

Скоротецкий Максим Сергеевич

**Синтез, свойства и применение новых олигомерных
и полимерных кремнийорганических молекулярных
антенн на основе производных фенилоксазолов**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2017

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

Научный руководитель:

Пономаренко Сергей Анатольевич

доктор химических наук, чл.-корр. РАН

Официальные оппоненты:

Фисюк Александр Семёнович

доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии ОМГУ, заведующий лабораторией органического синтеза, ФГБОУ ВПО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского», г. Омск

Якиманский Александр Вадимович

доктор химических наук, заведующий лабораторией синтеза полимерных наноматериалов и композиций для оптических сред, ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

Ведущая организация:

ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва

Защита состоится «27» апреля 2017 г на заседании диссертационного совета Д 002.085.01 в ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН по адресу: 117393, Москва, ул. Профсоюзная 70.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН и на сайте института: **www.ispm.ru**. Текст автореферата размещён на сайте ВАК при Министерстве образования и науки Российской Федерации.

Автореферат разослан «__»_____2017 г

Ученый секретарь
диссертационного совета



кандидат химических наук
Бешенко М. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Сопряженные олигомеры и полимеры в последнее время не только вызывают обширный интерес у исследователей, но и находят широкое применение в качестве активных компонентов органических солнечных батарей (ОСБ), органических полевых транзисторов (ОПТ), органических светоизлучающих диодов (ОСИД), хемо- и биосенсоров и др. Такому большому спектру применения они, в первую очередь, обязаны своим уникальным электронным и оптическим свойствам. К примеру, сопряжённые олигомеры и полимеры, обладающие высокой подвижностью носителей зарядов, стали важным классом органических полупроводниковых материалов и все больше и больше находят применение в электронной промышленности.

Значительные усилия исследователей направлены на изучение оптических свойств люминесцентных разветвленных, сверхразветвлённых и дендритных молекул. Так, недавно в ИСПМ РАН был разработан новый класс кремнийорганических разветвлённых олигомеров* и полимеров, обладающих эффективным внутримолекулярным переносом энергии, известным как эффект «молекулярной антенны». Они представляют собой соединения, в которых несколько органических люминофоров двух типов ковалентно связаны через атомы кремния между собой, в результате чего люминофоры располагаются на определенном расстоянии (1-2 нм) и под фиксированным углом друг относительно друга, при этом один из них является донором, а другой – акцептором энергии электронного возбуждения. В случае подбора люминофоров с определёнными спектральными характеристиками, такие молекулы обладают не только эффективным внутримолекулярным переносом энергии, но и высоким квантовым выходом фотолюминесценции. Это позволяет создавать так называемые «кремнийорганические наноструктурированные люминофоры» (КНЛ), к преимуществам которых можно отнести большое сечение поглощения, сопоставимое с неорганическими «квантовыми точками», огромный псевдостоксовский сдвиг, позволяющий свести к минимуму эффект самопоглощения не только в концентрированных растворах, но и в тонких пленках, а также возможность

* Здесь и далее под термином олигомеры понимаются индивидуальные соединения с высокой молекулярной массой, содержащие в своем составе повторяющиеся фрагменты.

настраивать такие важные оптические свойства как поглощение и люминесценцию на заданный спектральный диапазон.

Одним из перспективных применений такого класса люминесцентных молекул является использование их в качестве активных компонентов пластмассовых сцинтилляционных материалов, которые способны испускать фотоны видимого диапазона под действием ионизирующего излучения. Классический пластмассовый сцинтиллятор представляет собой твердый раствор органических люминофоров двух типов (активатора и сместителя спектра) в полимерной матрице – как правило, полистироле или поливинилтолуоле, которая является источником первичных ультрафиолетовых фотонов, а роль люминофоров заключается в смещении их спектра в длинноволновую область. В данном случае, перенос энергии электронного возбуждения происходит в основном излучательно от полимерной матрицы последовательно к активатору, а затем к сместителю спектра, что приводит к снижению эффективности конечного устройства. Благодаря уникальной структуре кремнийорганических люминесцентных разветвлённых олигомеров, можно соединить в одной молекуле активатор и сместитель спектра, таким образом, что между ними будет происходить высокоэффективный безызлучательный перенос энергии, что приведет к повышению эффективности сцинтиллятора. Для этого требуется использование органических люминофоров, которые могут хорошо поглощать свет в ультрафиолетовом диапазоне, соответствующем спектру радиolumинесценции полимерной матрицы, и при этом обладают эффективной люминесценцией в видимой области. На сегодняшний день в промышленности широко используются в качестве активаторов *p*-терфенил и 2,5-дифенилоксазол (**РРО**), а в качестве сместителя спектра – 1,4-бис(5-фенилоксазол-2-ил)бензола (**РОРОР**), обладающие наилучшими оптическими характеристиками. Однако описанные в литературе методы получения фенилоксазольных производных не подходят для получения из них кремнийорганических люминофоров, неустойчивых в кислой среде. В то же время, стандартным методом получения кремнийорганических производных органических люминофоров является взаимодействие литийорганических прекурсоров с соответствующими хлор- или алкоксисиланами, а из литературных данных хорошо известно, что в таких условиях происходит раскрытие оксазольного кольца. Поэтому разработка методов синтеза разветвленных кремнийорганических люминесцентных молекул на основе фенилоксазолов для

получения новых функциональных материалов органической фотоники является актуальной научной задачей.

Цель данной работы заключалась в получении люминесцентных кремнийорганических олигомеров и полимеров на основе производных фенилоксазолов линейной и разветвленной структуры, состоящих из широко используемых в пластмассовых сцинтилляторах активаторов и сместителей спектра (рисунок 1), а также в систематическом изучении их физико-химических свойств и поиске путей их практического применения.

