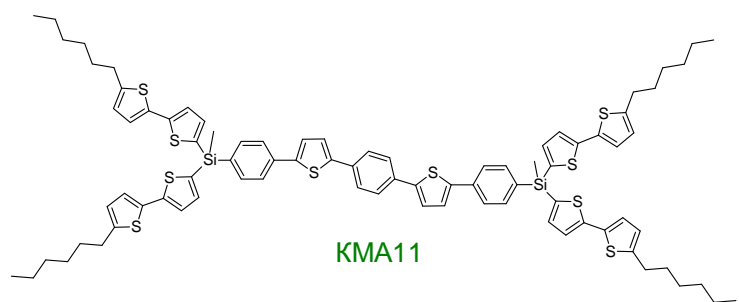
[антрацен-9,10-диилбис(4,1-фенилен)]бис[бис(5'-гексил-2,2'-битиен-5-ил)(метилсилан) (KMA10). Дегазированный раствор 9,10-дибромантрацена (0.23 г, 0.684 ммоль), **ФМ9** (1.23 г, 1.66 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.096 г, 0.083 ммоль) в 30 мл толуола, 3 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 3 мл этанола кипятили в течении 24 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на ротормном

испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии на силикагеле



в смеси гексан-толуол (3:1). Получили 0.74 г (71% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.89 (с, 12H), 1.03 (с, 6), 1.26-1.34 (м, 16H), 1.37 (м, 8H), 1.67 (м, $J = 7.5$ Гц, 8H), 2.79 (т, $J = 7.6$ Гц, 8H), 6.69 (дд, $J_1 = 3.5$ Гц, $J_2 = 1.0$ Гц, 4H), 7.06 (д, $J = 3.5$ Гц, 4H), 7.25 (д, $J = 3.5$ Гц, 4H), 7.35 (м, 4H), 7.36 (д, $J = 3.5$ Гц, 4H), 7.51 (м, $J = 8.0$ Гц, 4H), 7.71 (м, 4H), 7.87 (м, $J = 8.0$ Гц, 4H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -1.13, 14.05, 22.56, 28.72, 30.17, 31.54, 31.55, 123.92, 124.41, 124.83, 125.13, 126.94, 129.72, 130.96, 133.63, 134.42, 134.43, 134.72, 136.89, 137.87, 140.80, 145.00, 145.89. ^{29}Si ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -20.3. Вычислено для $\text{C}_{84}\text{H}_{90}\text{S}_8\text{Si}_2$ (%): C, 71.44; H, 6.42; S, 18.16; Si, 3.98. Найдено (%): C, 71.31; H, 6.50; S, 17.82; Si, 3.82.

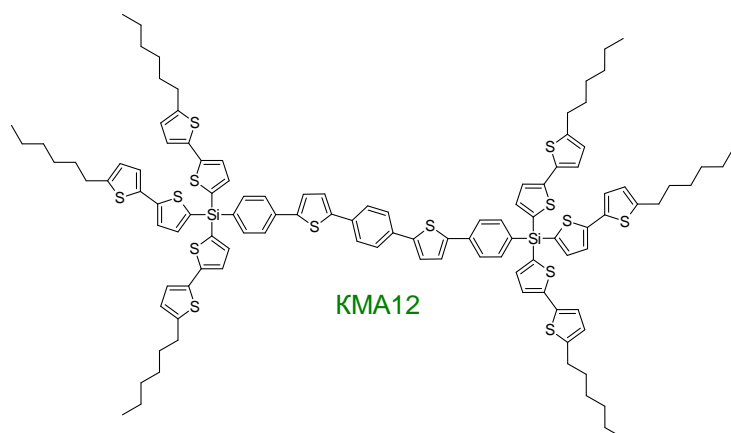
[1,4-фениленбис(тиен-5,2-диил-4,1-фенилен)]бис[бис(5'-гексил-2,2'-битиен-5-ил)(метил)силан] (KMA11). Дегазированный раствор 1,4-бис[5-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-



диоксоборолан-2-ил)тиен-2-ил]бензола (**16**) (1.45 г, 2.9 ммоль), **M9** (4.5 г, 6.4 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.165 г, 0.14 ммоль) в 100 мл толуола, 8 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 8 мл этанола кипятили в течении 22 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (3:1). Получили 2.8 г (65% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.9 (т, $J = 6.7$ Гц, 12H), 0.92 (с, 6H), 1.23-1.42 (перекрывающиеся сигналы, 24H), 1.68 (м, 8H), 2.78 (т, $J = 7.5$ Гц, 8H), 6.67 (д, $J = 3.5$ Гц, 4H), 7.02 (д, $J = 3.5$ Гц, 4H), 7.20 (д, $J = 3.5$ Гц, 4H), 7.24 (д, $J = 3.5$ Гц, 4H), 7.34 (дд, $J_1 = 8.8$ Гц, $J_2 = 3.8$ Гц, 4H), 7.65 (д, $J = 6.2$ Гц, 12H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm): -1.32, 14.06, 22.54, 28.70, 30.14, 31.50, 31.53, 123.86, 124.13, 124.33, 124.60, 124.80, 124.98, 125.95, 133.33, 133.36, 134.38, 134.52, 135.34, 135.60, 137.76, 143.34, 143.45, 144.95, 145.84. ^{29}Si NMR (CDCl_3 , δ , ppm): -20.53.

[1,4-фениленбис(тиен-5,2-диил-4,1-фенилен)]бис[трис(5'-гексил-2,2'-битиен-5-ил)силан] (KMA12). Дегазированный раствор 1,4-бис[5-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-

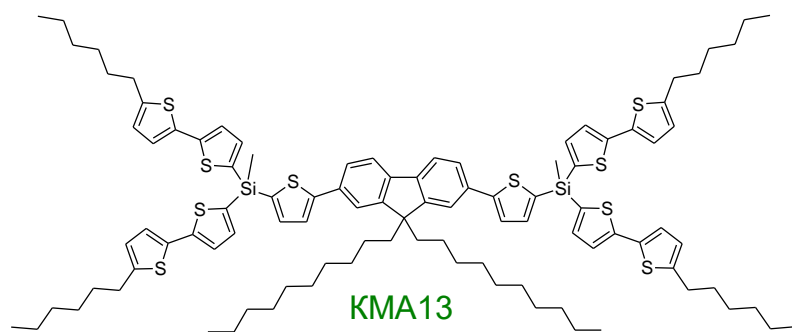
диоксоборолан-2-ил)тиен-2-ил]бензола (**16**) (0.34 г, 0.7 ммоль), **M10** (1.29 г, 1.4 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (0.04 г, 0.03 ммоль) в 30 мл толуола, 3 мл 2 М раствора Na₂CO₃ и 3 мл этанола кипятили в течении 8 часов. По завершении реакции смесь охладил до комнатной температуры. После завершения



реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси

гексан-толуол (5:1). Получили 0.8 г (60% от теории) чистого продукта. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 0.84 (т, J = 6.7 Гц, 18H), 1.19-1.45 (перекрывающиеся сигналы, 36H), 1.70 (м, 12H), 2.75 (т, J = 7.5 Гц, 12H), 6.68 (д, J = 3.4 Гц, 6H), 7.03 (д, J = 3.6 Гц, 6H), 7.23 (д, J = 3.5 Гц, 6H), 7.29-7.39 (перекрывающиеся сигналы, 10H), 7.64 (с, 4H), 7.67 (д, J = 8.1 Гц, 4H), 7.69 (д, J = 8.1 Гц, 4H). ¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm): 14.06, 22.55, 28.70, 30.15, 31.51, 31.54, 124.10, 124.17, 124.38, 124.86, 125.02, 125.98, 131.18, 132.62, 133.34, 134.25, 136.02, 136.13, 139.26, 143.24, 143.61, 145.85, 146.05, 146.85. ²⁹Si NMR (CDCl₃, δ, ppm): -30.31. Вычислено для C₁₁₀H₁₁₈S₁₄Si₂: C, 67.92; H, 6.11; S, 23.08; Si, 2.98. Найдено: C, 68.14; H, 6.11; S, 22.74; Si, 2.82.

[(9,9-дидецил-9H-флуорен-2,7-диил)бис(тиен-5,2-диил)бис[бис(5'-гексил-2,2'-бителиен-5-ил)(метил)силан] (KMA13). Дегазированный раствор 2,7-дибром-9,9-дидецилфлуорена (**51**)

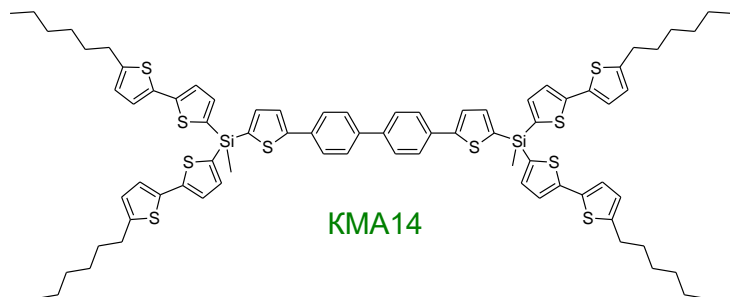


(2.23 г, 3.69 ммоль), **FM11** (6.37 г, 8.48 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (0.49 г, 0.42 ммоль) в 80 мл толуола, 8 мл 2 М раствора Na₂CO₃ и 8 мл этанола кипятили в течении 7 часов. По завершении реакции смесь охладил до

комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии на силикагеле в смеси гексан-толуол (7:1). Получили 4.98 г (80% от теории) чистого продукта. ¹H ЯМР (CCl₄-DMSO-d₆, δ, ppm): 0.79 (м, 6H), 0.88 (м, 12H), 0.96 (с, 6H), 0.96-1.43 (м, 56H), 1.64 (м, 8H), 2.02 (м, 4H), 2.76 (т, J = 7.3 Гц, 8H), 6.66 (д, J = 3.7 Гц, 4H), 6.69 (д, J = 3.7 Гц, 4H), 7.17 (д, J = 3.7 Гц, 4H), 7.28

(д, $J = 3.7$ Гц, 4H), 7.37 (д, $J = 3.1$ Гц, 2H), 7.50 (д, $J = 3.1$ Гц, 2H), 7.53 (с, 2H), 7.60 (д, $J = 7.9$ Гц, 2H), 7.70 (д, $J = 7.9$ Гц, 2H).

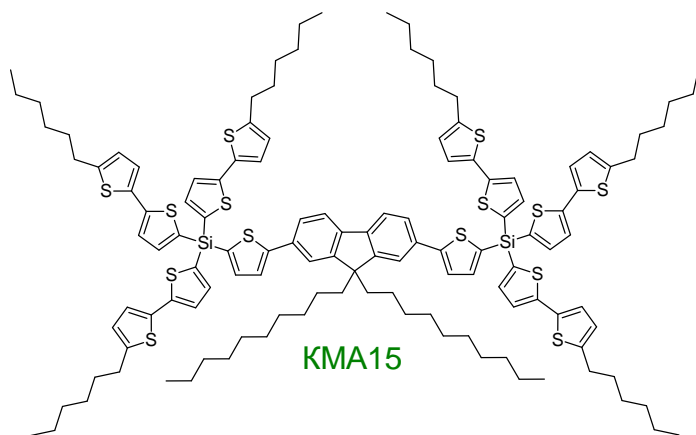
[(1,1'-бифенил-4,4'-диил)дитиен-2,5-ил]бис{метил[бис(5'-гексил-2,2'-битиен-5-ил)]силан} (КМА14). Дегазированный раствор 4,4'-дибром-1,1'-бифенила (1.63 г, 5.21 ммоль),



ФМ11 (9.4 г, 12.5 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.7 г, 0.63 ммоль) в 100 мл толуола, 10 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 10 мл этанола кипятили в течении 7 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После

завершения реакции реакцию смесь вылил в 500 мл толуола и 500 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии на силикагеле в смеси гексан-толуол (5:1). Получили 6.88 г (94% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.90 (м, 12H), 0.97 (с, 6), 1.26-1.34 (м, 16H), 1.37 (м, 8H), 1.67 (м, $J = 7.5$ Гц, 8H), 2.79 (т, $J = 7.6$ Гц, 8H), 6.68 (д, $J = 3.6$ Гц, 4H), 7.03 (д, $J = 3.6$ Гц, 4H), 7.21 (д, $J = 3.5$ Гц, 4H), 7.32 (д, $J = 3.5$ Гц, 4H), 7.41 (д, $J = 3.5$ Гц, 2H), 7.46 (д, $J = 3.5$ Гц, 2H), 7.62 (м, $J = 8.4$ Гц, 4H), 7.71 (м, $J = 8.4$ Гц, 4H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -0.12, 14.06, 22.55, 28.72, 30.16, 31.51, 31.54, 123.96, 124.36, 124.64, 124.82, 126.50, 127.21, 133.12, 133.22, 134.34, 134.58, 137.80, 138.13, 139.63, 145.15, 145.92, 151.20. ^{29}Si ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -25.33. Вычислено для $\text{C}_{78}\text{H}_{86}\text{S}_{10}\text{Si}_2$ (%): C, 66.90; H, 6.19 S, 22.90; Si, 4.01. Найдено (%): C, 66.77; H, 6.20; S, 22.63; Si, 4.07.

[(9,9-дидецил-9H-флуорен-2,7-диил)бис(тиен-5,2-диил)]бис[трис(5'-гексил-2,2'-битиен-5-ил)силан] (КМА15). Дегазированный

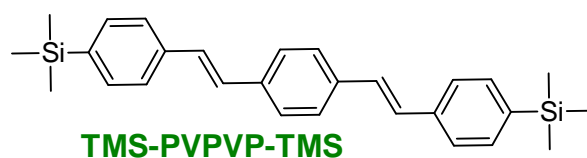


раствор 2,7-дибром-9,9-дидецилфлуорена (**51**) (0.45 г, 0.75 ммоль), **ФМ12** (1.62 г, 1.64 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.095 г, 0.08 ммоль) в 40 мл толуола, 4 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 4 мл этанола кипятили в течении 7 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения

реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом классической

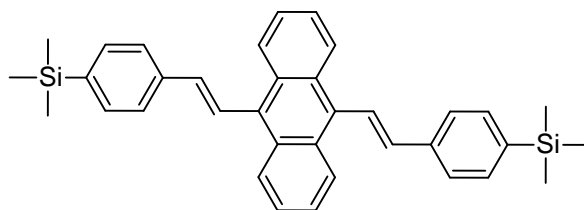
колоночной хроматографии на силикагеле в смеси гексан-толуол (5:1). Получили 0.96 г (60% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР ($\text{CCl}_4\text{-DMSO-d}_6$, δ , ppm): 0.78 (м, 6H), 0.88 (м, 18H), 0.96-1.43 (м, 64H), 1.64 (м, 12H), 2.02 (м, 4H), 2.77 (т, $J = 7.3$ Гц, 12H), 6.69 (д, $J = 3.7$ Гц, 4H), 7.05 (д, $J = 3.7$ Гц, 4H), 7.24 (д, $J = 3.7$ Гц, 4H), 7.38 (д, $J = 3.7$ Гц, 4H), 7.47 (д, $J = 3.1$ Гц, 2H), 7.58(м, 4H), 7.63 (д, $J = 7.9$ Гц, 2H), 7.73 (д, $J = 7.9$ Гц, 2H).

1,4-Бис((E)-4-(триметилсилил)стирил)бензол (TMS-PVPVP-TMS). Метод 1. Дегазированный



раствор 1,4-дибромбензола (0.3 г, 1.3 ммоль), (4-винилфенил)триметилсилана (**55**) (0.54 г, 3.1 ммоль), K_3PO_4 (0.76 г, 3.6 ммоль) и $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (5.7 мг, 0.025 ммоль) в 4 мл ДМА перемешивали при температуре 140 °С в течение 3 ч. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле в смеси гексан-толуол (5:1) и перекристаллизации из циклогексана. Получили 483 мг (89% от теории) желто-зеленых кристаллов. **Метод 2.** Дегазированный раствор 1,4-дивинилбензола (**57**) (1.27 г, 5.5 ммоль), (4-бромфенил)триметилсилана (**4**) (1.27 г, 5.5 ммоль), K_3PO_4 (1.37 г, 6.45 ммоль) и $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (10.3 мг, 0.046 ммоль) в 6 мл ДМА перемешивали при температуре 140 °С в течение 4 ч. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле в смеси гексан-толуол (5:1) и перекристаллизации из циклогексана. Получили 856 мг (87% от теории) желто-зеленых кристаллов. Мр. 261 °С. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.30 (с, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 7.13 (с, 4H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.48–7.54 (м, 12H, Ph). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , ppm): –1.3 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 125.8, 126.8, 128.6, 128.7, 133.6, 136.9, 137.8, 140.0 (сигналы атомов углерода бензольных колец + $\text{CH}=\text{CH}$). ЯМР ^{29}Si (60 МГц, CDCl_3 , δ , ppm): –4.3 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). Вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{Si}_2$ (%): C, 78.81; H, 8.03; Si, 13.16. Найдено (%): C, 78.91; H, 8.07; Si, 12.97.

9,10-Бис((E)-4-(триметилсилил)стирил)антрацен (TMS-PVAVP-TMS). Метод 1.

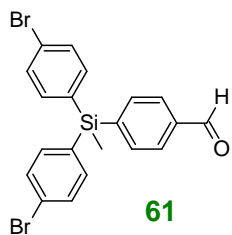


TMS-PVAVP-TMS

Дегазированный раствор 9,10-дибромантрацена (0.6 г, 1.8 ммоль), (4-винилфенил)триметилсилана (**55**) (0.76 г, 4.3 ммоль), K_3PO_4 (1.06 г, 5.0 ммоль) и $Pd(OAc)_2$ (8 мг, 0.036 ммоль) в 6 мл ДМА перемешивали при температуре 140 °С в течение 6 ч.

По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь вылили в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле в смеси гексан-толуол (5:1) и перекристаллизации из циклогексана. Получили 781 мг (83% от теории) ярко-желтых кристаллов. **Метод 2.** Дегазированный раствор 9,10-дивинилантрацена (**59**) (0.5 г, 2.2 ммоль), (4-бромфенил)триметилсилана (**4**) (1.19 г, 5.2 ммоль), K_3PO_4 (1.29 г, 6.1 ммоль) и $Pd(OAc)_2$ (10.0 мг, 0.045 ммоль) в 20 мл ДМА перемешивали при температуре 140 °С в течение 25 ч. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь вылили в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле в смеси гексан-толуол (5:1). Получили 160 мг (14% от теории) желто-зеленых кристаллов. Мр. 267 °С. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , ppm): 0.35 (с, 18H, $Si(CH_3)_3$), 6.94 (д, $J = 16.5$ Гц, 2H, =CH), 7.45–7.48 (м, 4H, Ar), 7.67 (дд, $J = 18.0, 9.0$ Гц, 8H, Ar), 7.96 (д, $J = 16.5$ Гц, 2H, =CH), 8.37–8.40 (м, 4H, ArH антраценового фрагмента). ЯМР ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): –1.1 ($Si(CH_3)_3$), 125.2, 125.4, 125.9, 126.4, 129.5, 132.7, 133.9, 137.5, 137.6, 140.6 (сигналы атомов углерода бензольных колец + CH=CH). ^{29}Si (60 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): –4.0 ($Si(CH_3)_3$). Вычислено для $C_{36}H_{38}Si_2$ %: C, 82.07; H, 7.27; Si, 10.66. Найдено, %: C, 82.13; H, 7.17; Si, 10.42.

4-[Бис(4-бромфенил)(метил)силил]бензальдегид (61**).** 1.6 М раствор н-бутиллития (6.42 мл,



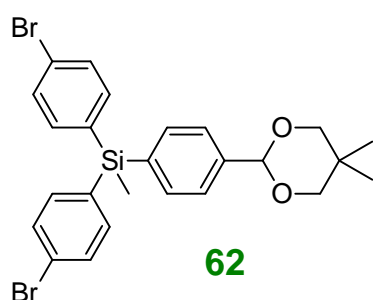
61

10.2 ммоль) в гексане добавляли по каплям к раствору трис(4-бромфенил)(метил)силана (**60**) (5.0 г, 9.8 ммоль) в 80 мл абсолютного ТГФ при –78 °С. После перемешивания реакционной смеси в течение 30 мин при –75 °С, в нее добавили ДМФА (1.51 мл, 19.6 ммоль) одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при температуре –78 °С, затем

охлаждающую баню убирали, и перемешивание продолжали в течение 1 ч. После завершения реакции в реакционную смесь добавляли 500 мл свежедистиллированного диэтилового эфира,

150 мл дистиллированной воды и 10 мл 1 М HCl. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на ротормном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле в толуоле. Получили 3.06 г (68% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.86 (с, 3H), 7.33 (м, 4H, $J=8.2$), 7.53 (м, 4H, $J=8.2$), 7.64 (м, 4H, $J=7.9$), 7.86 (м, 4H, $J=7.9$), 10.05 (с, 1 H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -3.73; 125.05; 128.82; 131.37; 133.24; 135.61; 136.63; 137.04; 143.44; 192.43. ^{29}Si ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -9.95. Вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{OSi}$, %: C, 52.19; H, 3.50; Br, 34.72; Si, 6.10. Найдено, %: C, 51.98; H, 3.59; Br, 34.42; Si, 6.11.

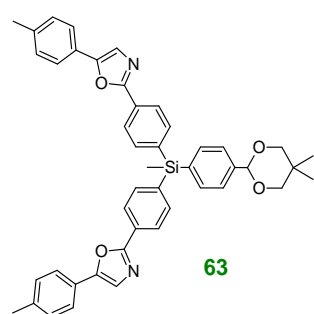
Бис(4-бромфенил)[4-(5,5-диметил-1,3-диоксан-2-ил)фенил]метилсилан (62). Раствор 4-



[бис(4-бромфенил)(метил)силил]бензальдегида (**61**) (3.95 г, 8.58 ммоль), неопентилгликоля (3.577 г, 34.3 ммоль) и п-толуолсульфокислоты (0.32 г, 1.7 ммоль) в бензоле кипятили с насадкой Дина-Старка для азеотропной отгонки воды. Через 17 часов добавили 1 мл триэтиламина. Затем реакционную смесь вылили в 200 мл дистиллированной воды и экстрагировали 150 мл диэтиловым эфиром. Объединенные органические слои промыли водой до нейтральной реакции и осушили над Na_2SO_4 . После упаривания растворителя выделили 4,32 г (93% от теории) чистого соединения. Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.79 (с, 3H), 0.81 (с, 3H), 1.30 (с, 3H), 3.66 (д, 2H, $J=10.4$), 3.79 (д, 2H, $J=11.3$), 5.41 (с, 1H), 7.31 (м, 4H, $J=8.5$), 7.46-7.55 (м, 8H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -3.55; 21.85; 22.99; 30.23; 77.64; 101.45; 124.62; 125.74; 131.10; 134.26; 135.19; 135.54; 136.71; 139.93. ^{29}Si ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -10.25. Вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{O}_2\text{Si}$, %: C, 54.96; H, 4.80; Br, 29.25; Si, 5.14. Найдено, %: C, 54.85; H, 4.69; Br, 29.06; Si, 5.25.

Объединенные органические слои промыли водой до нейтральной реакции и осушили над Na_2SO_4 . После упаривания растворителя выделили 4,32 г (93% от теории) чистого соединения. Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.79 (с, 3H), 0.81 (с, 3H), 1.30 (с, 3H), 3.66 (д, 2H, $J=10.4$), 3.79 (д, 2H, $J=11.3$), 5.41 (с, 1H), 7.31 (м, 4H, $J=8.5$), 7.46-7.55 (м, 8H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -3.55; 21.85; 22.99; 30.23; 77.64; 101.45; 124.62; 125.74; 131.10; 134.26; 135.19; 135.54; 136.71; 139.93. ^{29}Si ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -10.25. Вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{O}_2\text{Si}$, %: C, 54.96; H, 4.80; Br, 29.25; Si, 5.14. Найдено, %: C, 54.85; H, 4.69; Br, 29.06; Si, 5.25.

5,5'-([4-(5,5-Диметил-1,3-диоксан-2-ил)фенил](метил)силандиил)добензол-4,1-диил)бис[2-(4-метилфенил)-1,3-оксазол] (63). Раствор соединения **62** (4.14 г, 7.5 ммоль), 5-(4-метилфенил)-

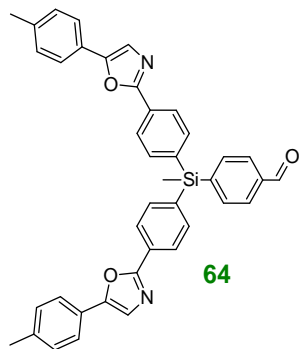


1,3-оксазола (2.65 г, 16.68 ммоль), *трет*-бутилата лития (3.33 г, 41.7 ммоль) и $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.192 г, 0.16 ммоль) в 100 мл диоксана перемешивали при кипячении в течение двух часов. Затем реакционную смесь вылили в 200 мл дистиллированной воды и экстрагировали 300 мл диэтиловым эфиром. Объединенные органические слои промыли водой до нейтральной реакции и осушили над Na_2SO_4 . Растворитель упаривали на

ротормном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – смесь толуол-этилацетат 20:1). Получили 4.36 г (82% от теории) чистого продукта. Спектр ЯМР ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.82 (с, 3H), 0.90 (с, 3H), 1.31 (с, 3H), 2.41 (с, 6H), 3.70 (д, 2H, $J=10.4$), 3.79 (д, 2H, $J=11.0$), 5.43 (с, 1H), 7.26 (м, 4H, $J=8.5$), 7.42 (с, 2H), 7.56 (с, 4H),

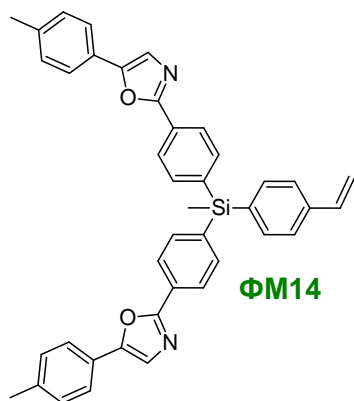
7.63 (м, 8H, J=7.9), 8.08 (м, 4H, J=8.2). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -3.54; 21.36; 21.85; 23.00; 30.23; 77.64; 101.51; 122.82; 124.16; 125.10; 125.41; 125.75; 128.29; 129.59; 135.34; 135.64; 135.78; 138.33; 138.56; 139.87; 151.58; 160.63. ^{29}Si ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -10.58. Вычислено для $\text{C}_{45}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$, %: С, 76.89; Н, 6.02; N, 3.99; Si, 4.00. Найдено, %: С, 76.63; Н, 6.15; N, 4.10; Si, 3.87.

4-[Метил(бис{4-[2-(4-метилфенил)-1,3-оксазол-5-ил]фенил})силил]бензальдегид (64).



Раствор соединения **63** (5.23 г, 7.44 ммоль) в 70 мл ацетона с 10 мл 1М раствора HCl кипятили в течение 27 часов до полного снятия защитной группы. По завершении реакции смесь вылили в 200 мл дистиллированной воды и экстрагировали дважды 300 мл диэтилового эфира. Объединенные органические слои промыли водой до нейтральной реакции и осушили над Na_2SO_4 . Растворитель упаривали на ротонном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – смесь толуол-этилацетат 3:1). Получили 4.12 г (90% от теории) чистого продукта. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , ppm): 0.97 (с, 3H), 2.41 (с, 6H), 7.26 (м, 4H, J=7.9), 7.43 (с, 2H), 7.61-7.66 (м, 8H), 7.73 (м, 2H, J=7.9), 7.90 (м, 2H, J=7.9), 8.13 (м, 4H, J=8.2), 10.07 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -3.75; 21.35; 122.90; 124.16; 125.05; 125.58; 128.68; 128.82; 129.60; 135.57; 135.73; 137.01; 137.13; 138.64; 143.73; 151.69; 160.41; 192.47. ^{29}Si ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -10.31. Вычислено для $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}$, %: С, 77.89; Н, 5.23; N, 4.54; Si, 4.55. Найдено, %: С, 78.16; Н, 5.38; N, 4.27; Si, 4.31.

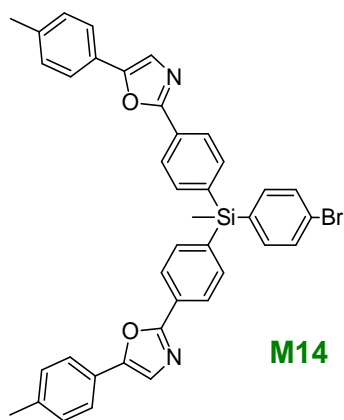
4-[Метил(бис{4-[2-(4-метилфенил)-1,3-оксазол-5-ил]фенил})силил]стирол (ФМ14). 2.5 М



раствор n -бутиллития (0.8 мл, 2.0 ммоль) в гексане добавляли по каплям к раствору бромида метилтрифенилфосфония (0.66 г, 1.67 ммоль) в 35 мл абсолютного ТГФ при 0 °С. После перемешивания реакционной смеси в течение 2 часов при 0 °С её охладили до -75 °С и раствор соединения (**64**) (1.03 г, 1.87 ммоль) в 10 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали в течение 15 мин при температуре -75 °С, затем охлаждающую баню убрали, и перемешивание продолжали в течение 1 ч. После завершения реакции в реакционную смесь добавляли 250 мл толуола, 250 мл дистиллированной воды и 2 мл 1 М HCl . Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на ротонном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле (элюент смесь толуол : этилацетат). Получили 0.66 г (64% от теории) чистого продукта. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , ppm): 0.91 (с, 3H), 2.39 (с, 6H), 5.30 (м,

1H), 5.80 (м, 1H), 6.75 (м, 1H), 7.26 (м, 4H), 7.40 (с, 2H), 7.43 (м, J = 8.2 Гц, 2H), 7.51 (м, J = 7.9 Гц, 2H), 7.63 (дд, J₁ = 7.9 Гц, J₂ = 7.9 Гц, 8H), 8.10 (м, J = 7.9 Гц, 4H).

4-[Метил(бис{4-[2-(4-метилфенил)-1,3-оксазол-5-ил]фенил}силил)бромбензол (M14).

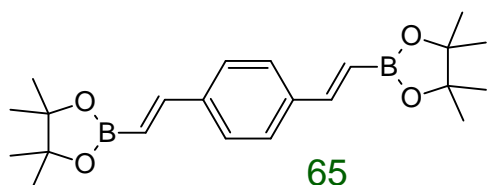


M14

Раствор трис(4-бромфенил)(метил)силана (**60**) (5.41 г, 10.6 ммоль), 5-(4-метилфенил)-1,3-оксазола (3.5 г, 21.98 ммоль), *трет*-бутилата лития (2.3 г, 28.73 ммоль) и Pd(PPh₃)₄ (0.2 г, 0.17 ммоль) в 120 мл диоксана перемешивали при кипячении в течение 1 часа. Затем реакционную смесь вылили в 500 мл дистиллированной воды и экстрагировали 500 мл диэтиловым эфиром. Объединенные органические слои промыли водой до нейтральной реакции и осушили над Na₂SO₄. Растворитель упаривали на ротонном испарителе.

Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – смесь толуол-этилацетат 10:1). Получили 3.03 г (43% от теории) чистого продукта. Спектр ЯМР ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 0.89 (с, 3H), 2.39 (с, 6H), 7.26 (м, 4H), 7.36 (м, J = 8.2 Гц, 2H), 7.40 (с, 2H), 7.54 (м, J = 8.2 Гц, 2H), 7.60 (м, J = 8.2 Гц, 8H), 8.10 (м, J = 8.2 Гц, 4H).

1,4-бис-(2-винил-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан)бензол (65).

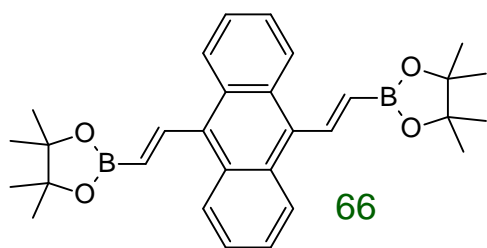


65

Раствор 1,4-дибромбензола (**3**) (1.0 г, 4.24 ммоль), 2-винил-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолана (1.7 г, 11.1 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (0.12 г, 0.106 ммоль) и 4 мл трибутиламина в 20 мл толуола перемешивали при кипячении в течение 64

часов. Затем реакционную смесь вылили в 250 мл дистиллированной воды и экстрагировали 250 мл толуола. Объединенные органические слои промыли водой до нейтральной реакции и осушили над Na₂SO₄. Растворитель упаривали на ротонном испарителе. Продукт очищали методом перекристаллизации из гексана. Получили 1.33 г (82% от теории) чистого продукта. Спектр ЯМР ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 1,30 (с, 24H), 6.17 (м, J = 18.3 Гц, 2H), 7.38 (м, J = 18.3 Гц, 2H), 7.44 (с, 4H).

9,10-бис-(2-винил-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан)антрацена (66).



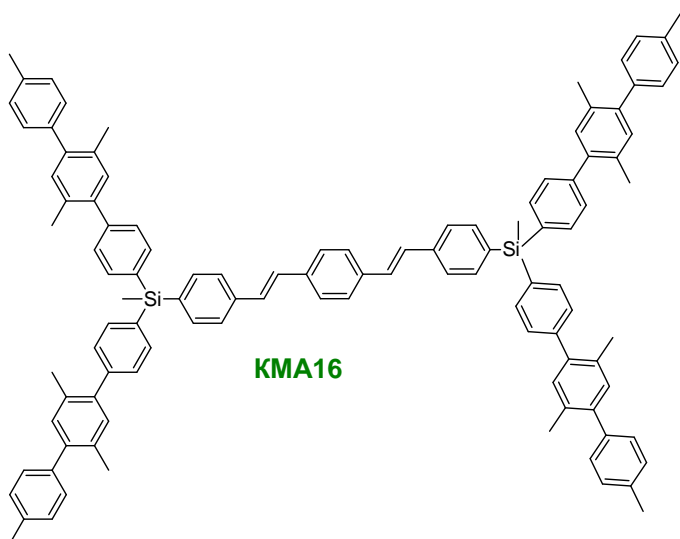
66

Раствор 9,10-дибромантрацена (1.0 г, 2.96 ммоль), 2-винил-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолана (1.18 г, 7.69 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (0.12 г, 0.106 ммоль) и 4 мл трибутиламина в 20 мл толуола перемешивали при кипячении в течение 13

часов. Затем реакционную смесь вылили в 250 мл дистиллированной воды и экстрагировали 250 мл толуола. Объединенные органические слои

промыли водой до нейтральной реакции и осушили над Na_2SO_4 . Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом перекристаллизации из гексана. Получили 0.63 г (44% от теории) чистого продукта. Спектр ЯМР ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 1,40 (с, 24H), 6.07 (м, $J = 18.9$ Гц, 2H), 7.45 (дд, $J_1 = 6.7$ Гц, $J_2 = 3.4$ Гц, 4H), 8.25 (м, $J = 18.9$ Гц, 2H), 8.30 (дд, $J_1 = 6.7$ Гц, $J_2 = 3.4$ Гц, 4H).

{1,4-фениленбис[(E)этен-2,1-диил-4,1-фенилен]}бис{метил[бис(2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенил-4-ил)]силан} (КМА16). Метод 1. Дегазированный раствор 1,4-дивинилбензола (**57**)

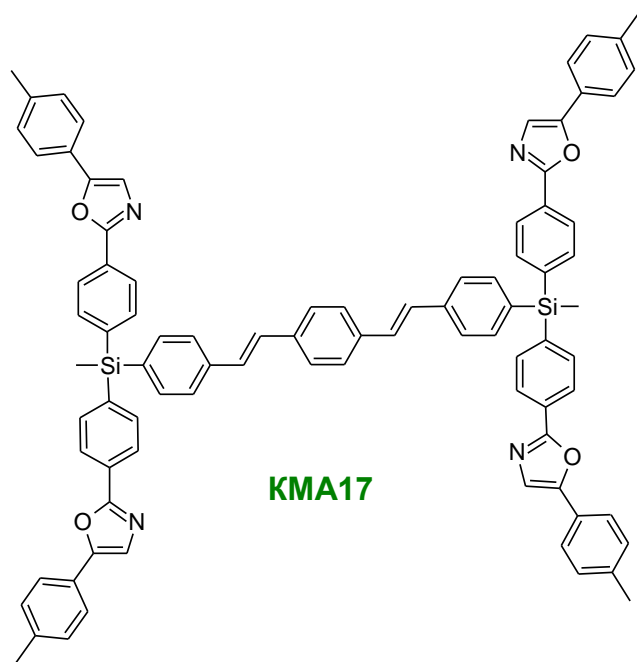


(0.025 г, 0.19 ммоль), **M1** (0.3 г, 0.4 ммоль), K_3PO_4 (0.11 г, 0.5 ммоль) и $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (10 мг, 0.046 ммоль) в 6 мл ДМА перемешивали при температуре 140 °С в течение 8 ч. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и

фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле в смеси гексан-толуол (2:1) и перекристаллизации из циклогексана. Получили 47 мг (17% от теории) чистого продукта. **Метод 2.** Дегазированный раствор 1,4-бис-(2-винил-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан)бензол (**65**) (0.357 г, 0.93 ммоль), **M1** (1.45 г, 1.96 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.056 г, 0.05 ммоль) в 40 мл толуола, 4 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 4 мл этанола кипятили в течении 7 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии на силикагеле в смеси гексан-толуол (5:1). Получили 0.73 г (54% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.93 (с, 6H), 2.28 (с, 12H), 2.30 (с, 12H), 2.41 (с, 12H), 7.17 (м, 12H), 7.27 (м, 16H), 7.40 (д, $J = 7.9$ Гц, 8H), 7.61 (м, 20H).

1,4-бис((E)-4-(метил(ди[4-[5-(4-метилфенил)-1,3-оксазол-2-ил]фенил)силлстирил]бензол (КМА17). Метод 1. Дегазированный раствор 1,4-дибромбензола (**3**) (0.112 г, 0.47 ммоль), **ФМ14** (0.7 г, 1.14 ммоль), K_3PO_4 (0.282 г, 1.33 ммоль) и $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (13.5 мг, 0.06 ммоль) в 30 мл диоксана

перемешивали при температуре 110 °С в течение 29 часов. По завершении реакции смесь охладил до комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь вылил в



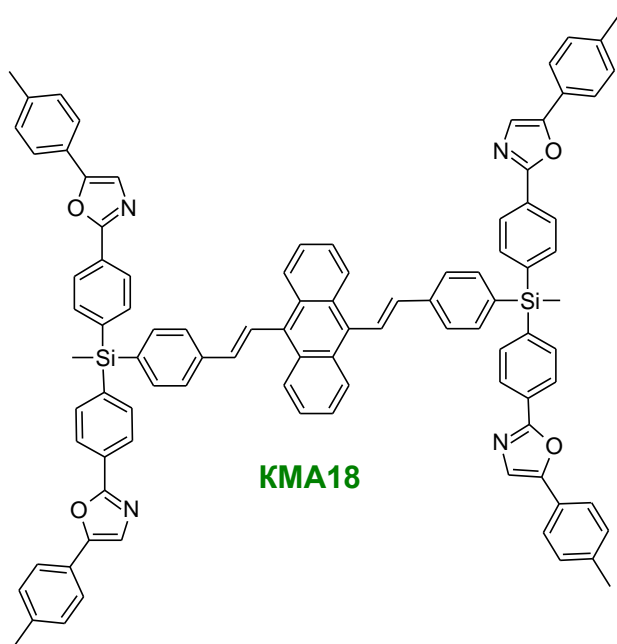
250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле в смеси толуол:этил ацетат (10:1). Получили 0.4 г (66% от теории) чистого продукта. **Метод 2.** Дегазированный раствор 1,4-бис-(2-винил-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан)бензола (**65**) (0.212 г, 0.55 ммоль), **M14** (0.74 г, 1.1

ммоль), Pd(PPh₃)₄ (0.05 г, 0.046 ммоль) в 30 мл толуола, 3 мл 2 М раствора Na₂CO₃ и 3 мл этанола кипятили в течении 5 часов. По завершении реакции смесь охладил до комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле в смеси толуол:этил ацетат (10:1). Получили 0.454 г (63% от теории) чистого продукта. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 0.92 (с, 6H), 2.39 (с, 12H), 7.15 (м, 4H), 7.26 (м, 10H), 7.41 (с, 4H), 7.54 (м, 12H), 7.63 (м, 16H), 8.10 (м, J = 8.2 Гц, 8H).

9,10-бис((E)-4-(метил(ди[4-[5-(4-метилфенил)-1,3-оксазол-2-

ил]фенил)силлилстирил)антрацен (KMA18). **Метод 1.** Дегазированный раствор 9,10-дибромантрацена (0.108 г, 0.32 ммоль), **ФM14** (0.47 г, 0.76 ммоль), K₃PO₄ (0.189 г, 0.89 ммоль) и Pd(OAc)₂ (9 мг, 0.04 ммоль) в 20 мл диоксана перемешивали при температуре 110 °С в течение 25 часов. По завершении реакции смесь охладил до комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле в смеси толуол:этил ацетат (10:1). Получили 0.16 г (33% от теории) чистого продукта. **Метод 2.** Дегазированный раствор 9,10-бис-(2-винил-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан)антрацена (**66**) (0.174 г, 0.36 ммоль), **M14** (0.48 г, 0.72 ммоль),

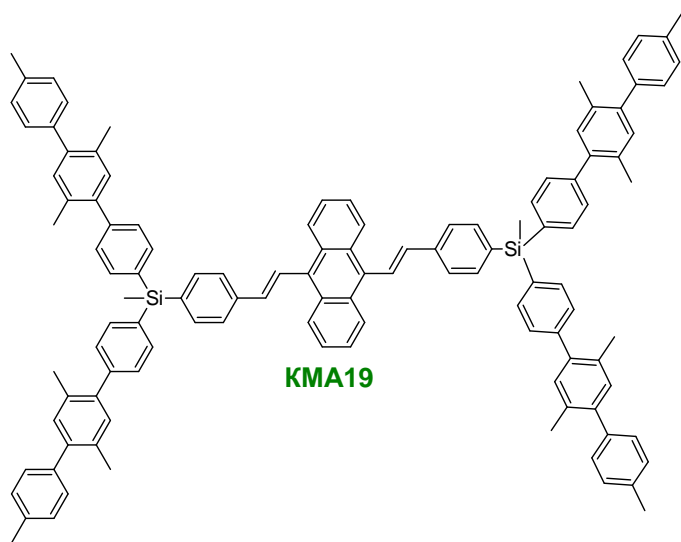
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.038 г, 0.034 ммоль) в 25 мл толуола, 3 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 3 мл этанола



кипятили в течении 5 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле в смеси толуол:этил ацетат (10:1). Получили 0.265 г (53% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ ,

ppm): 0.97 (с, 6H), 2.39 (с, 12H), 6.99 (д, $J = 16.9$ Гц, 2H), 7.26 (м, 8H), 7.42 (с, 4H), 7.47 (м, 4H), 7.68 (м, 24H), 8.00 (д, $J = 16.9$ Гц, 2H), 8.13 (м, $J = 8.2$ Гц, 8H), 8.39 (м, 4H).