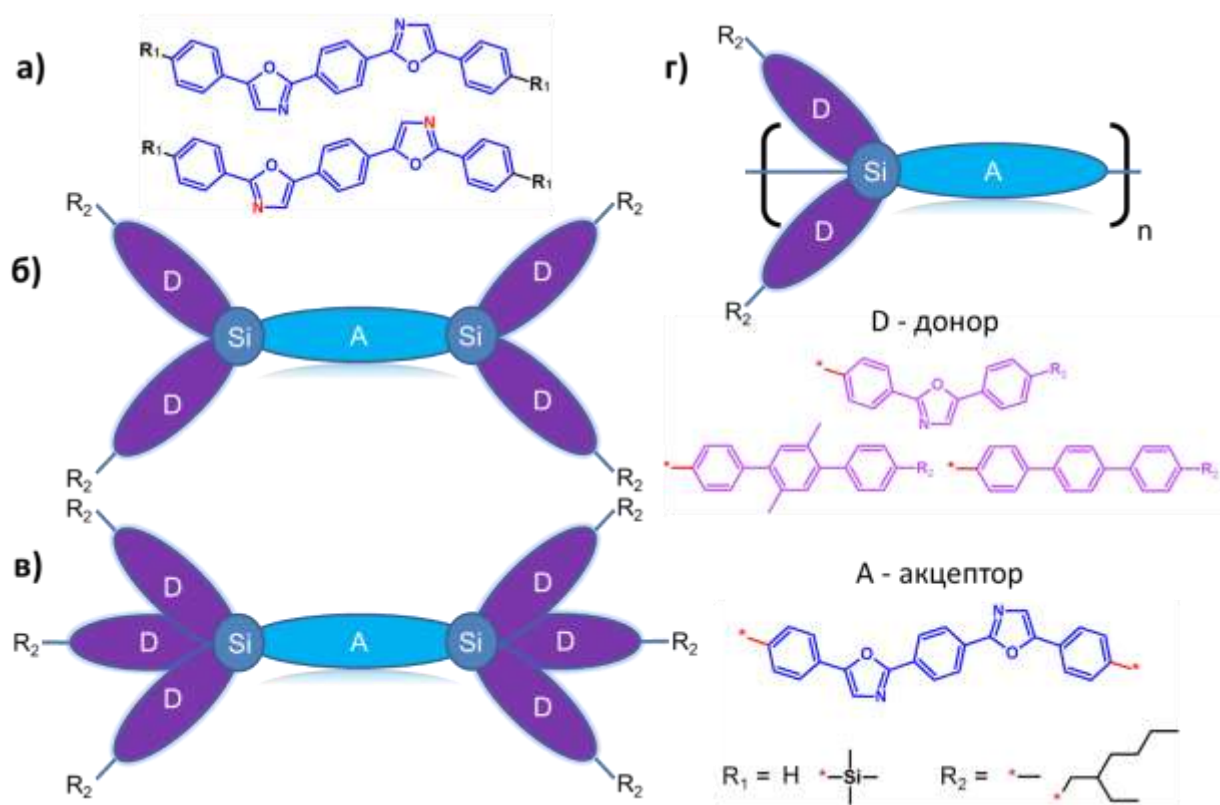


Рисунок 1. Схематическое изображение люминесцентных кремнийорганических олигомеров на основе производных фенилоксазолов линейной (а) и разветвленной (б, в) структуры, а также их полимерных аналогов (г).

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи: 1) разработать методики синтеза кремнийорганических олигомеров и полимеров на основе производных фенилоксазолов; 2) доказать чистоту и химическое строение полученных промежуточных и конечных соединений; 3) изучить оптические, термические и другие физико-химические свойства полученных олигомеров и полимеров; 4) выявить взаимосвязь между молекулярным строением синтезированных веществ и их свойствами; 5) оценить возможности применения

полученных новых соединений в качестве функциональных материалов для органической фотоники.

Научная новизна полученных результатов. В ходе работы разработан препаративный метод получения различных олигомеров и полимеров на основе фенилоксазола и их кремнийорганических производных в мягких условиях с использованием реакций Ван Лёссена и катализируемого комплексами палладия региоселективного прямого арилирования. Синтезированы новые триметилсилильные производные структурных изомеров **POPOP** и 1,4-бис(2-фенилоксазол-5-ил)бензола (**iso-POPOP**). Показано, что изменение положения азота в оксазольных кольцах относительно центрального 1,4-фенилена оказывает существенное влияние на фотоокислительную стабильность полученных олигомеров, в то время как основные оптические свойства – поглощение и люминесценция, изменяются незначительно. Синтезированы и выделены в индивидуальном состоянии новые разветвленные кремнийорганические молекулярные антенны с различным соотношением донор-акцептор (1:4 и 1:6), на периферии которых находятся алкильные производные п-терфенила или **PPO** в качестве донорных фрагментов, и **POPOP** в качестве центрального акцепторного фрагмента. Все полученные соединения обладают высоким квантовым выходом люминесценции и эффективным внутримолекулярным переносом энергии электронного возбуждения от донорных фрагментов к акцепторному. Получен новый кремнийорганический люминесцентный полимер на основе производных фенилоксазола, в основной цепи которого находятся фрагменты **POPOP**, а в качестве боковых заместителей – донорные фрагменты **PPO**.

Практическая значимость работы заключается в возможности применения полученных олигомеров и полимеров в качестве эффективных спектросместителей в органической фотонике и оптоэлектронике. Наиболее перспективным вариантом применения полученных в работе кремнийорганических молекулярных антенн является их использование в пластмассовых сцинтилляторах. Благодаря замене активатора и спектросместителя в классическом пластмассовом сцинтилляторе кремнийорганической молекулярной антенной, можно добиться повышения эффективности переизлучения радиолюминесценции полимерной матрицы за счет устранения стадии излучательного переноса энергии от активатора к спектросместителю, что в перспективе позволит получить более эффективные детекторы ионизирующего излучения. Кроме этого, за счет короткого времени

высвечивания, характерного для полученных соединений, можно повысить быстродействие пластмассовых сцинтилляторов.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии во всех этапах данной работы, начиная от постановки задач и проведении экспериментов, и заканчивая анализом, обобщением и интерпретацией полученных научных результатов. Автором лично выполнена вся синтетическая часть работы, в том числе очистка реагентов, прекурсоров и конечных соединений, доказательство и изучение химической структуры полученных олигомеров и полимеров комплексом физико-химических методов анализа, используемых в работе.