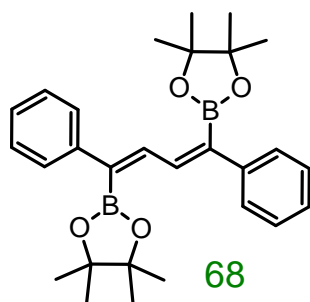
{антрацен-9,10-диилбис[(E)этен-2,1-диил-4,1-фенилен]}бис{метил[бис(2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенил-4-ил)]силан} (**KMA19**). Дегазированный раствор 9,10-бис-(2-винил-4,4,5,5-



тетраметил-1,3,2-диоксаборолан)антрацена (**66**) (0.24 г, 0.48 ммоль), **M1** (0.72 г, 0.97 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.038 г, 0.034 ммоль) в 25 мл толуола, 3 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 3 мл этанола кипятили в течении 10 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и

фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле в смеси толуол:петролейный эфир (1:2). Получили 0.25 г (33% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.97 (с, 6H), 2.29 (с, 12H), 2.32 (с, 12H), 2.41 (с, 12H), 6.99 (д, $J = 16.5$ Гц, 2H), 7.26 (м, 24H), 7.43 (д, $J = 7.9$ Гц, 8H), 7.49 (м, 4H), 7.67 (д, $J = 7.9$ Гц, 8H), 7.73 (с, 8H), 8.00 (д, $J = 16.5$ Гц, 2H), 8.41 (дд, $J_1 = 6.7$ Гц, $J_2 = 3.4$ Гц, 4H).

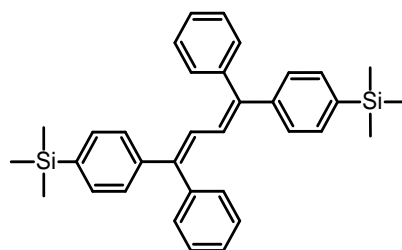
2-[(1E,3E)-1,4-дифенил-4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан-2-ил)-1,3-бутадиен-1-ил]-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан (68). 2.5 М раствор н-бутиллития (1.2 мл, 3.0



ммоль) в гексане добавляли по каплям к раствору соединения (67) (0.35 г, 1.0 ммоль) в 25 мл абсолютного ТГФ при -78 °С. После перемешивания реакционной смеси в течение 30 мин при -75 °С, в нее добавили 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан (0.6 мл, 3.0 ммоль) одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при температуре -78 °С, затем охлаждающую баню убирали,

и перемешивание продолжали в течение 1 ч. После завершения реакции в реакционную смесь добавляли 250 мл свежедистиллированного диэтилового эфира, 150 мл дистиллированной воды и 3 мл 1 М НСl. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на ротонном испарителе. Продукт очищали методом перекристаллизации из этилового спирта. Получили 0,36 г (78% от теории) чистого продукта ¹Н ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 1.35 (с, 24Н), 7.22 (м, 2Н), 7.31 (м, 4Н), 7.45 (м, 4Н), 7.77 (с, 2Н).

[[1E,3E)-1,4-дифенилбута-1,3-диен-1,4-диил]бис(4,1-фенилен)]бис(триметилсилан) (TMS-TPB-TMS). Дегазированный раствор 1,4-дибром-1,4-дифенил-бутадиен-1,3 (67) (0.84 г, 2.31 ммоль),

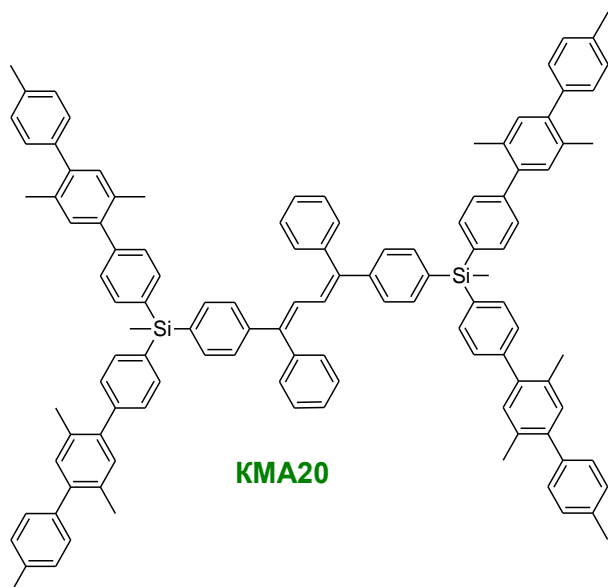


TMS-TPB-TMS

4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан-2-ил)триметилсиллилбензола (5) (1.5 г, 5.43 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (0.063 г, 0.054 ммоль) в 40 мл толуола, 4 мл 2 М раствора Na₂CO₃ и 4 мл этанола кипятили в течении 12 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакционную смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл

дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на ротонном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле в толуоле и перекристаллизацией из гексана. Получили 0.98 г (85% от теории) чистого продукта. ¹Н ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 0.30 (с, 18Н), 6.78 (с, 2Н), 7.22 (м, 10Н), 7.28 (д, J = 7.9 Гц, 4Н), 7.53 (д, J = 8.2 Гц, 4Н).

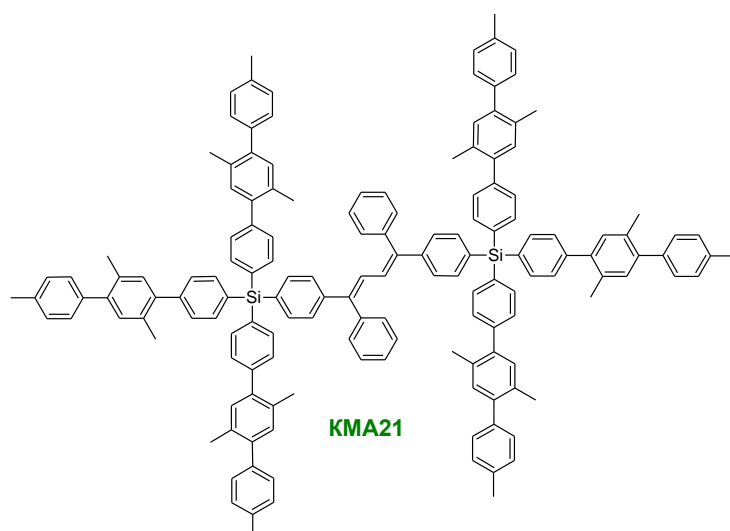
[[1E,3E)-1,4-дифенилбута-1,3-диен-1,4-диил]бис(4,1-фенилен)]бис{метил[бис(2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенил-4-ил)]силан} (КМА20). Дегазированный раствор соединения (68) (0.5 г, 1.09 ммоль), М1 (1.62 г, 2.18 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (0.1 г, 0.087 ммоль) в 60 мл толуола, 6 мл 2 М раствора Na₂CO₃ и 6 мл этанола кипятили в течении 7 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакционную смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли,



промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле в смеси толуол : петролейный эфир (10:1). Получили 1.18 г (71% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.97 (с, 6H), 2.29 (с, 12H), 2.32 (с, 12H), 2.41 (с, 12H), 6.85 (с, 2H), 7.19 (м, 10H), 7.27 (м, 24H), 7.37 (д, $J = 8.2$ Гц, 4H), 7.43 (д, $J = 8.2$ Гц, 8H), 7.66 (д, $J = 8.2$ Гц, 12H).

[[$(1E,3E)$ -1,4-дифенилбута-1,3-диен-1,4-диил]бис(4,1-фенилен)]бис[трис(2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенил-4-ил)силан]

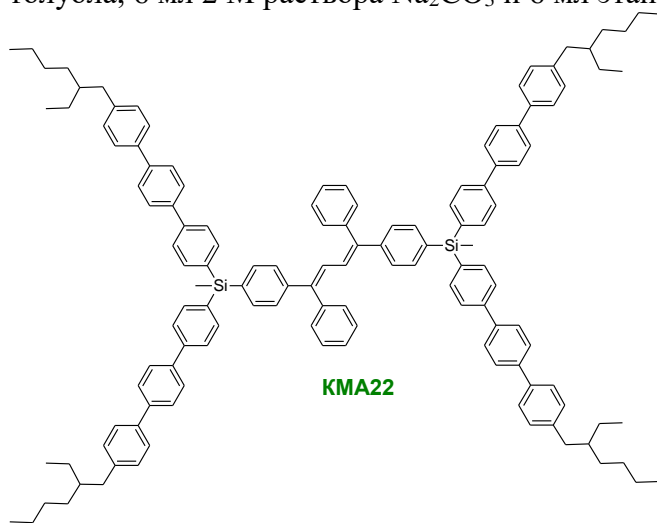
(KMA21). Дегазированный раствор соединения **(68)** (0.4 г, 0.87 ммоль), **M3** (1.74 г, 1.74 ммоль),



$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.087 г, 0.07 ммоль) в 60 мл толуола, 6 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 6 мл этанола кипятили в течении 35 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали.

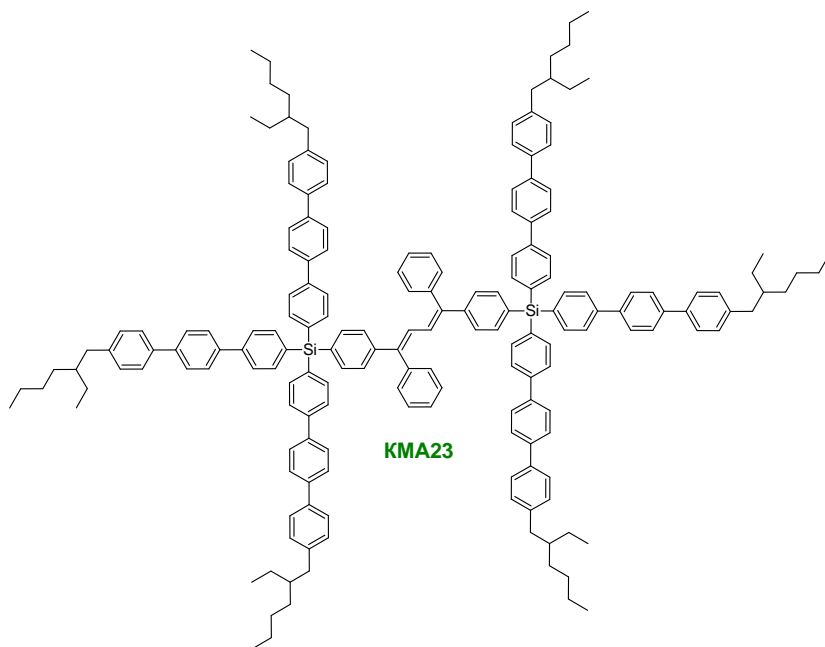
Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле в смеси толуол : петролейный эфир (10:1). Получили 1.28 г (72% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 2.30 (с, 18H), 2.34 (с, 18H), 2.42 (с, 18H), 6.90 (с, 2H), 7.19 (м, 16H), 7.27 (м, 30H), 7.43 (д, $J = 8.2$ Гц, 4H), 7.48 (д, $J = 7.9$ Гц, 12H), 7.78 (д, $J = 8.2$ Гц, 16H).

[[**(1E,3E)**-1,4-дифенилбута-1,3-диен-1,4-диил]бис(4,1-фенилен)]бис{метил[бис(4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил-4-ил)]силан} (**КМА22**). Дегазированный раствор соединения (**67**) (0.679 г, 1.18 ммоль), **ФМ5** (4.08 г, 4.39 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (0.2 г, 0.17 ммоль) в 120 мл толуола, 6 мл 2 М раствора Na₂CO₃ и 6 мл этанола кипятили в течении 30 часов. По завершении



реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь охладили и упарили на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле в горячем толуоле и перекристаллизации из толуола. Получили 2.46 г (73% от теории) чистого продукта. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 0.90 (м, 24H), 0.96 (с, 18H), 1.30(м, 32H), 1.60 (м, 4H), 2.58 (д, J = 6.7 Гц, 8H), 6.84 (с, 2H), 7.25 (м, 18H), 7.35 (д, J = 8.2 Гц, 4H), 7.57 (д, J = 8.2 Гц, 8H), 7.64 (д, J = 8.2 Гц, 4H), 7.70 (с, 32).

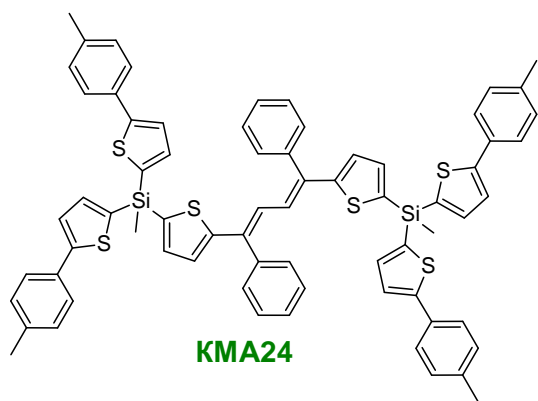
[[**(1E,3E)**-1,4-дифенилбута-1,3-диен-1,4-диил]бис(4,1-фенилен)]бис[трис(4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил-4-ил)]силан (**КМА23**). Дегазированный раствор соединения (**67**) (0.52 г,



1.14 ммоль), **ФМ6** (4.05 г, 3.22 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (0.18 г, 0.14 ммоль) в 100 мл толуола, 6 мл 2 М раствора Na₂CO₃ и 6 мл этанола кипятили в течении 30 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь охладили и упарили на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической

колоночной хроматографии на силикагеле в горячем толуоле и перекристаллизации из смеси толуол-гексан. Получили 1.76 г (48% от теории) чистого продукта. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 0.90 (м, 36H), 1.30(м, 48H), 1.60 (м, 6H), 2.58 (д, J = 6.7 Гц, 12H), 6.84 (с, 2H), 7.25 (м, 26H), 7.40 (д, J = 8.2 Гц, 4H), 7.57 (д, J = 8.2 Гц, 12H), 7.73 (м, 48H).

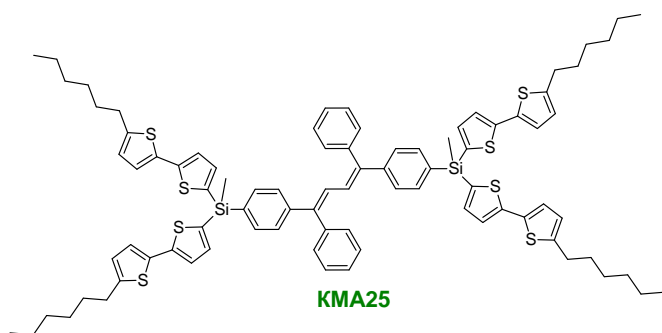
[[*(1E,3E)*-1,4-дифенилбута-1,3-диен-1,4-диил]бис(4,1-фенилен)]бис{метил[бис(5-(4-метилфенил)-2-тиенил)]силан} (КМА24). Дегазированный раствор соединения (67) (0.35 г,



0.96 ммоль), **ФМ7** (1.27 г, 2.11 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (0.1 г, 0.085 ммоль) в 50 мл толуола, 5 мл 2 М раствора Na₂CO₃ и 5 мл этанола кипятили в течении 22 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и

фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле в смеси толуол:петролейный эфир (10:1). Получили 0.84 г (76% от теории) чистого продукта. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 0.96 (с, 6H), 2.35 (с, 12H), 7.05 (с, 2H), 7.17 (д, J = 7.9 Гц, 8H), 7.20 (д, J = 3.4 Гц, 2H), 7.24 (м, 6H), 7.37 (м, 12H), 7.40 (д, J = 3.4 Гц, 2H), 7.50 (д, J = 8.1 Гц, 8H).

[[*(1E,3E)*-1,4-дифенилбута-1,3-диен-1,4-диил]бис(4,1-фенилен)]бис{метил[бис(5'-гексил-2,2''-битиен-5-ил)]силан (КМА25). Дегазированный раствор соединения (67) (0.42 г, 1.15

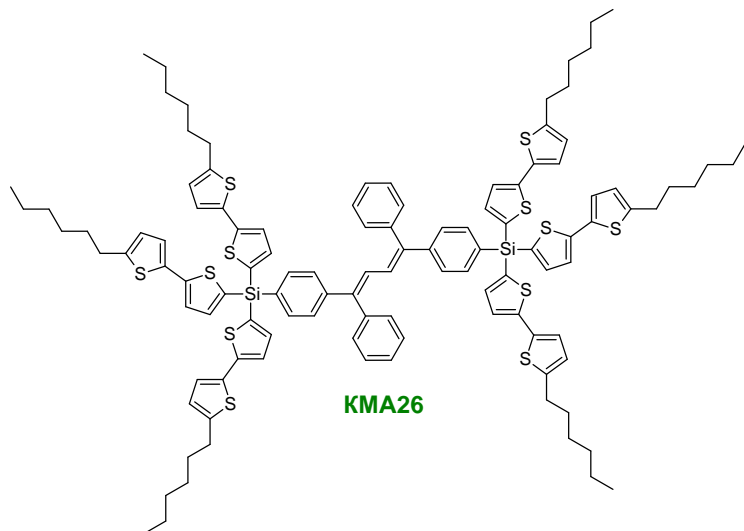


ммоль), **ФМ9** (2.09 г, 2.7 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (0.16 г, 0.14 ммоль) в 40 мл толуола, 4 мл 2 М раствора Na₂CO₃ и 4 мл этанола кипятили в течении 20 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь вылил в 500 мл толуола и 500 мл

дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле в смеси толуол:гексан (1:3). Получили 1.17 г (71% от теории) чистого продукта. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 0.89 (м; J = 6.7 Гц, 12H), 0.94 (с, 6H), 1.23 – 1.44 (м, 24H), 1.67 (м, J = 7.6 Гц, 8H), 2.78 (м, J = 7.5 Гц, 8H), 2.78 (м, J = 7.5 Гц, 8H), 6.80 (с, 2H), 7.01 (д, J = 3.6 Гц, 4H), 7.16 – 7.27 (м, 18H), 7.38 (м, J = 7.8 Гц, 4H), 7.70 (м, J = 7.8 Гц, 4H). ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): -1.27, 14.06, 22.55, 28.71, 30.16, 31.52, 31.54, 123.83, 123.88, 124.36, 124.80, 126.23, 127.42, 127.79, 128.18, 130.24, 133.65, 134.43, 134.45, 134.59, 137.75, 141.51, 142.20, 143.97, 144.90, 145.83. ²⁹Si-NMR (CDCl₃, δ, ppm): -20.57.

Вычислено для $C_{86}H_{94}S_8Si_2$ (%): C, 71.71; H, 6.58; S, 17.81; Si, 3.90. Найдено (%): C, 72.01; H, 6.63; S, 17.69; Si, 3.77.

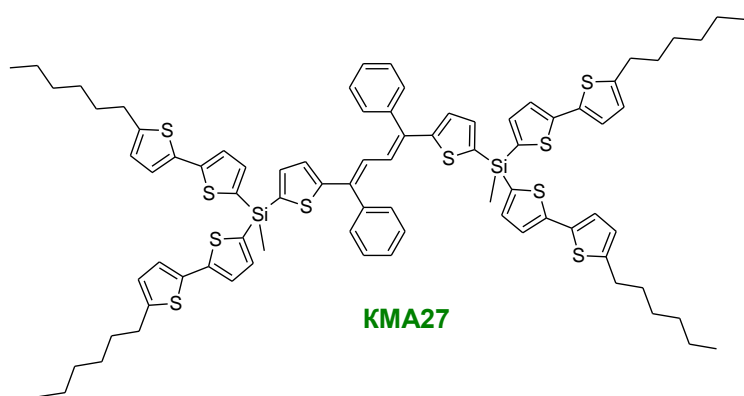
[(1E,3E)-1,4-дифенилбута-1,3-диен-1,4-диил]бис(4,1-фенилен)бис[трис(5'-гексил-2,2''-битиен-5-ил)]силан (KMA26). Дегазированный раствор соединения (67) (0.93 г, 2.56 ммоль),



ФМ10 (5.9 г, 6.02 ммоль), $Pd(PPh_3)_4$ (0.238 г, 0.21 ммоль) в 150 мл толуола, 6 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 6 мл этанола кипятили в течении 18 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой,

сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле в смеси толуол:гексан (1:3). Получили 3.78 г (77% от теории) чистого продукта. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , ppm): 0.88 (м; $J = 6.7$ Гц, 18H), 1.23 – 1.44 (м, 36H), 1.67 (м, $J = 7.6$ Гц, 12H), 2.78 (м, $J = 7.5$ Гц, 12H), 2.78 (м, $J = 7.5$ Гц, 8H), 6.67 (д, $J = 3.4$ Гц, 6H), 6.83 (с, 2H), 7.03 (д, $J = 3.7$ Гц, 6H), 7.16 – 7.27 (м, 16H), 7.36 (м, $J = 7.8$ Гц, 10H), 7.78 (д, $J = 8.2$ Гц, 4H).

[(1E,3E)-1,4-дифенилбута-1,3-диен-1,4-диил]бис(тиен-5,2-диил)бис{метил[бис(5'-

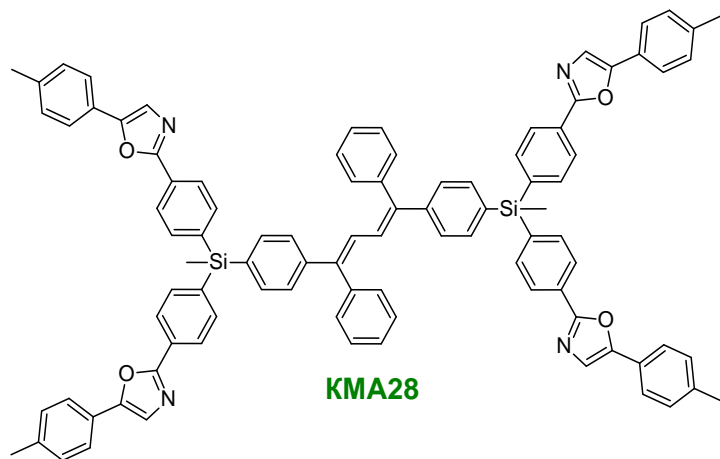


гексил-2,2''-битиен-5-ил)]силан (KMA27). Дегазированный раствор соединения (67) (0.1 г, 0.28 ммоль), **ФМ11** (0.5 г, 0.66 ммоль), $Pd(PPh_3)_4$ (0.046 г, 0.04 ммоль) в 20 мл толуола, 2 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 2 мл этанола кипятили в течении 20 часов. По завершении реакции смесь охладили до

комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле в смеси толуол:гексан (1:5). Получили 0.25 г (61% от теории) чистого продукта 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , ppm):

0.88 (м; $J = 6.7$ Гц, 12H), 0.92 (с, 6H), 1.23 – 1.44 (м, 24H), 1.67 (м, $J = 7.6$ Гц, 8H), 2.78 (м, $J = 7.5$ Гц, 8H), 2.78 (м, $J = 7.5$ Гц, 8H), 6.66 (д, $J = 3.7$ Гц, 4H), 6.99 (д, $J = 3.7$ Гц, 4H), 7.03 (с, 2H), 7.16 (д, $J = 3.7$ Гц, 4H), 7.18 (д, $J = 3.4$ Гц, 2H), 7.26 (м, 10H), 7.36 (м, 6H).

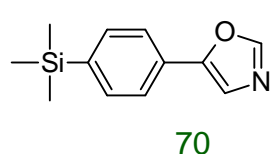
2,2',2'',2'''-[[[(1E,3E)-1,4-дифенилбута-1,3-диен-1,4-диил]бис[4,1-фенилен(метилсилантриил)бис(4,1-фенилен)]]тетракис[5-(4-метилфенил)-1,3-оксазол] (КМА28). Дегазированный раствор соединения **(68)** (0.27 г, 0.59 ммоль), **M14** (0.78 г, 1.18 ммоль),



$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.055 г, 0.047 ммоль) в 20 мл толуола, 2 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 2 мл этанола кипятили в течении 17 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры и упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле в смеси толуол:этил ацетат (10:1). Получили 0.57 г

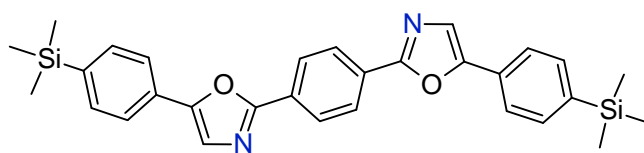
(71% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.96 (с, 6H), 2.39 (с, 12H), 6.81 (с, 2H), 7.23 (м, 14H), 7.36 (м, 8H), 7.60 (т, $J = 8.2$ Гц, 16H), 7.68 (д, $J = 8.2$ Гц, 8H), 8.12 (д, $J = 8.2$ Гц, 8H).

5-(4-триметилсилилфенил)-1,3-оксазол (70). Карбонат калия (3.8 г, 28.0 ммоль) добавили



одной порцией при интенсивном перемешивании в раствор 4-(триметилсилил)бензальдегида **(69)** (2.5 г, 14.0 ммоль), толуолсульфонилметил изоцианида (**TosMIC**) (2.87 г, 14.7 ммоль) в 50 мл метилового спирта. Реакционную смесь нагревали до кипения и перемешивали 2 часа. После завершения реакции к реакционной смеси добавляли 250 мл диэтилового эфира и 200 мл ледяной воды, содержащей 15 г NaCl . Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле в толуоле. Получили 2.71 г (85,3% от теории) продукта. Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.29 (с, 12 H), 7.37 (с, 1 H), 7.60 (м, 4 H), 7.92 (с, 1 H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , ppm): -1.23, 121.63, 123.51, 127.91, 133.84, 141.48, 150.47, 151.61. Вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NOSi}$, %: C 66.31, H 6.96, N 6.44, Si 12.92. Найдено, %: C 66.12, H 7.07, N 6.28, Si 12.65.

2,2'-бензол-1,4-диилбис{5-[4-(триметилсилил)фенил]-1,3-оксазол} (TMS-POPO-TMS).

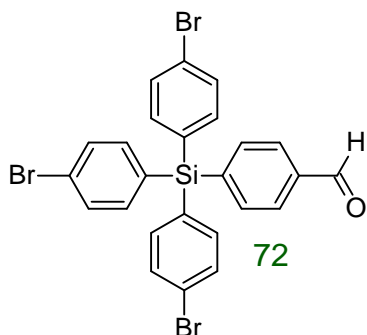


TMS-POPOP-TMS

Дегазированный раствор 5-(4-триметилсилилфенил)-1,3-оксазол (**70**) (2.21 г, 10 ммоль), 1,4-дибромбензола (1.0 г, 4.2 ммоль), *трет*-бутилата лития (2.03 г, 25 ммоль),

$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.117 г, 0.1 ммоль) в 100 мл диоксана кипятили в течении 5 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакционную смесь вылили в 250 мл дистиллированной воды. Выпавший осадок отфильтровали. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле в смеси толуол:этилацетат (10:1) и перекристаллизации из толуола. Получили 1.78 г (83% от теории) кристаллов лимонного цвета. $\text{M}_p = 270\text{ }^\circ\text{C}$. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.32 (с, 18H), 7.52 (с, 2H), 7.62 (д, $J = 7.94$, 4H), 7.73 (д, $J = 7.94$, 4H), 8.24 (с, 4H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm): -1.24, 123.40, 123.99, 126.61, 127.94, 128.71, 133.87, 141.51, 151.80, 160.43. Вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$ (%): C, 70.82, H, 6.34, N, 5.51, Si, 11.04. Найдено: C, 70.56, H, 6.24, N, 5.51, Si, 10.84.

4-[трис(4-бромфенил)силил]бензальдегид (72**).** 1.6 М раствор *n*-бутиллития (11.68 мл, 18.7

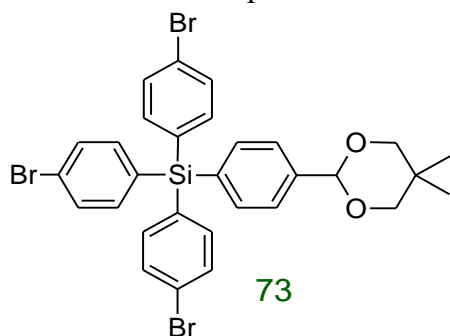


ммоль) в гексане добавляли по каплям к раствору тетракис(4-бромфенил)силан (**71**) (11.6 г, 17.8 ммоль) в 80 мл абсолютного ТГФ при $-78\text{ }^\circ\text{C}$. После перемешивания реакционной смеси в течение 30 мин при $-75\text{ }^\circ\text{C}$, в нее добавили ДМФА (2.07 мл, 35.6 ммоль) одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при температуре $-78\text{ }^\circ\text{C}$, затем охлаждающую баню убирали, и перемешивание продолжали в течение 1 ч. После завершения

реакции в реакционную смесь добавляли 500 мл свежедистиллированного диэтилового эфира, 150 мл дистиллированной воды и 10 мл 1 М HCl . Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле в толуоле. Получили 7.8 г (73% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 7.36 (д, $J = 8.2$ Гц, 6 H), 7.56 (д, $J = 8.5$ Гц, 6 H), 7.68 (д, $J = 8.2$ Гц, 2 H), 7.89 (д, $J = 8.24$ Гц, 2 H), 10.07 (с, 1 H).

трис(4-бромфенил)[4-(5,5-диметил-1,3-диоксан-2-ил)фенил]силан (73**).** Раствор 4-[трис(4-бромфенил)силил]бензальдегида (**72**) (7.33 г, 12.2 ммоль), неопентилгликоля (11.68 г, 48.7 ммоль) и *p*-толуолсульфокислоты (0.46 г, 2.4 ммоль) в бензоле кипятили с насадкой Дина-Старка для азеотропной отгонки воды. Через 15 часов добавили 1 мл триэтиламина. Затем реакционную

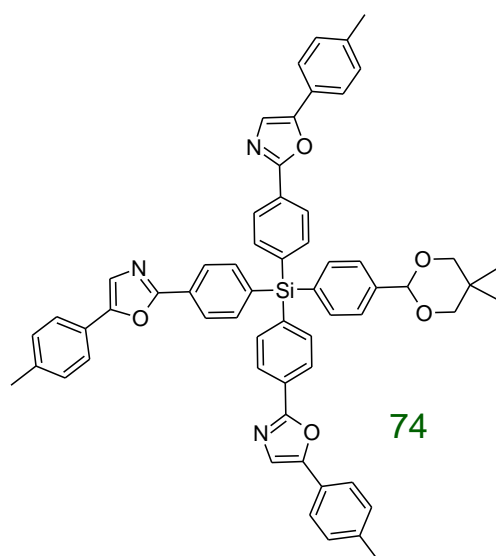
смесь вылили в 200 мл дистиллированной воды и экстрагировали 150 мл диэтиловым эфиром. Объединенные органические слои промыли водой до нейтральной реакции и осушили над



Na_2SO_4 . После упаривания растворителя выделили 8,28 г (98% от теории) чистого соединения. Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.72 (с, 3 H), 1.31 (с, 3 H), 3.73 (дд, $J_1 = 10.68$ Гц, $J_2 = 30.21$ Гц, 4 H), 5.43 (с, 1 H), 7.35 (д, $J = 8.24$ Гц, 6 H), 7.49-7.57 (перекрывающиеся сигналы, 10 H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 21.83, 22.98, 30.23, 77.66, 101.40, 125.17, 125.91, 131.28, 131.87,

133.16, 136.23, 137.66, 140.31. ^{29}Si ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -13,80. Вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{Br}_3\text{O}_2\text{Si}$, %: C, 52.42, H, 3.96, Br, 34.88, Si, 4.09. Найдено, %: C, 52.74, H, 4.00, Br, 34.49, Si, 4.25.

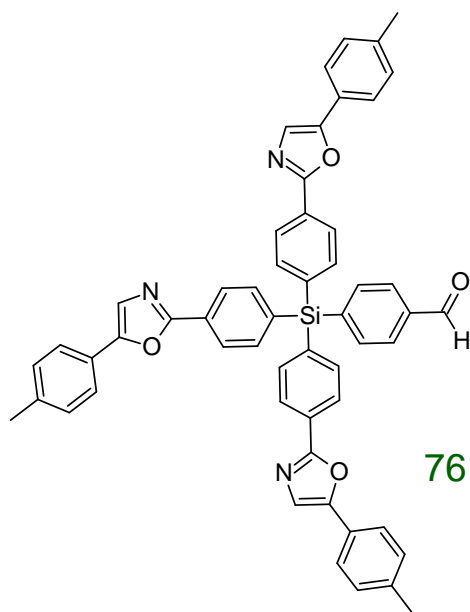
5,5',5''-([4-(5,5-Диметил-1,3-диоксан-2-ил)фенил]силантриил}трибензол-4,1-диил)трис[2-(4-метилфенил)-1,3-оксазол] (**74**). Раствор соединения **73** (8.17 г, 11.9 ммоль), 5-(4-метилфенил)-1,3-оксазола (6.24 г, 39.2 ммоль), *трет*-бутилата лития (6.27 г, 78.5 ммоль) и



$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.453 г, 0.39 ммоль) в 150 мл диоксана перемешивали при кипячении в течение двух часов. Затем реакцию смесь вылили в 200 мл дистиллированной воды и экстрагировали 500 мл диэтиловым эфиром. Объединенные органические слои промыли водой до нейтральной реакции и осушили над Na_2SO_4 . Растворитель упаривали на ротаторном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – смесь толуол-этилацетат 20:1). Получили 10.08 г (92% от теории) чистого продукта. Спектр ЯМР ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.83 (с, 3H), 1.32 (с,

3H), 2.41 (с, 9H), 3.75 (дд, $J_1 = 10.9$ Гц, $J_2 = 32.5$ Гц, 4H), 5.47 (с, 1H), 7.27 (д, $J = 8.5$ Гц, 6H), 7.44 (с, 3H), 7.59-7.67 (перекрывающиеся сигналы, 10 H), 7.71 (д, $J = 8.2$ Гц, 6 H), 8.14 (д, $J = 8.2$ Гц, 6 H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 21.35; 21.84; 23.01; 30.25; 77.67; 101.49; 122.97; 124.17; 125.10; 125.52; 125.93; 128.17; 128.72; 128.98; 129.59; 133.51; 135.88; 136.46; 136.71; 138.58; 140.24; 151.68; 160.51. ^{29}Si ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -14.30. Вычислено для $\text{C}_{60}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_5\text{Si}$, %: C, 78.15; H, 5.57; N, 4.56; Si, 3.05. Найдено, %: C, 77.96; H, 5.68; N, 4.45 Si, 2.98.

4-(трис{4-[2-(4-метилфенил)-1,3-оксазол-5-ил]фенил}силилбензальдегид (76). Раствор

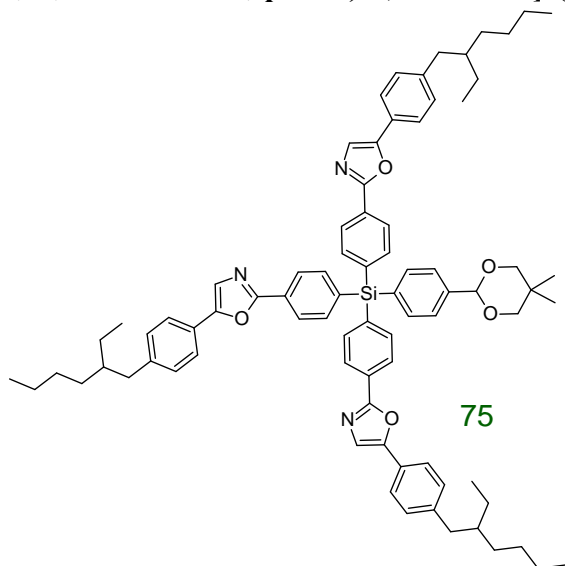


76

соединения **74** (10.05 г, 10.13 ммоль) в 100 мл ацетона с 20.3 мл 1М раствора HCl кипятили в течение 24 часов до полного снятия защитной группы. По завершении реакции смесь вылили в 200 мл дистиллированной воды и экстрагировали дважды 500 мл диэтилового эфира. Объединенные органические слои промыли водой до нейтральной реакции и осушили над Na₂SO₄. Растворитель упаривали на ротонном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – смесь толуол-этилацетат 3:1). Получили 7.53 г (89% от теории) чистого продукта. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, ppm): 2.41 (с, 9H), 7.27 (д, J = 7.9, 6H), 7.44 (с, 3H), 7.63 (д,

J = 8.24 Гц, 6 H), 7.71 (д, J = 8.24 Гц, 6 H), 7.82 (д, J = 7.93 Гц, 2 H), 7.95 (д, J = 8.24 Гц, 2 H), 8.17 (д, J = 8.55 Гц, 6 H), 10.11 (с, 1 H). ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 21.35; 76.57; 76.99; 77.42; 123.04; 124.22; 125.08; 125.74; 128.90; 129.10; 129.63; 134.87; 136.68; 136.84; 137.30; 138.70; 141.43; 151.84; 160.35; 192.39. ²⁹Si ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): -14.28. Вычислено для C₅₅H₄₁N₃O₄Si, %: C, 79.02, H, 4.94, N, 5.03, Si, 3.36. Найдено, %: C, 79.17, H, 5.05, N, 5.20, Si, 3.28.

5,5',5''-([4-(5,5-Диметил-1,3-диоксан-2-ил)фенил]силантриил}трибензол-4,1-диил)трис[2-(4-(2-этилгексил)фенил)-1,3-оксазол] (75). Раствор соединения **73** (2.5 г, 3.6 ммоль), 5-(4-(2-



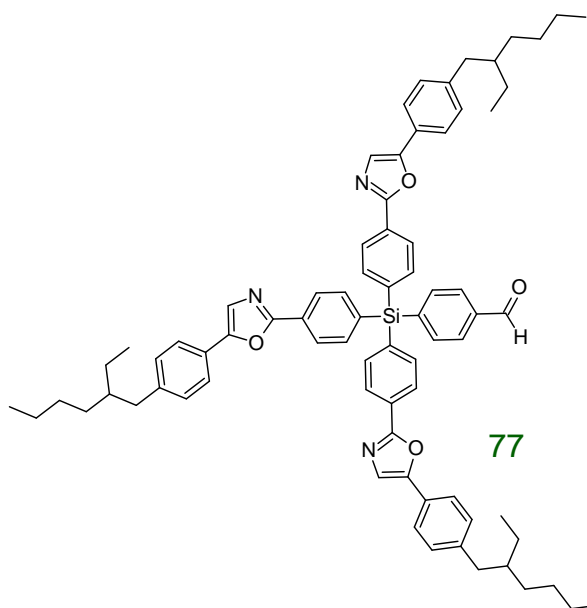
75

этилгексил)фенил)-1,3-оксазола (3.37 г, 13.1 ммоль), *трет*-бутилата лития (2.62 г, 32.7 ммоль) и Pd(PPh₃)₄ (0.15 г, 0.13 ммоль) в 150 мл диоксана перемешивали при кипячении в течение двух часов. Затем реакцию смесь вылили в 200 мл дистиллированной воды и экстрагировали 500 мл диэтиловым эфиром. Объединенные органические слои промыли водой до нейтральной реакции и осушили над Na₂SO₄. Растворитель упаривали на ротонном испарителе. Продукт очищали методом

классической колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – смесь толуол-этилацетат 20:1). Получили 3.78 г (85% от теории) чистого продукта. Спектр ЯМР ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 0.83 (с, 3H), 0.89 (т, J = 7.02 Гц, 18 H), 1.28 (м, 27 H), 1.61 (м, 3 H), 2.57 (д, J = 7.02 Гц, 6 H), 3.75 (дд, J₁ = 10.99 Гц, J₂ = 32.05 Гц, 4 H), 5.46 (с, 1 H), 7.24 (д, J = 8.24 Гц, 6 H), 7.44 (с, 3 H), 7.60-7.74

(перекрывающиеся сигналы, 16 H), 8.14 (д, $J = 8.55$ Гц, 6 H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 10.75, 14.09, 21.85, 22.98, 23.02, 25.40, 28.79, 30.25, 32.29, 39.96, 41.05, 77.70, 101.53, 123.00, 124.08, 125.28, 125.54, 125.95, 128.75, 129.73, 133.54, 135.93, 136.46, 136.73, 140.28, 142.72, 151.79, 160.56. ^{29}Si ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -14.32. Вычислено для $\text{C}_{81}\text{H}_{93}\text{N}_3\text{O}_5\text{Si}$, %: C, 79.96; H, 7.70; N, 3.45; Si, 2.31. Найдено, %: C, 80.03; H, 7.84; N, 3.39 Si, 2.18.

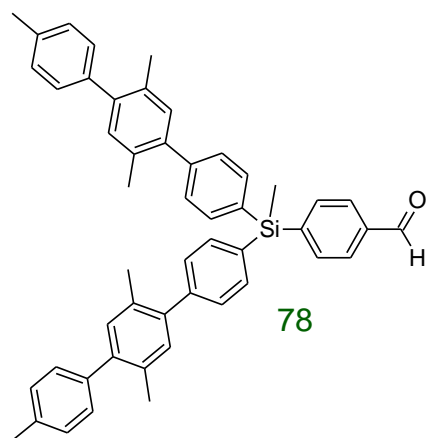
4-(трис{4-[2-(4-(2-этилгексилфенил)-1,3-оксазол-5-ил]фенил}силил)бензальдегид (77).



Раствор соединения **75** (3.38 г, 2.78 ммоль) в 100 мл ацетона с 10. мл 1М раствора HCl кипятили в течение 24 часов до полного снятия защитной группы. По завершении реакции смесь вылили в 200 мл дистиллированной воды и экстрагировали дважды 500 мл диэтилового эфира. Объединенные органические слои промыли водой до нейтральной реакции и осушили над Na_2SO_4 . Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – смесь

толуол-этилацетат 3:1). Получили 2.79 г (89% от теории) чистого продукта. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , ppm): 0.89 (т, $J = 7.02$ Гц, 18 H), 1.28 (м, 24 H), 1.61 (м, 3 H), 2.57 (д, $J = 7.02$ Гц, 6 H), 7.24 (д, $J = 8.55$ Гц, 6 H), 7.45 (с, 3 H), 7.61-7.74 (перекрывающиеся сигналы, 12 H), 7.82 (д, $J = 7.94$ Гц, 2 H), 7.95 (д, $J = 8.24$ Гц, 2 H), 8.18 (д, $J = 8.55$ Гц, 6 H), 10.11 (с, 1 H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 10.75, 14.08, 22.98, 25.39, 28.79, 32.28, 39.96, 41.05, 123.04, 124.09, 125.20, 125.73, 128.90, 129.09, 129.20, 129.76, 134.87, 136.62, 136.69, 136.84, 137.30, 141.43, 142.83, 151.91, 160.36, 192.39. ^{29}Si ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -14.28. Вычислено для $\text{C}_{76}\text{H}_{83}\text{N}_3\text{O}_4\text{Si}$, %: C, 80.74, H, 7.40, N, 7.40, Si, 2.48. Найдено, %: C, 80.55, H, 7.55, N, 3.64, Si, 2.48.

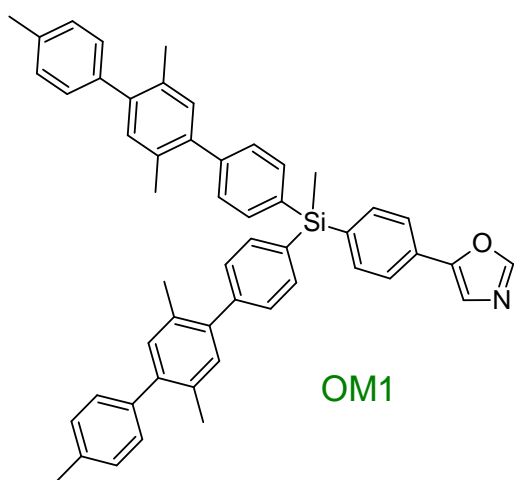
4-{метил[бис(2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенил-4-ил)силил]бензальдегид (78).



1.6 М раствор н-бутиллития (3.9 мл, 6.2 ммоль) в гексане добавляли по каплям к раствору **М1** (4.0 г, 5.4 ммоль) в 100 мл абсолютного ТГФ при -78 °С. После перемешивания реакционной смеси в течение 30 мин при -75 °С, в нее добавили ДМФА (0.84 мл, 10.0 ммоль) одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при температуре -78 °С, затем охлаждающую баню убирали, и перемешивание продолжали в течение 1 ч. После завершения реакции в

реакционную смесь добавляли 500 мл свежедистиллированного диэтилового эфира, 150 мл дистиллированной воды и подкисляли 1 М НСl. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Получили 3.7 г (87% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (d-DMCO, δ , ppm): 0.96 (с, 3H), 2.23 (с, 6H), 2.27 (с, 6H), 2.38 (с, 6H), 7.1 (м, $J = 7.9$, 4H), 7.22 (с, 8H), 7.39 (м, $J = 7.9$, 4H), 7.59 (м, $J = 8.2$, 4H), 7.78 (м, $J = 7.9$, 2H), 7.93 (м, $J = 7.9$, 2H), 10.05 (с, 1H).

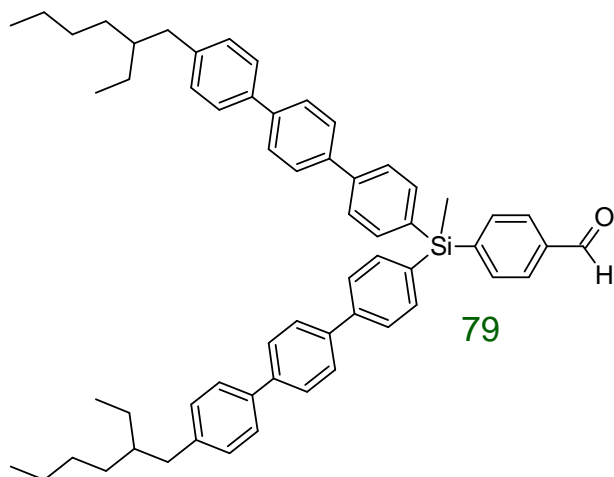
5-(4-{Метил[бис(2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенил-4-ил)]силил}фенил)-1,3-оксазол (OM1). Карбонат калия (1.48 г, 10.7 ммоль) добавили одной порцией при интенсивном



перемешивании в раствор соединения (**78**) (3.7 г, 5.3 ммоль), толуолсульфонилметил изоцианида (**TosMIC**) (1.09 г, 5.6 ммоль) в 50 мл метилового спирта. Реакционную смесь нагревали до кипения и перемешивали 2 часа. После завершения реакции к реакционной смеси добавляли 250 мл диэтилового эфира и 200 мл ледяной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном

испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле в толуоле. Получили 3.39 г (86% от теории) продукта. Спектр ^1H ЯМР (d-DMCO, δ , ppm): 0.94 (с, 3H), 2.23 (с, 6H), 2.27 (с, 6H), 2.38 (с, 6H), 7.09 (м, $J = 8.8$, 4H), 7.22 (с, 8H), 7.39 (м, $J = 7.9$, 4H), 7.58-7.67 (м, 7H), 7.75 (м, $J = 8.2$, 2H), 8.36 (с, 1H).

4-{метил[бис(4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил-4-ил)]силил}бензальдегид (79). 2.5 М

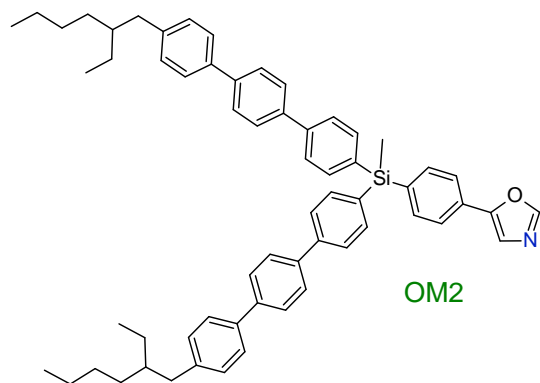


раствор н-бутиллития (0.9 мл, 1.4 ммоль) в гексане добавляли по каплям к раствору **M5** (1.05 г, 1.2 ммоль) в 20 мл абсолютного ТГФ при -78 °С. После перемешивания реакционной смеси в течение 30 мин при -75 °С, в нее добавили ДМФА (0.18 мл, 2.3 ммоль) одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при температуре -78 °С, затем охлаждающую баню убрали, и перемешивание продолжали в течение

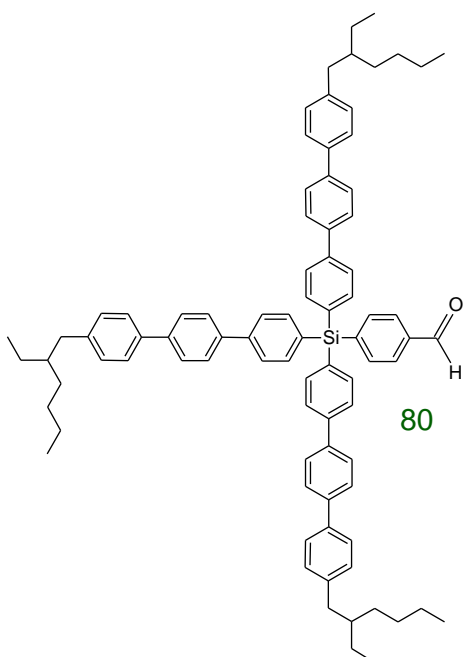
1 ч. После завершения реакции в реакционную смесь добавляли 300 мл свежедистиллированного диэтилового эфира, 150 мл дистиллированной воды и подкисляли 1 М НСl. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель

упаривали на роторном испарителе. Получили 0.9 г (91% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.92-0.97 (м, 12H), 0.97 (с, 3H), 1.30-1.43 (м, 16H), 1.66 (м, $J = 5.9$, 2H), 2.63 (м, $J = 6.6$, 4H), 7.28 (м, $J = 8.1$, 4H), 7.60 (д, $J = 8.1$, 4H), 7.67 (м, $J = 8.1$, 4H), 7.69-7.75 (м, 12H), 7.82 (м, $J = 8.1$, 2H), 7.92 (м, $J = 8.1$, 2H), 10.1 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -3.40; 10.84; 14.18; 23.08; 25.48; 28.90; 32.41; 39.80; 41.12; 76.72; 77.04; 77.35; 126.47; 126.66; 126.69; 127.37; 127.46; 128.77; 129.7; 133.7; 135.8; 135.9; 137.00; 137.80; 139.00; 140.50; 141.30; 142.10; 145.00; 193.00. Вычислено для $\text{C}_{60}\text{H}_{66}\text{OSi}$, %: C, 86.69; H, 8.00; O, 1.92; Si, 3.38. Найдено, %: C, 86.45; H, 8.15; Si, 3.24.

5-(4-{Метил[бис(4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил-4-ил)]силил}фенил)-1,3-оксазол (OM2). Карбонат калия (0.86 г, 6.2 ммоль) добавили одной порцией при интенсивном перемешивании в раствор соединения (**79**) (2.58 г, 3.1 ммоль), **TosMIC** (0.636 г, 3.2 ммоль) в 40 мл метилового спирта. Реакционную смесь нагревали до кипения и перемешивали 2 часа. После завершения реакции к реакционной смеси добавляли 250 мл диэтилового эфира и 200 мл ледяной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле в толуоле. Получили 2.38 г (88% от теории) продукта. Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.92-0.97 (м, 12H), 0.98 (с, 3H), 1.29-1.42 (м, 16H), 1.66 (м, $J = 5.9$, 2H), 2.63 (д, $J = 6.6$, 4H), 7.28 (м, $J = 8.1$, 4H), 7.45 (с, 1H), 7.59 (м, $J = 8.1$, 4H), 7.67-7.75 (м, 20H), 7.97 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -3.29; 10.83; 14.18; 23.08; 25.48; 28.9; 32.40; 39.80; 41.11; 76.72; 77.04; 77.35; 122.09; 123.8; 126.57; 126.68; 127.35; 127.46; 128.24; 128.64; 129.05; 129.70; 134.37; 135.80; 135.90; 137.20; 137.80; 139.00; 140.00; 141.00; 141.90; 150.60; 150.60; 151.50; 151.50. Вычислено для $\text{C}_{62}\text{H}_{67}\text{NOSi}$, %: C, 85.57; H, 7.76; N, 1.61; Si, 3.23. Найдено, %: C, 85.69; H, 7.68; N, 1.61; Si, 3.31.



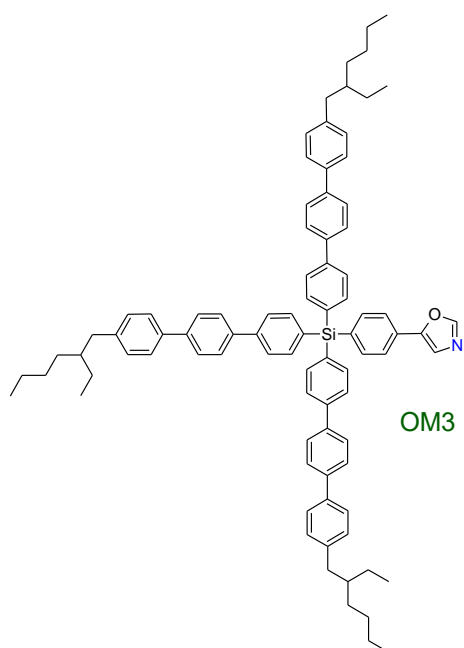
4-[трис(4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил-4-ил)]силил}бензальдегид (80). 1.6 М раствор н-бутиллития (3.45 мл, 5.52 ммоль) в гексане добавляли по каплям к раствору **M6** (5.7 г, 4.8 ммоль) в 40 мл абсолютного ТГФ при $-78\text{ }^\circ\text{C}$. После перемешивания реакционной смеси в течение 30 мин при $-75\text{ }^\circ\text{C}$, в нее добавили ДМФА (0.85 мл, 10.0 ммоль) одной порцией.



Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при температуре $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, затем охлаждающую баню убирали, и перемешивание продолжали в течение 1 ч. После завершения реакции в реакционную смесь добавляли 300 мл свежедистиллированного диэтилового эфира, 150 мл дистиллированной воды и подкисляли 1 М НСl. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. ^1H ЯМР (CDCl_3 , d, ppm): 0.87-0.96 (м, 18H), 1.24-1.40 (м, 24H), 1.63 (м, $J = 5.9$, 3H), 2.60 (д, $J = 6.7$, 6H), 7.26 (м, $J = 7.9$, 6H), 7.58 (м, $J = 8.2$, 6H), 7.67-7.79 (м, 25H), 7.93 (м, 3H), 10.11 (с, 1H).

5-(4-{[трис(4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил-4-ил)]силил}фенил)-1,3-оксазол

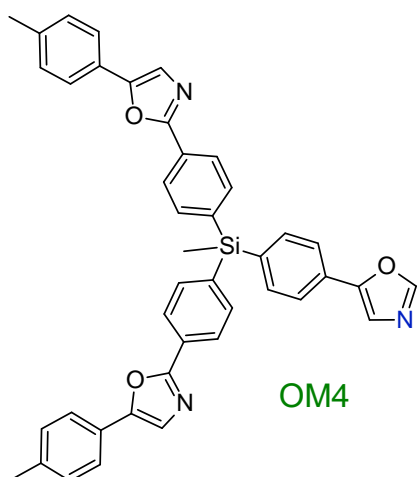
(OM3). Карбонат калия (1.25 г, 9.1 ммоль) добавили одной порцией при интенсивном



перемешивании в раствор соединения (**80**) (5.27 г, 4.6 ммоль), **TosMIC** (0.93 г, 4.8 ммоль) в 100 мл метилового спирта. Реакционную смесь нагревали до кипения и перемешивали 2 часа. После завершения реакции к реакционной смеси добавляли 500 мл диэтилового эфира и 400 мл ледяной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле в толуоле. Получили 3.71 г (68% от теории) продукта. Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.87-0.95 (м, 18H), 1.26-1.40 (м, 24H), 1.63

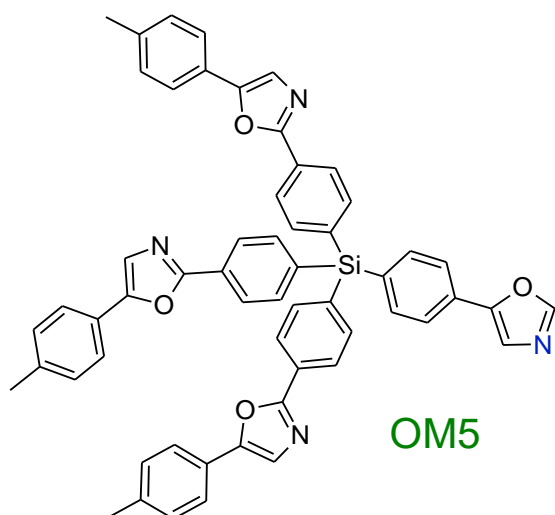
(м, $J = 5.9$, 3H), 2.59 (д, $J = 6.7$, 6H), 7.26 (м, $J = 7.94$, 6H), 7.44 (с, 1H), 7.57 (м, $J = 8.2$, 6H), 7.69-7.78 (м, 28H), 7.97 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 10.78; 14.15; 23.04; 25.4; 28.84; 32.33; 39.74; 41.06; 122.14; 123.75; 126.57; 126.65; 127.33; 127.44; 128.77; 129.67; 132.47; 135.28; 136.89; 136.98; 137.73; 139.27; 140.39; 141.26; 142.04. Вычислено для $\text{C}_{87}\text{H}_{93}\text{NOSi}$, %: C, 87.31; H, 7.83; N, 1.17; Si, 2.35. Найдено, %: C, 87.44; H, 7.87; N, 1.14; Si, 2.53.

5,5'-({Метил[4-(1,3-оксазол-5-ил)фенил]силандиил}добензол-4,1-диил)бис[2-(4-метилфенил)-1,3-оксазол] (OM4). Карбонат калия (2.02 г, 14.6 ммоль) добавили одной порцией



при интенсивном перемешивании в раствор соединения (64) (4.5 г, 7.3 ммоль), **TosMIC** (1.5 г, 7.6 ммоль) в 150 мл метилового спирта и 10 мл ТГФ. Реакционную смесь нагревали до кипения и перемешивали 2 часа. После завершения реакции к реакционной смеси добавляли 500 мл диэтилового эфира и 400 мл ледяной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – смесь толуол-этилацетат 3:1). Получили 4.4 г (92% от теории) продукта. Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.95 (с, 3H), 2.41 (с, 6H), 7.26 (м, $J = 7.9$, 4H), 7.43 (с, 3H), 7.61-7.71 (м, 12H), 7.95 (с, 1H), 8.12 (м, $J = 8.2$, 4H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -3.65; 21.35; 122.15; 122.81; 123.78; 124.16; 125.06; 125.52; 128.44; 128.82; 129.60; 135.59; 135.76; 135.93; 137.92; 138.62; 150.67; 151.27; 151.65; 160.52. ^{29}Si ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -10.58. Вычислено для $\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_3\text{Si}$, %: C, 76.92; H, 5.07; N, 6.41; Si, 4.28. Найдено, %: C, 76.74; H, 5.21; N, 6.25; Si, 4.08.

2,2',2''-({[4-(1,3-Оксазол-5-ил)фенил]силантриил}трибензол-4,1-диил)трис[5-(4-метилфенил)-1,3-оксазол] (OM5). Карбонат калия (2.77 г, 20.1 ммоль) добавили одной порцией при интенсивном перемешивании в раствор соединения (76) (8.4 г, 10.0 ммоль), **TosMIC** (2.05 г,

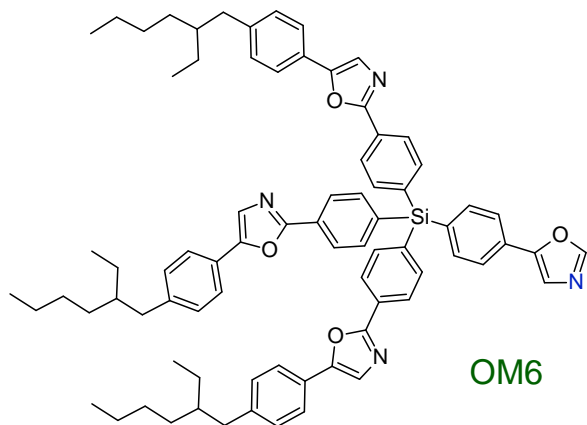


10.5 ммоль) в 150 мл метилового спирта и 10 мл ТГФ. Реакционную смесь нагревали до кипения и перемешивали 2 часа. После завершения реакции к реакционной смеси добавляли 500 мл диэтилового эфира и 400 мл ледяной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – смесь толуол-этилацетат 3:1).

Получили 6.55 г (75% от теории) продукта. Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 2.41 (с, 9H), 7.27 (м, $J = 7.6$, 6H), 7.44 (с, 4H), 7.61-7.76 (м, 16H), 7.97 (с, 6H), 7.71 (м, $J = 8.2$, 6H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 21.35; 122.39; 122.99; 123.90; 124.17; 125.06; 125.62; 128.87; 129.18; 129.61; 133.63; 135.52;

136.67; 136.86; 138.64; 150.76; 151.17; 151.74; 160.42. Вычислено для $C_{57}H_{42}N_4O_4Si$, %: C, 78.24; H, 4.84; N, 6.40; Si, 3.21. Найдено, %: C, 78.12; H, 4.92; N, 6.10; Si, 3.04.

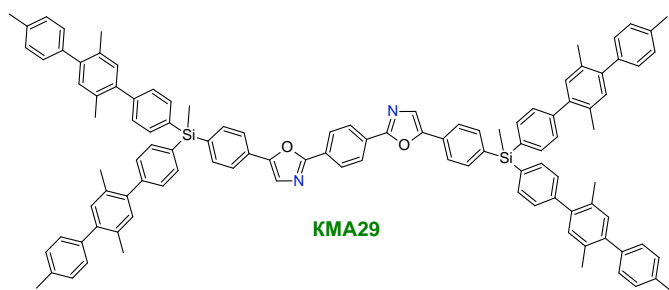
2,2',2''-([4-(1,3-Оксазол-5-ил)фенил]силантриил)трибензол-4,1-диил)трис[5-(4-(2-этилгексил)фенил)-1,3-оксазол] (ОМ6). Карбонат калия (0.824 г, 5.96 ммоль) добавили одной



порцией при интенсивном перемешивании в раствор соединения (77) (3.37 г, 2.98 ммоль), TosMIC (0.61 г, 3.1 ммоль) в 150 мл метилового спирта и 10 мл ТГФ. Реакционную смесь нагревали до кипения и перемешивали 2 часа. После завершения реакции к реакционной смеси добавляли 500 мл диэтилового эфира и 400 мл ледяной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом

натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – смесь толуол-этилацетат 3:1). Получили 3.38 г (97% от теории) продукта. Спектр 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , ppm): 0.83-0.95 (м, 18H), 1.22-1.36 (м, 24 H), 1.60 (м, 3H), 2.57 (д, $J = 7.0$ Гц, 6H), 7.24 (м, $J = 8.2$ Гц, 6H), 7.45 (с, 3H), 7.46 (с, 1H), 7.61-7.79 (м, 16H), 7.97 (с, 1H), 8.17 (м, $J = 8.2$ Гц, 6H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ , ppm): 10.75; 14.07; 22.97; 25.42; 28.79; 32.30; 39.97; 41.05; 122.41; 122.94; 123.94; 124.09; 125.22; 125.67; 128.87; 129.22; 129.75; 133.68; 135.60; 136.70; 136.88; 142.82; 151.88; 160.46. Вычислено для $C_{78}H_{84}N_4O_4Si$, %: C, 80.10; H, 7.24; N, 4.79; Si, 2.40. Найдено, %: C, 79.81; H, 7.24; N, 4.94; Si, 2.27.

2,2'-Бензол-1,4-диилбис[5-(4-{метил[бис(2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенил-4-ил)]силил}фенил)-1,3-оксазол] (КМА29). Дегазированный раствор ОМ1 (3.8 г, 5.2 ммоль),

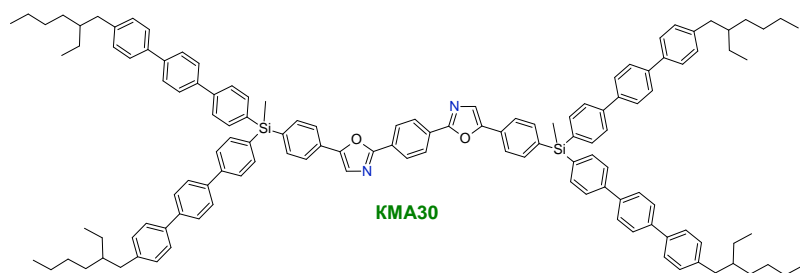


1,4-дибромбензола (0.585 г, 2.47 ммоль), трет-бутилата лития (1.04 г, 13 ммоль), $Pd(PPh_3)_4$ (0.06 г, 0.05 ммоль) в 100 мл диоксана кипятили в течение 4 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения

реакции к реакционной смеси добавляли 500 мл диэтилового эфира и 400 мл ледяной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – смесь толуол-этилацетат 20:1). Получили 2.7 г (71% от теории) чистого продукта. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , ppm): 0.98 (с, 6H), 2.31 (с, 12H), 2.33

(с, 12H), 2.43 (с, 12H), 7.19 (м, J = 5.8, 8H), 7.23-7.31 (м, 16H), 7.43 (д, J = 7.9, 8H), 7.56 (с, 2H), 7.65 (м, J = 7.9, 8H), 7.74 (м, J = 7.9, 4H), 7.80 (м, J = 8.2, 4H), 8.25 (с, 4H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -3.23; 19.97; 20.00; 21.18; 123.61; 124.38; 126.69; 128.58; 128.76; 128.80; 128.85; 129.09; 131.82; 131.97; 132.54; 132.69; 133.77; 135.04; 135.97; 136.41; 137.39; 138.67; 140.37; 140.91; 142.97; 151.75; 160.61. ^{29}Si ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -10.96. Вычислено для $\text{C}_{110}\text{H}_{96}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$, %: С, 86.12; Н, 6.31; N, 1.83; Si, 3.66. Найдено: С, 85.84; Н, 6.21; N, 1.70; Si, 3.42.

2,2'-Бензол-1,4-диилбис[5-(4-{бис[4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил-4-ил](метил)силил}фенил)-1,3-оксазол] (КМА30). Дегазированный раствор **ОМ2** (1.5 г, 1.63

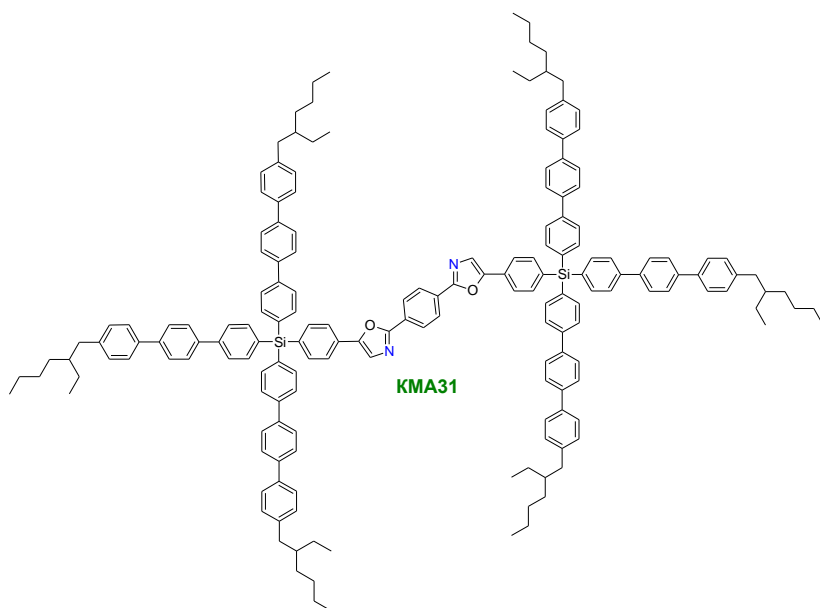


ммоль), 1,4-дибромбензола (0.193 г, 0.8 ммоль), *трет*-бутилата лития (0.327 г, 4.1 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.047 г, 0.04 ммоль) в 20 мл диоксана кипятили в течение 2 часов. По

завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции к реакционной смеси добавляли 300 мл диэтилового эфира и 200 мл ледяной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – смесь толуол-этилацетат 20:1) и перекристаллизацией из диоксана. Получили 0.91 г (61% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.90-0.96 (м, 24H), 0.99 (с, 6H), 1.29-1.42 (м, 32H), 1.66 (м, J = 5.9, 4H), 2.62 (м, J = 6.6, 8H), 7.28 (м, J = 8.8, 8H), 7.56-7.61 (м, 10H), 7.69-7.75 (м, 36H), 7.81 (м, J = 8.1, 4H), 8.27 (с, 4H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -3.27; 10.83; 14.17; 23.07; 25.47; 28.89; 32.40; 39.79; 41.11; 76.71; 77.03; 77.35; 123.66; 124.46; 126.58; 126.68; 126.72; 127.35; 127.46; 128.68; 128.79; 129.70; 134.40; 135.80; 136.00; 137.20; 138.00; 139.40; 140.40; 141.30; 141.90; 151.70; 160.70. ^{29}Si ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): δ м.д.: -10.59. Вычислено для $\text{C}_{130}\text{H}_{136}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$, %: С, 86.04; Н, 7.55; N, 1.54; Si, 3.10. Найдено: С, 85.81; Н, 7.63; N, 1.45; Si, 2.93.

2,2'-Бензол-1,4-диилбис[5-(4-{трис[4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил-4-ил]силил}фенил)-1,3-оксазол] (КМА31). Дегазированный раствор **ОМ3** (3.9 г, 3.19 ммоль),

1,4-дибромбензола (0.376 г, 1.59 ммоль), *трет*-бутилата лития (0.64 г, 7.98 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.062 г, 0.05 ммоль) в 20 мл диоксана кипятили в течение 2 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции к реакционной смеси добавляли 300 мл диэтилового эфира и 200 мл ледяной воды. Органическую фазу отделяли,

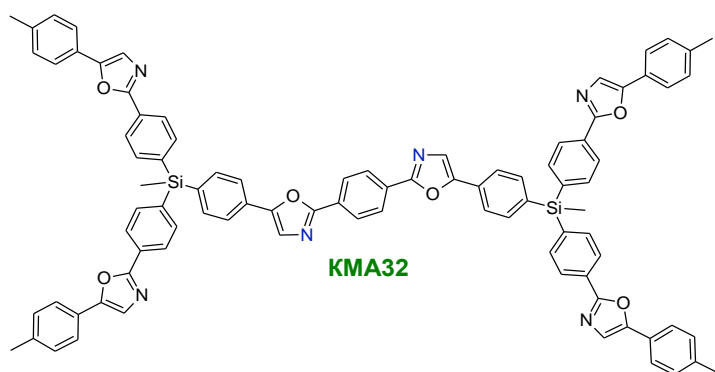


промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – смесь толуол-этилацетат 20:1) и перекристаллизацией из диоксана. Получили 2.41 г (68% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.86-0.95 (м, 36H), 1.25-

1.40 (м, 48H), 1.63 (м, $J = 5.9$, 6H), 2.59 (д, $J = 6.4$, 12H), 7.26 (м, $J = 7.9$, 12H), 7.55-7.61 (м, 14H), 7.69-7.84 (м, 56H), 8.25 (с, 4H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 10.83; 14.05; 23.04; 25.66; 28.98; 32.57; 39.93; 41.18; 123.78; 126.63; 126.70; 126.80; 127.37; 127.48; 128.95; 129.69; 132.69; 135.5; 136.96; 137.11; 137.90; 139.42; 140.54; 141.30; 142.19; 151.82; 160.82. ^{29}Si ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -14.47. Вычислено для $\text{C}_{130}\text{H}_{136}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$, %: C, 86.04; H, 7.55; N, 1.54; Si, 3.10. Найдено: C, 85.81; H, 7.63; N, 1.45; Si, 2.93.

5,5',5'',5'''-{Бензол-1,4-диилбис[1,3-оксазол-2,5-диилбензол-4,1-диил(метилсилантриил)добензол-4,1-диил]}тетракис[2-(4-метилфенил)-1,3-оксазол]

(КМА32). Дегазированный раствор **ОМ4** (3.25 г, 4.95 ммоль), 1,4-дибромбензола (0.557 г, 2.36



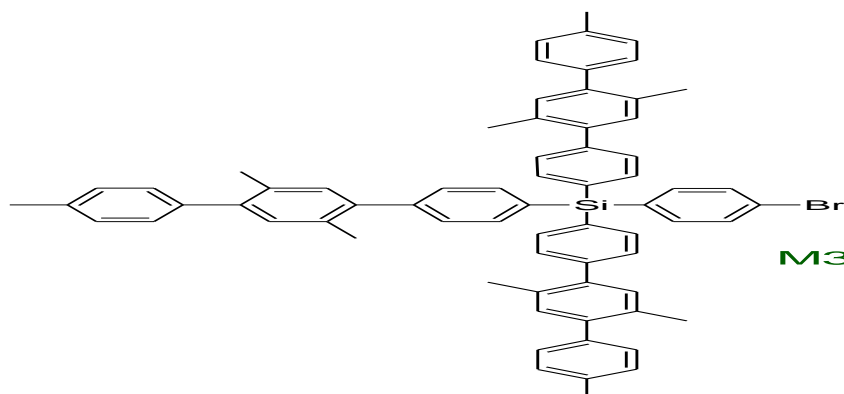
ммоль), *трет*-бутилата лития (0.99 г, 12.3 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.057 г, 0.05 ммоль) в 20 мл диоксана кипятили в течение 1 часа. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции к реакционной смеси добавляли 300 мл диэтилового эфира и 200

мл ледяной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – смесь толуол-этилацетат 3:1). Получили 2.3 г (71% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.97 (с, 6H), 2.40 (с, 12H), 7.26 (м, $J = 8.5$, 8H), 7.43 (с, 4H), 7.56 (с, 2H), 7.61-7.69 (м, 20H), 7.78 (м, $J = 8.2$, 4H), 8.13 (м, $J = 8.2$, 8H), 8.24 (с, 4H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -3.51; 21.42; 123.04; 123.79; 124.26; 124.64;

125.23; 125.61; 126.75; 128.67; 128.79; 128.98; 129.67; 135.68; 135.90; 136.08; 137.97; 138.66; 151.57; 151.74; 160.64; 160.73. ^{29}Si ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -10.57. Вычислено для $\text{C}_{90}\text{H}_{68}\text{N}_6\text{O}_6\text{Si}_2$, %: C, 78.01; H, 4.95; N, 6.06; Si, 4.05. Найдено: C, 77.83; H, 5.10; N, 5.83; Si, 4.44.

5,5',5'',5''',5''''-}{Бензол-1,4-диилбис[1,3-оксазол-2,5-диилбензол-4,1-диил(метилсилантриил)добензол-4,1-диил]}гексакис[2-(4-метилфенил)-1,3-оксазол]

(КМА33). Дегазированный раствор **ОМ5** (6.3 г, 7.2 ммоль), 1,4-дибромбензола (0.809 г, 3.4

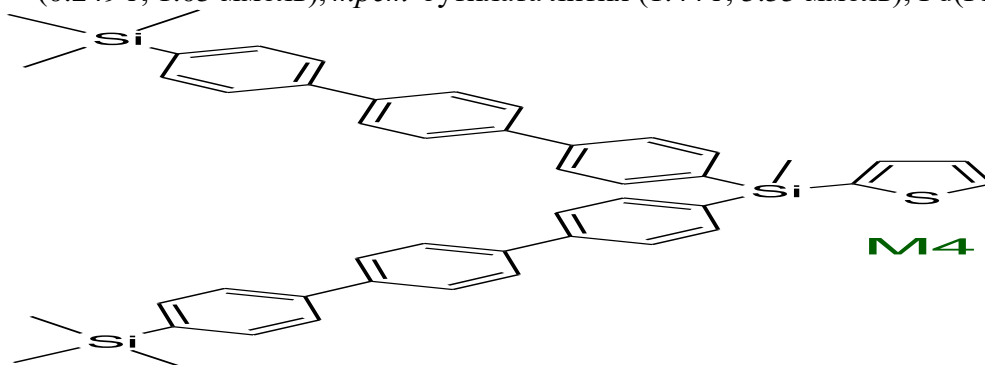


ммоль), *трет*-бутилата лития (1.44 г, 18.0 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.083 г, 0.07 ммоль) в 20 мл диоксана кипятили в течение 1,5 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. Продукт очищали методом

экстракции хлороформом. Получили 5.6 г (59% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 2.40 (с, 18H), 7.27 (м, $J = 7.9$, 12H), 7.44 (с, 6H), 7.59-7.85 (м, 34H), 8.17 (м, $J = 8.2$, 12H), 8.25 (с, 4H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 21.35; 123.00; 123.81; 124.17; 124.80; 125.06; 125.63; 126.70; 128.67; 128.88; 129.21; 129.60; 133.62; 135.53; 136.69; 136.90; 138.63; 151.36; 151.74; 160.42; 160.72. ^{29}Si ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -14.33. Вычислено для $\text{C}_{120}\text{H}_{86}\text{N}_8\text{O}_8\text{Si}_2$, %: C, 79.01; H, 4.75; N, 6.14; Si, 3.08. Найдено: C, 78.80; H, 4.68; N, 5.97; Si, 3.24.

5,5',5'',5''',5''''-}{Бензол-1,4-диилбис[1,3-оксазол-2,5-диилбензол-4,1-диил(метилсилантриил)добензол-4,1-диил]}гексакис[2-(4-(2-этилгексил)фенил)-1,3-оксазол]

(КМА34). Дегазированный раствор **ОМ6** (2.6 г, 2.22 ммоль), 1,4-дибромбензола (0.249 г, 1.05 ммоль), *трет*-бутилата лития (1.44 г, 5.55 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.025 г, 0.02 ммоль) в

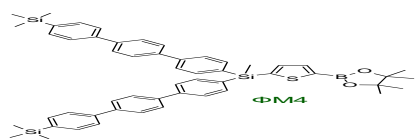


20 мл диоксана кипятили в течение 1,5 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. Продукт

очищали методом классической колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – смесь толуол-этилацетат 3:1). Получили 0.45 г (17% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.84-0.93 (м, 36H), 1.23-1.37 (м, 49H), 1.61 (м, 6H), 2.57 (д, $J = 7.0$, 12H), 7.24 (м, $J = 8.2$,

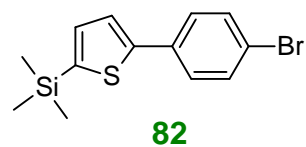
12H), 7.45 (с, 6H), 7.59 (с, 2H), 7.64 (м, $J = 8.2$, 12H), 7.71-7.85 (м, 20H), 7.95 (м, $J = 8.2$, 12H), 8.25 (с, 4H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 10.73; 14.08; 22.96; 25.36; 28.76; 32.25; 39.93; 41.02; 123.01; 123.82; 124.05; 125.21; 125.63; 126.72; 128.70; 128.89; 129.22; 129.73; 133.63; 135.54; 136.69; 136.91; 142.75; 151.39; 151.82; 160.44; 160.75. ^{29}Si ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -14.33. Вычислено для $\text{C}_{162}\text{H}_{170}\text{N}_8\text{O}_8\text{Si}_2$, %: C, 80.63; H, 7.10; N, 4.64; Si, 2.33. Найдено: C, 80.40; H, 7.26; N, 4.45; Si, 2.20.

триметил[4'-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан-2-ил)-бифенил-4-ил]силан (81).



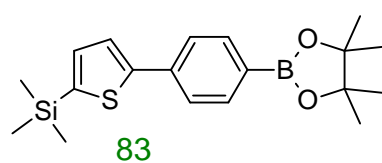
1.6 М раствор *n*-бутиллития (3.2 мл, 5.2 ммоль) в гексане добавляли по каплям к раствору соединения (36) (1.5 г, 4.9 ммоль) в 35 мл абсолютного ТГФ при $-78\text{ }^\circ\text{C}$. После перемешивания реакционной смеси в течение 30 мин при $-75\text{ }^\circ\text{C}$, в нее добавили 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан (1.05 мл, 5.02 ммоль) одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при температуре $-78\text{ }^\circ\text{C}$, затем охлаждающую баню убирали, и перемешивание продолжали в течение 1 ч. После завершения реакции в реакционную смесь добавляли 200 мл свежедистиллированного диэтилового эфира, 150 мл дистиллированной воды и 2 мл 1 М HCl . Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Получили 1.8 г (82% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.30 (с, 9H), 1.36 (с, 12H), 7.59-7.64 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 7.88 (д, $J = 7.7$ Гц, 2H).

[5-(4-бромфенил)-2-тиенил](триметил)силан (82).



Дегазированный раствор 4,4,5,5-тетраметил-2-[5-(триметилсилил)-2-тиенил]-1,3,2-диоксоборолана (11) (5.74 г, 20.3 ммоль), 1,4-дибромбензола (14.39 г, 61 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.07 г, 0.1 ммоль) в 150 мл толуола, 15 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 15 мл этанола кипятили в течении 17 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакционную смесь вылили в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали перекристаллизацией из этанола. Получили 4.23 г (67% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.33 (с, 9H), 7.20 (д, $J = 3.4$ Гц, 1H), 7.34 (д, $J = 3.4$ Гц, 1H), 7.48 (с, 4H).

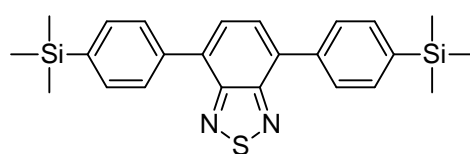
триметил{5-[4'-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан-2-ил)-фенил]-2-тиенил}силан (83).



1.6 М раствор *n*-бутиллития (4.0 мл, 6.45 ммоль) в гексане добавляли по каплям к раствору соединения (82) (3.34 г, 6.0 ммоль) в 100 мл абсолютного ТГФ при $-78\text{ }^\circ\text{C}$. После перемешивания реакционной смеси в течение 30 мин при $-75\text{ }^\circ\text{C}$, в нее добавили 2-изопропокси-4,4,5,5-

тетраметил-1,3,2-диоксаборолан (1.3 г, 7.0 ммоль) одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при температуре $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, затем охлаждающую баню убрали, и перемешивание продолжали в течение 1 ч. После завершения реакции в реакционную смесь добавляли 200 мл свежедистиллированного диэтилового эфира, 150 мл дистиллированной воды и 2 мл 1 М HCl. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Получили 3.45 г (89% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.35 (с, 9H), 1.37 (с, 12H), 7.23 (д, $J = 3.4$ Гц, 1H), 7.44 (д, $J = 3.4$ Гц, 1H), 7.63 (д, $J = 8.2$ Гц, 2H), 7.82 (д, $J = 8.2$ Гц, 2H).