Апробация работы. Полученные основные результаты диссертации были представлены на ведущих всероссийских и международных конференциях: IV и V Всероссийской школе-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокompозиты» (Московская область, 2012 и 2015); Всероссийской молодежной научной школе «Химия и технология полимерных и композиционных материалов» (Москва, 2012); XI Международной конференции и V Международной конференции-школе по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры» (Ярославль, 2013; Волгоград, 2015); IX Международной конференции по кремнийорганическим полимерам «ISPO 2013» (Москва, 2013); I-III Международных осенних школах-конференциях по органической электронике «IFSOE» (Московская область, 2014-2016); XII Международной конференции по наноструктурированным материалам «NANO 2014» (Москва, 2014); VI Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры 2014» (Москва, 2014); VII Международной конференции по молекулярной электронике «ElecMol» (Страсбург, 2014); XIII Андриановской конференции «Кремнийорганические соединения, синтез, свойства, применение» (Москва, 2015); XI Международной конференции по органической электронике «ICOE 2015» (Эрланген, 2015); Зимней конференции молодых ученых по органической химии «WSOC 2015» (Московская область, 2015); Втором междисциплинарном молодежном научном форуме с международным участием «Новые материалы» (Сочи, 2016); V Международной конференции «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии ИСМАРТ 2016» (Минск, 2016).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано четыре статьи в международных рецензируемых журналах, индексируемых в базе данных Web of

Science, получены два российских патента на изобретение и опубликованы две зарубежные заявки в Европе и США, результаты работы представлены на 10 международных и 7 российских научных конференциях.

Объём и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на 193 страницах печатного текста и включает 91 рисунок, 1 схему, 7 таблиц и 161 наименование цитируемой литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, дана оценка научной новизны и практической ценности работы.

В **литературном обзоре**, включающем четыре основных раздела, проведен анализ научной литературы, связанной с синтезом и изучением свойств малых молекул, олигомеров и полимеров, проявляющих эффект «молекулярной антенны», описаны общие понятия и принципы безызлучательного переноса энергии по механизму Фёрстера, рассмотрено химическое строение и способы получения молекулярных антенн различного строения, а также их практическое применение в качестве доноров фотоиндуцированной энергии в органических солнечных батареях. Четвертый раздел посвящен основным методам синтеза сопряженных олиго- и полифенилоксазолов. Особое внимание уделено получившим в последнее время реакциям региоселективного прямого арилирования оксазолов, катализируемых комплексами переходных металлов.

В экспериментальной части диссертации описаны методики синтеза линейных и разветвленных кремнийорганических молекулярных антенн олигомерного и полимерного строения, а также всех новых промежуточных соединений, полученных в работе. Описаны использованные в диссертации физико-химические методы анализа.

Основные результаты диссертации изложены в главе **«Результаты и их обсуждение»**, которая состоит из пяти частей. В первой рассмотрен синтез и результаты изучения физико-химических свойств линейных олигофенилоксазолов: **POPOP**, его структурного изомера **isoPOPOP**, а также их кремнийорганических производных. Во втором разделе описан синтез олигомерных и полимерных

кремнийорганических молекулярных антенн различного химического строения на основе производных терфенила, **РРО** и **РОРОР**. В третьем и четвертом разделе приведен сравнительный анализ физико-химических свойств полученных соединений, включающий в себя фазовое поведение, термическую и термоокислительную стабильность, электрохимические свойства, а также изучение их оптических свойств в разбавленных растворах. Последняя часть посвящена изучению полимерных композитов и способов применения синтезированных соединений в качестве спектросмещителей в полистирольных сцинтилляторах, функциональных слоях органических светоизлучающих диодов и детекторах космического излучения.

Синтез и свойства кремнийорганических производных линейных олигофенилоксазолов

На первом этапе диссертации был разработан новый метод получения кремнийорганических производных **РОРОР**, который включает постадийный синтез олигофенилоксазола с получением структуры, идентичной люминофору **РОРОР**. В его основе лежат реакции образования 5-замещенных оксазолов из альдегидов по реакции Ван-Лёссена (Van Lessen), а также метод региоселективного прямого арилирования, катализируемый комплексами палладия. Основываясь на описанных выше реакциях, были предложены две синтетические схемы (рисунок 2).

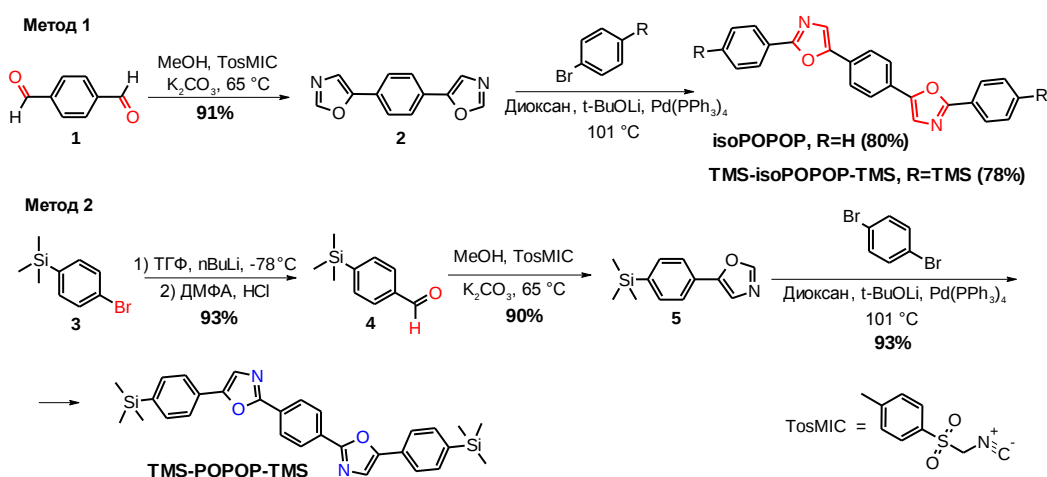


Рисунок 2. Разработанные схемы синтеза соединений **isoPOPOP**, **TMS-isoPOPOP-TMS** и **TMS-POPOP-TMS**.