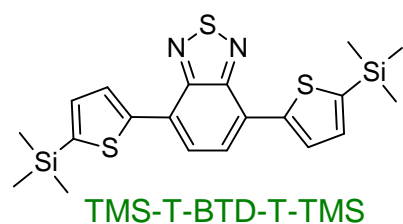
4,7-бис[4-(триметилсилил)фенил]-2,1,3-бензотиадиазол (TMS-Ph-BTD-Ph-TMS).



TMS-Ph-BTD-Ph-TMS

Дегазированный раствор соединения (**5**) (1.0 г, 3.62 ммоль), 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазола (**Br-BTD-Br**) (0.48 г, 1.63 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.04 г, 0.036 ммоль) в 20 мл толуола, 2 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 2 мл этанола кипятили в течении 50 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакционную смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле в циклогексане. Получили 0.6 г (86% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.32 (с, 18H), 7.72 (д, $J = 7.9$ Гц, 4H), 7.79 (с, 2H), 7.93 (д, $J = 7.9$ Гц, 4H).

4,7-бис[5-(триметилсилил)-2-тиенил]-2,1,3-бензотиадиазол (TMS-T-BTD-T-TMS).

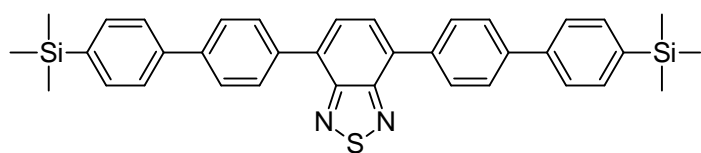


TMS-T-BTD-T-TMS

Дегазированный раствор соединения (**11**) (0.69 г, 2.45 ммоль), 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазола (**Br-BTD-Br**) (0.3 г, 1.02 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.056 г, 0.049 ммоль) в 10 мл толуола, 1 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 1 мл этанола кипятили в течении 10 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакционную смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле в смеси толуол:гексан (1:3). Получили 0.39 г (87% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.37 (с, 18H), 7.29 (д, $J = 3.6$ Гц, 2H), 7.92 (с, 2H), 8.12 (д, $J = 3.6$ Гц, 2H). ^{13}C -NMR (CDCl_3 , δ , ppm): -0.35, 95.48, 125.05, 151.76, 125.55, 128.29, 134.63, 141.10, 143.66. ^{29}Si -NMR (CDCl_3 , δ , ppm): -

6.54. Вычислено для $C_{20}H_{24}N_2S_3Si_2$ (%): C, 54.01; H, 5.44; N, 6.30; S, 21.63; Si, 12.63. Найдено (%): C, 54.03; H, 5.46; N, 6.37; S, 21.65; Si, 12.47.

4,7-бис[4'-(триметилсилил)бифенил-4-ил]-2,1,3-бензотиадиазол (TMS-2Ph-BTD-2Ph-TMS).

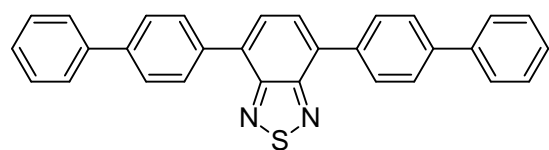


TMS-2Ph-BTD-2Ph-TMS

Дегазированный раствор соединения **(81)** (8.7 г, 25.9 ммоль), 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазола (**Br-BTD-Br**) (3.45 г, 11.7 ммоль), $Pd(PPh_3)_4$ (0.3 г, 0.26 ммоль) в 200

мл толуола, 20 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 20 мл этанола кипятили в течении 27 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. Продукт очищали методом перекристаллизации из толуола. Получили 3.8 г (56% от теории) чистого продукта. M_p 261°C. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , ppm): 0.34 (с, 18H), 7.69 (м, $J_1 = 11.6$ Гц, $J_2 = 7.9$ Гц, 8H), 7.81 (д, $J = 8.2$ Гц, 4H), 7.88 (с, 2H), 8.09 (д, $J = 8.2$ Гц, 4H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ , ppm): -1.08, 126.45, 127.39, 128.02, 129.62, 132.89, 133.92, 136.37, 139.60, 140.97, 141.14, 154.12. ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): -3.90. Вычислено для $C_{36}H_{36}N_2SSi_2$ (%): C, 73.92; H, 6.20; N, 4.79; S, 5.48; Si, 9.60. Найдено (%): C, 73.87; H, 6.07; N, 4.71; S, 5.45; Si, 9.50.

4,7-бис([1,1'-бифенил]-4-ил)-2,1,3-бензотиадиазол (2Ph-BTD-2Ph). Дегазированный раствор



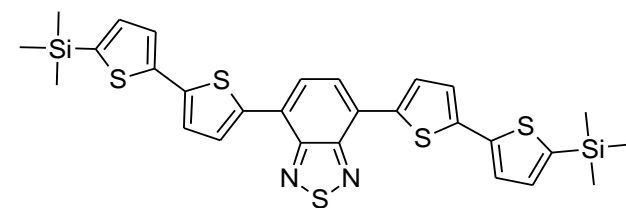
PhPh-BTD-PhPh

фенилборной кислоты (0.08 г, 0.67 ммоль), 4,7-бис(4-бромфенил)-2,1,3-бензотиадиазол (**Br-Ph-BTD-Ph-Br**) (0.13 г, 0.29 ммоль), $Pd(PPh_3)_4$ (0.008 г, 0.008 ммоль) в 10 мл толуола, 1 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 1 мл этанола

кипятили в течении 5 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. Продукт очищали методом перекристаллизации из толуола. Получили 0.68 г (65% от теории) чистого продукта. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , ppm): 7.46 (м, 6H), 7.69 (д, $J = 7.3$ Гц, 4H), 7.81 (д, $J = 8.2$ Гц, 4H), 7.87 (с, 2H), 8.09 (д, $J = 7.9$ Гц, 4H).

4,7-бис[5'-(триметилсилил)-2,2'-битиен-5-ил]-2,1,3-бензотиадиазол (TMS-2T-BTD-2T-TMS).

Дегазированный раствор соединения **(13)** (6.5 г, 17.86 ммоль), 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазола



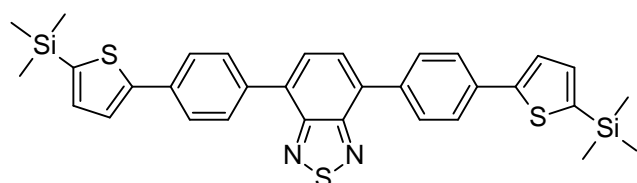
TMS-2T-BTD-2T-TMS

(**Br-BTD-Br**) (2.5 г, 8.5 ммоль), $Pd(PPh_3)_4$ (0.2 г, 0.18 ммоль) в 100 мл толуола, 10 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 10 мл этанола кипятили в течении 45 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. Продукт очищали

методом перекристаллизации из смеси толуол-гексан в соотношении 1:1. Получили 3.14 г (83% от теории) чистого продукта. M_p 205°C. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , ppm): 0.36 (18H, с), 7.18 (д, $J = 3.5$ Гц,

2H), 7.28 (д, $J = 3.9$ Гц, 2H), 7.35 (д, $J = 3.5$ Гц, 2H), 7.82 (2H, с), 8.03 (д, $J = 3.9$ Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -0.10, 124.70, 125.23, 125.37, 125.73, 128.42, 134.88, 138.26, 138.97, 140.63, 142.33, 152.63. ^{29}Si -NMR (CDCl_3 , δ , ppm): -6.40. Вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}_5\text{Si}_2$ (%): C, 55.22; H, 4.63; N, 4.60; S, 26.32; Si, 9.22. Найдено (%): C, 55.24; H, 4.69; N, 4.73; S, 26.27; Si, 9.22.

4,7-бис{4-[5-(триметилсилил)-2-тиенил]фенил}-2,1,3-бензотиадиазол (TMS-TPh-BTD-PhT-TMS). Дегазированный раствор соединения (**83**) (2.5 г, 7.00 ммоль), 4,7-дибром-2,1,3-

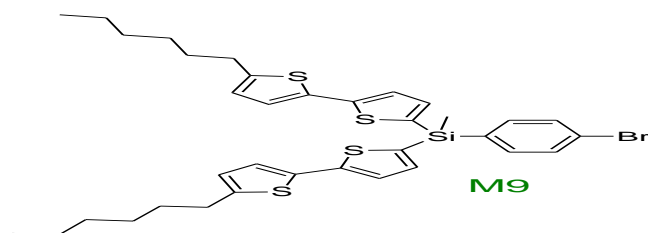


TMS-TPh-BTD-PhT-TMS

бензотиадиазола (**Br-BTD-Br**) (0.92 г, 3.14 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.08 г, 0.07 ммоль) в 50 мл толуола, 5 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 5 мл этанола кипятили в течении 15 часов. По завершении реакции смесь охладили до

комнатной температуры. Продукт очищали методом перекристаллизации из смеси толуол-гексан в соотношении 1:6. Получили 1.4 г (75% от теории) чистого продукта. M_p 226°C. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.38 (с, 18H), 7.26 (д, $J = 3.4$ Гц, 2H), 7.47 (д, $J = 3.5$ Гц, 2H), 7.78-7.87 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 8.03 (д, $J = 8.5$ Гц, 4H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -0.09, 124.75, 126.15, 127.78, 128.19, 128.99, 129.62, 132.67, 134.45, 135.08, 136.28, 140.60, 149.07, 154.05. ^{29}Si -NMR (CDCl_3 , δ , ppm): -6.46. Вычислено для $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{S}_3\text{Si}_2$ (%): C, 63.38; H, 5.40; N, 4.69; S, 16.11; Si, 9.41. Найдено (%): C, 63.51; H, 5.27; N, 4.74; Si, 9.29.

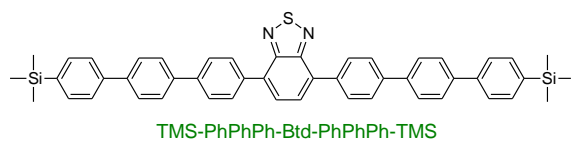
4,7-бис{4-[5-(триметилсилил)фенил]-2-тиенил}-2,1,3-бензотиадиазол (TMS-PhT-BTD-TPh-TMS). Дегазированный раствор соединения (**14**) (2.05 г, 5.7 ммоль), 4,7-дибром-2,1,3-



бензотиадиазола (**Br-BTD-Br**) (0.6 г, 2.0 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.198 г, 0.17 ммоль) в 50 мл толуола, 5 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 5 мл этанола кипятили в течении 50 часов. По завершении реакции смесь охладили до

комнатной температуры. Продукт очищали методом перекристаллизации из смеси толуол-гексан в соотношении 1:3. Получили 0.89 г (73% от теории) чистого продукта. M_p 303°C. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.31 (с, 18H), 7.43 (д, $J = 3.8$ Гц, 2H), 7.56 (д, $J = 8.0$ Гц, 4H), 7.68 (д, $J = 8.0$ Гц, 4H), 7.87 (с, 2H), 8.11 (д, $J = 3.9$ Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -1.14, 124.23, 125.16, 125.42, 125.98, 128.76, 133.99, 134.56, 138.86, 140.40, 145.80, 152.73. ^{29}Si -NMR (CDCl_3 , δ , ppm): -3.98. Вычислено для $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{S}_3\text{Si}_2$ (%): C, 63.38; H, 5.40; N, 4.69; S, 16.11; Si, 9.41. Найдено (%): C, 64.74; H, 5.53; N, 4.46; Si, 9.21.

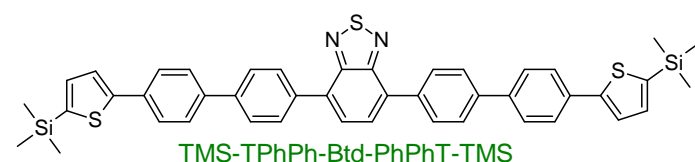
4,7-бис[4''-(триметилсилил)-1,1':4;1''-терфенил-4-ил]-2,1,3-бензотиадиазол. (TMS-PhPhPh-BTD-PhPhPh-TMS). Дегазированный раствор соединения (**81**) (0.99 г, 2.57 ммоль), 4,7-бис(4-



бромфенил)-2,1,3-бензотиадиазол (**Br-Ph-BTD-Ph-Br**) (0.5 г, 1.12 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (0.11 г, 0.1 ммоль) в 30 мл толуола, 3 мл 2 М раствора Na₂CO₃ и 3 мл

этанола кипятили в течении 50 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. Продукт очищали методом перекристаллизации из толуола. Получили 0.49 г (58% от теории) чистого продукта. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 0.31 (с, 18H), 7.65 (с, 8H), 7.75 (д, J = 7.3 Гц, 6H), 7.68 (м, 8H), 8.09 (д, J = 7.9 Гц, 4H). MALDI-MS: m/z 736 [M⁺, вычислено 736.11].

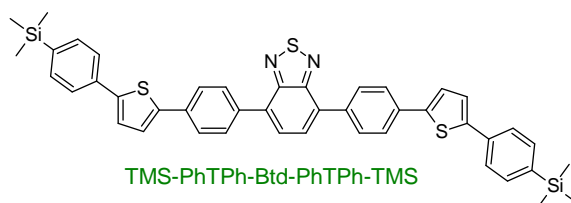
4,7-бис{5'-[4-(триметилсилил)-5-тиенил]-2,2'-бифенил}-2,1,3-бензотиадиазол. (TMS-TPhPh-BTD-PhPhT-TMS). Дегазированный раствор соединения (**83**) (1.81 г, 2.93 ммоль), 4,7-бис(4-



бромфенил)-2,1,3-бензотиадиазол (**Br-Ph-BTD-Ph-Br**) (0.57 г, 1.27 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (0.11 г, 0.1 ммоль) в 30 мл толуола, 3 мл 2 М раствора Na₂CO₃ и 3 мл этанола кипятили в

течении 24 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. Продукт очищали методом перекристаллизации из толуола. Получили 0.68 г (62% от теории) чистого продукта. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 0.38 (с, 18H), 7.44 (д, J = 3.4 Гц, 2H), 7.75 (м, 8H), 7.84 (д, J = 8.5 Гц, 4H), 7.90 (с, 2H), 8.10 (д, J = 8.2 Гц, 4H).

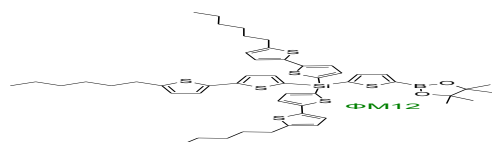
4,7-бис(4-{5-[4-(триметилсилил)фенил]2-тиенил}фенил)-2,1,3-бензотиадиазол. (TMS-PhTPh-BTD-PhTPh-TMS). Дегазированный раствор соединения (**14**) (1.2 г, 2.93 ммоль), 4,7-



бис(4- бромфенил)-2,1,3-бензотиадиазол (**Br-Ph-BTD-Ph-Br**) (0.57 г, 1.27 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (0.11 г, 0.1 ммоль) в 30 мл толуола, 3 мл 2 М раствора Na₂CO₃ и 3 мл этанола кипятили в течении 24 часов. По

завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. Продукт очищали методом перекристаллизации из толуола. Получили 0.49 г (51% от теории) чистого продукта. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 0.29 (с, 18H), 7.36 (д, J = 3.7 Гц, 2H), 7.40 (д, J = 3.7 Гц, 2H), 7.55 (д, J = 8.2 Гц, 4H), 7.64 (д, J = 8.2 Гц, 4H), 7.80 (с, 2H), 7.85 (д, J = 4.6 Гц, 4H), 8.04 (д, J = 8.6 Гц, 4H).

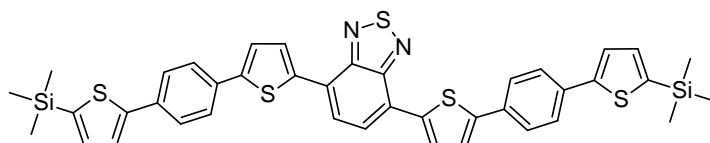
4,7-бис(4-[5'-(триметилсилил)-2,2'-битиен-5-ил]фенил)-2,1,3-бензотиадиазол. (TMS-TTPh-BTD-PhTT-TMS). Дегазированный раствор соединения (**13**) (5.88 г, 16.1 ммоль), 4,7-бис(4-



бромфенил)-2,1,3-бензотиадиазол (**Br-Ph-BTD-Ph-Br**) (3.0 г, 6.7 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (0.186 г, 0.16 ммоль) в 100 мл

толуола, 10 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 10 мл этанола кипятили в течении 23 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. Продукт очищали методом перекристаллизации из толуола. Получили 2.81 г (55% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.36 (с, 18H), 7.17 (д, $J = 3.4$ Гц, 2H), 7.19 (д, $J = 3.4$ Гц, 2H), 7.28 (д, $J = 3.5$ Гц, 2H), 7.32 (д, $J = 3.7$ Гц, 2H), 7.78 (д, $J = 8.5$ Гц, 4H), 7.83 (с, 2H), 8.03 (д, $J = 8.5$ Гц, 4H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -0.16, 124.20, 124.82, 125.10, 125.81, 127.73, 129.78, 132.84, 134.34, 134.75, 136.55, 137.41, 140.28, 142.48, 142.83, 154.25. ^{29}Si -NMR (CDCl_3 , δ , ppm): -6.50. Вычислено для $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{S}_5\text{Si}_2$, %: C, 63.11; H, 4.77; N, 3.68; S, 21.06; Si, 7.38. Найдено, %: C, 62.71; H, 4.66; N, 3.57; S, 20.80; Si, 7.27.

4,7-бис(5-[4-(5-(триметилсилил)-2-тиенил)фенил]-2-тиенил)-2,1,3-бензотиадиазол. (TMS-TPhT-BTD-TPhT-TMS). Дегазированный раствор соединения (**83**) (1.67 г, 4.7 ммоль), 4,7-бис(5-

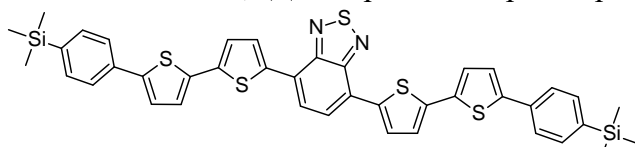


TMS-TPhT-Btd-TPhT-TMS

бром-2-тиенил)-2,1,3-бензотиадиазол (**Br-T-BTD-T-Br**) (0.7 г, 1.5 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.2 г, 0.18 ммоль) в 60 мл толуола, 6 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 6 мл этанола

кипятили в течении 55 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. Продукт очищали методом перекристаллизации из толуола. Получили 0.77 г (66% от теории) чистого продукта. MALDI-MS: m/z 760 [M^+ , вычислено 760.11].

4,7-бис(5'-[4-(триметилсилил)фенил]-2,2'-битиен-5-ил)-2,1,3-бензотиадиазол. (TMS-PhTT-BTD-TTPh-TMS). Дегазированный раствор соединения (**14**) (1.67 г, 4.7 ммоль), 4,7-бис(5-бром-

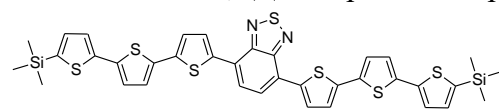


TMS-PhTT-Btd-TTPh-TMS

2-тиенил)-2,1,3-бензотиадиазол (**Br-T-BTD-T-Br**) (0.7 г, 1.5 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.2 г, 0.18 ммоль) в 60 мл толуола, 6 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 6 мл этанола кипятили в течении 55

часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. Продукт очищали методом перекристаллизации из толуола. Получили 0.59 г (51% от теории) чистого продукта. MALDI-MS: m/z 760 [M^+ , вычислено 760.11].

4,7-бис(5'-[4-(триметилсилил)фенил]-2,2'-битиен-5-ил)-2,1,3-бензотиадиазол. (TMS-TTT-BTD-TTT-TMS). Дегазированный раствор соединения (**13**) (0.92 г, 2.5 ммоль), 4,7-бис(5-бром-2-



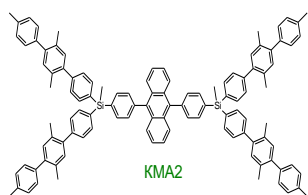
TMS-TTT-Btd-TTT-TMS

тиенил)-2,1,3-бензотиадиазол (**Br-T-BTD-T-Br**) (0.5 г, 1.1 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.09 г, 0.07 ммоль) в 60 мл толуола, 6 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 6 мл этанола кипятили в течении

58 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. Продукт очищали

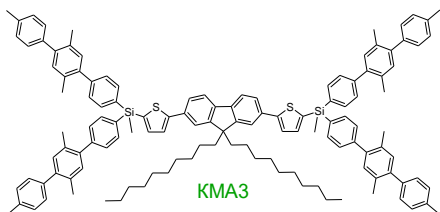
методом перекристаллизации из толуола. Получили 0.53 г (63% от теории) чистого продукта. MALDI-MS: m/z 772 [M⁺, вычислено 772.28].

4-бром-7-[5-(триметилсилил)-2-тиенил]-2,1,3-бензотиадиазол (Br-BTD-T-TMS).



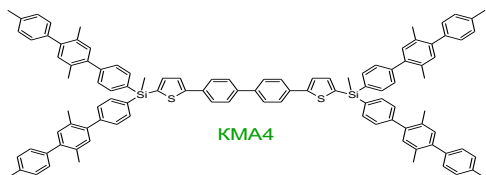
Дегазированный раствор соединения (**11**) (8.0 г, 28.3 ммоль), 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазола (**Br-BTD-Br**) (16.67 г, 56.67 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (0.325 г, 0.28 ммоль) в 150 мл толуола, 15 мл 2 М раствора Na₂CO₃ и 15 мл этанола кипятили в течении 6 часов. Затем реакционную смесь охладили и вылили в 250 мл дистиллированной воды и экстрагировали 500 мл толуола. Объединенные органические слои промыли водой до нейтральной реакции и осушили над Na₂SO₄. Растворитель упаривали на ротонном испарителе. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент толуол-петролейный эфир в соотношении 1:5). Получили 7.3 г (72% от теории) чистого продукта. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 0.37 (с, 9H), 7.31 (д, J = 3.7 Гц, 1H), 7.72 (д, J = 7.9 Гц, 1H), 8.11 (д, J = 3.7 Гц, 1H).

4-[4-(триметилсилил)фенил]-7-[5-(триметилсилил)-2-тиенил]-2,1,3- бензотиадиазол (TMS-Ph-BTD-T-TMS).



Дегазированный раствор соединения (**5**) (1.04 г, 3.8 ммоль), **Br-BTD-T-TMS** (1.00 г, 2.7 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (0.219 г, 0.19 ммоль) в 40 мл толуола, 4 мл 2 М раствора Na₂CO₃ и 4 мл этанола кипятили в течении 25 часов. Затем реакционную смесь охладили и вылили в 250 мл дистиллированной воды и экстрагировали 500 мл толуола. Объединенные органические слои промыли водой до нейтральной реакции и осушили над Na₂SO₄. Растворитель упаривали на ротонном испарителе. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент толуол-петролейный эфир в соотношении 1:5). Получили 1.12 г (94% от теории) чистого продукта. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 0.33 (с, 9H), 0.39 (с, 9H), 7.34 (д, J = 3.7 Гц, 1H), 7.72 (м, 3H), 7.93 (м, 3H), 8.15 (д, J = 3.4 Гц, 1H).

4-[4'-(триметилсилил)бифенил-4-ил]-7-[5-(триметилсилил)-2-тиенил]-2,1,3- бензотиадиазол (TMS-PhPh-BTD-T-TMS).

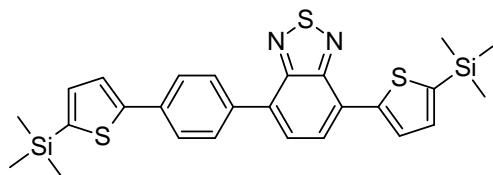


Дегазированный раствор соединения (**81**) (0.78 г, 2.2 ммоль), **Br-BTD-T-TMS** (0.75 г, 2.0 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (0.13 г, 0.11 ммоль) в 40 мл толуола, 4 мл 2 М раствора Na₂CO₃ и 4 мл этанола кипятили в течении 28 часов. Затем реакционную смесь охладили и вылили в 250 мл дистиллированной воды и экстрагировали 500 мл толуола. Объединенные органические слои промыли водой до нейтральной реакции и осушили над Na₂SO₄. Растворитель упаривали на ротонном испарителе. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент толуол-

петролейный эфир в соотношении 1:5). Получили 0.74 г (71% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.32 (с, 9H), 0.40 (с, 9H), 7.35 (д, $J = 3.4$ Гц, 1H), 7.72 (дд, $J_1 = 10.7$ Гц, $J_2 = 8.2$ Гц, 4H), 7.77 (м, 3H), 7.97 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 8.05 (д, $J = 8.5$ Гц, 2H), 8.17 (д, $J = 3.4$ Гц, 1H).

4-[5-(триметилсилил)-2-тиенил]-7-{4-[5-(триметилсилил)-2-тиенил]фенил}-2,1,3-

бензотиадиазол (**TMS-TPh-BTD-T-TMS**). Дегазированный раствор соединения (**83**) (0.8 г, 2.2



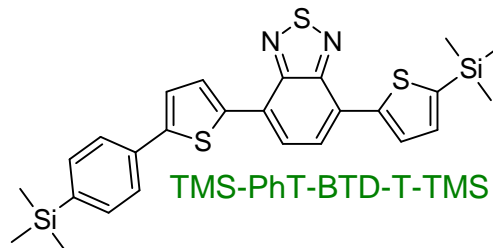
TMS-TPh-BTD-T-TMS

ммоль), **Br-BTD-T-TMS** (0.75 г, 2.0 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.08 г, 0.07 ммоль) в 40 мл толуола, 4 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 4 мл этанола кипятили в течении 36 часов. Затем

реакционную смесь охладили и вылили в 250 мл дистиллированной воды и экстрагировали 500 мл толуола. Объединенные органические слои промыли водой до нейтральной реакции и осушили над Na_2SO_4 . Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент толуол-петролейный эфир в соотношении 1:5). Получили 0.65 г (73% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.36 (с, 9H), 0.39 (с, 9H), 7.24 (д, $J = 3.4$ Гц, 1H), 7.35 (д, $J = 3.4$ Гц, 1H), 7.44 (д, $J = 3.4$ Гц, 1H), 7.77 (м, 3H), 7.98 (м, 3H), 8.17 (д, $J = 3.4$ Гц, 1H).

4-[5-[4-(триметилсилил)фенил]-2-тиенил]-7-[5-(триметилсилил)-2-тиенил]-2,1,3-

бензотиадиазол (**TMS-PhT-BTD-T-TMS**). Дегазированный раствор соединения (**14**) (1.21 г, 3.4



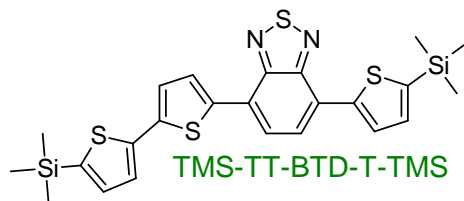
TMS-PhT-BTD-T-TMS

ммоль), **Br-BTD-T-TMS** (1.0 г, 2.7 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.195 г, 0.17 ммоль) в 40 мл толуола, 4 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 4 мл этанола кипятили в течении 21 часов. Затем

реакционную смесь охладили и вылили в 250 мл дистиллированной воды и экстрагировали 500 мл толуола. Объединенные органические слои промыли водой до нейтральной реакции и осушили над Na_2SO_4 . Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом перекристаллизации из смеси толуол-гексан (1:5). Получили 0.85 г (60% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.30 (с, 9H), 0.39 (с, 9H), 7.34 (д, $J = 3.4$ Гц, 1H), 7.44 (д, $J = 3.7$ Гц, 1H), 7.57 (д, $J = 8.2$ Гц, 2H), 7.70 (д, $J = 8.2$ Гц, 2H), 7.87 (с, 2H), 8.10 (д, $J = 4.0$ Гц, 1H), 8.14 (д, $J = 3.4$ Гц, 1H).

4-{5'-(триметилсилил)-2,2'-битиен-5-ил}-7-[5-(триметилсилил)-2-тиенил]-2,1,3-

бензотиадиазол (**TMS-TT-BTD-T-TMS**). Дегазированный раствор соединения (**13**) (0.7 г, 1.9

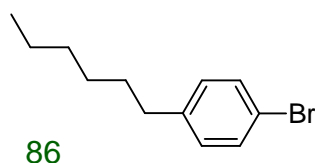


TMS-TT-BTD-T-TMS

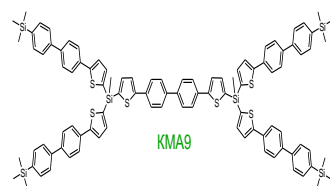
ммоль), **Br-BTD-T-TMS** (0.65 г, 1.8 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.12 г, 0.1 ммоль) в 40 мл толуола, 4 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 4 мл этанола кипятили в течении 12 часов. Затем реакционную

смесь охладил и вылил в 250 мл дистиллированной воды и экстрагировал 500 мл толуола. Объединенные органические слои промыл водой до нейтральной реакции и осушил над Na_2SO_4 . Растворитель упаривал на роторном испарителе. Продукт очищал методом перекристаллизации из смеси толуол-гексан (1:5). Получили 0.51 г (51% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.35 (с, 9H), 0.39 (с, 9H), 7.17 (д, $J = 3.4$ Гц, 1H), 7.26 (д, $J = 3.4$ Гц, 1H), 7.33 (дд, $J_1 = 3.4$ Гц, $J_2 = 2.4$ Гц, 2H), 7.84 (дд, $J_1 = 12.2$ Гц, $J_2 = 7.6$ Гц, 2H), 8.05 (д, $J = 4.0$ Гц, 1H), 8.13 (д, $J = 3.7$ Гц, 1H).

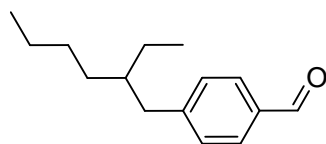
1-бром-4-гексилбензол (86). Раствор 1-бромгексана (61.2 г, 0.371 моль) в 500 мл абсолютного ТГФ прикапали к суспензии магния (10.8 г, 0.445 моль) в 50 мл абсолютного ТГФ. Реакционную смесь кипятили 1 час и охладил до комнатной температуры. Затем медленно прикапали к смеси 1,4-дибромбензола (70 г, 0.297 моль), $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (0.158 г, 2 ммоль) в 100 мл абсолютного ТГФ, поддерживая температуру в интервале $0 \dots +10$ °С. После нагрева реакционной смеси до комнатной температуры, ее перемешивали 25 часов. Затем вылил в 300 мл воды и дважды экстрагировал диэтиловым эфиром (500 мл). Органический слой отделил и высушил над безводным Na_2SO_4 . Растворители отогнал на роторном испарителе и продукт очищал методом колоночной хроматографии (элюент толуол) и перегонкой в вакууме. Получили 63.6 г (86% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.87 (м, 3H), 1.31 (м, 6H), 1.57 (м, 2H), 2.54 (м, 2H), 7.06 (м, 2H), 7.38 (м, 2H).



4-гексилбензальдегид (88). 1.6 М раствор *n*-бутиллития (3.8 мл, 6.0 ммоль) в гексане добавляли по каплям к раствору 1-бром-4-гексилбензола (86) (1.4 г, 5.8 ммоль) в 80 мл абсолютного ТГФ при -78 °С. После перемешивания реакционной смеси в течение 30 мин при -75 °С, в нее добавили ДМФА (0.44 мл, 6.4 ммоль) одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при температуре -78 °С, затем охлаждающую баню убирал, и перемешивание продолжал в течение 1 ч. После завершения реакции в реакционную смесь добавляли 200 мл свежедистиллированного диэтилового эфира, 150 мл дистиллированной воды и 1 мл 1 М HCl . Органическую фазу отделял, промывал водой, сушил над сульфатом натрия и фильтровал. Растворитель упаривал на роторном испарителе. Получили 1.04 г (98% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.87 (м, 3H), 1.31 (м, 6H), 1.63 (м, 2H), 2.68 (м, 2H), 7.34 (д, $J = 8.2$, 2H), 7.79 (д, $J = 8.2$, 4H), 9.96 (с, 1H).



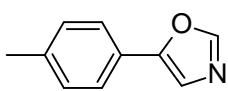
4-(2-этилгексил)бензальдегид (89). 2.5 М раствор н-бутиллития (12.48 мл, 31.2 ммоль) в гексане



89

добавляли по каплям к раствору 1-бром-4-гексилбензола (**86**) (8.0 г, 29.7 ммоль) в 150 мл абсолютного ТГФ при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. После перемешивания реакционной смеси в течение 30 мин при $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$, в нее добавили ДМФА (2.91 мл, 37.4 ммоль) одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при температуре $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, затем охлаждающую баню убирали, и перемешивание продолжали в течение 1 ч. После завершения реакции в реакционную смесь добавляли 500 мл свежедистиллированного диэтилового эфира, 150 мл дистиллированной воды и 10 мл 1 М HCl. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле в толуоле. Получили 8.03 г (97% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.86 (м, 6H), 1.17-1.33 (м, 8H), 1.63 (м, $J = 5.9$, 1H), 2.59 (д, $J = 6.4$, 2H), 7.28 (д, $J = 7.9$, 2H), 7.79 (д, $J = 7.9$, 2H).

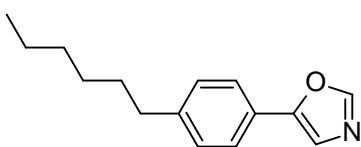
5-(4-метилфенил)-1,3-оксазол (90). Карбонат калия (55.21 г, 0.399 моль) добавили одной



90

порцией при интенсивном перемешивании в раствор 4-метилбензальдегида (24.0 г, 0.199 моль), толуолсульфонилметил изоцианида (**TosMIC**) (40.95 г, 0.209 моль) в 500 мл метилового спирта. Реакционную смесь нагревали до кипения и перемешивали 2 часа. После завершения реакции к реакционной смеси добавляли 500 мл диэтилового эфира и 500 мл ледяной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Получили 30.22 г (95% от теории) продукта. Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 2.37 (с, 3 H), 7.22 (д, $J = 7.9$, 2H), 7.29 (с, 1 H), 7.54 (д, $J = 8.2$, 2H), 7.88 (с, 1 H).

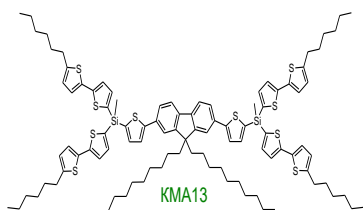
5-(4-гексилфенил)-1,3-оксазол (91). Карбонат калия (0.75 г, 5.4 ммоль) добавили одной порцией



91

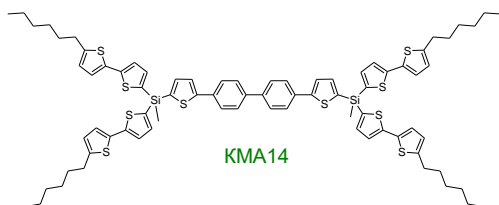
при интенсивном перемешивании в раствор 4-гексилбензальдегид (**88**) (1.04 г, 3.6 ммоль), толуолсульфонилметил изоцианида (**TosMIC**) (0.73 г, 3.79 ммоль) в 40 мл метилового спирта. Реакционную смесь нагревали до кипения и перемешивали 2 часа. После завершения реакции к реакционной смеси добавляли 250 мл диэтилового эфира и 200 мл ледяной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле в толуоле. Получили 0.73 г (89% от теории) продукта. Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.87 (м, 3H), 1.31 (м, 6H), 1.61 (м, 2H), 2.62 (м, 2H), 7.22 (д, $J = 8.2$, 2H), 7.30 (с, 1H), 7.55 (д, $J = 8.2$, 2H), 7.91 (с, 1H).

5-[4-(2-этилгексил)фенил]-1,3-оксазол (92). Карбонат калия (13.94 г, 0.1 моль) добавили



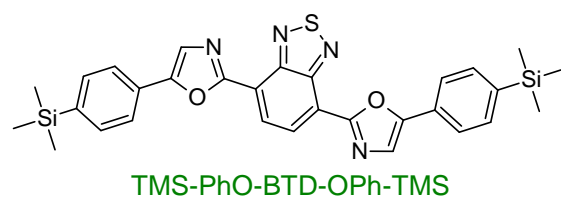
одной порцией при интенсивном перемешивании в раствор 4-(2-этилгексил)бензальдегид (**89**) (11.0 г, 0.05 ммоль), толуолсульфонилметил изоцианида (**TosMIC**) (10.34 г, 0.053 ммоль) в 130 мл метилового спирта. Реакционную смесь нагревали до кипения и перемешивали 2 часа. После завершения реакции к реакционной смеси добавляли 500 мл диэтилового эфира и 500 мл ледяной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле в толуоле. Получили 10.77 г (83% от теории) продукта. Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.87 (м, 6H), 1.25 (м, 8H), 1.57 (м, 1H), 2.55 (д, $J = 7.3$, 2H), 7.20 (д, $J = 8.2$, 2H), 7.31 (с, 1H), 7.55 (д, $J = 7.9$, 2H), 7.91 (с, 1H).

4,7-бис[5-(4-метилфенил)-1,3-оксазол-2-ил]-2,1,3-бензотиадиазол (Me-PhO-BTD-OPh-Me).



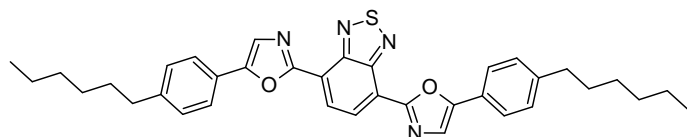
Дегазированный раствор соединения (**90**) (0.56 г, 3.57 ммоль), 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазола (**Br-BTD-Br**) (0.5 г, 1.7 ммоль), *трет*-бутилата лития (0.4 г, 5.1 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.098 г, 0.09 ммоль) в 25 мл диоксана кипятили в течение 3 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. Продукт очищали методом перекристаллизации из толуола. Получили 0.71 г (93% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 2.41 (с, 6H), 7.28 (д, $J = 8.2$ Гц, 4H), 7.64 (с, 2H), 7.70 (д, $J = 8.2$ Гц, 4H), 8.48 (с, 2H).

4,7-бис[5-(4-триметилсилилфенил)-1,3-оксазол-2-ил]-2,1,3-бензотиадиазол (TMS-PhO-BTD-OPh-TMS). Дегазированный раствор соединения (**70**) (0.5 г, 2.3 ммоль), 4,7-дибром-2,1,3-



бензотиадиазола (**Br-BTD-Br**) (0.807 г, 1.05 ммоль), *трет*-бутилата лития (0.276 г, 3.4 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.1 г, 0.09 ммоль) в 40 мл диоксана кипятили в течение 3 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции к реакционной смеси добавляли 250 мл диэтилового эфира и 200 мл ледяной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле в смеси толуол:этилацетат (10:1) и перекристаллизации из циклогексана. Получили 0.469 г (79% от теории) продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.31 (с, 18H), 7.64 (д, $J = 8.2$, 4H), 7.72 (с, 2H), 7.80 (д, $J = 8.2$, 4H), 8.53 (с, 2H).

4,7-бис[5-(4-гексилфенил)-1,3-оксазол-2-ил]-2,1,3-бензотиадиазол (Hex-PhO-BTD-OPh-Hex).

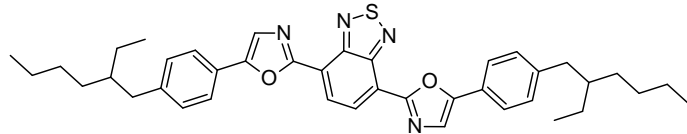


Hex-PhO-BTD-OPh-Hex

Дегазированный раствор соединения (**91**) (0.63 г, 2.7 ммоль), 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазола (**Br-BTD-Br**) (0.34 г, 1.14 ммоль), *трет*-бутилата лития (0.33 г, 4.1

ммоль), Pd(PPh₃)₄ (0.127 г, 0.11 ммоль) в 40 мл диоксана кипятили в течение 2 часов. После завершения реакции к реакционной смеси добавляли 250 мл диэтилового эфира и 200 мл ледяной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле в смеси толуол:этилацетат (10:1) и перекристаллизации из циклогексана. Получили 0.541 г (80% от теории) продукта. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 0.88 (м, 6H), 1.32 (м, 12H), 1.64 (м, 4H), 2.65 (м, 4H), 7.27 (д, J = 8.4, 4H), 7.63 (с, 2H), 7.70 (д, J = 8.1, 4H), 8.45 (с, 2H). ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 14.03; 22.55; 28.89; 31.22; 31.65; 35.81; 41.07; 121.06; 124.23; 124.56; 124.89; 127.51; 129.06; 144.26; 151.53; 152.44; 157.35.

4,7-бис[5-(4-(2-этилгексил)фенил)-1,3-оксазол-2-ил]-2,1,3-бензотиадиазол (EtHex-PhO-BTD-OPh-EtHex).

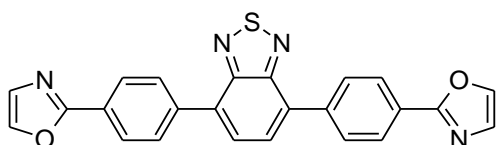


EtHex-PhO-BTD-OPh-EtHex

Дегазированный раствор соединения (**92**) (1.23 г, 4.77 ммоль), 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазола (**Br-BTD-Br**) (0.585 г, 1.99 ммоль), *трет*-бутилата лития

(0.57 г, 7.16 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (0.166 г, 0.14 ммоль) в 60 мл диоксана кипятили в течение 4 часов. После завершения реакции к реакционной смеси добавляли 250 мл толуола и 200 мл ледяной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии на силикагеле в смеси толуол:ТГФ и перекристаллизации из циклогексана. Получили 0.77 г (60% от теории) продукта. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 0.88 (м, 12H), 1.28 (м, 16H), 1.60 (м, 2H), 2.57 (д, J = 7.0, 4H), 7.26 (д, J = 7.7, 4H), 7.63 (с, 2H), 7.70 (д, J = 8.1, 4H), 8.46 (с, 2H). ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 10.77; 14.10; 23.00; 25.43; 28.80; 32.30; 40.01; 41.07; 121.08; 124.25; 124.44; 124.86; 127.52; 129.84; 143.32; 151.55; 152.49; 157.37.

4,7-бис[4-(1,3-оксазол-5-ил)фенил]-2,1,3-бензотиадиазол (OPh-BTD-PhO).



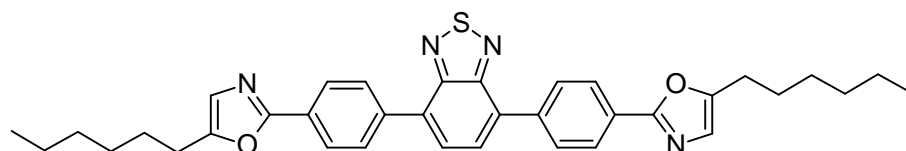
OPh-BTD-PhO

г, 4.49 ммоль) добавили одной порцией при интенсивном перемешивании в раствор 4,4'-(2,1,3-бензотиадиазол-4,7-диил)добензальдегида (**97**) (0.5 г, 1.49 ммоль), толуолсульфонилметил изоцианида (**TosMIC**) (0.584 г,

2.99 ммоль) в 30 мл метилового спирта и 20 мл ТГФ. Реакционную смесь нагревали до кипения и перемешивали 2 часа. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. Продукт очищали методом перекристаллизации из толуола. Получили 0.207 г (33% от теории) продукта. Вычислено для $C_{44}H_{26}N_6O_4S_2$, %: С, 68.23; Н, 3.34; N, 13.26; S, 7.59. Найдено, %: С, 68.39; Н, 3.53; N, 13.35; S, 7.41. skm595

4,7-бис[4-(5-гексил-1,3-оксазол-2-ил)фенил]-2,1,3-бензотиадиазол (Hex-OPh-BTD-PhO-Hex).

Дегазированный раствор соединения (100) (0.257 г, 1.68 ммоль), 4,7-бис(4- бромфенил)-2,1,3-



Hex-OPh-BTD-PhO-Hex

бензотиадиазол (Br-Ph-BTD-

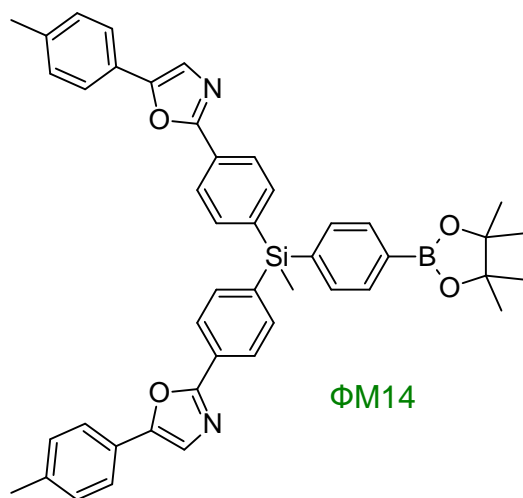
Ph-Br) (0.3 г, 0.67 ммоль),

трет-бутилата лития (0.2 г,

2.52 ммоль), $Pd(PPh_3)_4$ (0.046

г, 0.04 ммоль) в 30 мл диоксана кипятили в течение 1 часа. После завершения реакции к реакционной смеси добавляли 250 мл толуола и 200 мл ледяной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии на силикагеле в смеси толуол:этилацетат (10:1). Получили 0.33 г (84% от теории) продукта. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , ppm): 0.90 (м, 6H), 1.35 (м, 12H), 1.72 (м, 4H), 2.74 (м, 4H), 6.88 (с, 2H), 7.85 (с, 2H), 8.07 (д, $J = 8.4$, 4H), 8.16 (д, $J = 8.4$, 4H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ , ppm): 14.00; 22.49; 25.66; 27.56; 28.74; 31.44; 123.79; 126.14; 127.66; 128.07; 129.51; 132.76; 138.51; 153.52; 153.91; 160.22.

2,2'-[метил[4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан-2-ил)фенил]силандиил]бис(4,1-фенилен)]бис[5-(4-метилфенил)-1,3-оксазол] (ФМ14). Дегазированный раствор М14 (1.00 г,



ФМ14

1.5 ммоль), бис(пинаколато)дифборона (0.456 г, 1.8

ммоль), $PdCl_2(dppf)_2$ (0.066 г, 0.09 ммоль), ацетата калия

(0.176 г, 1.8 ммоль) в 30 мл ДМФА кипятили в течении

12 часов. По завершении реакции смесь охладили до

комнатной температуры. После завершения реакции

реакционную смесь вылил в 250 мл диэтилового эфира и

250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу

отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом

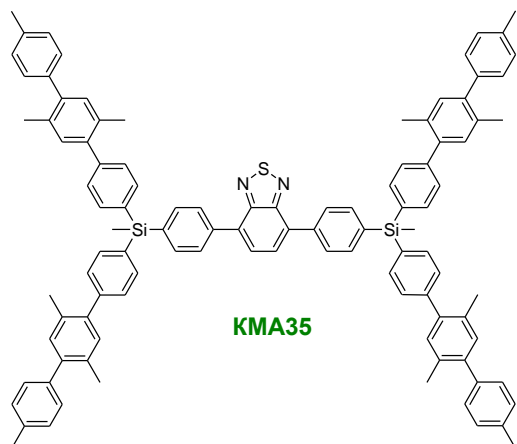
натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на

роторном испарителе. Продукт очищали методом

классической колоночной хроматографии в смеси толуол:этилацетат (5:1). Получили 0.67 г (65% от теории) чистого продукта. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , ppm): 0.89 (с, 3H), 1.33 (с, 12H), 2.37 (с, 6H), 7.15

(д, $J = 7.3$ Гц, 2H), 7.23 (м, 6H), 7.39 (с, 2H), 7.53 (д, $J = 7.1$ Гц, 2H), 7.61 (м, 6H), 7.81 (д, $J = 7.9$ Гц, 2H), 8.07 (д, $J = 8.2$ Гц, 2H).

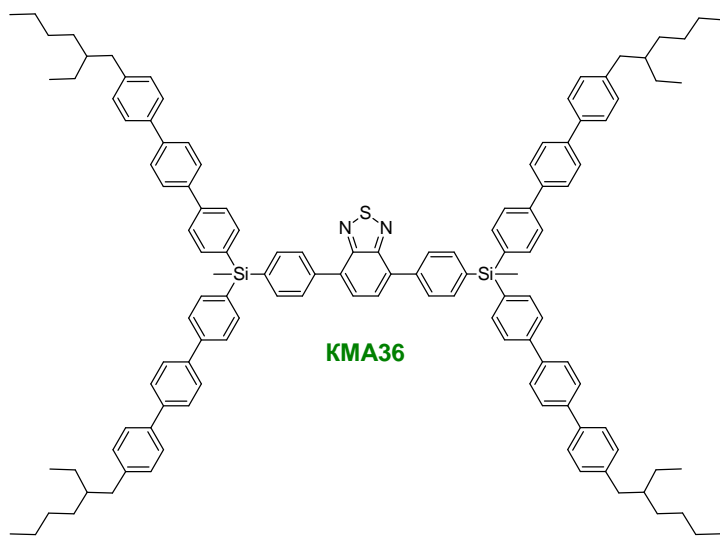
4,7-бис(4-{метил[бис(2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенил-4-ил)]силил}фенил)-2,1,3-бензотиадиазол (КМА35). Дегазированный раствор 4,7-дибром-2,1,3- бензотиадиазола (**Br-VTD-Br**) (0.234 г, 0.8 ммоль), **ФМ1** (1.38 г, 1.75 ммоль),



Pd(PPh₃)₄ (0.05 г, 0.04 ммоль) в 50 мл толуола, 5 мл 2 М раствора Na₂CO₃ и 5 мл этанола кипятили в течении 16 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном

испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (1:1). Получили 0.919 г (79% от теории) чистого продукта. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 0.98 (с, 6H), 2.29 (с, 12H), 2.32 (с, 12H), 2.41 (с, 12H), 7.24 (м, 24 H), 7.43 (д, $J = 7.9$ Гц, 8H), 7.71 (д, $J = 7.9$ Гц, 8H), 7.81 (д, $J = 8.2$ Гц, 4H), 7.85 (с, 2H), 8.03 (д, $J = 7.9$ Гц, 4H).

4,7-бис(4-[бис[4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил-4-ил](метил)силил]фенил)-2,1,3-бензотиадиазол (КМА36). Дегазированный раствор 4,7-дибром-2,1,3- бензотиадиазола (**Br-VTD-Br**) (0.136 г, 0.46 ммоль), **ФМ5** (0.94

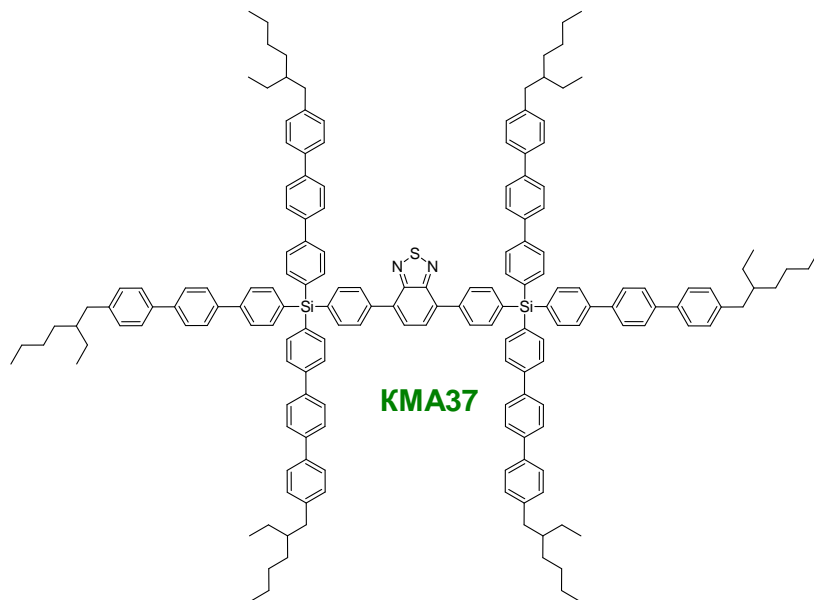


г, 1.02 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (0.029 г, 0.03 ммоль) в 20 мл толуола, 2 мл 2 М раствора Na₂CO₃ и 2 мл этанола кипятили в течении 6 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили

над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (2:1) и перекристаллизации из циклогексана. Получили 0.273 г (34% от теории) чистого продукта. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 0.89 (м, 24H), 0.97 (с, 6H), 1.20-1.38 (м, 32H), 1.62 (м, $J = 5.9$, 4H), 2.57 (м, J

= 6.7, 8H), 7.23 (д, J = 8.2, 8H), 7.56 (д, J = 8.2, 8H), 7.69-7.75 (м, 32H), 7.79 (д, J = 7.9, 4H), 7.85 (с, 2H), 8.00 (д, J = 8.2, 4H).

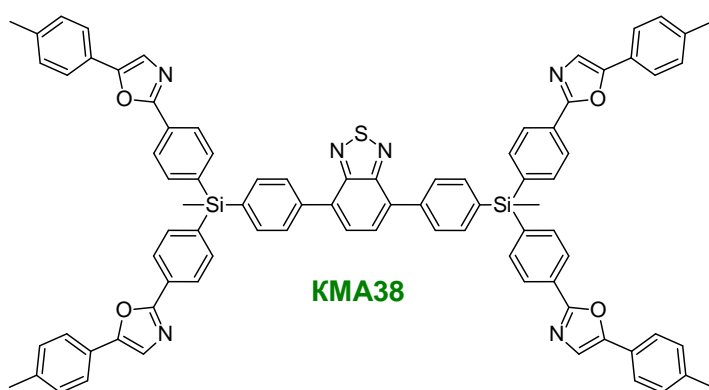
4,7-бис{4-[трис{4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил-4-ил}силил]фенил}-2,1,3-бензотиадиазол (КМА37). Дегазированный раствор 4,7-дибром-2,1,3- бензотиадиазола (**Br-VTD-Br**) (0.15 г, 0.5 ммоль), **ФМ6**



(1.4 г, 1.11 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (0.04 г, 0.04 ммоль) в 25 мл толуола, 2 мл 2 М раствора Na₂CO₃ и 2 мл этанола кипятили в течении 55 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры и упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методами классической колоночной хроматографии в

толуоле и перекристаллизации из смеси толуол:гексан (1:1). Получили 0.8 г (66% от теории) чистого продукта. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 0.89 (м, 36H), 1.21-1.40 (м, 48H), 1.63 (м, J = 5.9, 6H), 2.59 (д, J = 6.4, 12H), 7.24 (д, J = 7.3, 12H), 7.57 (д, J = 8.2, 12H), 7.65-7.77 (м, 36H), 7.57 (д, J = 8.2, 12H), 7.87 (д, J = 2.4, 4H), 7.90 (с, 2H), 8.07 (д, J = 7.9, 4H).

4,7-бис{4-[метил(бис{4-[5-(4-метилфенил)-1,3-оксазол-2-ил]фенил})силил]фенил}-2,1,3-бензотиадиазол (КМА38). Дегазированный раствор 4,7-дибром-2,1,3- бензотиадиазола (**Br-**

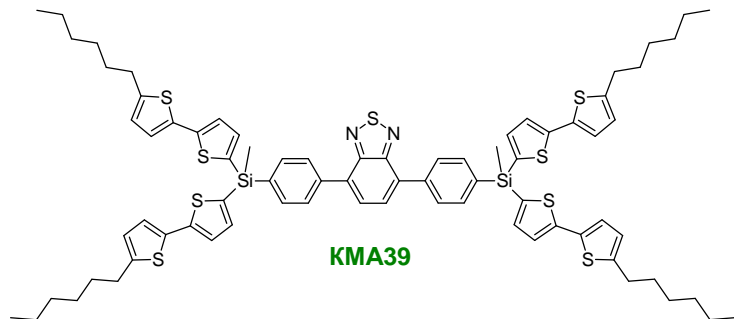


VTD-Br) (0.067 г, 0.23 ммоль), **ФМ14** (0.36 г, 0.5 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (0.03 г, 0.026 ммоль) в 25 мл толуола, 3 мл 2 М раствора Na₂CO₃ и 3 мл этанола кипятили в течении 11 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл

дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси толуол:этилацетат (5:1). Получили 0.132 г (44% от теории) чистого продукта. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 0.97 (с, 6H), 2.39

(с, 12H), 7.26 (м, J = 8.5, 8H), 7.42 (с, 4H), 7.62 (д, J = 8.2, 8H), 7.73 (м, 12H), 7.83 (с, 2H), 8.00 (д, J = 7.9, 4H), 8.12 (д, J = 8.2, 8H).

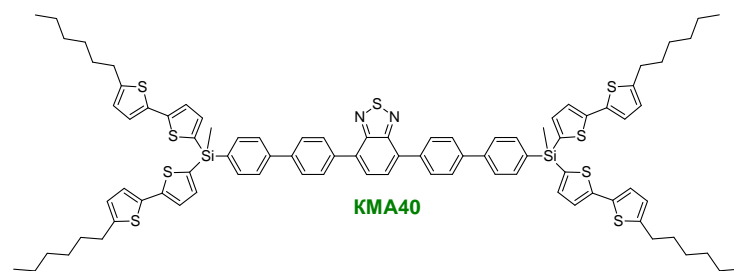
4,7-бис{4-[бис(5'-гексил-2,2'-битиен-5-ил)(метил)силил]фенил}-2,1,3-бензотиадиазол (КМА39). Дегазированный раствор 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазола (**Br-BTD-Br**) (0.32 г, 1.11



ммоль), **ФМ9** (2.00 г, 2.65 ммоль), **Pd(PPh₃)₄** (0.165 г, 0.14 ммоль) в 30 мл толуола, 3 мл 2 М раствора Na₂CO₃ и 3 мл этанола кипятили в течении 20 часов. По завершении реакции смесь охладил до комнатной температуры. После

завершения реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (3:1). Получили 0.95 г (63% от теории) чистого продукта. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 0.89 (м, 12H), 0.95 (с, 6), 1.26-1.44 (м, 24H), 1.67 (м, 8H), 2.78 (т, J = 7.6 Гц, 8H), 6.66 (д, J = 3.7 Гц, 4H), 7.02 (д, J = 3.7 Гц, 4H), 7.21 (д, J = 3.4 Гц, 4H), 7.27 (д, J = 3.4 Гц, 4H), 7.80 (д, J = 3.4, 4H), 7.83 (с, 2H), 8.12 (д, J = 8.2, 4H).

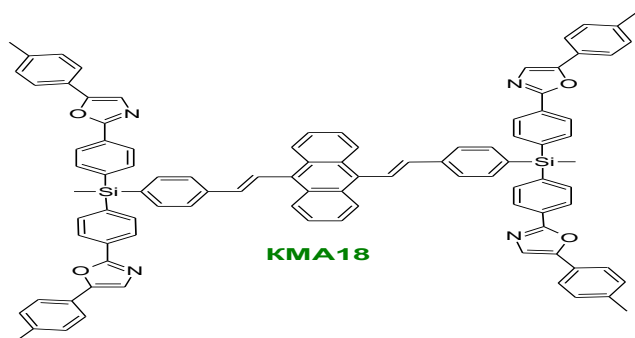
4,7-бис{4'-[бис(5'-гексил-2,2'-битиен-5-ил)(метил)силил]бифенил-4-ил}-2,1,3-бензотиадиазол (КМА40). Дегазированный раствор 4,7-бис(4-бромфенил)-2,1,3-



бензотиадиазола (**Br-Ph-BTD-Ph-Br**) (0.35 г, 0.78 ммоль), **ФМ9** (1.17 г, 1.57 ммоль), **Pd(PPh₃)₄** (0.1 г, 0.09 ммоль) в 60 мл толуола, 6 мл 2 М раствора Na₂CO₃ и 6 мл этанола кипятили в течении 17

часов. По завершении реакции смесь охладил до комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (3:1). Получили 0.89 г (75% от теории) чистого продукта. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 0.89 (м, 12H), 0.95 (с, 6), 1.26-1.44 (м, 24H), 1.67 (м, 8H), 2.78 (т, J = 7.6 Гц, 8H), 6.66 (д, J = 3.4 Гц, 4H), 7.02 (д, J = 3.7 Гц, 4H), 7.20 (д, J = 3.7 Гц, 4H), 7.27 (м, 6H), 7.74 (м, 12H), 8.07 (д, J = 8.2, 4H).

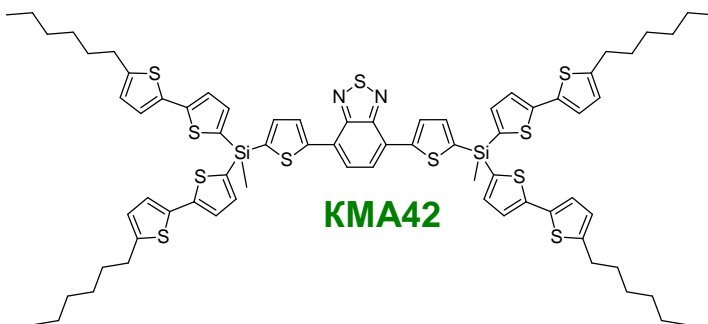
4,7-бис(5-{метил[бис(2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенил-4-ил)]силил}-2-тиенил)-2,1,3-бензотиадиазол (КМА41). Дегазированный раствор 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазола



(**Br-BTD-Br**) (0.14 г, 0.48 ммоль), **ФМ2** (0.91 г, 1.14 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (0.03 г, 0.02 ммоль) в 40 мл толуола, 2 мл 2 М раствора Na₂CO₃ и 2 мл этанола кипятили в течении 7 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакционную смесь вылил в 250 мл

толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (2:1). Получили 0.56 г (80% от теории) чистого продукта. ¹H ЯМР (CCl₄-DMCO-d₆, δ, ppm): 0.99 (с, 6H), 2.21 (с, 12H), 2.26 (с, 12H), 2.36 (с, 12H), 7.06 (l, J = 12.0 Гц, 8H), 18 (с, 16H), 7.37 (д, J = 7.9 Гц, 8H), 7.44 (д, J = 3.7 Гц, 2H), 7.68 (д, J = 7.9 Гц, 8H), 8.00 (с, 2H), 8.25 (д, J = 3.2 Гц, 2H). ¹³C ЯМР (CCl₄-DMCO-d₆, δ, ppm): -2.62, 19.54, 19.55, 20.70, 95.49, 125.11, 125.86, 128.38, 128.41, 128.47, 131.24, 131.36, 131.64, 131.83, 133.08, 134.34, 135.55, 137.09, 137.46, 138.01, 139.50, 140.25, 142.60, 145.24, 151.74. ²⁹Si ЯМР (CCl₄-DMCO-d₆, δ, ppm): -15.63. Вычислено для C₁₀₀H₈₈N₂S₃Si₂, %: C, 81.70; H, 6.03; N, 1.91; S, 6.54; Si, 3.82. Найдено, %: C, 81.33; H, 6.20; N, 1.72; S, 6.28; Si, 3.93.

4,7-бис(5-{метил[бис(2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенил-4-ил)]силил}-2-тиенил)-2,1,3-бензотиадиазол (КМА42). Дегазированный раствор 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазола

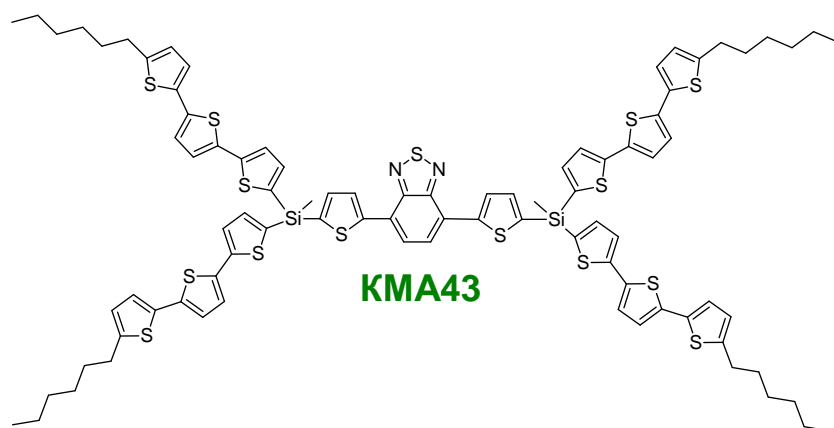


(**Br-BTD-Br**) (0.22 г, 0.75 ммоль), **ФМ11** (1.35 г, 1.80 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (0.042 г, 0.036 ммоль) в 30 мл толуола, 3 мл 2 М раствора Na₂CO₃ и 3 мл этанола кипятили в течении 12 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной

температуры. После завершения реакции реакционную смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (5:1). Получили 0.84 г (81% от теории) чистого продукта. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 0.88 (м, 12H), 0.99 (с, 6), 1.26-1.34 (м, 16H), 1.37 (м, 8H), 1.67 (м, J = 7.5 Гц, 8H), 2.70 (т, J = 7.6 Гц, 8H), 6.66 (дд, J₁

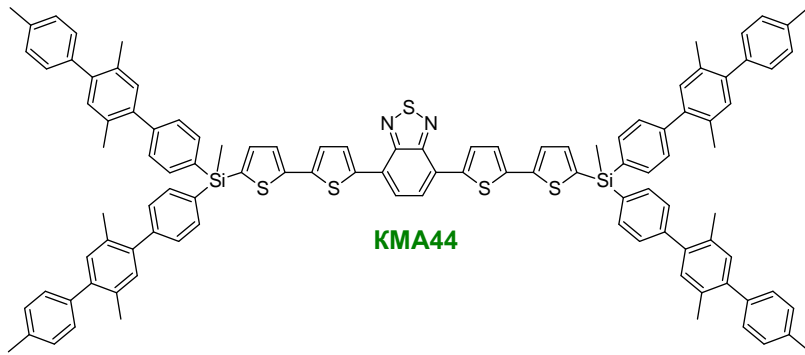
= 3.6 Гц, $J_2 = 1.0$ Гц, 4H), 7.02 (д, $J = 3.6$ Гц, 4H), 7.20 (д, $J = 3.5$ Гц, 4H), 7.32 (д, $J = 3.5$ Гц, 4H), 7.50 (д, $J = 3.6$ Гц, 2H), 7.88 (с, 2H), 8.22 (д, $J = 3.6$ Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -0.10, 14.07, 22.55, 28.72, 30.16, 31.52, 31.55, 123.98, 124.39, 124.83, 125.96, 126.20, 128.94, 132.93, 134.32, 136.71, 137.90, 137.99, 145.20, 145.95, 146.32, 152.49. ^{29}Si ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -25.13. Вычислено для $\text{C}_{72}\text{H}_{80}\text{N}_2\text{S}_{11}\text{Si}_2$ (%): C, 62.56; H, 5.83, N 2.03, S, 25.52; Si, 4.06. Найдено (%): C, 62.78; H, 5.77; N 2.00, S, 25.52; Si, 3.97.

4,7-бис{5-[бис(5''-гексил-2,2':5',2''-тертиен-5-ил)(метил)силил]-2-тиенил}-2,1,3-бензотиадиазол (КМА43). Дегазированный раствор 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазола (**Br-BTD-Br**) (0.22 г, 0.75 ммоль), **ФМ13** (1.64 г, 1.18 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.05 г, 0.04 ммоль) в 300 мл толуола, 3 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 3 мл этанола кипятили в течение 20 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После



завершения реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на ротаторном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (2:1). Получили 1.16 г (90% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР ($\text{CCl}_4\text{-DMSO-}d_6$, δ , ppm): 0.88 (т, $J = 6.7$ Гц, 12H), 1.01 (с, 6), 1.26-1.45 (м, 24H), 1.63 (м, $J = 7.5$ Гц, 8H), 2.77 (т, $J = 7.5$ Гц, 8H), 6.69 (д, $J = 3.5$ Гц, 4H), 6.99 (д, $J = 3.5$ Гц, 4H), 7.02 (д, $J = 3.8$ Гц, 4H), 7.16 (д, $J = 3.8$ Гц, 4H), 7.32 (д, $J = 3.7$ Гц, 4H), 7.39 (д, $J = 3.5$ Гц, 4H), 7.52 (д, $J = 3.7$ Гц, 2H), 8.01 (с, 2H), 8.23 (д, $J = 3.8$ Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -0.64, 13.75, 21.96, 28.04, 29.42, 30.93, 95.49, 123.31, 123.46, 124.71, 124.85, 124.90, 128.24, 132.81, 133.22, 133.27, 133.48, 134.00, 136.50, 136.91, 137.72, 143.41, 144.76. ^{29}Si ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -25.27. Вычислено для $\text{C}_{88}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{S}_{15}\text{Si}_2$: C, 61.76; H, 5.18, N 1.64, S, 28.11; Si, 3.28. Found: C, 61.64; H, 5.27; N 1.64, S, 27.91; Si, 3.42.

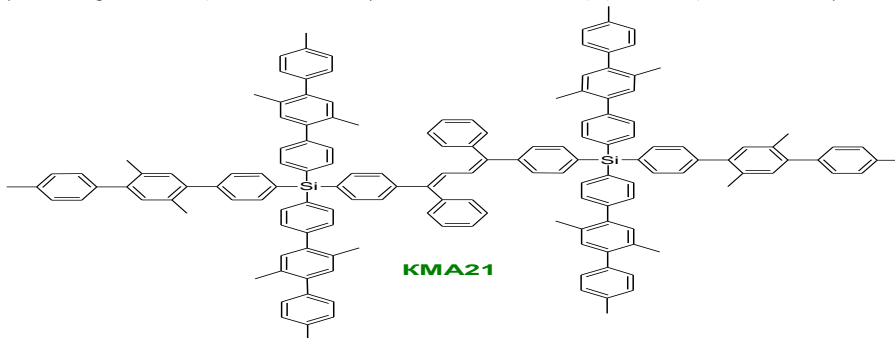
4,7-бис(5'-{метил[бис(2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенил-4-ил)]силил}-2,2'-битиен-5-ил)-2,1,3-бензотиадиазол (КМА44). Дегазированный раствор 4,7-бис(5-бром-2-тиенил)-2,1,3-



бензотиадиазол (**Br-T-BTD-T-Br**) (1.26 г, 2.74 ммоль), **ФМ2** (4.8 г, 6.04 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (0.160 г, 0.14 ммоль) в 80 мл толуола, 8 мл 2 М раствора Na₂CO₃ и 8 мл этанола кипятили в течении 18 часов. По завершении реакции смесь

охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (3:1). Получили 3.11 г (67% от теории) чистого продукта. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 0.99 (с, 6H), 2.29 (с, 12H), 2.32 (с, 12H), 2.42 (с, 12H), 7.26 (м, 22H), 7.37 (д, J = 3.7 Гц, 6H), 7.46 (м, 10H), 7.72 (д, J = 7.9 Гц, 8H), 7.85 (с, 2H), 8.04 (д, J = 4.0 Гц, 2H).

4,7-бис{5'-[бис(5'-гексил-2,2'-битиен-5-ил)(метил)силил]-2,2'-битиен-5-ил}-2,1,3-



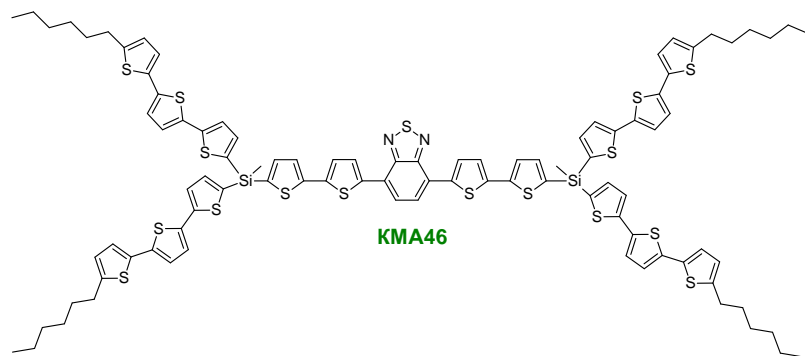
бензотиадиазол (КМА45).

Дегазированный раствор 4,7-бис(5-бром-2-тиенил)-2,1,3-бензотиадиазол (**Br-T-BTD-T-Br**) (0.34 г, 0.74 ммоль), **ФМ11** (1.34 г, 1.78

ммоль), Pd(PPh₃)₄ (0.42 г, 0.036 ммоль) в 40 мл толуола, 4 мл 2 М раствора Na₂CO₃ и 4 мл этанола кипятили в течении 8 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (3:1). Получили 0.71 г (62% от теории) чистого продукта. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 0.9 (м, 12H), 0.95 (с, 6), 1.26-1.34 (м, 16H), 1.37 (м, 8H), 1.67 (м, J = 7.5 Гц, 8H), 2.78 (т, J = 7.5 Гц, 8H), 6.66 (дд, J₁ = 3.6 Гц, J₂ = 0.9 Гц, 4H), 7.02 (д, J = 3.6 Гц, 4H), 7.20 (д, J = 3.5 Гц, 4H), 7.26 (д, J = 3.9 Гц, 2H), 7.30 (д, J = 3.5 Гц, 4H), 7.33 (д, J = 3.5 Гц, 2H), 7.36 (д, J = 3.5 Гц, 2H), 7.78 (с, 2H), 7.99 (д, J = 4.0 Гц, 2H). ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): -0.18, 14.08, 22.56, 28.72, 30.16, 31.52, 31.55, 123.98, 124.37, 124.83,

125.08, 125.13, 125.36, 125.42, 128.25, 132.83, 134.27, 134.69, 137.87, 137.92, 138.36, 138.46, 144.21, 145.21, 145.97, 152.33. ^{29}Si ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): -25.37. Вычислено для $\text{C}_{80}\text{H}_{84}\text{N}_2\text{S}_{13}\text{Si}_2$ (%): C, 62.13; H, 5.47; N 1,81; S, 26.95; Si, 3.63. Найдено (%): C, 62.14; H, 5.54; N 1,86; S, 26.89; Si, 3.64.

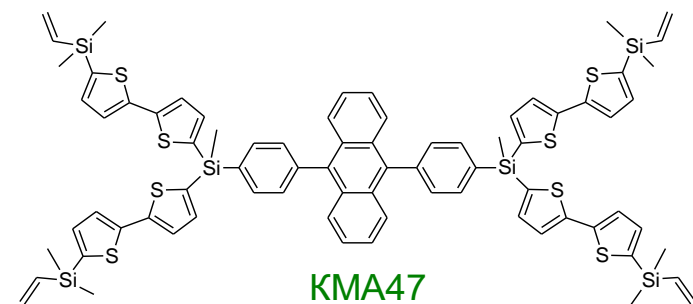
4,7-бис{5'-[бис(5''-гексил-2,2':5',2''-тертиен-5-ил)(метил)силлил]-2,2'-битиен-5-ил}-2,1,3-бензотиадиазол (КМА46). Дегазированный раствор 4,7-бис(5-бром-2-тиенил)-2,1,3-



бензотиадиазол (**Br-T-BTD-T-Br**) (0.245 г, 0.53 ммоль), **ФМ11** (1.17 г, 1.28 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.074 г, 0.06 ммоль) в 30 мл толуола, 3 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 3 мл этанола кипятили в течении 13 часов. По завершении реакции смесь

охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (2:1). Получили 0.73 г (73% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР ($\text{CCl}_4\text{-DMSO-d}_6$, δ , ppm): 0.88 (м, 12H), 0.95 (с, 6), 1.26-1.34 (м, 24H), 1.64 (м, $J = 7.5$ Гц, 8H), 2.76 (т, $J = 7.3$ Гц, 8H), 6.66 (д, $J = 3.7$ Гц, 4H), 6.97 (д, $J = 3.7$ Гц, 4H), 7.01 (д, $J = 3.7$ Гц, 4H), 7.15 (д, $J = 3.7$ Гц, 4H), 7.29 (д, $J = 3.7$ Гц, 4H), 7.30 (м, 6H), 7.36 (д, $J = 3.1$ Гц, 2H), 7.41 (д, $J = 3.7$ Гц, 2H), 7.94 (с, 2H), 8.05 (д, $J = 4.3$ Гц, 2H). Вычислено для $\text{C}_{96}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{S}_{17}\text{Si}_2$ (%): C, 61.49; H, 4.95; N, 1.49; S, 29.07; Si, 3.00. Найдено (%): C, 61.33; H, 4.98; N, 1.39; S, 28.87; Si, 3.03

{антрацен-9,10-диилбис[4,1-фенилен(метилсилантриил)бис(2,2'-битиен-5',5-диил)]}тетракис[диметил(винил)силан] (КМА47). Дегазированный раствор 9,10-бис(4,4,5,5-

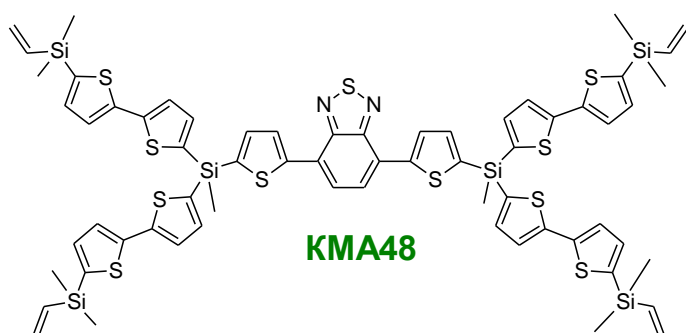


тетраметил-1,3,2-диоксобооролан-2-ил)антрацена (**54**) (0.5 г, 1.16 ммоль), [[(4-бромфенил)(метил)силандиил]бис(2,2'-битиен-5',5-диил)]бис[диметил(винил)силана] (1.78 г, 2.56 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.148 г, 0.13 ммоль) в 20 мл толуола, 2 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 2 мл этанола кипятили в течении 30 часов.

По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель

упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (3:1). Получили 0.39 г (24% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.39 (с, 24H), 1.04 (с, 6), 5.83 (м, 4H), 6.03 (м, 4H), 6.28 (м, 4H), 7.15 (д, $J = 3.7$ Гц, 4H), 7.34 (м, 16H), 7.50 (д, $J = 7.9$ Гц, 4H), 7.70 (дд, $J_1 = 6.7$ Гц, $J_2 = 3.1$ Гц, 4H), 7.87 (м, $J = 7.9$ Гц, 4H).

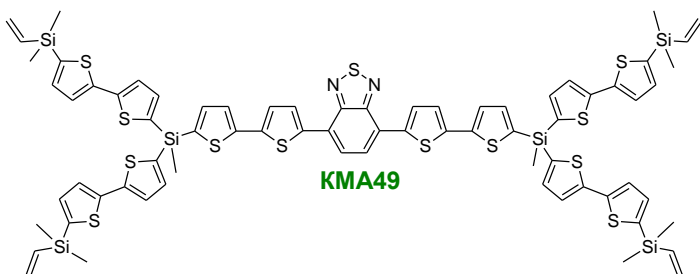
4,7-бис{5'-[бис{5'-[диметил(винил)силил]-2,2'-битиен-5-ил}(метил)силил]-2-тиенил}-2,1,3-бензотиадиазол (КМА48). Дегазированный раствор 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазола (**Br-BTD-Br**) (0.21 г, 0.71 ммоль), [{метил[5-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан-2-ил)-2-тиенил]силандиил}бис(2,2'-битиен-5',5-диил)]бис[диметил(винил)силан] (1.39 г, 1.86 ммоль),



$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.107 г, 0.09 ммоль) в 30 мл толуола, 3 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 3 мл этанола кипятили в течении 22 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды.

Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (4:1). Получили 0.45 г (46% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.39 (с, 24H), 1.00 (с, 6), 5.83 (м, 4H), 6.03 (м, 4H), 6.28 (м, 4H), 7.12 (д, $J = 3.6$ Гц, 4H), 7.27 (м, 8H), 7.32 (д, $J = 3.7$ Гц, 4H), 7.50 (д, $J = 3.7$ Гц, 2H), 7.89 (с, 2H), 8.23 (д, $J = 3.7$ Гц, 2H). MALDI-MS: m/z 1382 [M, вычислено 1382.44].

4,7-бис{5'-бис{5'-[диметил(винил)силил]-2,2'-битиен-5-ил}(метил)силил]-2,2'-битиен-5-ил}-2,1,3-бензотиадиазол (КМА49). Дегазированный раствор 4,7-бис(5-бром-2-тиенил)-2,1,3-

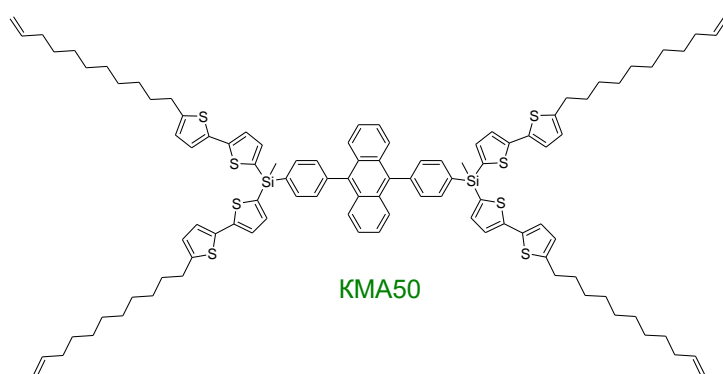


бензотиадиазола (**Br-T-BTD-T-Br**) (0.3 г, 0.6 ммоль), [{метил[5-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан-2-ил)-2-тиенил]силандиил}бис(2,2'-битиен-5',5-диил)]бис[диметил(винил)силан] (1.27 г, 1.7 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.105 г, 0.09 ммоль)

в 30 мл толуола, 3 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 3 мл этанола кипятили в течении 25 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель

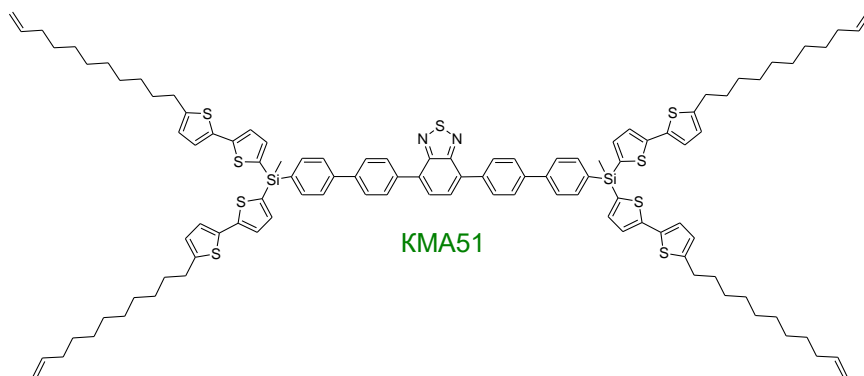
упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (2:1). Получили 0.31 г (31% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.39 (с, 24H), 0.96 (с, 6), 5.83 (м, 4H), 6.03 (м, 4H), 6.28 (м, 4H), 7.13 (д, $J = 3.6$ Гц, 4H), 7.27 (м, 12H), 7.34 (д, $J = 4.9$ Гц, 4H), 7.39 (д, $J = 3.7$ Гц, 2H), 7.84 (с, 2H), 8.03 (д, $J = 4.3$ Гц, 2H). MALDI-MS: m/z 1545 [M^+ , вычислено 1545].