Оказалось, что получить изомерный аналог люминофора **РОРОР** – **isoPOPOP**, отличающийся лишь положением атомов азота в оксазольных кольцах относительно центрального 1,4-фенилена, можно за меньшее количество стадий (*метод 1*), чем его

точную структуру (*метод 2*). Одновременно с этим, первая схема более предпочтительна для последующей адаптации к синтезу разветвленных кремнийорганических молекулярных антенн. Однако, как ни странно, в литературе практически отсутствуют данные по такой изомерной структуре. Поэтому были синтезированы модельные линейные олигофенилоксазолы **POPOP** и **isoPOPOP**, а также их триметилсилильные производные – **TMS-POPOP-TMS** (1,4-бис{5-[4-(триметилсилил)фенил]-1,3-оксазол-2-ил}фенил) и **TMS-isoPOPOP-TMS** (1,4- бис{2-[4-(триметилсилил)фенил]-1,3-оксазол-5-ил}фенил), с целью сравнения их оптических свойств.

Все полученные олигомеры представляют собой кристаллические вещества лимонного цвета. Химическое строение и чистота промежуточных и конечных соединений доказаны методами ЯМР и масс-спектро스코пии в сочетании с данными аналитической ГПХ и элементного анализа. Исследование термической стабильности методом термогравиметрии показало, что разложение (потеря 5% массы) для олигомеров **POPOP**, **TMS-POPOP-TMS**, **isoPOPOP**, **TMS-isoPOPOP-TMS** в присутствии кислорода начинается при 294, 317, 260 и 318 °С, соответственно. Данные результаты говорят о положительном влиянии триметилсилильных заместителей на термоокислительную стабильность олигофенилоксазолов. При нагревании в инертной атмосфере проявляется та же тенденция.

Изучение оптических свойств показало, что спектры поглощения и флуоресценции полученных новых олигомеров по форме сходны со спектрами поглощения и флуоресценции **POPOP** и незначительно смещены относительно последнего (Таблица 1). В случае изомерной структуры **isoPOPOP**, сдвиг максимумов спектров поглощения и флуоресценции происходит в коротковолновую область спектра на 4 и 10 нм, соответственно. Введение триметилсилильных заместителей, наоборот, смещает спектры поглощения и флуоресценции в длинноволновую область, а также оказывает влияние на молярный коэффициент экстинкции (ϵ). При переходе от **POPOP** к **TMS-POPOP-TMS** он увеличился на 20%. В случае кремнийорганических производных изомерных аналогов наблюдается аналогичная тенденция. Полученные результаты говорят о влиянии атомов кремния на оптические свойства олигофенилоксазолов за счет взаимодействия с сопряженной π -системой и хорошо согласуются с литературными данными.

С использованием метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) были изучены электрохимические свойства полученных линейных олигофенилоксазолов в пленке (Таблица 1). Наличие концевых триметилсилильных групп не влияет на величины потенциалов окисления, восстановления и характер ЦВА кривых. Из полученных данных можно сделать вывод, что соединения типа **POPOP** более электрохимически стабильны, нежели изомеры типа **isoPOPOP**. Это проявляется в способности соединений **POPOP** и **TMS-POPOP-TMS** к обратимому восстановлению и образованию устойчивых анион-радикалов.

Таблица 1. Спектрально-люминесцентные характеристики разбавленных растворов полученных олигофенилоксазолов в ТГФ и данные ЦВА.

	Погл. $\lambda_{\max}$, нм	Люм. $\lambda_{\max}$, нм	E_g^{opt} , эВ	PLQY ^a , %	$\epsilon \times 10^3$, $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	ЦВА		
						$\phi_{\text{ox}}(\text{BЗМО})$ (В)/(эВ)	$\phi_{\text{red}}(\text{НСМО})$ (В)/(эВ)	E_g^{EC} (эВ)
POPOP	361	416	3,20	96	57,2	1,48/-5,88	-1,87/-2,53	3,35
isoPOPOP	357	406	3,25	85	65,2	1,34/-5,74	-2,05/-2,35	3,39
TMS-POPOP-TMS	366	422	3,15	89	69,1	1,49/-5,89	-1,84/-2,56	3,33
TMS-isoPOPOP-TMS	362	415	3,20	91	70,2	1,35/-5,75	-/-	-

^a PLQY – квантовый выход люминесценции с погрешностью ± 4

Изучение кристаллов полученных линейных олигофенилоксазолов методом рентгеноструктурного анализа позволило выявить две основные отличительные черты в упаковке между изомерами. Во-первых, плоскость молекул **POPOP** в кристаллической решетке в основном ортогональная по отношению друг к другу с углом в 82° градуса. И напротив, в кристаллической решетке **isoPOPOP** плоскости молекул наклонены друг к другу в меньшей степени: угол в этом случае составляет 46° , причем подобное поведение наблюдается и в случае **TMS-POPOP-TMS**. Также важным различием является положение атомов азота. В ячейках **POPOP**, они расположены в одной плоскости, а в случае с **isoPOPOP** – разделены относительно плоскости bc и смещены на расстояние 1,257 Å. Для решетки **TMS-POPOP-TMS**, расстояние между ними увеличено до 1,331 Å.

Поскольку данные люминофоры подразумевают их использование в оптоэлектронных устройствах, которые должны выдерживать длительное облучение электромагнитным излучением различной энергии, немаловажным фактором является стабильность полученных соединений. Для ее оценки была проведена серия экспериментов по фотоокислительной деградации, для чего растворы полученных олигофенилоксазолов в ТГФ облучались дуговой ксеноновой лампой (ДКсШ150). Из

полученных данных по падению интенсивности поглощения со временем было вычислено время полураспада. Оказалось, что соединения, содержащие фрагмент **POPOP**, более устойчивы к деструкции чем их изомерные производные. Причем время полураспада последних в два раза меньше. Введение кремнийорганических заместителей не оказывает заметного влияния на фотоокислительную стабильность изученных олигомеров. Так, 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.

Таким образом, на первом этапе работы был разработан метод синтеза и по нему получен ряд новых кремнийорганических линейных олигофенилоксазолов. Все использованные реакции характеризуются высокой селективностью и хорошими выходами, а также позволяют получать кремнийорганические производные **POPOP**, неустойчивые в кислых средах, обычно используемых для синтеза фенилоксазолов. Систематическое изучение физико-химических свойств показало, что для получения разветвлённых олигомерных и полимерных кремнийорганических молекулярных антенн лучше использовать в качестве акцептора более стабильный фрагмент **POPOP**, чем **isoPOPOP**, хотя это и сложнее с синтетической точки зрения.

Получение разветвленных кремнийорганических молекулярных антенн на основе производных фенилоксазолов

Стратегию синтеза кремнийорганических разветвленных олигомерных молекулярных антенн условно можно разделить на несколько этапов. Сначала синтезируют функциональный прекурсор, который представляет собой либо готовый фрагмент люминофора-донора, либо его структурную часть. Для этого используются соответствующие бром или литийорганические производные. Затем синтезируют многофункциональный разветвляющий кремнийорганический центр, который вводят в реакцию с полученным на первом этапе прекурсором с образованием монодендрона. В зависимости от количества реакционных групп в разветвляющем центре, можно получать соединения с различным содержанием донорных фрагментов. На последней стадии полученный монодендрон непосредственно или после нескольких превращений вступает в реакцию с бифункциональным прекурсором с образованием целевого разветвленного кремнийорганического люминофора - молекулярной антенны.

п-Терфенил, 2',4,5'-триметил-1,1':4',1''-терфенил (**3Ph-Me₃**) и **PPO** обладают привлекательным комплексом физико-химических свойств с точки зрения их использования в качестве донорных фрагментов кремнийорганических молекулярных антенн: большой коэффициент экстинкции, высокий квантовый выход люминесценции, высокая фотохимическая стабильность. Диапазоны поглощения и излучения света позволяют их использовать в качестве эффективных активаторов в пластмассовых сцинтилляторах. Основной недостаток п-терфенила, в отличие от **PPO** и **3Ph-Me₃** – низкая растворимость в большинстве органических растворителей, в том числе и полимерной матрице. Поэтому особое внимание при молекулярном дизайне было уделено увеличению растворимости будущих люминофоров с п-терфенильными фрагментами. Для решения этой проблемы в структуре целевой кремнийорганической молекулярной антенны было решено использовать разветвленные этилгексильные заместители, обладающие высокой солюбилизирующей способностью.

Растворимый функциональный прекурсор 4-бromo-4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил (**8**) для получения функционального монодендрона был синтезирован с использованием различных комбинаций реакций Гриньяра и Кумады (рисунок 3). Выход целевого соединения **8** на последней стадии составил 70%. Синтез бром производного **3Ph-Me₃** (**11**) проводили схожим образом, используя комбинации реакций Гриньяра и Кумады. Очисткой методом перекристаллизации было получено чистое соединение **11** с выходом 87%.

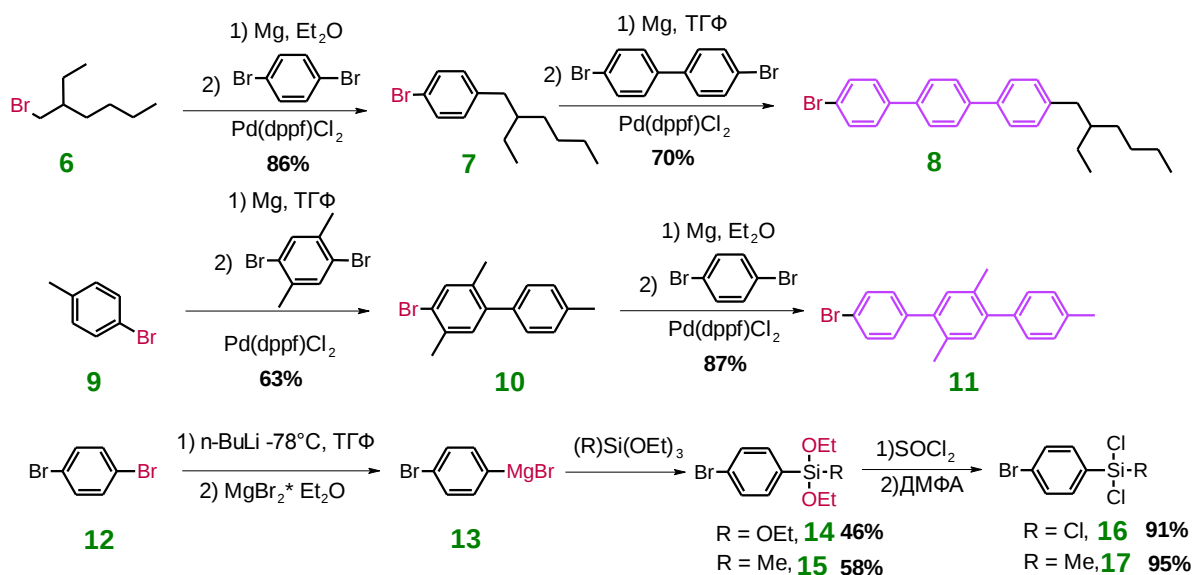


Рисунок 3. Схема синтеза терфенильных донорных прекурсоров и разветвляющих кремнийорганических центров.