[антрацен-9,10-диилбис(4,1-фенилен)]бис{метил[бис(5'-ундец-10-ен-1-ил-2,2'-битиен-5-ил)]силан} (KMA50). Дегазированный раствор 9,10-бис(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксборолан-2-ил)антрацена (**54**) (0.5 г, 1.16 ммоль), метил(4-бромфенил)бис[5'-(ундец-10-ен-1-ил)-2,2'-битиофен-5-ил]силана (2.04 г, 2.44 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.141 г, 0.12 ммоль) в 20 мл толуола, 2 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 2 мл этанола кипятили в течении 30 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол



(3:1). Получили 0.41 г (21% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 1.05 (с, 6H), 1.24-1.44 (перекрывающиеся сигналы, 48H), 1.67 (м, $J = 7.3$ Гц, 8H), 2.04 (м, 8H), 2.8 (т, $J = 7.63$ Гц, 8H), 4.96 (м, 8H), 5.82 (м, 4H), 6.7 (д, $J = 3.66$ Гц, 4H), 7.07 (д, $J = 3.36$ Гц, 4H), 7.26 (д, $J = 3.4$ Гц, 4H), 7.33-7.39 (перекрывающиеся сигналы, 8H), 7.52 (д, $J = 7.94$ Гц, 4H), 7.72 (м, 4H), 7.88 (д, $J = 8.24$, 4H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm): -1.14, 28.90, 29.02, 29.09, 29.30, 29.42, 29.44, 30.14, 31.53, 33.78, 114.10, 123.62, 123.91, 124.42, 124.55, 124.85, 125.12, 126.94, 129.72, 130.83, 130.95, 131.62, 133.61, 134.44, 134.71, 136.88, 137.87, 139.20, 140.79, 144.99, 145.86. ^{29}Si -NMR (CDCl_3 , δ , ppm): δ -20.31. Вычислено для $\text{C}_{104}\text{H}_{122}\text{S}_8\text{Si}_2$ (%): C, 74.14; H, 7.30; S, 15.23; Si, 3.33. Найдено (%): C, 74.10; H, 7.20; S, 15.12; Si, 3.34. m/z вычислено для $\text{C}_{104}\text{H}_{122}\text{S}_8\text{Si}_2$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$: 1684.8; найдено: 1684.

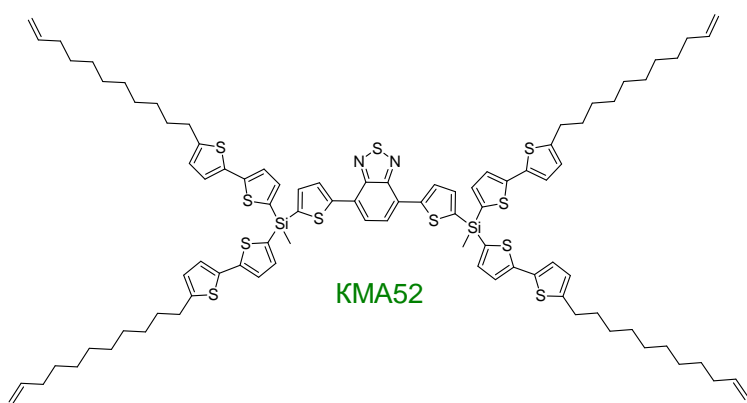
4,7-бис(4'-{метил[бис(5'-ундец-10-ен-1-ил-2,2'-битиен-5-ил)]силил}бифенил-4-ил)-2,1,3-бензотиадиазол (КМА51). Дегазированный раствор 4,7-бис(4-бромфенил)-2,1,3-бензотиадиазола (**Br-Ph-BTD-Ph-Br**) (0.67 г, 1.50 ммоль), метил[4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксборолан-2-ил)фенил]бис(5'-ундец-10-ен-1-ил-2,2'-битиен-5-ил)силан (3.55 г, 3.34 ммоль),



$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.155 г, 0.14 ммоль) в 30 мл толуола, 3 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 3 мл этанола кипятили в течении 9 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После

завершения реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на ротормном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (1:1). Получили 2.26 г (84% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.95 (с, 6H), 1.24-1.44 (перекрывающиеся сигналы, 48H), 1.67 (м, $J = 7.3$ Гц, 8H), 2.04 (м, 8H), 2.78 (т, $J = 7.6$ Гц, 8H), 4.96 (м, 8H), 5.82 (м, 4H), 6.66 (д, $J = 3.4$ Гц, 4H), 7.02 (д, $J = 3.7$ Гц, 4H), 7.20 (д, $J = 3.7$ Гц, 4H), 7.27 (м, 6H), 7.74 (м, 12H), 8.07 (д, $J = 8.2$, 4H).

4,7-бис(5'-{метил[бис(5'-ундец-10-ен-1-ил-2,2'-битиен-5-ил)]силил}-2-тиенил)-2,1,3-бензотиадиазол (КМА52). Дегазированный раствор 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазола (**Br-BTD-Br**) (0.225 г, 0.77 ммоль), метил[5-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксборолан-2-ил)тиофен-2-ил]бис[5'-(ундец-10-ен-1-ил)-2,2'-битиен-5-ил]силана (1.7 г, 1.91 ммоль),

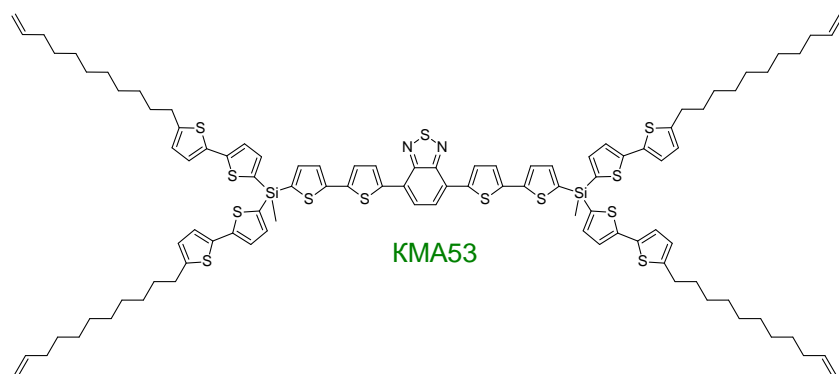


$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.11 г, 0.09 ммоль) в 25 мл толуола, 2 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 2 мл этанола кипятили в течении 18 часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции

реакционную смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на ротормном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (3:1). Получили 1.16 г (91% от теории) чистого продукта.

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 1.01 (с, 6H), 1.24-1.44 (перекрывающиеся сигналы, 48H), 1.67 (м, $J = 7.3$ Гц, 8H), 2.05 (м, 8H), 2.79 (т, $J = 7.6$ Гц, 8H), 4.96 (м, 8H), 5.82 (м, 4H), 6.67 (д, $J = 3.7$ Гц, 4H), 7.03 (д, $J = 3.4$ Гц, 4H), 7.21 (д, $J = 3.4$ Гц, 4H), 7.33 (д, $J = 3.7$ Гц, 4H), 7.52 (д, $J = 3.7$ Гц, 2H), 7.91 (с, 2H), 8.24 (д, $J = 3.7$ Гц, 2H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm): -0.11, 28.90, 29.02, 29.09, 29.30, 29.42, 29.44, 30.14, 31.53, 33.78, 114.09, 123.97, 124.38, 124.82, 125.96, 126.18, 128.92, 132.93, 134.32, 136.70, 137.89, 137.98, 139.20, 145.19, 145.93, 146.32, 152.48. ^{29}Si -NMR (CDCl_3 , δ , ppm): δ -25.13. Вычислено для $\text{C}_{92}\text{H}_{112}\text{N}_2\text{S}_{11}\text{Si}_2$ (%): C, 66.78; H, 6.82; N, 1.69; S, 21.32; Si 3.39. Найдено (%): C, 66.54; H, 6.72; N, 1.61; S, 21.29; Si, 3.20. m/z вычислено для $\text{C}_{92}\text{H}_{112}\text{N}_2\text{S}_{11}\text{Si}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 1654.8; найдено: 1655.

4,7-бис{5' – (метил[бис(5'-ундец-10-ен-1-ил-2,2'-битиен-5-ил)]силил)-2,2'-битиен-5-ил}-2,1,3-бензотиадиазол (KMA53). Дегазированный раствор 4,7-бис(5-бром-2-тиенил)-2,1,3-



бензотиадиазола (**Br-T-BTD-T-**

Br) (0.465 г, 1.02 ммоль), метил[5-

(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-

диоксоборолан-2-ил)тиофен-2-

ил]бис[5'-(ундец-10-ен-1-ил)-

2,2'-битиен-5-ил]силана (2.0 г,

2.25 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.130 г,

0.11 ммоль) в 50 мл толуола, 5 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 5 мл этанола кипятили в течении 20

часов. По завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения

реакции реакцию смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды.

Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали.

Растворитель упаривали на ротаторном испарителе. Продукт очищали методом классической

колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (3:1). Получили 0.84 г (46% от теории) чистого

продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.97 (с, 6H), 1.24-1.44 (перекрывающиеся сигналы, 48H), 1.68

(м, $J = 7.3$ Гц, 8H), 2.04 (м, 8H), 2.79 (т, $J = 7.6$ Гц, 8H), 4.96 (м, 8H), 5.82 (м, 4H), 6.68 (д, $J = 3.7$

Гц, 4H), 7.04 (д, $J = 3.4$ Гц, 4H), 7.21 (д, $J = 3.4$ Гц, 4H), 7.29 (д, $J = 3.9$ Гц, 2H), 7.33 (д, $J = 3.7$ Гц,

4H), 7.38 (дд, $J_1 = 3.7$ Гц, $J_2 = 10.38$, 4H), 7.86 (с, 2H), 8.05 (д, $J = 3.9$ Гц, 2H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ ,

ppm): -0.18, 28.91, 29.03, 29.10, 29.31, 29.44, 29.46, 30.15, 31.54, 33.79, 114.09, 124.00, 124.37,

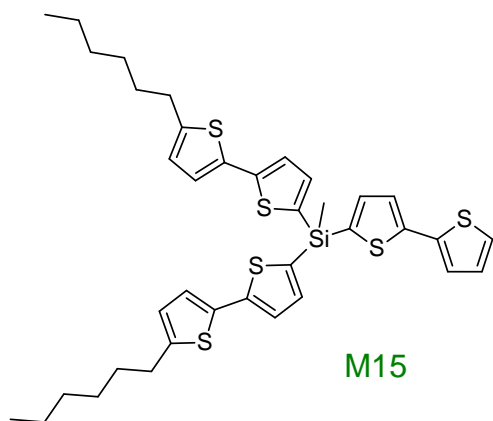
124.84, 125.08, 125.13, 125.36, 125.43, 128.26, 132.85, 134.29, 134.70, 137.87, 137.92, 138.36, 138.48,

139.20, 144.23, 145.22, 145.95, 152.35. ^{29}Si -NMR (60 MHz, DMCO-d_6): δ -25.43. Вычислено для

$\text{C}_{100}\text{H}_{116}\text{N}_2\text{S}_{13}\text{Si}_2$ (%): C, 66.03; H, 6.43; S, 22.92; Si, 3.09. Найдено (%): C, 65.94; H, 6.56; S, 22.77;

Si, 3.13. m/z вычислено для $\text{C}_{100}\text{H}_{116}\text{N}_2\text{S}_{13}\text{Si}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 1819.0; найдено: 1819.

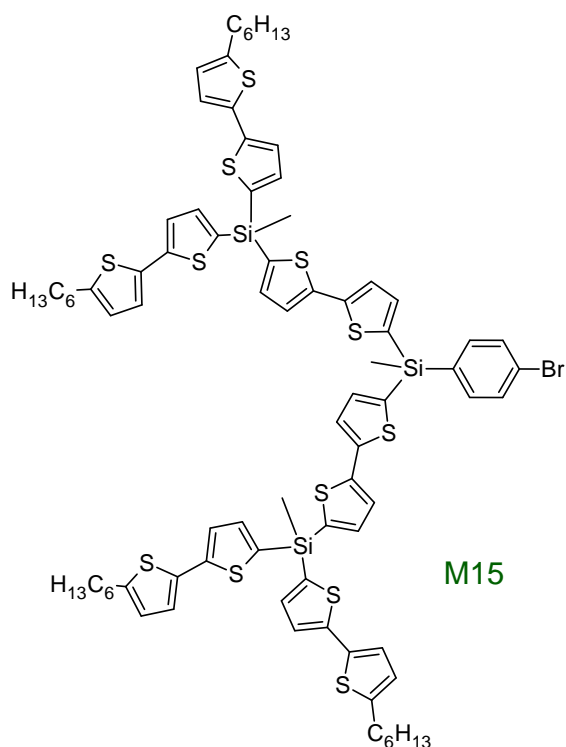
5-[бис(5'-гексил-2,2'-битиенил-5-ил)(метил)силил]-2,2'-битиофен (M15). К раствору 5-



гексил-2,2'-битиофена (**41**) (4.94 г, 20.0 ммоль) в 90 мл ТГФ при температуре $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ прикапали р-р 2.5 М n-BuLi в гексане (7.17 мл, 18.3 ммоль). После этого реакционная смесь самопроизвольно нагревается до комнатной температуры. Затем снова охладили до $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ и добавили метил(2,2'-битиенил-5-ил)дихлорсилан (**94**) (2.4 мл, 9.1 ммоль) одной порцией. По окончании реакции в реакционную колбу добавляли 800 мл дистиллированной

воды и экстрагировали дважды свежеперегранным эфиром (800 мл). Объединенные органические слои промывают водой до нейтральной среды, сушат над Na_2SO_4 и упаривают летучие компоненты на роторной испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (5:1). Получили 4,11 г (69% от теории) чистого монодендрона **M15**. ^1H ЯМР CDCl_3 , δ , ppm): 0.88 (м, 6H), 0.92 (с, 3H) 1.25-1.45 (перекрывающиеся сигналы, 12 H), 1.64 (м, $J = 7.3$ Гц, 4H), 2.76 (т, $J = 7.3$ Гц, 4H), 6.69 (д, $J = 3.1$ Гц, 2H), 7.01 (д, $J = 3.7$ Гц, 1H), 7.03 (д, $J = 3.7$ Гц, 2H), 7.21 (д, $J = 3.7$ Гц, 2H), 7.26 (д, $J = 3.7$ Гц, 1H), 7.29 (д, $J = 3.7$ Гц, 2H), 7.31 (д, $J = 3.7$ Гц, 2H), 7.37 (д, $J = 3.7$ Гц, 1H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm): -0.16, 14.07, 22.56, 28.72, 30.15, 31.52, 31.55, 123.96, 124.26, 124.35, 124.79, 124.82, 125.12, 127.83, 132.96, 134.05, 134.30, 136.97, 137.78, 137.81, 144.47, 145.17, 145.94. ^{29}Si NMR (CDCl_3 , δ , ppm): -25.27. Вычислено для $\text{C}_{37}\text{H}_{42}\text{S}_6\text{Si}$ (%): C, 62.59; H 5.89; S 27.17; Si 3.69. Найдено (%): 62.84; H, 5.99; S, 27.20; Si, 3.97. MALDI-MS: m/z 707 [M^+ , вычислено 707.22].

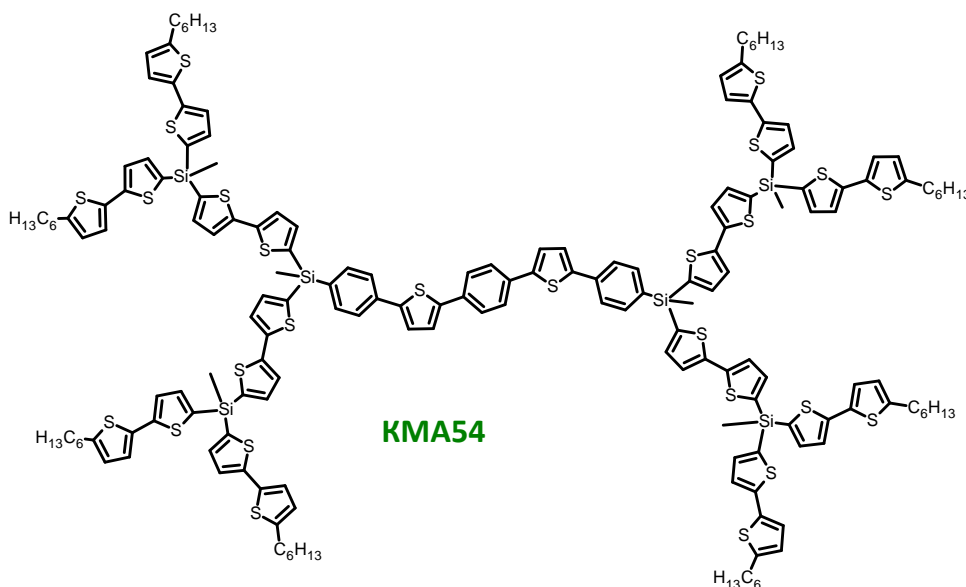
(4-бромфенил)бис[5'-{бис(5'-гексил-2,2'-битиенил-5-ил)(метил)силил}-2,2'-битиенил-5-ил](метил)силан (M16). К раствору монодендрона (M15) (5.00 г, 7.1 ммоль) в 90 мл ТГФ при



температуре $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ прикапали р-р 1.6 М n-BuLi в гексане (4.4 мл, 7.0 ммоль). После этого реакционная смесь самопроизвольно нагревается до комнатной температуры. Затем снова охладили до $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ и добавили метил(4-бромфенил)дихлорсилан (45) (0.93 мл, 3.4 ммоль) одной порцией. По окончании реакции в реакционную колбу добавляли 800 мл дистиллированной воды и экстрагировали дважды свежеперегранным эфиром (800 мл). Объединенные органические слои промывают водой до нейтральной среды, сушат над Na_2SO_4 и упаривают летучие компоненты на ротонной испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (4:1). Получили

4,0 г (73% от теории) чистого монодендрона M15. ^1H ЯМР CDCl_3 , δ , ppm): 0.88 (м, 15H), 0.93 (с, 6H) 1.25-1.45 (перекрывающиеся сигналы, 24 H), 1.66 (м, 8H), 2.78 (т, $J = 7.3$ Гц, 8H), 6.66 (д, $J = 3.5$ Гц, 4H), 7.02 (д, $J = 3.7$ Гц, 4H), 7.20 (д, $J = 3.7$ Гц, 4H), 7.21 (д, $J = 3.7$ Гц, 2H), 7.29 (м, 10H), 7.50 (дд, $J_1 = 17.0$ Гц, $J_2 = 8.4$ Гц 4H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm): -0.22, 14.07, 22.54, 28.70, 30.14, 31.50, 123.97, 124.33, 124.82, 125.15, 125.65, 131.24, 132.83, 133.94, 134.06, 134.26, 134.76, 136.247, 137.82, 137.82, 137.95, 143.85, 144.08, 145.18, 145.95. ^{29}Si NMR (CDCl_3 , δ , ppm): -19.97, -25.37.

1,4-бис(5-[4-[бис(5'-{бис(5'-гексил-2,2'-битиенил-5-ил)(метил)силил}-2,2'-битиофен-5-ил)(метил)силил]фенил]тиофен-2-ил)бензол (KMA54). Дегазированный раствор 1,4-бис[5-



(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан-2-ил)тиен-2-ил]бензола (16) (0.3 г, 0.61 ммоль), M15 (1.95 г, 1.2 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.35 г, 0.04 ммоль) в 60 мл толуола, 6 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и 6 мл этанола кипятили в течении 24 часа. По

завершении реакции смесь охладили до комнатной температуры. После завершения реакции реакционную смесь вылил в 250 мл толуола и 250 мл дистиллированной воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (3:1). Получили 0.64 г (32% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 0.88 (м, 30H), 0.93 (с, 12H), 1.23-1.42 (перекрывающиеся сигналы, 48H), 1.66 (м, 16H), 2.78 (т, $J = 7.5$ Гц, 16H), 6.67 (д, $J = 3.5$ Гц, 8H), 7.02 (д, $J = 3.5$ Гц, 8H), 7.19 (д, $J = 3.5$ Гц, 8H), 7.30 (м, 28H), 7.66 (д, $J = 4.4$ Гц, 12H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm): -1.37, -0.19, 14.07, 22.55, 28.71, 30.14, 31.51, 31.53, 123.97, 124.14, 124.35, 124.66, 124.82, 125.05, 125.61, 125.67, 125.97, 132.89, 133.35, 134.17, 134.29, 134.62, 134.68, 135.35, 135.72, 137.83, 137.89, 143.32, 143.51, 143.94, 144.01, 145.17, 145.94. ^{29}Si NMR (CDCl_3 , δ , ppm): -20.33, - 25.37.

Рекомендации по использованию полученных результатов

Человечество широко использует различные люминесцентные материалы в своих устройствах. Поэтому создание новых люминофоров и изучение процессов передачи энергии между различными изолированными хромофорными фрагментами сложных молекул является важным как с точки зрения фундаментальных исследований, изучающих физиологию биологических объектов, так и с практической точки зрения при создании новых материалов и устройств на их основе.

Основным результатом диссертационной работы является фундаментальное понимание зависимости различных свойств нового класса люминесцентных систем от химического строения и архитектурной организации хромофоров, составляющих эти системы, позволяющее создавать новые люминесцентные материалы, обладающие заранее заданными структурой, оптическими и термическими свойствами.

Полученные в результате работы знания значительно расширяют возможности по изготовлению материалов, удовлетворяющих потребностям заказчиков. Такие люминесцентные материалы могут найти свое применение в любых областях науки и техники, где требуется эффективно сместить длину волны света с минимальными потерями: физика высоких энергий, увеличения эффективности преобразования солнечного света в электрическую энергию в фотовольтаических элементах, создание биологически безопасного искусственного освещения.

Первые опыты по замене классических органических люминофоров на КМА в пластмассовых сцинтилляторах показали перспективность такого подхода для получения новых эффективных материалов, используемых в детекторах различных видов радиационного излучения. Дальнейшие работы в этом направлении позволят создать устройства следующего поколения с улучшенными характеристиками.

Различные спектросмещающие полимерные композиты, содержащие КМА, могут найти свое применение не только в устройствах для детектирования элементарных частиц и фотовольтаических элементах, но и других устройствах, использующих спектросмещающие материалы.

Предложенный в работе подход по введению КМА в кремнийорганические полимеры может быть использован и для других полимерных матриц, совмещение которых с классическими органическими люминофорами затруднено.

Перспективы дальнейшей разработки темы

В представленной работе разработаны схемы синтеза и получен широкий ряд новых разветвленных олигоариленилсиланов с эффективным внутримолекулярным переносом энергии. В КМА два спектрально разных типа хромофоров связаны друг с другом через атомы кремния, который фиксирует их в пространстве на расстоянии 1-2 нм между центрами тяжести хромофоров. Сопряжение между π -электронными системами хромофоров, соединённых атомом кремния, отсутствует. На основе результатов, полученных при выполнении диссертационной работы, можно выделить следующие направления развития темы:

- Универсальность разработанного подхода позволяет получать КМА различного химического строения. Поэтому синтез и исследование свойств новых КМА, не описанных в данной диссертационной работе, видится логическим продолжением данной работы.
- В представленных КМА в качестве центра, объединяющего различные хромофоры в одну молекулу, используется атом кремния. Анализ литературных данных показывает, что через 1,3,5-положения бензольного кольца так же не происходит сопряжения хромофорных фрагментов. Поэтому замена атома кремния на бензольное кольцо с различными хромофорами в положениях 1,3,5 может открыть путь к новому классу органических люминофоров с эффективным внутримолекулярным переносом энергии. Вторым претендентом на замену атомов кремния является атом углерода. Сравнение свойств разветвлённых молекул, состоящих из различных хромофоров, соединённых различными разрывающими сопряжение блоками, будет проведено в ближайшем будущем.
- Модификация синтезированных КМА различными реакционноспособными группами на периферии и создание новых полимерных композитов, получение которых ранее было ограничено растворимостью люминофоров в полимерной матрице.
- Использование КМА при изготовлении различных устройств оптоэлектроники и органической электроники, что позволит создать приборы с улучшенными характеристиками или принципиально новые устройства.

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 металлорганического 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).

Список литературы

1. Jones R. G. Silicon-containing polymers: the science and technology of their synthesis and applications. / R. G. Jones, W. Ando, J. Chojnowski, Springer Science & Business Media, - 2013.
2. Lubsandorzhev B. K. Enhancement of the Sensitivity of Neutrino-Telescope Optical Modules to Cerenkov Light / B. K. Lubsandorzhev, C. Spiering, L. A. Kuz'michev, // Instruments and Experimental Techniques. - 2002. - № 6 (45). - С. 742–746.
3. Allada K. PMT signal increase using a wavelength shifting paint / K. Allada, C. Hurlbut, L. Ou [и др.], // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. - 2015. - (782). - С. 87–91.
4. Kuźniak M. Wavelength Shifters for Applications in Liquid Argon Detectors / M. Kuźniak, A. M. Szelc, // Instruments. - 2020. - № 1 (5). - С. 4.
5. Chepel V. Liquid noble gas detectors for low energy particle physics / V. Chepel, H. Araújo, // Journal of Instrumentation. - 2013. - № 4 (8).
6. Boccone V. Development of wavelength shifter coated reflectors for the ArDM argon dark matter detector / V. Boccone, P. K. Lightfoot, K. Mavrokoridis [и др.], // Journal of Instrumentation. - 2009. - № 6 (4).
7. Mattiello S. Chemically Sustainable Large Stokes Shift Derivatives for High-Performance Large-Area Transparent Luminescent Solar Concentrators / S. Mattiello, A. Sanzone, F. Bruni [и др.], // Joule. - 2020. - № 9 (4). - С. 1988–2003.
8. Hovel H. J. The effect of fluorescent wavelength shifting on solar cell spectral response / H. J. Hovel, R. T. Hodgson, J. M. Woodall, // Solar Energy Materials. - 1979. - № 1 (2). - С. 19–29.
9. Maggioni G. Dye-doped parylene-based thin film materials: Application to luminescent solar concentrators / G. Maggioni, A. Campagnaro, S. Carturan, A. Quaranta, // Solar Energy Materials and Solar Cells. - 2013. - (108). - С. 27–37.
10. Danos L. Increased efficiencies on CdTe solar cells via luminescence down-shifting with excitation energy transfer between dyes / L. Danos, T. Parel, T. Markvart [и др.], // Solar Energy Materials and Solar Cells. - 2012. - (98). - С. 486–490.
11. Richards B. S. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Down-conversion / B. S. Richards, // Solar Energy Materials and Solar Cells. - 2006. - № 9 (90). - С. 1189–1207.
12. Bando K. Development of High-bright and Pure-white LED Lamps // Journal of Light and Visual Environment. - 1998. Т. 22. № 1. С. 2–5.

13. Hirosaki N. Characterization and properties of green-emitting B-SiAlON: Eu²⁺ powder phosphors for white light-emitting diodes / N. Hirosaki, R. J. Xie, K. Kimoto [и др.], // *Applied Physics Letters*. - 2005. - № 21 (86). - С. 1–3.
14. Sakuma K. Warm-white light-emitting diode with yellowish orange SiAlON ceramic phosphor / K. Sakuma, K. Omichi, N. Kimura [и др.], // *Optics Letters*. - 2004. - № 17 (29). - С. 2001.
15. Martin Pope Swenberg Electronic processes in organic crystals / Martin Pope and Charles E. Swenberg, 2nd editio-e изд., Oxford University Press, - 1999.
16. Tang H. Strong fluorescence of nano-size star-like molecules / H. Tang, L. Zhu, Y. Harima [и др.], // *Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions 2*. - 2000. - № 9. - С. 1976–1979.
17. Ishikawa M. Nanosized, starlike silicon compounds. Synthesis and optical properties of tris[(tert-butyl)dimethylsilyl]oligothienylenedimethylsilyl]methylsilanes / M. Ishikawa, H. Teramura, K. K. Lee [и др.], // *Organometallics*. - 2001. - № 25 (20). - С. 5331–5341.
18. Борщев О. В. Олиготиофенсилановые дендримеры первой генерации: синтез, оптические и термические свойства / О. В. Борщев, // *Диссертация к-та хим. наук*. - 2007.
19. Wang J. Photoinduced Ultrafast Intramolecular Excited-State Energy Transfer in the Silylene-Bridged Biphenyl and Stilbene (SBS) System: A Nonadiabatic Dynamics Point of View / J. Wang, J. Huang, L. Du, Z. Lan, // *The Journal of Physical Chemistry A*. - 2015. - № 27 (119). - С. 6937–6948.
20. van Grondelle R. Energy transfer and trapping in photosynthesis / R. van Grondelle, J. P. Dekker, T. Gillbro, V. Sundstrom, // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*. - 1994. - № 1 (1187). - С. 1–65.
21. Andrews D. L. Energy Harvesting Materials / D. L. Andrews, World Scientific, - 2005.
22. Şener M. Förster Energy Transfer Theory as Reflected in the Structures of Photosynthetic Light-Harvesting Systems / M. Şener, J. Strümpfer, J. Hsin [и др.], // *ChemPhysChem*. - 2011. - № 3 (12). - С. 518–531.
23. Blankenship R. E. Molecular Mechanisms of Photosynthesis / R. E. Blankenship, под ред. R. E. Blankenship, Oxford, UK: Blackwell Science Ltd, - 2002.
24. Maggioni G. Dye-doped parylene-based thin film materials: Application to luminescent solar concentrators / G. Maggioni, A. Campagnaro, S. Carturan, A. Quaranta, // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. - 2013. - (108). - С. 27–37.
25. Goetzberger A., Solar energy conversion with fluorescent collectors / A. Goetzberger, W. Greube,

// Applied Physics. - 1977. - № 2 (14). - C. 123–139.

26. Hovel H. J. The effect of fluorescent wavelength shifting on solar cell spectral response / H. J. Hovel, R. T. Hodgson, J. M. Woodall, // Solar Energy Materials. - 1979. - № 1 (2). - C. 19–29.
27. Bando K. Development of High-bright and Pure-white LED Lamps. / K. Bando, K. Sakano, Y. Noguchi, Y. Shimizu, // Journal of Light & Visual Environment. - 1998. - № 1 (22). - C. 2–5.
28. Hirosaki N. Characterization and properties of green-emitting β -SiAlON:Eu²⁺ powder phosphors for white light-emitting diodes / N. Hirosaki, R.-J. Xie, K. Kimoto [и др.], // Applied Physics Letters. - 2005. - № 21 (86). - C. 211905.
29. Oskam K. Downconversion: a new route to visible quantum cutting / K. . Oskam, R. . Wegh, H. Donker [и др.], // Journal of Alloys and Compounds. - 2000. - (300–301). - C. 421–425.
30. Dexter D. L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids / D. L. Dexter, // The Journal of Chemical Physics. - 1953. - № 5 (21). - C. 836–850.
31. Dexter D. L. Possibility of Luminescent Quantum Yields Greater than Unity / D. L. Dexter, // Physical Review. - 1957. - № 3 (108). - C. 630–633.
32. Sommerdijk J. L. Two photon luminescence with ultraviolet excitation of trivalent praseodymium / J. L. Sommerdijk, A. Bril, A. W. de Jager, // Journal of Luminescence. - 1974. - № 4 (8). - C. 341–343.
33. Piper W. W. Cascade fluorescent decay in Pr³⁺-doped fluorides: Achievement of a quantum yield greater than unity for emission of visible light / W. W. Piper, J. A. DeLuca, F. S. Ham, // Journal of Luminescence. - 1974. - № 4 (8). - C. 344–348.
34. Goldschmidt J. C. Upconversion for Photovoltaics - a Review of Materials, Devices and Concepts for Performance Enhancement / J. C. Goldschmidt, S. Fischer, // Advanced Optical Materials. - 2015. - № 4 (3). - C. 510–535.
35. Halsted R. E. Two-State Optical Excitation in Sulfide Phosphors / R. E. Halsted, E. F. Apple, J. S. Prener, // Physical Review Letters. - 1959. - № 10 (2). - C. 420–421.
36. Bloembergen N. Solid State Infrared Quantum Counters / N. Bloembergen, // Physical Review Letters. - 1959. - № 3 (2). - C. 84–85.
37. Mita Y. Detection of 1.5- μ m wavelength laser light emission by infrared-excitable phosphors / Y. Mita, // Applied Physics Letters. - 1981. - № 8 (39). - C. 587–589.
38. Martin Pope. Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers / Martin Pope and Charles E. Swenberg, - 1999. 1360 с.

39. Ziessel R. Artificial light-harvesting antennae: electronic energy transfer by way of molecular funnels / R. Ziessel, A. Harriman, // *Chem. Commun.* - 2011. - № 2 (47). - С. 611–631.
40. Jullien L. Multichromophoric Cyclodextrins. 4. Light Conversion by Antenna Effect / L. Jullien, J. Canceill, B. Valeur [и др.], // *Journal of the American Chemical Society.* - 1996. - № 23 (118). - С. 5432–5442.
41. van der Meer B. W. Förster Theory / B. W. van der Meer, // *FRET - Förster Resonance Energy Transfer: From Theory to Applications.* - 2013. - С. 23–62.
42. Förster T. Energiewanderung und Fluoreszenz / T. Förster, // *Die Naturwissenschaften.* - 1946. - № 6 (33). - С. 166–175.
43. Förster T. Experimentelle und theoretische Untersuchung des zwischenmolekularen Übergangs von Elektronenanregungsenergie / T. Förster, // *Zeitschrift für Naturforschung A.* - 1949. - № 5 (4). - С. 321–327.
44. Förster T. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz / T. Förster, // *Annalen der Physik.* - 1948. - № 1–2 (437). - С. 55–75.
45. Förster T. 10th Spiers Memorial Lecture. Transfer mechanisms of electronic excitation / T. Förster, // *Discuss. Faraday Soc.* - 1959. - (27). - С. 7–17.
46. Галанин М. Д. Тушение флуоресценции средой, поглощающей свет / М. Д. Галанин, И. М. Франк, // *Журнал экспериментальной и теоретической физики.* - 1951. - № 2 (21). - С. 114–120.
47. Галанин М. Д. Тушение флуоресценции растворов поглощающими веществами / М. Д. Галанин, // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики.* - 1951. - № 2 (21). - С. 126–132.
48. Demchenko A. Introduction to Fluorescence Sensing / A. Demchenko, Springer, - 2015. 794 с.
49. Lakowicz J.R. Energy Transfer Boston, MA: Springer US, - 2006. С. 443–475.
50. Sekar R. B. Fluorescence resonance energy transfer (FRET) microscopy imaging of live cell protein localizations / R. B. Sekar, A. Periasamy, // *Journal of Cell Biology.* - 2003. - № 5 (160). - С. 629–633.
51. Rolinski O. J. Determination of acceptor distribution from fluorescence resonance energy transfer: Theory and simulation / O. J. Rolinski, D. J. S. Birch, // *The Journal of Chemical Physics.* - 2000. - № 20 (112). - С. 8923–8933.
52. Farinha J. P. S. Dipole–Dipole Electronic Energy Transfer: Fluorescence Decay Functions for

- Arbitrary Distributions of Donors and Acceptors in Systems with Cylindrical Symmetry / J. P. S. Farinha, J. G. Spiro, M. A. Winnik, // *The Journal of Physical Chemistry B*. - 2004. - № 42 (108). - С. 16392–16400.
53. Yekta A. Dipole-dipole electronic energy transfer. Fluorescence decay functions for arbitrary distributions of donors and acceptors: systems with planar geometry / A. Yekta, J. Duhamel, M. A. Winnik, // *Chemical Physics Letters*. - 1995. - № 1–2 (235). - С. 119–125.
54. Zhao D. A Quencher-Tether-Ligand Probe and Its Application in Biosensor Based on Conjugated Polymer / D. Zhao, J. Du, Y. Chen [и др.], // *Macromolecules*. - 2008. - № 41 (41). - С. 5373–5378.
55. Andrews D. L. Resonance energy transfer: Spectral overlap, efficiency, and direction / D. L. Andrews, J. Rodríguez, // *The Journal of Chemical Physics*. - 2007. - № 8 (127). - С. 084509.
56. Hickerson R. Measurement of Internal Movements within the 30S Ribosomal Subunit Using Förster Resonance Energy Transfer / R. Hickerson, Z. K. Majumdar, A. Baucom [и др.], // *Journal of Molecular Biology*. - 2005. - № 2 (354). - С. 459–472.
57. Schobel U. New Donor–Acceptor Pair for Fluorescent Immunoassays by Energy Transfer / U. Schobel, H.-J. Egelhaaf, A. Brecht [и др.], // *Bioconjugate Chemistry*. - 1999. - № 6 (10). - С. 1107–1114.
58. Lillo M. P. Real-Time Measurement of Multiple Intramolecular Distances during Protein Folding Reactions: A Multisite Stopped-Flow Fluorescence Energy-Transfer Study of Yeast Phosphoglycerate Kinase † / M. P. Lillo, B. K. Szpikowska, M. T. Mas [и др.], // *Biochemistry*. - 1997. - № 37 (36). - С. 11273–11281.
59. Roy R. A practical guide to single-molecule FRET / R. Roy, S. Hohng, T. Ha, // *Nature Methods*. - 2008. - № 6 (5). - С. 507–516.
60. Rowland C. E. Intracellular FRET-based probes: a review / C. E. Rowland, C. W. Brown, I. L. Medintz, J. B. Delehanty, // *Methods and Applications in Fluorescence*. - 2015. - № 4 (3). - С. 042006.
61. Sapsford K. E. Materials for fluorescence resonance energy transfer analysis: Beyond traditional donor-acceptor combinations / K. E. Sapsford, L. Berti, I. L. Medintz, // *Angewandte Chemie - International Edition*. - 2006. - № 28 (45). - С. 4562–4589.
62. Peng H.-Q. Biological Applications of Supramolecular Assemblies Designed for Excitation Energy Transfer / H.-Q. Peng, L.-Y. Niu, Y.-Z. Chen [и др.], // *Chemical Reviews*. - 2015. - № 15 (115). - С. 7502–7542.
63. Gautier I. Homo-FRET Microscopy in Living Cells to Measure Monomer-Dimer Transition of

- GFP-Tagged Proteins / I. Gautier, M. Tramier, C. Durieux [и др.], // *Biophysical Journal*. - 2001. - № 6 (80). - С. 3000–3008.
64. Chen G. Fluorescent Nanosensors Based on Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET) / G. Chen, F. Song, X. Xiong, X. Peng, // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. - 2013. - № 33 (52). - С. 11228–11245.
65. Ray P. C. Nanoscopic optical rulers beyond the FRET distance limit: fundamentals and applications / P. C. Ray, Z. Fan, R. A. Crouch [и др.], // *Chem. Soc. Rev.* - 2014. - № 17 (43). - С. 6370–6404.
66. Weng C. FRET-based polymer materials for detection of cellular microenvironments / C. Weng, N. Fan, T. Xu [и др.], // *Chinese Chemical Letters*. - 2020. - № 6 (31). - С. 1490–1498.
67. Paul R. Fluorescence resonance energy transfer (FRET) as biomarkers / R. Paul, S. Suklabaidya, S. Arshad Hussain, // *Materials Today: Proceedings*. - 2020.
68. Sapsford K. E. *Materials for FRET Analysis: Beyond Traditional Dye–Dye Combinations* Wiley, - 2013. С. 165–268.
69. Speiser S. Photophysics and mechanisms of intramolecular electronic energy transfer in bichromophoric molecular systems: Solution and supersonic jet studies / S. Speiser, // *Chemical Reviews*. - 1996. - № 6 (96). - С. 1953–1976.
70. Algar W. R. *Semiconductor Quantum Dots and FRET* Wiley, - 2013. С. 475–605.
71. Tsai H.-Y. Concentric FRET: a review of the emerging concept, theory, and applications / H.-Y. Tsai, H. Kim, M. Massey [и др.], // *Methods and Applications in Fluorescence*. - 2019. - № 4 (7). - С. 042001.
72. Cardoso Dos Santos M. Quantum dots for Förster Resonance Energy Transfer (FRET) / M. Cardoso Dos Santos, W. R. Algar, I. L. Medintz, N. Hildebrandt, // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. - 2020. - (125). - С. 115819.
73. Hildebrandt N. Luminescent terbium complexes: Superior Förster resonance energy transfer donors for flexible and sensitive multiplexed biosensing / N. Hildebrandt, K. D. Wegner, W. R. Algar, // *Coordination Chemistry Reviews*. - 2014. - (273–274). - С. 125–138.
74. Ling Q. Fluorescence-resonance energy transfer (FRET) within the fluorescent metallacycles / Q. Ling, T. Cheng, S. Tan [и др.], // *Chinese Chemical Letters*. - 2020. - № 11 (31). - С. 2884–2890.
75. Hoi H. *FRET with Fluorescent Proteins*. Wiley, - 2013. С. 431–473.