[illegible]

Синтез монодендронов с 2,5-дифенилоксазолными донорными фрагментами был осуществлён по другой методике (рисунок 5). В качестве исходного соединения при этом использовались многофункциональные кремнийорганические центры *трис*(4-бромфенил)метилсилан (**27**) или *тетракис*(4-бромфенил)силан (**28**), которые получали монолитоированием п-дибромфенила и последующим взаимодействием с соответствующим хлорсиланом. Литоированием и последующим взаимодействием

полученных функциональных центров с ДМФА были получены соответствующие бензальдегиды **29** и **30**. Однако, как было показано на модельном соединении, альдегиды способны вступать в побочные реакции в условиях прямого арилирования оксазолов, поэтому на следующей стадии карбонильную группу защищали диоксалановой защитой с использованием неопентилгликоля. Из соединений **31** и **32** по реакции прямого арилирования с полученными ранее 5-(4-метилфенил)-1,3-оксазолом (**42**) или 5-[4-(2-этилгексил)фенил]-1,3-оксазолом (**42**) были синтезированы монодендроны с защищенной альдегидной группой **33-35**. Снятие диоксалановой защиты проводили в водно-ацетоновой смеси в кислой среде. Контроль осуществляли методом тонкослойной хроматографии на силикагеле и ЯМР спектроскопией. Затем по реакции Ван-Лёссена превращали альдегидную группу в 5-замещенный оксазол с образованием соединений **39-41**.

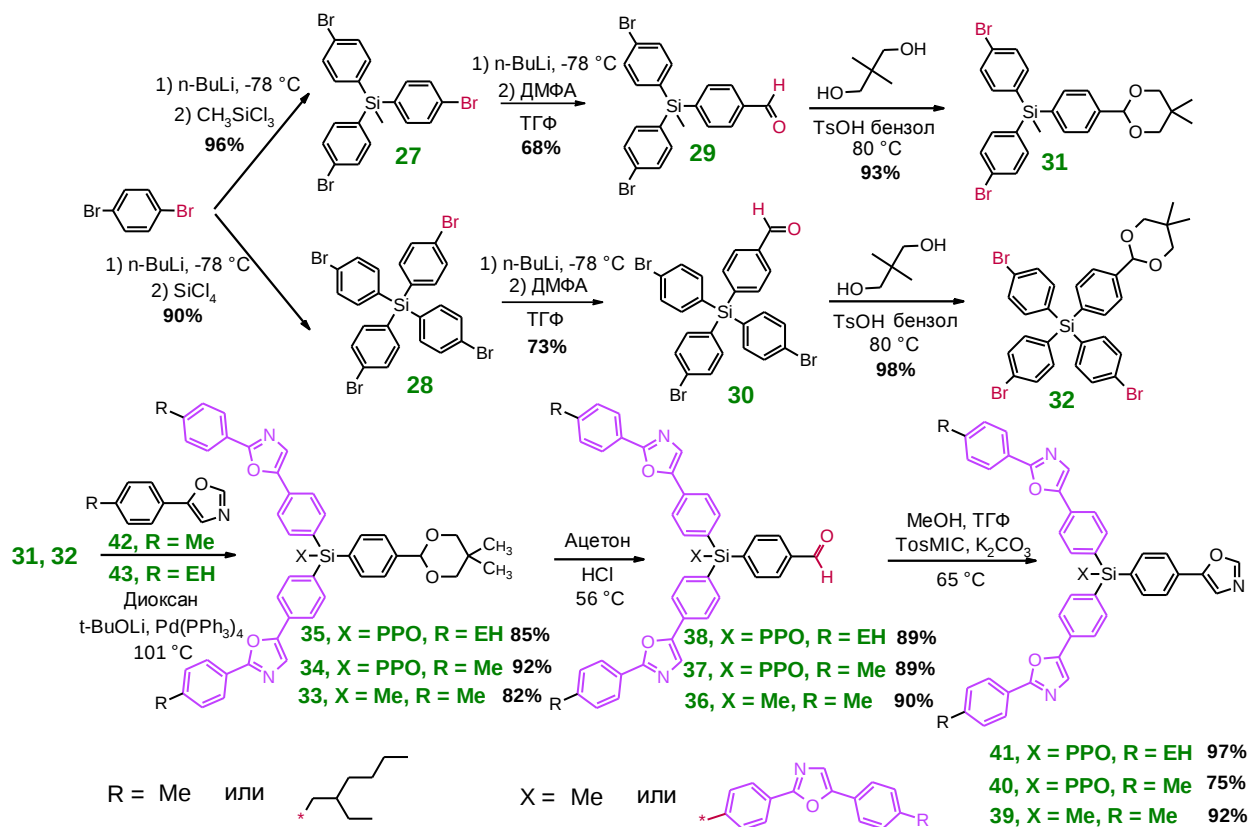


Рисунок 5. Синтез монодендронов с донорными фенилоксазольными фрагментами.

Таким образом, были получены несимметричные функциональные монодендроны (**М**) **20**, **23**, **26** и **39-41**, которые на последней стадии вступали в реакцию межмолекулярного кросс-сочетания с 1,4-дибромбензолом в условиях прямого арилирования. После тщательной очистки методом классической хроматографии на силикагеле удалось получить целевые разветвленные олигомеры

(POPOP)Si₂(PPO-Me)₄, (POPOP)Si₂(PPO-Me)₆, (POPOP)Si₂(PPO-EH)₆, (POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄, (POPOP)Si₂(3Ph-EH)₆ и (POPOP)Si₂(3Ph-Me₃)₄ (рисунок 6). Сильное падение выхода конечного соединения для олигомера (POPOP)Si₂(PPO-EH)₆ объясняется сложной очисткой, в то время как реакционный выход составил 86%.

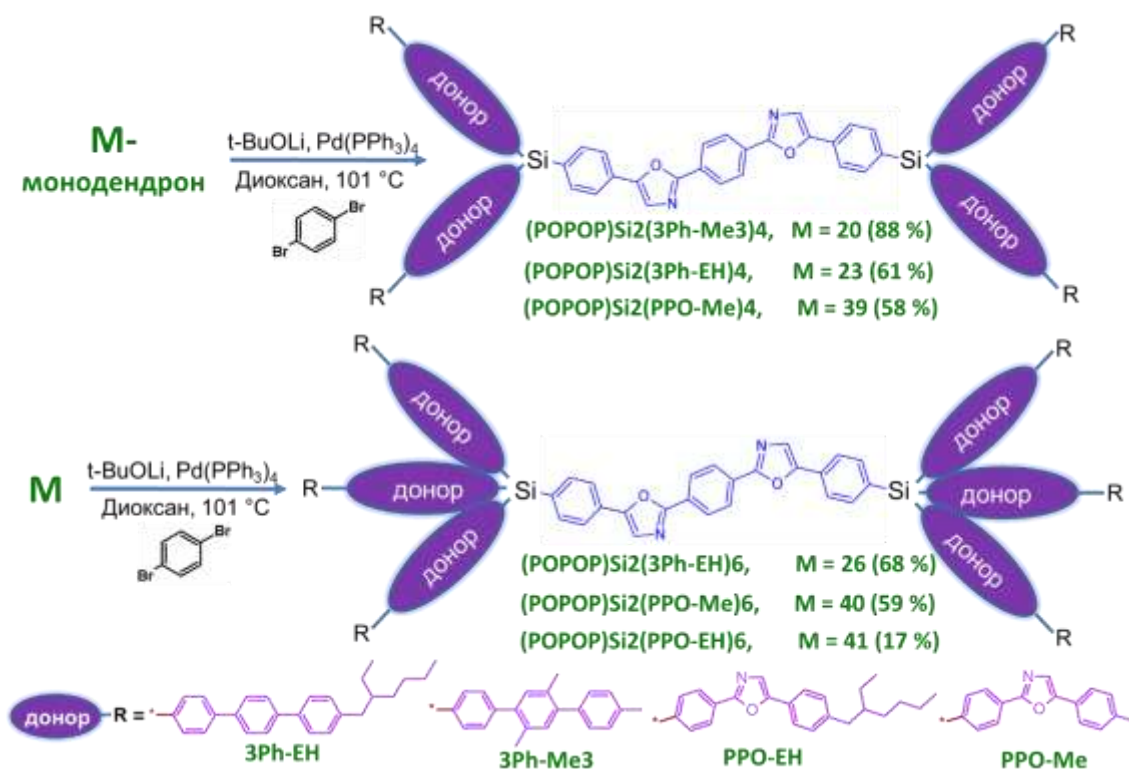


Рисунок 6. Получение разветвленных олигомерных кремнийорганических молекулярных антенн на основе фенилоксазолов с различными донорными фрагментами.

Логичным продолжением изучения взаимосвязи структура - свойства является переход от разветвленных олигофенилоксазолов к полимерным цепям со схожей молекулярной структурой. Для их синтеза также были использованы синтетические методы, описанные выше. Однако если для синтеза разветвленных олигомеров применяли только монофункциональные монодендроны, которые сдваивали через бифункциональный п-фенилен, то одной из задач данного этапа работы являлся подбор условий получения бифункциональных фенилоксазольных дендронов, которые смогли бы участвовать в реакции поликонденсации с образованием гребнеобразного полимера. После тщательного анализа была предложена синтетическая схема, представленная на рисунке 7.

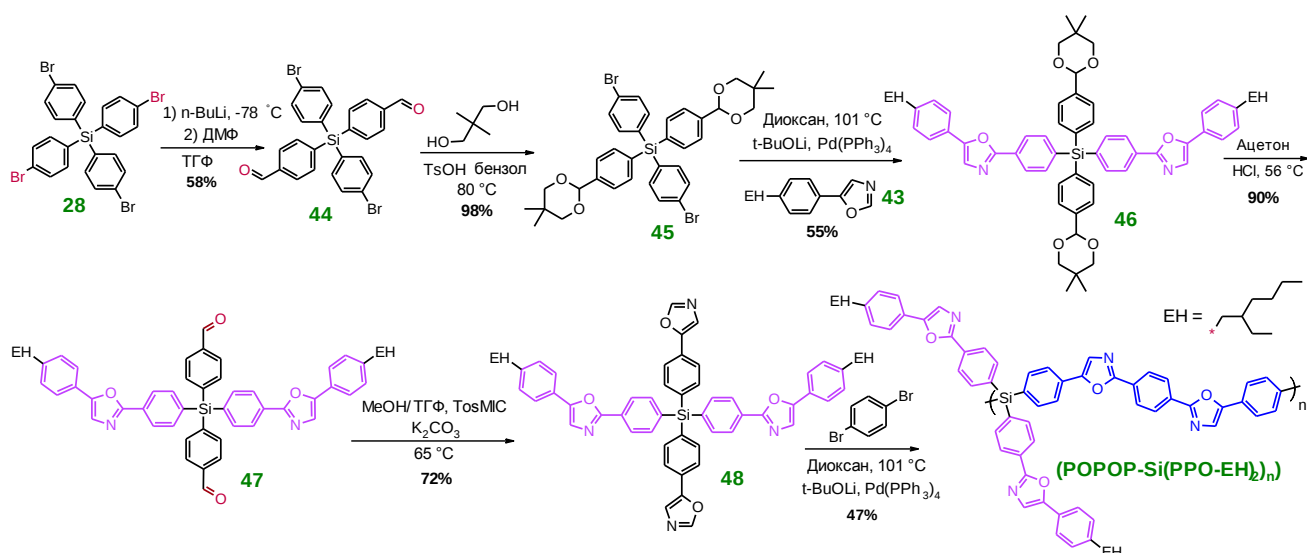


Рисунок 7. Схема синтеза разветвленного фенилоксазолсилоксанового полимера **(POPOP-Si(PPO-EH)₂)_n**.