76. Schnepf O. Intramolecular Energy Transfer in a Naphthalene-Anthracene System / O. Schnepf, M. Levy, // *Journal of the American Chemical Society*. - 1962. - № 2 (84). - C. 172–177.
77. Breen D. E. Intramolecular energy transfer between triplet states of weakly interacting chromophores. II. Compounds in which the chromophores are perpendicular to each other / D. E. Breen, R. A. Keller, // *Journal of the American Chemical Society*. - 1968. - № 8 (90). - C. 1935–1940.
78. Keller R. A. Intramolecular energy transfer between triplet states of weakly interacting chromophores. II. Compounds in which the chromophores are perpendicular to each other / R. A. Keller, // *Journal of the American Chemical Society*. - 1968. - № 8 (90). - C. 1940–1944.
79. Rauh R. D. Intramolecular electronic energy transfer in some indole alkaloids and related donor-acceptor systems / R. D. Rauh, T. R. Evans, P. A. Leermakers, // *Journal of the American Chemical Society*. - 1968. - № 25 (90). - C. 6897–6904.
80. Lamola A. A. Intramolecular excitation transfer in 1,4-dimethoxy-5,8-methano-6,7-exo-[fluorene-9'-spiro-1"-cyclopropane]naphthalene / A. A. Lamola, // *Journal of the American Chemical Society*. - 1969. - № 17 (91). - C. 4786–4790.
81. Keller R. A. Intramolecular energy transfer between triplet states of weakly interacting chromophores. III. Compounds in which the chromophores are separated by a rigid steroid bridge / R. A. Keller, L. J. Dolby, // *Journal of the American Chemical Society*. - 1969. - № 6 (91). - C. 1293–1299.
82. Farkas É. Fluorescence properties of bichromophoric molecules / É. Farkas, M. Hilbert, I. Ketskeméty, L. Gáti, // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. - 1992. - № 1 (48). - C. 95–99.
83. Rosenblum G. Electronic energy transfer in supersonic jet expanded naphthalene-(CH₂)_n-anthracene bichromophoric molecules / G. Rosenblum, D. Grosswasser, F. Schael [и др.], // *Chemical Physics Letters*. - 1996. - № 3–4 (263). - C. 441–448.
84. Wang X. Supersonic jet spectroscopy and intramolecular electronic energy transfer in naphthalene-(C_i)-anthracene bichromophoric molecules / X. Wang, D. H. Levy, M. B. Rubin, S. Speiser, // *Journal of Physical Chemistry A*. - 2000. - № 28 (104). - C. 6558–6565.
85. Hasegawa M. Intramolecular excitation energy transfer in bichromophoric compounds in stretched polymer films / M. Hasegawa, S. Enomoto, T. Hoshi [и др.], // *Journal of Physical Chemistry B*. - 2002. - № 19 (106). - C. 4925–4932.
86. Speiser S. Time-resolved analysis of intramolecular electronic energy transfer in methylenes-

- linked naphthalene-anthracene compounds in solution and in stretched polymer films / S. Speiser, M. Hasegawa, S. Enomoto [и др.], // *Journal of Luminescence*. - 2003. - № SPEC (102–103). - С. 278–282.
87. Nishimura Y. Time-resolved analysis of intramolecular electronic energy transfer in methylenes-linked naphthalene-anthracene compounds / Y. Nishimura, A. Yasuda, S. Speiser, I. Yamazaki, // *Chemical Physics Letters*. - 2000. - № 1–2 (323). - С. 117–124.
88. Karatsu T. Time-resolved fluorescence of α -(9-anthryl)- ω -(1-naphthyl) -oligosilanes: Intramolecular electronic energy and charge transfer through π - π and σ - π interactions / T. Karatsu, M. Terasawa, S. Yagai [и др.], // *Journal of Organometallic Chemistry*. - 2004. - № 6 (689). - С. 1029–1035.
89. Stryer L. Energy transfer: a spectroscopic ruler. / L. Stryer, R. P. Haugland, // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. - 1967. - № 2 (58). - С. 719–726.
90. Kopainsky B. Ultrafast energy transfer within bifluorophoric molecules / B. Kopainsky, W. Kaiser, F. P. Schäfer, // *Chemical Physics Letters*. - 1978. - № 3 (56). - С. 458–462.
91. Bourson J. Frequency conversion of light by intramolecular energy transfer in bifluorophoric molecules / J. Bourson, J. Mugnier, B. Valeur, // *Chemical Physics Letters*. - 1982. - № 4 (92). - С. 430–432.
92. Mugnier J. Efficiency of intramolecular electronic energy transfer in coumarin bichromophoric molecules / J. Mugnier, J. Pouget, J. Bourson, B. Valeur, // *Journal of Luminescence*. - 1985. - № 3 (33). - С. 273–300.
93. Л. Л. Нагорная, В. . Подужайло, // *Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры*. - 1967. - (2). - С. 91–94.
94. Борисевич Н. Перенос энергии электронного возбуждения в гетероциклическом бихромофоре, охлажденном в сверхзвуковой струе / Н. Борисевич, В. Поводайло, В. А. Толкачѳв, Д. Л. Яковлев, // *Доклады Академии Наук*. - 2004. - № 1 (397). - С. 41–44.
95. Povedailo V. A. Singlet-singlet electronic excitation energy transfer in a bichromophore cooled in a supersonic jet / V. A. Povedailo, D. L. Yakovlev, // *Journal of Applied Spectroscopy*. - 2005. - № 4 (72). - С. 495–498.
96. Красовицкий Б.М., Лысова И.В., // *Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева*. - 1984. - (6). - С. 106–107.
97. Artyukhov V. Y. Ultrafast energy transfer in bifluorophores - 1996.С. 118–123.

98. Копылова Т. Н. Исследование спектрально-люминесцентных и генерационных свойств бифлуорофорных молекул. I. Бифлуорофоры линейного строения / Т. Н. Копылова, Л. Г. Самсонова, В. А. Светличный, // Известия Высших Учебных Заведений. Физика. - 2005. - № 2 (48). - С. 74–80.
99. Vasil N. Y. Nature of the Electron Excited States and Energy Transfer in Bichromophore Coumarin Molecules / N. Y. Vasil, I. V. Sokolova, L. G. Samsonova [и др.], // Journal of Fluorescence. - 1999. - № 1 (9). - С. 17–25.
100. Budyka M. F. Synthesis, spectral and photochemical properties of the styrylquinoline-naphthol dyad with a dioxytetramethylene bridge / M. F. Budyka, K. F. Sadykova, T. N. Gavrishova, // Mendeleev Communications. - 2011. - № 3 (21). - С. 151–152.
101. Budyka M. F. Energy transfer, fluorescence and photoisomerization of styrylquinoline-naphthol dyads with dioxypolymethylene bridges / M. F. Budyka, K. F. Sadykova, T. N. Gavrishova, // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. - 2012. - (241). - С. 38–44.
102. Budyka M. F. Spectral and photochemical properties of covalently linked dyads based on 2-styrylquinoline and 6-hydroxy-2-naphthoic acid / M. F. Budyka, T. N. Gavrishova, V. M. Li, N. I. Potashova, // High Energy Chemistry. - 2016. - № 3 (50). - С. 201–208.
103. Mondal J. A. Ultrafast intramolecular electronic energy-transfer dynamics in a bichromophoric molecule / J. A. Mondal, G. Ramakrishna, A. K. Singh [и др.], // Journal of Physical Chemistry A. - 2004. - № 39 (108). - С. 7843–7852.
104. Qing Z. Bright fluorescence through activation of a low absorption fluorophore: The case of a unique naphthalimide-tetrazine dyad / Z. Qing, P. Audebert, G. Clavier [и др.], // New Journal of Chemistry. - 2011. - № 8 (35). - С. 1678–1682.
105. Yuan L. FRET-Based Small-Molecule Fluorescent Probes: Rational Design and Bioimaging Applications / L. Yuan, W. Lin, K. Zheng, S. Zhu, // Accounts of Chemical Research. - 2013. - № 7 (46). - С. 1462–1473.
106. Yuan L. Development of FRET-based ratiometric fluorescent Cu²⁺ chemodosimeters and the applications for living cell imaging / L. Yuan, W. Lin, B. Chen, Y. Xie, // Organic Letters. - 2012. - № 2 (14). - С. 432–435.
107. Yuan L. Fluorescent detection of hypochlorous acid from turn-on to FRET-based ratiometry by a HOCl-mediated cyclization reaction / L. Yuan, W. Lin, Y. Xie [и др.], // Chemistry - A European Journal. - 2012. - № 9 (18). - С. 2700–2706.

108. Yuan L. A native-chemical-ligation-mechanism-based ratiometric fluorescent probe for aminothiols / L. Yuan, W. Lin, Y. Xie [и др.], // *Chemistry - A European Journal*. - 2012. - № 45 (18). - С. 14520–14526.
109. Lapini A. Ultrafast resonance energy transfer in the umbelliferone-alizarin bichromophore / A. Lapini, P. Fabbrizzi, M. Piccardo [и др.], // *Physical Chemistry Chemical Physics*. - 2014. - № 21 (16). - С. 10059–10074.
110. Ziessel R. The chemistry of Bodipy: A new El Dorado for fluorescence tools / R. Ziessel, G. Ulrich, A. Harriman, // *New Journal of Chemistry*. - 2007. - № 4 (31). - С. 496.
111. Loudet A. BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties / A. Loudet, K. Burgess, // *Chemical Reviews*. - 2007. - № 11 (107). - С. 4891–4932.
112. Bañuelos-Prieto J. Controlling optical properties and function of BODIPY by using asymmetric substitution effects / J. Bañuelos-Prieto, A. R. Agarrabeitia, I. Garcia-Moreno [и др.], // *Chemistry - A European Journal*. - 2010. - № 47 (16). - С. 14094–14105.
113. Bai D. Exploring Förster electronic energy transfer in a decoupled anthracenyl-based borondipyrromethene (bodipy) dyad / D. Bai, A. C. Benniston, J. Hagon [и др.], // *Physical Chemistry Chemical Physics*. - 2012. - № 13 (14). - С. 4447–4456.
114. Bai D. Tuning the Förster overlap integral: Energy transfer over 20 Ångstroms from a pyrene-based donor to borondipyrromethene (Bodipy) / D. Bai, A. C. Benniston, J. Hagon [и др.], // *Physical Chemistry Chemical Physics*. - 2013. - № 24 (15). - С. 9854–9861.
115. Collado D. Energy transfer in aminonaphthalimide-boron-dipyrromethene (BODIPY) dyads upon one-and two-photon excitation: Applications for cellular imaging / D. Collado, P. Remõn, Y. Vida [и др.], // *Chemistry - An Asian Journal*. - 2014. - № 3 (9). - С. 797–804.
116. Donato M. Di. Combined experimental and theoretical study of efficient and ultrafast energy transfer in a molecular dyad / M. Di Donato, A. Iagatti, A. Lapini [и др.], // *Journal of Physical Chemistry C*. - 2014. - № 41 (118). - С. 23476–23486.
117. Domenichini E. Steric hindrances and spectral distributions affecting energy transfer rate: A comparative study on specifically designed donor-acceptor pairs / E. Domenichini, S. Doria, M. Di Donato [и др.], // *Dyes and Pigments*. - 2020. - (174). - С. 108010.
118. Wang R. A Förster Resonance Energy Transfer Switchable Fluorescent Probe With H₂S-Activated Second Near-Infrared Emission for Bioimaging / R. Wang, W. Gao, J. Gao [и др.], // *Frontiers in Chemistry*. - 2019. - № November (7). - С. 1–6.

119. Wang R. A molecular design strategy toward enzyme-activated probes with near-infrared I and II fluorescence for targeted cancer imaging / R. Wang, J. Chen, J. Gao [и др.], // *Chemical Science*. - 2019. - № 30 (10). - С. 7222–7227.
120. Sánchez-Carnerero E. M. Spiranic BODIPYs: A ground-breaking design to improve the energy transfer in molecular cassettes / E. M. Sánchez-Carnerero, L. Gartzia-Rivero, F. Moreno [и др.], // *Chemical Communications*. - 2014. - № 84 (50). - С. 12765–12767.
121. Sánchez-Carnerero E. M. Circularly polarized luminescence by visible-light absorption in a chiral o-bodipy dye: Unprecedented design of CPL organic molecules from achiral chromophores / E. M. Sánchez-Carnerero, F. Moreno, B. L. Maroto [и др.], // *Journal of the American Chemical Society*. - 2014. - № 9 (136). - С. 3346–3349.
122. Gartzia-Rivero L. Modulation of ICT probability in bi(polyarene)-based O-BODIPYs: Towards the development of low-cost bright arene-BODIPY dyads / L. Gartzia-Rivero, E. M. Sánchez-Carnerero, J. Jiménez [и др.], // *Dalton Transactions*. - 2017. - № 35 (46). - С. 11830–11839.
123. Zhang X. A Ratiometric Fluorescent Probe Based on FRET for Imaging Hg²⁺ Ions in Living Cells / X. Zhang, Y. Xiao, X. Qian, // *Angewandte Chemie*. - 2008. - № 42 (120). - С. 8145–8149.
124. Yu H. Convenient and efficient FRET platform featuring a rigid biphenyl spacer between rhodamine and BODIPY: Transformation of «turn-on» sensors into ratiometric ones with dual emission / H. Yu, Y. Xiao, H. Guo, X. Qian, // *Chemistry - A European Journal*. - 2011. - № 11 (17). - С. 3179–3191.
125. Yan Y. Ratiometric sensing lysosomal pH in inflammatory macrophages by a BODIPY-rhodamine dyad with restrained FRET / Y. Yan, X. Zhang, X. Zhang [и др.], // *Chinese Chemical Letters*. - 2020. - № 5 (31). - С. 1091–1094.
126. Avellanal-Zaballa E. Rational molecular design enhancing the photonic performance of red-emitting perylene bisimide dyes / E. Avellanal-Zaballa, G. Durán-Sampedro, A. Prieto-Castañeda [и др.], // *Physical Chemistry Chemical Physics*. - 2017. - № 20 (19). - С. 13210–13218.
127. Khan T. K. Boron dipyrroin-porphyrin conjugates / T. K. Khan, M. Bröring, S. Mathur, M. Ravikanth, // *Coordination Chemistry Reviews*. - 2013. - № 15–16 (257). - С. 2348–2387.
128. Berksun E. Synthesis and photophysical properties of a porphyrin-BODIPY dyad and a porphyrin-*o*-carborane-BODIPY triad / E. Berksun, I. Nar, A. Atsay [и др.], // *Inorganic Chemistry Frontiers*. - 2018. - № 1 (5). - С. 200–207.
129. Tutel Y. Ultrafast Electron/Energy Transfer and Intersystem Crossing Mechanisms in BODIPY-Porphyrin Compounds / Y. Tutel, G. Sevinç, B. Küçüköz [и др.], // *Processes*. - 2021. - № 2 (9). - С.

312.

130. Souza M. C. New triazine bridged triads based on BODIPY-porphyrin systems: Extended absorption, efficient energy transfer and upconverted emission / M. C. Souza, C. I. M. Santos, I. Mariz [и др.], // *Dyes and Pigments*. - 2021. - № December 2020 (187). - С. 23–29.

131. Würthner F. Perylene bisimide dyes as versatile building blocks for functional supramolecular architectures / F. Würthner, // *Chemical Communications*. - 2004. - № 14 (4). - С. 1564–1579.

132. Chromophores N. Bichromophoric Perylene Derivatives : Energy Transfer from / N. Chromophores, // *Energy*. - 2002. - № 24. - С. 5630–5643.

133. Philip Abbey M. Directing charge transfer in perylene based light-harvesting antenna molecules / Philip Abbey M., C. C. Hsu, Z. Wei [и др.], // *Journal of Chemical Physics*. - 2020. - № 14 (153).

134. Gentili P. L. The ultrafast energy transfer process in naphthole-nitrobenzofurazan bichromophoric molecular systems. A study by femtosecond UV-vis pump-probe spectroscopy / P. L. Gentili, M. Mugnai, L. Bussotti [и др.], // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. - 2007. - № 2–3 (187). - С. 209–221.

135. Sierra C. A. A simple multichromophore design for energy transfer in distyrylbenzenes with pyrene pendants / C. A. Sierra, P. M. Lahti, // *Journal of Physical Chemistry A*. - 2006. - № 44 (110). - С. 12081–12088.

136. Rodríguez-co W. Oligomer Systems : The Role of Flexible Donor – Acceptor Bridges / W. Rodríguez-co, C. A. Sierra, C. O. Puentes [и др.], // *Society*. - 2012. - (116). - С. 3490–3503.

137. Kim T. G. Correlations of structure and rates of energy transfer for through-bond energy-transfer cassettes / T. G. Kim, J. C. Castro, A. Loudet [и др.], // *Journal of Physical Chemistry A*. - 2006. - № 1 (110). - С. 20–27.

138. Harriman A. Rapid energy transfer in cascade-type bodipy dyes / A. Harriman, G. Izzet, R. Ziessel, // *Journal of the American Chemical Society*. - 2006. - № 33 (128). - С. 10868–10875.

139. Goze C. Tetrahedral boron chemistry for the preparation of highly efficient «cascatelle» devices / C. Goze, G. Ulrich, R. Ziessel, // *Journal of Organic Chemistry*. - 2007. - № 2 (72). - С. 313–322.

140. Esnal I. Coumarin-BODIPY hybrids by heteroatom linkage: Versatile, tunable and photostable dye lasers for UV irradiation / I. Esnal, G. Duran-Sampedro, A. R. Agarrabeitia [и др.], // *Physical Chemistry Chemical Physics*. - 2015. - № 12 (17). - С. 8239–8247.

141. Dubey R. K. Tunable and highly efficient light-harvesting antenna systems based on 1,7-

- perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid derivatives / R. K. Dubey, D. Inan, S. Sengupta [и др.], // *Chemical Science*. - 2016. - № 6 (7). - С. 3517–3532.
142. Inan D. Tailoring Photophysical Processes of Perylene-Based Light Harvesting Antenna Systems with Molecular Structure and Solvent Polarity / D. Inan, R. K. Dubey, W. F. Jager, F. C. Grozema, // *Journal of Physical Chemistry C*. - 2019. - № 1 (123). - С. 36–47.
143. Dubey R. K. Efficacious elimination of intramolecular charge transfer in perylene imide based light-harvesting antenna molecules / R. K. Dubey, D. Inan, A. M. Philip [и др.], // *Chemical Communications*. - 2020. - № 41 (56). - С. 5560–5563.
144. Menelaou C. Rapid Energy Transfer Enabling Control of Emission Polarization in Perylene Bisimide Donor–Acceptor Triads / C. Menelaou, J. ter Schiphorst, A. M. Kendhale [и др.], // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. - 2015. - № 7 (6). - С. 1170–1176.
145. Schiphorst J. Ter. Dichroic perylene bisimide triad displaying energy transfer in switchable luminescent solar concentrators / J. Ter Schiphorst, A. M. Kendhale, M. G. Debije [и др.], // *Chemistry of Materials*. - 2014. - № 13 (26). - С. 3876–3878.
146. Ulrich G. The chemistry of fluorescent bodipy dyes: Versatility unsurpassed / G. Ulrich, R. Ziessel, A. Harriman, // *Angewandte Chemie - International Edition*. - 2008. - № 7 (47). - С. 1184–1201.
147. Harriman A. Energy flow in a purpose-built cascade molecule bearing three distinct chromophores attached to the terminal acceptor / A. Harriman, L. Mallon, R. Ziessel, // *Chemistry - A European Journal*. - 2008. - № 36 (14). - С. 11461–11473.
148. Harriman A. Electronic energy transfer to the S₂ level of the acceptor in functionalised boron dipyrromethene dyes / A. Harriman, L. J. Mallon, S. Goeb [и др.], // *Chemistry - A European Journal*. - 2009. - № 18 (15). - С. 4553–4564.
149. Ziessel R. Artificial light-harvesting antennae: electronic energy transfer by way of molecular funnels / R. Ziessel, A. Harriman, // *Chem. Commun.* - 2011. - № 2 (47). - С. 611–631.
150. Harriman A. Length dependence for intramolecular energy transfer in three- and four-color donor-spacer-acceptor arrays / A. Harriman, L. J. Mallon, K. J. Elliot [и др.], // *Journal of the American Chemical Society*. - 2009. - № 37 (131). - С. 13375–13386.
151. He L. Broadband Light-Harvesting Molecular Triads with High FRET Efficiency Based on the Coumarin-Rhodamine-BODIPY Platform / L. He, S. Zhu, Y. Liu [и др.], // *Chemistry - A European Journal*. - 2015. - № 34 (21). - С. 12181–12187.

152. Tafrioucht A. Synthesis of a multichromophoric array by sequential CuAAC reactions / A. Tafrioucht, J. Rabah, K. Baczko [и др.], // *Dyes and Pigments*. - 2021. - № July (186).
153. Nishimura Y. The relaxation dynamics of the excited state of stilbene dendrimers substituted with phenylacetylene groups / Y. Nishimura, M. Kamada, M. Ikegami [и др.], // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. - 2006. - № 2-3 SPEC. ISS. (178). - С. 150–155.
154. Sengupta S. Tetraphenylmethane based tectons in dendrimer synthesis: Preparation and energy transfer properties of a dendritic stilbene-anthracene dyad / S. Sengupta, N. Pal, // *Tetrahedron Letters*. - 2002. - № 19 (43). - С. 3517–3520.
155. Yilmaz M. D. Light harvesting and efficient energy transfer in a boron-dipyrin (BODIPY) functionalized perylenediimide derivative / M. D. Yilmaz, O. A. Bozdemir, E. U. Akkaya, // *Organic Letters*. - 2006. - № 13 (8). - С. 2871–2873.
156. Bozdemir O. A. Convergent synthesis and light harvesting properties of dendritic boradiazaindacene (BODIPY) appended perylenediimidedyes / O. A. Bozdemir, M. D. Yilmaz, O. Buyukcakir [и др.], // *New J. Chem.* - 2010. - № 1 (34). - С. 151–155.
157. Flamigni L. Photophysical characterization of a light-harvesting tetra naphthalene imide/peryene bisimide array / L. Flamigni, B. Ventura, C. C. You [и др.], // *Journal of Physical Chemistry C*. - 2007. - № 2 (111). - С. 622–630.
158. Cheng H. R. Synthesis and intramolecular FRET of perylenediimide-naphthalimide dendrons / H. R. Cheng, Y. Qian, // *Dyes and Pigments*. - 2015. - (112). - С. 317–326.
159. Hurenkamp J. H. Intramolecular energy transfer in a tetra-coumarin perylene system : influence of solvent and bridging unit on electronic properties † / J. H. Hurenkamp, W. R. Browne, R. Augulis [и др.], // *Org. Biomol. Chem.* - 2007. - (5). - С. 3354–3362.
160. Leonardi M. J. Efficient Förster Resonance Energy Transfer in 1,2,3-Triazole Linked BODIPY-Zn(II) Meso-tetraphenylporphyrin Donor–Acceptor Arrays / M. J. Leonardi, M. R. Topka, P. H. Dinolfo, // *Inorganic Chemistry*. - 2012. - № 24 (51). - С. 13114–13122.
161. Hu Q.-Q. meso-2'-Linked porphyrin–BODIPY hybrids: synthesis and efficient excitation energy transfer / Q.-Q. Hu, Y.-Z. Zhu, S.-C. Zhang [и др.], // *Dalton Transactions*. - 2015. - № 35 (44). - С. 15523–15530.
162. Uthe B. Solvent-dependent energy and charge transfer dynamics in hydroporphyrin-BODIPY arrays / B. Uthe, A. Meares, M. Ptaszek, M. Pelton, // *Journal of Chemical Physics*. - 2020. - № 7 (153).

163. Hofmann C. C. Mutual interplay of light harvesting and triplet sensitizing in a perylene bisimide antenna-fullerene dyad / C. C. Hofmann, S. M. Lindner, M. Ruppert [и др.], // *Journal of Physical Chemistry B*. - 2010. - № 28 (114). - С. 9148–9156.
164. Nascimento S. New coumarin-[60]fullerene dyads connected by an alkynyl linkage: Synthesis and fluorescence studies. Evidence for efficient singlet-singlet energy transfer / S. Nascimento, A. Fedorov, M. J. Brites, M. N. Berberan-Santos, // *Dyes and Pigments*. - 2015. - № C (114). - С. 158–165.
165. Tran T. T. Photoinduced Electron Transfer and Energy Transfer Processes in a Flexible BODIPY-C60Dyad / T. T. Tran, J. Rabah, M. H. Ha-Thi [и др.], // *Journal of Physical Chemistry B*. - 2020. - № 42 (124). - С. 9396–9410.
166. D'Souza F. Energy transfer followed by electron transfer in a supramolecular triad composed of boron dipyrin, zinc porphyrin, and fullerene: A model for the photosynthetic antenna-reaction center complex / F. D'Souza, P. M. Smith, M. E. Zandler [и др.], // *Journal of the American Chemical Society*. - 2004. - № 25 (126). - С. 7898–7907.
167. Terazono Y. Multiantenna artificial photosynthetic reaction center complex / Y. Terazono, G. Kodis, P. A. Liddell [и др.], // *Journal of Physical Chemistry B*. - 2009. - № 20 (113). - С. 7147–7155.
168. Maligaspe E. Electronic energy harvesting multi BODIPY-zinc porphyrin dyads accommodating fullerene as photosynthetic composite of antenna-reaction center / E. Maligaspe, T. Kumpulainen, N. K. Subbaiyan [и др.], // *Physical Chemistry Chemical Physics*. - 2010. - № 27 (12). - С. 7434.
169. Chen Y. Rational design and synthesis for versatile FRET ratiometric sensor for Hg²⁺ and Fe²⁺: A flexible 8-hydroxyquinoline benzoate linked Bodipy-Porphyrin dyad / Y. Chen, L. Wan, X. Yu [и др.], // *Organic Letters*. - 2011. - № 21 (13). - С. 5774–5777.
170. Lee C. Y. Dye sensitized solar cells: TiO₂ sensitization with a bodipy-porphyrin antenna system / C. Y. Lee, J. T. Hupp, // *Langmuir*. - 2010. - № 5 (26). - С. 3760–3765.
171. Agazzi M. L. Light-Harvesting Antenna and Proton-Activated Photodynamic Effect of a Novel BODIPY–Fullerene C 60 Dyad as Potential Antimicrobial Agent / M. L. Agazzi, J. E. Durantini, N. S. Gsponer [и др.], // *ChemPhysChem*. - 2019. - № 9 (20). - С. 1110–1125.
172. Fréchet J. M. J. Dendrimers and other dendritic macromolecules: From building blocks to functional assemblies in nanoscience and nanotechnology / J. M. J. Fréchet, // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. - 2003. - № 23 (41). - С. 3713–3725.

173. Adronov A. Light-harvesting dendrimers / A. Adronov, J. M. J. Frechet, // *Chemical Communications*. - 2000. - № 18. - C. 1701–1710.
174. Yokooji A. Synthesis of 5,5'-diarylated 2,2'-bithiophenes via palladium-catalyzed arylation reactions / A. Yokooji, T. Satoh, M. Miura, M. Nomura, // *Tetrahedron*. - 2004. - № 32 (60). - C. 6757–6763.
175. Kanazawa S. Photoluminescence and optical gain properties of a crystalline thiophene/phenylene co-oligomer / S. Kanazawa, A. Uchida, M. Ichikawa [и др.], // *Japanese Journal of Applied Physics*. - 2008. - № 12 (47). - C. 8961–8964.
176. Miyaura N. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds / N. Miyaura, A. Suzuki, // *Chemical Reviews*. - 1995. - № 7 (95). - C. 2457–2483.
177. Kotha S. Recent applications of the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction in organic synthesis / S. Kotha, K. Lahiri, D. Kashinath, // *Tetrahedron*. - 2002. - № 48 (58). - C. 9633–9695.
178. Polshettiwar V. Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions in aqueous media: Green and sustainable syntheses of biaryls / V. Polshettiwar, A. Decottignies, C. Len, A. Fihri, // *ChemSusChem*. - 2010. - № 5 (3). - C. 502–522.
179. Han F. S. Transition-metal-catalyzed Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions: A remarkable advance from palladium to nickel catalysts / F. S. Han, // *Chemical Society Reviews*. - 2013. - № 12 (42). - C. 5270–5298.
180. Hooshmand S. E. Recent advances in the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction using efficient catalysts in eco-friendly media / S. E. Hooshmand, B. Heidari, R. Sedghi, R. S. Varma, // *Green Chemistry*. - 2019. - № 3 (21). - C. 381–405.
181. Tamao K. Selective Carbon-Carbon Bond Formation by Cross-Coupling of Grignard Reagents with Organic Halides. Catalysis by Nickel-Phosphine Complexes / K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, // *Journal of the American Chemical Society*. - 1972. - № 12 (94). - C. 4374–4376.
182. Amna B. Recent developments in the synthesis of regioregular thiophene-based conjugated polymers for electronic and optoelectronic applications using nickel and palladium-based catalytic systems / B. Amna, H. M. Siddiqi, A. Hassan, T. Ozturk, // *RSC Advances*. - 2020. - № 8 (10). - C. 4322–4396.
183. Weitzel H.-P. Novel anthracene-containing poly(arylenevinylene)s via poly- Heck reaction / H.-P. Weitzel, K. Mullen, // *Makmmol. Chem*. - 1990. - (191). - C. 2837–2851.
184. Heck R. F. *Palladium-Catalyzed Vinylation of Organic Halides* Hoboken, NJ, USA: John Wiley

& Sons, Inc., - 2005.C. 345–390.

185. Milstein D. A General, Selective, and Facile Method for Ketone Synthesis from Acid Chlorides and Organotin Compounds Catalyzed by Palladium / D. Milstein, J. K. Stille, // *Journal of the American Chemical Society*. - 1978. - № 11 (100). - С. 3636–3638.

186. Milstein D. Palladium-Catalyzed Coupling of Tetraorganotin Compounds with Aryl and Benzyl Halides. Synthetic Utility and Mechanism / D. Milstein, J. K. Stille, // *Journal of the American Chemical Society*. - 1979. - № 17 (101). - С. 4992–4998.

187. Punzi A. Synthetic Routes to Extended Polyconjugated Structures / A. Punzi, F. Babudri, G. M. Farinola, // *European Journal of Organic Chemistry*. - 2020. - № 24 (2020). - С. 3526–3541.

188. Sonogashira K. A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines / K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, // *Tetrahedron Letters*. - 1975. - № 50 (16). - С. 4467–4470.

189. Sonogashira K. *Comprehensive organic synthesis* New York., - 1991.C. 521.

190. 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, A. V. Iovlev [и др.], // *Crystal Growth and Design*. - 2014. - № 4 (14). - С. 1726–1737.

191. Parashchuk O. D. Molecular Self-Doping Controls Luminescence of Pure Organic Single Crystals / O. D. Parashchuk, A. A. Mannanov, V. G. Konstantinov [и др.], // *Advanced Functional Materials*. - 2018. - № 21 (28). - С. 1–9.

192. 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, E. V. Feldman [и др.], // *Physical Chemistry Chemical Physics*. - 2019. - № 22 (21). - С. 11578–11588.

193. Сурин Н. М. Спектрально Люминесцентные Свойства Олиготиофенсилановых Дендритных Макромолекул © 2010 / Н. М. Сурин, О. В. Борщев, Ю. Н. Лупоносов [и др.], // *Журнал Физической Химии*. - 2010. - № 84 (11). - С. 2168–2174.

194. Peng Z. New fluorene derivatives for blue electroluminescent devices: Influence of substituents on thermal properties, photoluminescence, and electroluminescence / Z. Peng, S. Tao, X. Zhang [и др.], // *Journal of Physical Chemistry C*. - 2008. - № 6 (112). - С. 2165–2169.

195. Pasini M. The role of triphenylamine in the stabilization of highly efficient polyfluorene-based OLEDs: A model oligomers study / M. Pasini, U. Giovanella, P. Betti [и др.], // *ChemPhysChem*. - 2009. - № 12 (10). - С. 2143–2149.

196. Yamao T. Spectrally narrowed emissions occurring near an interface between a single crystal thiophene/phenylene co-oligomer and a glass substrate / T. Yamao, K. Yamamoto, Y. Taniguchi, S. Hotta, // *Applied Physics Letters*. - 2007. - № 20 (91).
197. Matsushima T. Highly efficient organic light-emitting diodes doped with thiophene/phenylene Co-oligomer / T. Matsushima, C. Adachi, // *Chemistry of Materials*. - 2008. - № 9 (20). - С. 2881–2883.
198. Yomogida Y. Green light emission from the edges of organic single-crystal transistors / Y. Yomogida, T. Takenobu, H. Shimotani [и др.], // *Applied Physics Letters*. - 2010. - № 17 (97). - С. 17–20.
199. 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.
200. Sosorev A. Y. Fluorinated Thiophene-Phenylene Co-Oligomers for Optoelectronic Devices / A. Y. Sosorev, V. A. Trukhanov, D. R. Maslennikov [и др.], // *ACS Applied Materials & Interfaces*. - 2020.
201. Постников В. А. Рост Из Раствора, Структура и оптические свойства монокристаллических пленок пара-кватерфенила / В. А. Постников, Н. И. Сорокина, О. А. Алексеева [и др.], // *Кристаллография*. - 2018. - № 1. - С. 152–162.
202. Постников В. А. Анизотропия роста и структура кристаллов линейных сопряженных олигомеров / В. А. Постников, М. С. Лясникова, А. А. Кулишов [и др.], // *Физика Твердого Тела*. - 2019. - № 12 (61). - С. 2322.
203. Постников В. А. Растворимость и рост кристаллов п -кватерфенила и его производного с триметилсилильными концевыми заместителями / В. А. Постников, М. С. Лясникова, А. А. Кулишов [и др.], // *Журнал Физической Химии*. - 2019. - № 9 (93). - С. 1362–1368.
204. Wąsicki J. Heat capacities of diphenyl, p-terphenyl and p-quaterphenyl from 180 K to their melting points / J. Wąsicki, M. Radomska, R. Radomski, // *Journal of Thermal Analysis*. - 1982. - № 2 (25). - С. 509–514.
205. 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.
206. Schulz G. L. Synthesis and photovoltaic performance of pyrazinoquinoxaline containing

conjugated thiophene-based dendrimers and polymers / G. L. Schulz, M. Mastalerz, C. Q. Ma [и др.], // *Macromolecules*. - 2013. - № 6 (46). - С. 2141–2151.

207. Skorotetcky M. S. Synthesis of Nanostructured Organosilicon Luminophores Based on Phenyloxazoles / M. S. Skorotetcky, O. V. Borshchev, G. V. Cherkaev, S. A. Ponomarenko, // *Russian Journal of Organic Chemistry*. - 2019. - № 1 (55). - С. 25–41.

208. Burroughes J. H. Light-emitting diodes based on conjugated polymers / J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown [и др.], // *Nature*. - 1990. - № 6293 (347). - С. 539–541.

209. Grimsdale A. C. Synthesis of light-emitting conjugated polymers for applications in electroluminescent devices / A. C. Grimsdale, K. L. Chan, R. E. Martin [и др.], // *Chemical Reviews*. - 2009. - № 3 (109). - С. 897–1091.

210. Greenham N. C. Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinities / N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley [и др.], // *Nature*. - 1993. - № 6447 (365). - С. 628–630.

211. Dimitrakopoulos C. D. Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics / C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, // *Advanced Materials*. - 2002. - № 2 (14). - С. 99–117.

212. Nalwa H. S. Handbook of organic electronics and photonics. / H. S. Nalwa, American Scientific Pub, - 2008.

213. Günes S. Conjugated polymer-based organic solar cells / S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, // *Chemical Reviews*. - 2007. - № 4 (107). - С. 1324–1338.

214. Zhan X. Conjugated polymers for high-efficiency organic photovoltaics / X. Zhan, D. Zhu, // *Polymer Chemistry*. - 2010. - № 4 (1). - С. 409–419.

215. Maddux T. Stepwise Synthesis of Substituted Oligo(phenylenevinylene) via an Orthogonal Approach / T. Maddux, W. Li, L. Yu, // *Journal of the American Chemical Society*. - 1997. - № 4 (119). - С. 844–845.

216. 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.

217. Beletskaya I. P. The Heck Reaction as a Sharpening Stone of Palladium Catalysis / I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, // *Chemical Reviews*. - 2000. - № 8 (100). - С. 3009–3066.

218. Yao Q. Ligand-Free Heck Reaction : Pd (OAc)₂ as an Active Catalyst Revisited from drawbacks

- of one kind or another, such as the high ligand sensitivity toward air and moisture, the tedious multistep synthesis, hence the high cost of the ligands, and the u / Q. Yao, E. P. Kinney, Z. Yang, // *Journal of Organic Chemistry*. - 2003. - № 1 (68). - C. 7528–7531.
219. Dominguez Chavez J. G. Synthesis of Pyrene-Anthracene Conjugated Molecular Rods / J. G. Dominguez Chavez, S. H. Ortega, M. Martinez-Garcia, // *The Open Organic Chemistry Journal*. - 2009. - № 1 (3). - C. 11–21.
220. Locos O. B. The Heck reaction for porphyrin functionalisation: Synthesis of meso-alkenyl monoporphyrins and palladium-catalysed formation of unprecedented meso- β ethene-linked diporphyrins / O. B. Locos, D. P. Arnold, // *Organic and Biomolecular Chemistry*. - 2006. - № 5 (4). - C. 902–916.
221. Friscourt F. One-pot three-step synthesis of 1,2,3-triazoles by copper-catalyzed cycloaddition of azides with alkynes formed by a Sonogashira cross-coupling and desilylation / F. Friscourt, G. J. Boons, // *Organic Letters*. - 2010. - № 21 (12). - C. 4936–4939.
222. Birks J. B. Photophysics of aromatic molecules. / Birks J. B., - 1970.
223. Luo J. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole / J. Luo, Z. Xie, Z. Xie [и др.], // *Chemical Communications*. - 2001. - (18). - C. 1740–1741.
224. Hong Y. Aggregation-induced emission / Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, // *Chemical Society Reviews*. - 2011. - № 11 (40). - C. 5361–5388.
225. Chen Y. Aggregation-induced emission: Fundamental understanding and future developments / Y. Chen, J. W. Y. Lam, R. T. K. Kwok [и др.], // *Materials Horizons*. - 2019. - № 3 (6). - C. 428–433.
226. Wallace-Williams S. E. Excited state spectra and dynamics of phenyl-substituted butadienes / S. E. Wallace-Williams, B. J. Schwartz, S. Møller [и др.], // *Journal of Physical Chemistry*. - 1994. - № 1 (98). - C. 60–67.
227. Gehman V. M. Fluorescence efficiency and visible re-emission spectrum of tetraphenyl butadiene films at extreme ultraviolet wavelengths / V. M. Gehman, S. R. Seibert, K. Rielage [и др.], // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. - 2011. - № 1 (654). - C. 116–121.
228. Yahlali N. Ageing studies of TPB in noble gas detectors for dark matter and neutrinoless $\beta\beta$ decay searches / N. Yahlali, J. M. Garcia, J. Díaz [и др.], // *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. - 2017. - (172). - C. 109–114.
229. Francini R. Tetraphenyl-butadiene films: VUV-Vis optical characterization from room to liquid

- argon temperature / R. Francini, R. M. Montereali, E. Nichelatti [и др.], // *Journal of Instrumentation*. - 2013. - № 9 (8).
230. Gómez Cadenas J. J. Present status and future perspectives of the NEXT experiment / J. J. Gómez Cadenas, V. Álvarez, F. I. G. Borges [и др.], // *Advances in High Energy Physics*. - 2014. - № October 2013 (2014).
231. Burton W. M. Fluorescence of Tetraphenyl-Butadiene in the Vacuum Ultraviolet / W. M. Burton, B. A. Powell, // *Applied Optics*. - 1973. - № 1 (12). - С. 87.
232. McKinsey D. N. Fluorescence efficiencies of thin scintillating films in the extreme ultraviolet spectral region / D. N. McKinsey, C. R. Brome, J. S. Butterworth [и др.], // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. - 1997. - № 3 (132). - С. 351–358.
233. Борщев О. В. Разветвленные олигоарилсиланы на основе тетрафенилбутадиена и способ их получения // - 2020. RU2716826C2
234. Zaitseva N. P. Recent developments in plastic scintillators with pulse shape discrimination / N. P. Zaitseva, A. M. Glenn, A. N. Mabe [и др.], // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. - 2018. - (889). - С. 97–104.
235. Viagin O. Luminescent properties of composite scintillators based on PPO and o-POPOP doped SiO₂ xerogel matrices / O. Viagin, A. Masalov, I. Bespalova [и др.], // *Journal of Luminescence*. - 2016. - (179). - С. 178–182.
236. Zhu J. The impact of fluorescent dyes on the performances of polystyrene-based plastic scintillators / J. Zhu, C. Deng, H. Jiang [и др.], // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. - 2016. - (835). - С. 136–141.
237. Pla-Dalmau A. Low-cost extruded plastic scintillator / A. Pla-Dalmau, A. D. Bross, K. L. Mellott, // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. - 2001. - № 3 (466). - С. 482–491.
238. Grinev B.V. Plastic scintillators / Grinev B.V., Senchishin V.G., Kharkiv: Akta, - 2003.
239. 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.

240. van Leusen A. M. A novel and efficient synthesis of oxazoles from tosylmethylisocyanide and carbonyl compounds / A. M. van Leusen, B. E. Hoogenboom, H. Siderius, // *Tetrahedron Letters*. - 1972. - № 23 (13). - C. 2369–2372.
241. Besselièvre F. C-H bond activation: A versatile protocol for the direct arylation and alkenylation of oxazoles / F. Besselièvre, S. Lebrequier, F. Mahuteau-Betzer, S. Piguel, // *Synthesis*. - 2009. - № 20. - C. 3511–3518.
242. Ibata T. The Acid Catalyzed Decomposition of Diazo Compounds. I. Synthesis of Oxazoles in the BF₃ Catalyzed Reaction of Diazo Carbonyl Compounds with Nitriles // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. - 1979. T. 52. № 12. C. 3597–3600.
243. Neto B. A. D. 2,1,3-benzothiadiazole and derivatives: Synthesis, properties, reactions, and applications in light technology of small molecules / B. A. D. Neto, A. A. M. Lapis, E. N. Da Silva Júnior, J. Dupont, // *European Journal of Organic Chemistry*. - 2013. - № 2. - C. 228–255.
244. Sun M. Benzothiadiazole-sandwiched quarter thiophene-based oligomer for organic solar cells / M. Sun, L. Wang, Y. Cao, // *Synthetic Metals*. - 2009. - № 7–8 (159). - C. 556–560.
245. Sonar P. High-mobility organic thin film transistors based on benzothiadiazole- sandwiched dihexylquaterthiophenes / P. Sonar, S. P. Singh, S. Sudhakar [и др.], // *Chemistry of Materials*. - 2008. - № 9 (20). - C. 3184–3190.
246. Sonar P. Dithienylbenzothiadiazole-based donor-acceptor organic semiconductors and effect of end capping groups on organic field effect transistor performance / P. Sonar, S. P. Singh, T. T. Lin, A. Dodabalapur, // *Australian Journal of Chemistry*. - 2013. - № 3 (66). - C. 370–380.
247. Zhang X. Benzo-2,1,3-thiadiazole-based, highly dichroic fluorescent dyes for fluorescent host-guest liquid crystal displays / X. Zhang, H. Gorohmaru, M. Kadowaki [и др.], // *J. Mater. Chem*. - 2004. - № 12 (14). - C. 1901–1904.
248. Ohshita J. Group 14 metalloles condensed with heteroaromatic systems / J. Ohshita, // *Organic Photonics and Photovoltaics*. - 2017. - № 1 (4). - C. 52–59.
249. Luh T. Y. Alternating divinylarene-silylene copolymers / T. Y. Luh, Y. J. Cheng, // *Chemical Communications*. - 2006. - № 45. - C. 4669–4678.
250. Ponomarenko S. A. Conjugated organosilicon materials for organic electronics and photonics / S. A. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, // *Advances in Polymer Science*. - 2011. - № March 2010 (235). - C. 33–110.
251. Shumilkina E. A. Synthesis and optical properties of linear and branched bithienylsilanes / E. A.

- Shumilkina, O. V. Borshchev, S. A. Ponomarenko [и др.], // *Mendeleev Communications*. - 2007. - № 1 (17). - С. 34–36.
252. Борщёв О. В. Олигоарилсилановые люминофоры на основе бензотиадиазола и способ их получения // - 2018. RU2671572C1
253. 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.
254. Rahmanifard R. Synthesis and development of a vinyltoluene-based plastic scintillator / R. Rahmanifard, F. Katebi, A. R. Zahedi, R. Gholipour-Peyvandi, // *Journal of Luminescence*. - 2018. - (194). - С. 456–460.
255. Oliveira J. Stretchable scintillator composites for indirect X-ray detectors / J. Oliveira, V. Correia, P. Costa [и др.], // *Composites Part B: Engineering*. - 2018. - (133). - С. 226–231.
256. Oliveira J. Indirect X-ray Detectors Based on Inkjet-Printed Photodetectors with a Screen-Printed Scintillator Layer / J. Oliveira, V. Correia, E. Sowade [и др.], // *ACS Applied Materials and Interfaces*. - 2018. - № 15 (10). - С. 12904–12912.
257. Van Leusen D. *Synthetic Uses of Tosylmethyl Isocyanide (TosMIC)* Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., - 2004. С. 417–666.
258. 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).
259. 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.], // *Silicon*. - 2015. - № 2 (7). - С. 191–200.
260. Stern E. S. *Electronic absorption spectroscopy in organic chemistry* / Stern E. S., Timmons C. J., Edward Arnold, - 1970.
261. Franck J. Remarks on radiationless transitions in complex molecules / J. Franck, H. Spöner, // *The Journal of Chemical Physics*. - 1956. - № 1 (25). - С. 172.
262. Weber G. Intramolecular transfer of electronic energy in dihydro diphosphopyridine nucleotide // *Nature*. - 1957. T. 180. № 4599. С. 1409.

263. Weber G. Fluorescence excitation spectrum of organic compounds in solution. Part 1.—Systems with quantum yield independent of the exciting wavelength / G. Weber, F. W. J. Teale, // *Trans. Faraday Soc.* - 1958. - № 9 (54). - С. 640–648.
264. Nurmukhametov R. N. Absorption and Luminescence Properties of [2.2]Paracyclophane due to Strong Transannular Interaction / R. N. Nurmukhametov, A. V. Shapovalov, A. M. Sergeev, // *Journal of Applied Spectroscopy.* - 2014. - № 1 (81). - С. 49–56.
265. 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, M. S. Skorotetcky [и др.], // *Journal of Materials Chemistry C.* - 2019.
266. Berlman. I.B. Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules / Berlman I.B., N.Y.: Academic Press, - 1971.
267. 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.
268. 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.
269. 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).
270. Uekert T. Nanostructured organosilicon luminophores in highly efficient luminescent down-shifting layers for thin film photovoltaics / T. Uekert, A. Solodovnyk, S. Ponomarenko [и др.], // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* - 2016. - (155). - С. 1–8.
271. Darvell B. W. Materials Science for Dentistry / B. W. Darvell, // *Materials Science for Dentistry.* - 2009. - № 3 (11). - С. 50–54.
272. Ruchti R. C. The use of scintillating fibers for charged-particle tracking / R. C. Ruchti, // *Annual Review of Nuclear and Particle Science.* - 1996. - № 1 (46). - С. 281–319.
273. Joram C. Scintillating Fibre Tracking at High Luminosity Colliders / C. Joram, G. Haefeli, B. Leverington, // *Journal of Instrumentation.* - 2015. - № 8 (10).
274. Takasaki F. Development of plastic scintillation fiber / F. Takasaki, H. Saito, T. Shimizu [и др.], // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment.* - 1987. - № 2–3 (262). - С. 224–228.

275. 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.
276. Benetti P. Detection of the VUV liquid argon scintillation light by means of glass-window photomultiplier tubes / P. Benetti, C. Montanari, G. L. Raselli [и др.], // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. - 2003. - № 1–2 (505). - С. 89–92.
277. Belogurov S. High pressure gas scintillation drift chamber with photomultipliers inside of working medium / S. Belogurov, A. Bolozdynya, D. Churakov [и др.], // IEEE Nuclear Science Symposium & Medical Imaging Conference. - 1995. - № Table 1 (1). - С. 519–523.
278. 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, I. S. Alexandrov [и др.], // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. - 2012. - (695). - С. 403–406.
279. Strobbe N. The upgrade of the CMS hadron calorimeter with silicon photomultipliers / N. Strobbe, // Journal of Instrumentation. - 2017. - № 1 (12).
280. Ogawa S. Liquid xenon calorimeter for MEG II experiment with VUV-sensitive MPPCs / S. Ogawa, // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. - 2017. - (845). - С. 528–532.
281. Kirn T. SciFi – A large scintillating fibre tracker for LHCb / T. Kirn, // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. - 2017. - (845). - С. 481–485.
282. Renker D. Advances in solid state photon detectors / D. Renker, E. Lorenz, // Journal of Instrumentation. - 2009. - № 4 (4).
283. Зак П. П. Потенциальная опасность освещения светодиодами для глаз детей и подростков / П. П. Зак, М. Островский, // Светотехника. - 2012. - № 3. - С. 4–6.
284. Ham W. T. Retinal sensitivity to damage from short wavelength light / W. T. Ham, H. A. Mueller, D. H. Sliney, // Nature. - 1976. - № 5547 (260). - С. 153–155.
285. Яковлева М. А. Вызванные видимым светом изменения спектров флуоресценции флуорофоров липофусциновых гранул, полученных из ретинального пигментного эпителия кадаверных глаз человека / М. А. Яковлева, А. Е. Фельдман, Т.Б. Полонская, З.М. Донцов, М. А.

- Борзенюк, С.А. Тахчиди, Х.П. Островский, // Офтальмохирургия. - 2009. - № 5. - С. 59–64.
286. Falchi F. Limiting the impact of light pollution on human health, environment and stellar visibility / F. Falchi, P. Cinzano, C. D. Elvidge [и др.], // *Journal of Environmental Management*. - 2011. - № 10 (92). - С. 2714–2722.
287. Narendran N. Extracting phosphor-scattered photons to improve white LED efficiency / N. Narendran, Y. Gu, J. P. Freyssinier-Nova, Y. Zhu, // *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*. - 2005. - № 6 (202). - С. 60–62.
288. Nakamura S. *The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Lasers* / S. Nakamura, G. Fasol, Springer Science & Business Media, - 2013.
289. Xie R. J. Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs-A review / R. J. Xie, N. Hirosaki, // *Science and Technology of Advanced Materials*. - 2007. - № 7–8 (8). - С. 588–600.
290. Huyal I. O. On the origin of high quality white light emission from a hybrid organic/inorganic light emitting diode using azide functionalized polyfluorene / I. O. Huyal, U. Koldemir, T. Ozel [и др.], // *Journal of Materials Chemistry*. - 2008. - № 30 (18). - С. 3568–3574.
291. Zhang L. A triphenylamine derivative as an efficient organic light color-conversion material for white LEDs / L. Zhang, B. Li, B. Lei [и др.], // *Journal of Luminescence*. - 2008. - № 1 (128). - С. 67–73.
292. Kajjam A. B. Triphenylamine-based donor- π -acceptor organic phosphors: Synthesis, characterization and theoretical study / A. B. Kajjam, S. Giri, V. Sivakumar, // *Materials Chemistry Frontiers*. - 2017. - № 3 (1). - С. 512–520.
293. Kim H. J. An efficient luminescence conversion LED for white light emission, fabricated using a commercial InGaN LED and a 1,8-naphthalimide derivative / H. J. Kim, J. Y. Jin, Y. S. Lee [и др.], // *Chemical Physics Letters*. - 2006. - № 4–6 (431). - С. 341–345.
294. 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.
295. Пономаренко С. А. Органические светоизлучающие диоды с белым спектром излучения // - 2015. RU2555193C2
296. Klampaftis E. Enhancing the performance of solar cells via luminescent down-shifting of the incident spectrum: A review / E. Klampaftis, D. Ross, K. R. McIntosh, B. S. Richards, // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. - 2009. - № 8 (93). - С. 1182–1194.

297. Weber W. H. Luminescent greenhouse collector for solar radiation / W. H. Weber, J. Lambe, // *Applied Optics*. - 1976. - № 10 (15). - С. 2299.
298. Goetzberger A. Solar energy conversion with fluorescent collectors / A. Goetzberger, W. Greube, // *Applied Physics*. - 1977. - № 2 (14). - С. 123–139.
299. Bessette A. Design, synthesis and photophysical studies of dipyrromethene-based materials: Insights into their applications in organic photovoltaic devices / A. Bessette, G. S. Hanan, // *Chemical Society Reviews*. - 2014. - № 10 (43). - С. 3342–3405.
300. Maruyama T. Solar cell module colored with fluorescent plate / T. Maruyama, A. Enomoto, K. Shirasawa, // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. - 2000. - № 3 (64). - С. 269–278.
301. Slooff L. H. Efficiency enhancement of solar cells by application of a polymer coating containing a luminescent dye / L. H. Slooff, R. Kinderman, A. R. Burgers [и др.], // *Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME*. - 2007. - № 3 (129). - С. 272–276.
302. GREEN M. Solar cell efficiency tables (version 40) / M. GREEN, K. EMERY, Y. HISHIKAWA [и др.], // *Ieee Trans Fuzzy Syst*. - 2012. - № 6 (20). - С. 1114–1129.
303. Maruyama T. Energy conversion efficiency of solar cells coated with fluorescent coloring agent / T. Maruyama, Y. Shinyashiki, S. Osako, // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. - 1998. - № 1 (56). - С. 1–6.
304. Михайлин Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю. А. Михайлин, СПб.: Профессия, - 2008. 624 с.
305. Хананашвили Л. М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров / Л. М. Хананашвили, К. А. Андрианов, М.: Химия, - 1983. 416 с.
306. Хананашвили Л. М. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимеров: Учебник для вузов. / Л. М. Хананашвили, М.: Химия, - 1998. 529 с.
307. Tillet G. Chemical reactions of polymer crosslinking and post-crosslinking at room and medium temperature / G. Tillet, B. Boutevin, B. Ameduri, // *Progress in Polymer Science (Oxford)*. - 2011. - № 2 (36). - С. 191–217.
308. Rhodes N. P. Inflammatory response to a novel series of siloxane-crosslinked polyurethane elastomers having controlled biodegradation / N. P. Rhodes, J. M. Bellón, M. J. Buján [и др.], // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. - 2005. - № 12 (16). - С. 1207–1211.
309. Olivero F. A novel luminescent bifunctional POSS as a molecular platform for biomedical

- applications / F. Olivero, F. Renò, F. Carniato [и др.], // Dalton Transactions. - 2012. - № 25 (41). - С. 7467–7473.
310. Bauerle P. Selective synthesis of α -substituted oligothiophenes / P. Bauerle, F. Wurthner, G. Gotz, F. Effenberger, // Synthesis. - 1993. - № 11. - С. 1099–1103.
311. Itami K. Efficient and rapid C-Si bond cleavage in supercritical water / K. Itami, K. Terakawa, J. ichi Yoshida, O. Kajimoto, // Journal of the American Chemical Society. - 2003. - № 20 (125). - С. 6058–6059.
312. Benkeser R. A. Acylation Reactions with Organosilicon Compounds / R. A. Benkeser, R. B. Currie, // Journal of the American Chemical Society. - 1948. - № 5 (70). - С. 1780–1782.
313. Wonneberger H. Terthiophene–Perylene diimides: Color Tuning via Architecture Variation / H. Wonneberger, C. Ma, M. A. Gatys [и др.], // The Journal of Physical Chemistry B. - 2010. - № 45 (114). - С. 14343–14347.
314. Lukevics E. Synthesis, structure and cytotoxicity of trimethylsilyl oligothiénylcarbaldehydes and their derivatives / E. Lukevics, G. Barbarella, P. Arsenyan [и др.], // Journal of Organometallic Chemistry. - 2001. - № 1–2 (636). - С. 26–30.
315. Tsai F. Y. Anchored palladium bipyridyl complex in nanosized MCM-41: a recyclable and efficient catalyst for the Kumada-Corriu reaction / F. Y. Tsai, B. N. Lin, M. J. Chen [и др.], // Tetrahedron. - 2007. - № 20 (63). - С. 4304–4309.
316. Crouch D. J. Thiophene and selenophene copolymers incorporating fluorinated phenylene units in the main chain: Synthesis, characterization, and application in organic field-effect transistors / D. J. Crouch, P. J. Skabara, J. E. Lohr [и др.], // Chemistry of Materials. - 2005. - № 26 (17). - С. 6567–6578.
317. Hanss D. Conformational effects on long-range electron transfer: Comparison of oligo-p-phenylene and oligo-p-xylene bridges / D. Hanss, O. S. Wenger, // European Journal of Inorganic Chemistry. - 2009. - № 25. - С. 3778–3790.
318. Ponomarenko S. Synthesis and thermal behaviour of α,α' -didecyloligothiophenes / S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, // Journal of Materials Chemistry. - 2003. - № 2 (13). - С. 197–202.
319. Borshchev O. V. Bithiophenesilane dendrimers: Synthesis and thermal and optical properties / O. V. Borshchev, S. A. Ponomarenko, N. M. Surin [и др.], // Organometallics. - 2007. - № 21 (26). - С. 5165–5173.
320. Lee A. S. Y. A facile and efficient synthesis of aryltriethoxysilanes via sonochemical Barbier-

- type reaction / A. S. Y. Lee, Y. T. Chang, S. F. Chu, K. W. Tsao, // *Tetrahedron Letters*. - 2006. - № 39 (47). - С. 7085–7087.
321. Reinhardt B. A. Highly Active Two-Photon Dyes: Design, Synthesis, and Characterization toward Application / B. A. Reinhardt, L. L. Brott, S. J. Clarson [и др.], // *Chemistry of Materials*. - 1998. - № 7 (10). - С. 1863–1874.
322. Shin W. Improvement of efficiency of polymer solar cell by incorporation of the planar shaped monomer in low band gap polymer / W. Shin, M. Y. Jo, D. S. You [и др.], // *Synthetic Metals*. - 2012. - № 9–10 (162). - С. 768–774.
323. Oh J. J. 9,10-Bis(Bipyridyl, Pyridylphenyl, Phenylpyridyl, and Biphenyl)Anthracenes Combining High Electron Transport and Injection, Efficiency and Stability in Fluorescent Organic Light-Emitting Devices / J. J. Oh, Y. J. Pu, H. Sasabe [и др.], // *Chemistry Letters*. - 2011. - № 10 (40). - С. 1092–1094.
324. Lee J. Mechanism-based enhancement of scope and enantioselectivity for reactions involving a copper-substituted stereogenic carbon centre / J. Lee, S. Radomkit, S. Torker [и др.], // *Nature Chemistry*. - 2018. - № 1 (10). - С. 99–108.
325. Bigot Y. Le. A Simplified Wittig Synthesis Using Solid/Liquid Transfer Processes IV - Synthesis of symmetrical and asymmetrical mono- and di-olefins from terephthalic aldehyde / Y. Le Bigot, M. Delmas, A. Gaset, // *Synthetic Communications*. - 1983. - № 2 (13). - С. 177–182.
326. Wang D. Tetrahedral silicon-centered imidazolyl derivatives: Promising candidates for OLEDs and fluorescence response of Ag (I) ion / D. Wang, Y. Niu, Y. Wang [и др.], // *Journal of Organometallic Chemistry*. - 2010. - № 21 (695). - С. 2329–2337.
327. Liu Y. New linear π -conjugated polymers via Suzuki coupling of (1Z, 3Z)-1,4-dibromo-1,4-diaryl-but-1,3-diene with aromatic diborates: Synthesis and photophysical properties / Y. Liu, X. Chen, J. Qin [и др.], // *Polymer*. - 2010. - № 16 (51). - С. 3730–3735.
328. Ye B. H. A novel method for the synthesis of regiospecifically sulfonated porphyrin monomers and dimers / B. H. Ye, Y. Naruta, // *Tetrahedron*. - 2003. - № 20 (59). - С. 3593–3601.
329. Yu H. Microporous cyanate resins: Synthesis, porous structure, and correlations with gas and vapor adsorptions / H. Yu, C. Shen, M. Tian [и др.], // *Macromolecules*. - 2012. - № 12 (45). - С. 5140–5150.
330. DaSilveira Neto B. A. Photophysical and electrochemical properties of π -extended molecular 2,1,3-benzothiadiazoles / B. A. DaSilveira Neto, A. S. A. Lopes, G. Ebeling [и др.], // *Tetrahedron*. -

2005. - № 46 (61). - С. 10975–10982.

331. Aldakov D. Benzothiadiazoles and dipyrrolyl quinoxalines with extended conjugated chromophores-fluorophores and anion sensors / D. Aldakov, M. A. Palacios, P. Anzenbacher, // Chemistry of Materials. - 2005. - № 21 (17). - С. 5238–5241.

332. Qin W. Bright and photostable organic fluorescent dots with aggregation-induced emission characteristics for noninvasive long-term cell imaging / W. Qin, K. Li, G. Feng [и др.], // Advanced Functional Materials. - 2014. - № 5 (24). - С. 635–643.

333. Ma F. Electrochromic materials based on novel polymers containing triphenylamine units and benzo[c][1,2,5]thiadiazole units / F. Ma, F. Liu, Y. Hou [и др.], // Synthetic Metals. - 2020. - № July 2019 (259). - С. 116235.

Благодарности

В заключении автор хотел бы поблагодарить многих коллег, которые способствовали успешному выполнению данной работы.

Прежде всего автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю и консультанту член-корр. РАН Сергею Анатольевичу Пономаренко за помощь в формировании идеи и концепции работы, постоянные консультации и ресурсную поддержку на всех этапах выполнения исследования.

Автор благодарит академика Азиза Мансуровича Музафарова за консультации, всестороннюю помощь и поддержку на начальных этапах становления работы.

Автор искренне благодарен к.х.н. Максиму Сергеевичу Скоротецкому совместно с которыми получены многие результаты этой диссертации. Признательность выражается к.х.н. Юрию Николаевичу Лупоносову, к.х.н. Марине Сергеевне Полинской, к.х.н. Елене Александровне Клеймюк, Евгению Александровичу Заборину и прикомандированным студентам за участие в выполнении работы.

Автор особенно благодарит к.ф.-м.н. Николая Михайловича Сурина за помощь в исследовании оптических свойств новых молекул, помощь в интерпретации результатов и дизайне новых КМА. Автор благодарит Георгия Всеволодовича Черкаева (ИСПМ РАН) за съемку и помощь в интерпретации ЯМР-спектров; Петра Владимировича Дмитрякова (НИЦ "Курчатовский институт") и Михаила Игоревича Бузина (ИНЭОС РАН) за исследования фазового поведения и термостабильности новых соединений.

Хотелось бы также поблагодарить весь коллектив лабораторий Функциональных материалов для органической электроники и фотоники и Синтеза элементоорганических полимеров ИСПМ РАН за поддержку, ценные советы и доброе отношение.

Наконец, хотел бы выразить глубокую признательность моей жене, Марине Владимировне Борщёвой, за ее постоянную поддержку и помощь в любых ситуациях.

Публикации

Основное содержание работы отражено в следующих публикациях:

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Пономаренко С.А., Борщёв О.В., Лупоносов Ю.Н., Музафаров А.М. Люминесцентные дендримеры // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2008. – №2. – С. 12-22.
2. Пономаренко С.А., Борщёв О.В., Лупоносов Ю.Н., Музафаров А.М. Люминесцентные дендримеры // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2008. – №3. – С. 36-45.
3. Luponosov Yu.N., Ponomarenko S.A., Surin N.M., Borshchev O.V., Shumilkina E.A., Muzafarov A.M. The first organosilicon molecular antennas // Chemistry of Materials. – 2009. – V.21. – P. 447-455.
4. Петров А.А., Борщёв О.В., Лупоносов Ю.Н., Пономаренко С.А., Сурин Н.М., Музафаров А.М., Будницкий Ю.М. Получение композитов полистирола с наноструктурированными люминофорами // Успехи в химии и химической технологии. – 2009. – Т. XXIII. – № 5. – С. 60-63.
5. Борщёв О.В., Пономаренко С.А., Клеймюк Е.А., Лупоносов Ю.Н., Сурин Н.М., Музафаров А.М. Разветвленные олиготиофенсиланы с эффективным безызлучательным переносом энергии между фрагментами // Известия Академии Наук, Серия Химическая. – 2010. – № 4. – С. 781-789.
6. Сурин Н.М., Борщев О.В., Лупоносов Ю.Н., Пономаренко С.А., Музафаров А.М. Спектрально-люминесцентные свойства олиготиофенсилановых дендритных макромолекул // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84. – № 11. – С. 2168-2174.
7. Борщев О.В., Лупоносов Ю.Н., Музафаров А.М., Пономаренко С.А., Сурин Н.М. Олигоарилсилановые дендримеры: от фундаментальных исследований к практическому применению // Вестник РФФИ. – 2011. – № 4. – С. 38-47.
8. Polinskaya M.S., Borshchev O.V., Luponosov Y.N., Surin N.M., Muzafarov A.M., Ponomarenko S.A. Synthesis and properties of a new luminescent oligoarylsilane dendrimer // Mendeleev Commun. – 2011. – V. 21. – No. 2. – P. 89-91.
9. Евлампиева Н.П., Хурчак А.П., Борщев О.В., Лупоносов Ю.Н., Клеймюк Е.А., Пономаренко С.А., Рюмцев Е.И. Механизмы молекулярной поляризации битиофенсилановых дендримеров в растворах // Высокомолекулярные соединения. – 2011. – Т.53. – № 7. – С. 1044-1053.
10. Akimov D.Yu., Akindinov A.V., Alexandrov I.S., Belov V.A., Borshchev O.V., Burenkov A.A., Danilov M.V., Kovalenko A.G., Luponosov Y.N., Ponomarenko S.A., Stekhanov V.N., Surin N.M., Zav'yalov S.A., Yablokov M.Yu. Development of VUV wavelength shifter for the use

- with a visible light photodetector in noble gas filled detectors // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. – 2012. – 695. – P. 403-406.
11. Анаников В.П., Хемчян Л.Л., Иванова Ю.В., Бухтияров В.И., Сорокин А.М., Просвирин И.П., Вацадзе С.З., Медведько А.В., Нуриев В.Н., Дильман А.Д., Левин В.В., Коптюг И.В., Ковтунов К.В., Живонитко В.В., Лихолобов В.А., Романенко А.В., Симонов П.А., Ненайденко В.Г., Шматова О.И., Музалевский В.М., Нечаев М.С., Асаченко А.Ф., Морозов О.С., Джеваков П.Б., Осипов С.Н., Воробьева Д.В., Топчий М.А., Зотова М.А., Пономаренко С.А., Борщев О.В., Лупоносков Ю.Н., Ремпель А.А., Валеева А.А., Стахеев А. Ю., Турова О.В., Машковский И.С., Сысолятин С.В., Малыхин В.В., Бухтиярова Г.А., Терентьев А.О., Крылов И.Б. Развитие методологии современного селективного органического синтеза: получение функционализированных молекул с атомарной точностью // *Успехи химии*. – 2014. – 83. – С. 885-985.
 12. Postnikov V.A., Odarchenko Y.I., Iovlev A.V., Bruevich V.V., Pereverzev A.Yu., Kudryashova L. G., Sobornov V.V., Vidal L., Chernyshov D., Luponosov Y.N., Borshchev O.V., Surin N.M., Ponomarenko S.A., Ivanov D.A., Paraschuk D.Yu. Molecularly Smooth Single-Crystalline Films of Thiophene-Phenylene Co-Oligomers Grown at the Gas-Liquid Interface // *Cryst. Growth Des.* – 2014. – 14. – P. 1726-1737.
 13. Ponomarenko S.A., Surin N.M., Borshchev O.V., Luponosov Y.N., Akimov D.Y., Alexandrov I.S., Burenkov A.A., Kovalenko A.G., Stekhanov V.N., Kleymyuk E.A., Gritsenko O.T., Cherkaev G.V., Kechek'yan A.S., Serenko O.A., Muzafarov A.M. Nanostructured organosilicon luminophores and their application in highly efficient plastic scintillators // *Scientific Reports*. – 2014. – 4. – Article number: 6549.
 14. Surin N., Borshchev O., Ponomarenko S., Skorotetcky M., Lubsandorzhiiev B., Lubsandorzhiiev N., Pakhorukov A. Novel wavelength shifters to improve sensitivity of vacuum photodetectors to Cherenkov light // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*. – 2014. – Vol. 766. – P. 160-162.
 15. Skorotetcky M.S., Borshchev O.V., Surin N.M., Meshkov I.B., Muzafarov A.M., Ponomarenko S.A., Novel cross-linked luminescent silicone composites based on reactive nanostructured organosilicon luminophores // *Silicon* – 2015. – 7(2). – P. 191-200.
 16. Ponomarenko S.A., Surin N.M., Borshchev O.V., Skorotetcky M.S., Muzafarov A.M. Nanostructured organosilicon luminophores as a new concept of nanomaterials for highly efficient down-conversion of light // *Proc. of SPIE*. – 2015. – Vol. 9545. – 954509-1.
 17. Jin Y., Aihara H., Borshchev O.V., Epifanov D.A., Ponomarenko S.A., Surin N.M. Study of a pure CsI crystal readout by APD for Belle II end cap ECL upgrade // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*. – 2016. – Vol. 824. – P. 691-692.

18. Kudryashova L.G., Kazantsev M.S., Postnikov V.A., Bruevich V.V., Luponosov Yu.N., Surin N.M., Borshchev O.V., Ponomarenko S.A., Pshenichnikov M.S., Paraschuk D.Yu. Highly Luminescent Solution-Grown Thiophene-Phenylene Co-Oligomer Single Crystals. // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2016. – 8 (16). – P. 10088–10092.
19. Starikova T. Yu., Surin N. M., Borshchev O. V., Pisarev S. A., Svidchenko E. A., Fedorov Yu. V., Ponomarenko S. A. A novel highly efficient nanostructured organosilicon luminophore with unusually fast photoluminescence // J. Mater. Chem. C. – 2016. – 4. – P. 4699-4708.
20. Skorotetcky M.S., Borshchev O.V., Surin N.M., Odarchenko Y., Pisarev S.A., Peregudova S.M., Törnroos K.W., Chernyshov D., Ivanov D.A., Ponomarenko S.A. Synthesis and photostability of 1,4-bis(5-phenyloxazol-2-yl)benzene(POPOP) structural isomers and their trimethylsilyl derivatives // Dyes and Pigments. – 2017. – 141. – P. 128-136.
21. Borshchev O.V., Kleymyuk E.A., Surin N.M., Svidchenko E.A., Fedorov Yu.V., Dmitryakov P.V., Chvalun S.N., Ponomarenko S.A. Influence of chemical structure of branched and dendritic organosilicon luminophores on their optical and thermal properties // Organic Photonics and Photovoltaics. – 2017. – 5. – P. 1-8.
22. Borshchev O., Cavalcante A.B.R. , Gavardi L., Gruber L., Joram C., Ponomarenko S., Shinji O., Surin N. Development of a New Class of Scintillating Fibres with Very Short Decay Time and High Light Yield // JINST – 2017. – 12. – P. 05013
23. Akimov D.Yu. , Belov V.A., Borshchev O.V., Burenkov A.A., Grishkin Yu.L., Karelin A.K., Kuchenkov A.V., Martemiyarov A.N., Ponomarenko S.A., Simakov G.E., Stekhanov V.N., Surin N.M., Timoshin V.S., Zeldovich O.Ya. Test of SensL SiPM coated with NOL-1 wavelength shifter in liquid xenon // JINST – 2017. – 12. – P. 05014.
24. Ponomarenko S.A., Borshchev O.V., Surin N.M., Skorotetcky M.S., Kleymyuk E.A., Starikova T.Yu., Tereshenko A.S. Nanostructured organosilicon luminophores for efficient and fast elementary particles photodetectors // Proc. SPIE, Nanophotonic Materials XIV – 2017. – P. 103440N.
25. Постников В.А., Сорокина Н.И., Алексеева О.А., Гребенев В.В., Лясникова М.С., Борщев О.В., Сурин Н.М., Свидченко Е.А., Пономаренко С.А., Волошин А.Э. Рост из раствора, структура и оптические свойства монокристаллических пленок пара-кватерфенила // Кристаллография. – 2018. – Т. 63. – № 1. – С. 152-162.
26. Parashchuk O.D., Mannanov A.A., Konstantinov V.G., Dominskiy D.I., Surin N.M., Borshchev O.V., Ponomarenko S.A., Pshenichnikov M.S., Paraschuk D.Yu. Molecular Self-Doping Controls Luminescence of Pure Organic Single Crystals // Adv. Funct. Mater. – 2018. – P. 1800116.

27. Skorotetcky M.S., Krivtsova E.D., Borshchev O.V., Surin N.M., Svidchenko E.A., Fedorov Y.V., Pisarev S.A., Ponomarenko S.A. 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 // *Dyes and Pigments*. – 2018. – 155. – P. 284-291.
28. Комолов А.С., Лазнева Э.Ф., Герасимова Н.Б., Панина Ю.А., Зашихин Г.Д., Пшеничнюк, Борщев О.В., Пономаренко С.А., Handke В. Незаполненные электронные состояния и формирование интерфейса между пленками диметил замещенных тиофен-фенилен соолигомеров и поверхностью окисленного кремния // *Физика твердого тела*. – 2018. – 60. – 5. – С. 1012-1017.
29. Постников В.А., Сорокина Н.И., Алексеева О.А., Кулишов А.А., Сокольников Р.И., Гребенев В.В., Лясникова М.С., Борщев О.В., Скоротецкий М.С., Сурин Н.М., Свидченко Е.А., Пономаренко С.А., Волошин А.Э. Рост из растворов, структура и фотолюминесценция монокристаллических пластин п-терфенила и его триметилсилильного производного // *Кристаллография*. – 2018. – Т. 63. – № 1. – С. 801-814.
30. Skorotetcky M.S., Borshchev O.V., Surin N.M., Ponomarenko S.A.. Novel highly efficient blue-emitting branched oligoarylsilanes // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2018. – P. 1124.
31. Скоротецкий М.С., Борщев О.В., Черкаев Г.В., Пономаренко С.А. Синтез кремнийорганических наноструктурированных люминофоров на основе фенилоксазолов // *Журнал Органической Химии*. – 2019. – Т. 55. – № 1. – С. 40-59.
32. Sosorev A.Yu., Nuraliev M.K., Feldman E.V., Maslennikov D.R., Borshchev O.V., Skorotetcky M.S., Surin N.M., Kazantsev M.S., Ponomarenko S.A., Paraschuk D.Yu. Impact of terminal substituents on electronic, vibrational and optical properties of thiophene-phenylene co-oligomers // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2019. – 21. – P. 11578-11588.
33. Komolov A.S., Lazneva E.F., Gerasimova N.B., Panina Yu.A., Sobolev V.S., Koroleva A.V., Pshenichnyuk S.A., Asfandiarov N.L., Modelli A., Handke B., Borshchev O.V., Ponomarenko S.A. Conduction band electronic states of ultrathin layers of thiophene/phenylene co-oligomers on an oxidized silicon surface // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2019. – 235. – P. 40-45.
34. Постников В.А., Лясникова М.С., Кулишов А.А., Гребенев В.В., Борщев О.В. Растворимость и рост кристаллов п-кватерфенила и его производного с триметилсилильными концевыми заместителями // *Журнал Физической Химии*. – 2019. – Т. 93. – № 9. – С. 1362-1368.
35. Пятаков Д.А., Борщев О.В., Скоротецкий М.С., Пономаренко С.А., Синтез новых кремнийорганических олигоарилениленов по реакции Хека // *Журнал Органической Химии*. – 2019. – Т. 55. – № 10. – С. 1619-1626.

36. Кулишов А.А., Постников В.А., Лясникова М.С., Гребенев В.В., Скоротецкий М.С., Борщев О.В., Пономаренко С.А. Рост из растворов кристаллов новых линейных фениленоксазольных олигомеров с центральным бензотиадиазаольным фрагментом // Физика твердого тела – 2019. – Т. 61. – № 12. – С. 2426-2429.
37. Постников В.А., Лясникова М.С., Кулишов А.А., Сорокина Н.И., Волошин А.Э., Скоротецкий М.С., Борщев О.В., Пономаренко С.А. Анизотропия роста и структура кристаллов линейных сопряженных олигомеров // Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61. – 12. – С. 2322-2325.
38. Postnikov V.A., Sorokina N.I., Kulishov A.A., Lyasnikova M.S., Grebenev V.V., Voloshin A.E., Borshchev O.V., Skorotetcky M.S., Surin N.M., Svidchenko E.A., Ponomarenko S.A. Highly luminescent crystals of a novel linear π -conjugated thiophene-phenylene co-oligomer with benzothiadiazole fragment // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. – 2019. – Vol. 75. – № 6. – P. 1076–1085.
39. Borshchev O.V., Surin N.M., Skorotetcky M.S., Ponomarenko S.A. High-efficient optical wavelength shifters: design, properties, application // INEOS OPEN. – 2019. – Vol. 2. – № 4. – P. 112-123.
40. Ponomarenko S.A., Surin N.M., Skorotetcky M.S., Borshchev O.V., Pisarev S.A., Svidchenko E.A., Fedorov Yu.V., Molins F., Brixner T. Ultrafast Intramolecular Energy Transfer in Nanostructured Organosilicon Luminophore Based on p-Terphenyl and 1,4-bis(5-Phenylloxazol-2-yl)benzene // Journal of Materials Chemistry C. – 2019. – 7. – P. 14612-14624.
41. Sosorev A.Y., Trukhanov V.A., Maslennikov D.R., Borshchev O.V., Polyakov R.A., Skorotetcky M.S., Surin N.M., Kazantsev M.S., Dominskiy D.I., Tafeenko V.A., Ponomarenko S.A., Parashchuk D.Y. Fluorinated Thiophene-Phenylene Co-Oligomers for Optoelectronic Devices // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2020. – 12. – P. 9507-9519.
42. Komolov A.S., Lazneva E.F., Gerasimova N.B., Sobolev V.S., Pshenichnyuk S.A., Borshchev O.V., Ponomarenko S.A., Handke B. Unoccupied Electron States of Ultrathin Films of Thiophene–Phenylene Cooligomers on the Surface of Polycrystalline Gold // Physics of the Solid State. – 2020. – 62. – P. 1960-1966.
43. Trukhanov V.A., Dominskiy D.I., Parashchuk O.D., Feldman E.V., Surin N.M., Svidchenko E.A., Skorotetcky M.S., Borshchev O.V., Parashchuk D.Y., Sosorev A.Y. Impact of N-substitution on structural, electronic, optical, and vibrational properties of a thiophene-phenylene co-oligomer // RSC Advances. – 2020. – 10. – P. 28128-28138.
44. Borshchev O.V., Skorotetcky M.S., Svidchenko E.A., Surin N.M., Ponomarenko S.A. Synthesis, photoluminescence and thermal properties of nanostructured organosilicon luminophore based on

- 2,2'-bithienyl and 4,7-diphenyl-2,1,3-benzothiadiazole. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – 848. – Article number: 012012.
45. Postnikov V.A., Sorokina N.I., Lyasnikova M.S., Kulishov A.A., Voloshin A.E., Borshchev O.V., Surin N.M., Svidchenko E.A., Ponomarenko S.A. Large area free-standing single crystalline films of p-quinquephenyl: Growth, structure and photoluminescence properties. // Crystals. – 2020. – 10. – Article number: 363.
46. Postnikov V.A., Kulishov A.A., Lyasnikova M.S., Grebenev V.V., Skorotetcky M.S., Borshchev O.V., Ponomarenko S.A. Crystals of Phenylene–Oxazole Oligomer with a Central Benzothiadiazole Fragment. // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques.. – 2020. – 14. – P. 540-543.
47. Yurasik G.A., Kulishov A.A., Lebedev-Stepanov P.V., Borshchev O.V., Postnikov V.A. Features of the Growth of p-Quaterphenyl Crystalline Films from Solution Drops on Substrates. // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2021. – 15. – P. 169-177.
48. Postnikov V.A., Kulishov A.A., Borshchev O.V., Svidchenko E.A., Surin N.M. Growth of p-Sexiphenyl Crystals and its Trymethylsilyl Derivative from the Vapor Phase. // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2021. – 15. – P. 24-27.

Патенты:

49. Пономаренко С.А., Лупоносков Ю.Н., Борщев О.В., Музафаров А.М. Полиарилсилановые монодендроны и способ их получения. RU 2348657 (2009).
50. Пономаренко С.А., Лупоносков Ю.Н., Борщев О.В., Музафаров А.М., Сурин Н.М. Полиарилсилановые дендримеры и способ их получения. RU2353629 (2009).
51. Пономаренко С.А., Борщев О.В., Лупоносков Ю.Н., Музафаров А.М., Сурин Н.М. Разветвленные олигоарилсиланы и способ их получения. RU 2396290 (2010).
52. Сурин Н.М., Пономаренко С.А., Борщев О.В., Лупоносков Ю.Н., Музафаров А.М. Пластмассовый сцинтиллятор с наноструктурированными люминофорами. RU2380726 (2010).
53. Сурин Н.М., Пономаренко С.А., Лупоносков Ю.Н., Борщев О.В., Музафаров А.М. Металлосодержащий пластмассовый сцинтиллятор, RU2466428 (2012).
54. Пономаренко С.А., Борщев О.В., Скоротецкий М.С., Сурин Н.М. Новые разветвленные олигоарилсиланы и способ их получения. RU2524960 (2013).
55. Пономаренко С.А., Паращук Д.Ю., Борщев О.В., Мелешко М.С., Труханов В.А., Бруевич В.В., Сурин Н.М., Дроздов Ф.В., Полинская М.С., Абдеррахим Я., Фотолюминесцентный полимерный солнечный фотоэлемент, RU 2528052 (2014).

56. Борщёв О.В., Пономаренко С.А., Скоротецкий М.С., Сурин Н.М. Разветвленные олигоарилсиланы с реакционноспособными концевыми группами и способ их получения. RU2544863 (2015).
57. Пономаренко С.А., Борщёв О.В., Лыпенко Д.А., Мальцев Е.И., Носова Г.И., Якиманский А.В. Органические светоизлучающие диоды с белым спектром излучения. RU2555193 (2015).
58. Ponomarenko S.A., Borshchev O.V., Surin N.M., Skorotetsky M.S. Novel branched oligoarylsilanes and method for producing same. EP 3 006 486 (2016).
59. Пономаренко С.А., Борщёв О.В., Скоротецкий М.С., Сурин Н.М. Разветвленные олигоарилсиланы и способ их получения. UA112623 (2016).
60. Борщёв О.В., Пономаренко С.А., Скоротецкий М.С., Терещенко А.С., Сурин Н.М. Способ получения разветвленных олигоарилсиланов на основе фенилоксазолов. RU 2620088 (2016).
61. Ponomarenko S.A., Borshchev O.V., Surin N.M., Skorotetsky M.S. Branched Oligoarylsilanes and Method for Producing Same. CA 2913599 (2017).
62. Ponomarenko S.A., Borshchev O.V., Surin N.M., Skorotetsky M.S. Branched Oligoarylsilanes and Method for Producing Same. US 9777026 (2017).
63. Ponomarenko S.A., Borshchev O.V., Surin N.M., Skorotetsky M.S. Novel branched oligoarylsilanes and method for producing same. CN 105392824 (2016).
64. Ponomarenko S.A., Borshchev O.V., Surin N.M., Skorotetsky M.S. Novel branched oligoarylsilanes and method for producing same. KR 101851880 (2016).
65. Ponomarenko S.A., Borshchev O.V., Surin N.M., Skorotetsky M.S. Novel branched oligoarylsilanes and method for producing same. JP 6206746 (2016).
66. Борщёв О.В., Пономаренко С.А., Скоротецкий М.С., Сурин Н.М. Олигоарилсилановые люминофоры на основе бензотиадиазола и способ их получения. RU 2671572 (2018).
67. Борщёв О.В., Пономаренко С.А., Скоротецкий М.С., Сурин Н.М. Разветвленные олигоарилсиланы на основе тетрафенилбутадиена и способ их получения. Заявка: 2018123557 (опубликована 31.12.2019 Бюл. № 1).