Согласно этой схеме был получен полимер - молекулярная антенна, **(POPOP-Si(PPO-EH)₂)_n**, в котором основная полимерная цепочка представляет собой повторяющиеся фрагменты акцептора **POPOP**, последовательно соединенные через атомы кремния, к каждому из которых присоединены по два донорных фрагмента **PPO**, содержащие солубилизирующие 2-этилгексильные группы. Особое внимание было уделено очистке полимера от возможных примесей: остатков наночастиц металла от палладиевого катализатора и низкомолекулярных олигомеров. Для этого использовали комбинацию таких методов, как хелатирование палладия, переосаждение и экстракцию различными растворителями. Полученный после очистки полимер по данным ГПХ имел бимодальное распределение. После фракционирования методом препаративной хроматографии методом светорассеивания были определены реальные значения средневесовых молекулярных масс: для высокомолекулярной фракции $M_w = 128,4 \times 10^3$ и $M_w = 15,5 \times 10^3$ для низкомолекулярной фракции. Индекс полидисперсности составил 2,18 и 1,55, соответственно. Данные результаты соответствуют средневесовой степени полимеризации (n_w) 118 и 14 и достаточно хорошо совпадают с данными ГПХ, полученными по калибровке относительно полистирольных стандартов, что говорит о существенной гибкости такой полимерной цепочки, обусловленной вращением люминофоров относительно атомов кремния.

Таким образом, на данном этапе работы был синтезирован ряд разветвленных олигомерных и полимерных кремнийорганических молекулярных антенн с

одинаковым центральным акцепторным фрагментом, идентичным олигофенилоксазолу **POPOP**, и разными донорными фрагментами на периферии. Для соединений с п-терфенильными и **PPO** донорными фрагментами были получены олигомеры с разным соотношением донор-акцептор. Молекулярное строение и химическая структура полученных промежуточных и конечных соединений, олигомеров и полимеров, доказана с использованием комплекса современных физико-химических методов анализа, включающих ГПХ, ЯМР-спектроскопию на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{29}Si , элементный анализ и масс-спектроскопию с лазерной десорбцией в присутствии матрицы с времяпролетной детекцией (MALDI-TOF).

Термические свойства и фазовое поведение

Анализ термической и термоокислительной стабильности полученных соединений показал, что потеря 5% массы в аргоне для всех соединений находится в пределах 435-458 °C, а в присутствии кислорода снижается в среднем на 15%. Данные значения хорошо коррелируют со стабильностью линейных олигофенилоксазолов на воздухе, в то время как стабильность кремнийорганических молекулярных антенн в инертной атмосфере в среднем на 100 °C выше. Полученные результаты говорят о высокой термической стабильности полученных соединений, что дает им особые преимущества при использовании в органической оптоэлектронике и фотонике.

Изучение фазового поведения методом ДСК показало, что в зависимости от химического строения донорных фрагментов полученные кремнийорганические молекулярные антенны могут быть аморфными или кристаллическими. Разветвленные кремнийорганические олигофенилоксазолы **(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄** и **(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₆** с терфенильными донорными фрагментами являются кристаллическими веществами с температурой плавления 168 °C и 335 °C, соответственно. Олигомеры с донорными **PPO** и **3Ph-Me₃** фрагментами **(POPOP)Si₂(PPO-Me)₄** и **(POPOP)Si₂(3Ph-Me₃)₄** являются аморфными с близкими температурами стеклования в области 135 °C. Похожее поведение наблюдается и для полимера **(POPOP-Si(PPO-EH)₂)_n**, правда в этом случае температура стеклования повысилась до 148 °C. Для соединения с шестью донорными фрагментами **PPO** и концевыми этилгексильными заместителями **(POPOP)Si₂(PPO-EH)₆** также характерно аморфное фазовое состояние с самой низкой температурой стеклования 81 °C. Особое поведение наблюдается для соединения **(POPOP)Si₂(PPO-Me)₆**. В

отличие от других олигомеров, хорошо растворимых в таких органических растворителях как толуол, ТГФ, хлороформ, он обладает заметной растворимостью (> 5 % масс.) только в хлороформе. В то время как его растворимость в ТГФ составила лишь 1,9 г/л (>0,2%) и еще меньше в толуоле. Фазовое поведение так же отличается. Олигомер **(POPOP)Si₂(PPO-Me)₆** является кристаллическим и обладает самой высокой температурой плавления (334 °С) и наибольшей термоокислительной стабильностью на воздухе - до 455°С. Полученные результаты могут быть связаны с особой пространственной геометрией, которая позволяет молекуле легко образовывать высокоупорядоченную кристаллическую фазу.

Таким образом, все полученные соединения обладают высокой термостабильностью, а используя различные донорные фрагменты можно регулировать фазовое поведение и растворимость молекулярных антенн.

Оптические свойства

Изучение оптических свойств разветвленного кремнийорганического олигомера **(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄** и сравнение их с модельными донорным (1,1':4,1"-терфенил-4,4"-диил-*бис*(триметилсиланом) **TMS-3Ph-TMS**) и акцепторным (**TMS-POPOP-TMS**) фрагментами показало, что его спектр поглощения является суперпозицией поглощения донора и акцептора (рисунок 8а). На кривых поглощения **(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄** присутствуют два основных пика с максимумами при 296 и 368 нм. Первому, более интенсивному пику, соответствует молярный коэффициент экстинкции $18 \times 10^4 \text{ см}^{-1}\text{M}^{-1}$, который относится к поглощению четырех периферийных п-терфенильных фрагментов. Коэффициент экстинкции второго пика составил $6,8 \times 10^4 \text{ см}^{-1}\text{M}^{-1}$ и относится к поглощению внутреннего фрагмента **POPOP**.

В таблице 2 приведены оптические характеристики **(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄**, а также других полученных в работе люминесцентных олигомеров и полимеров в сравнении с модельными соединениями в разбавленных растворах ТГФ. Как видно из приведённых данных, увеличение интенсивности поглощения **(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄** происходит за счет донорных фрагментов пропорционально их количеству, с погрешностью менее 15%. При этом его максимум сдвигается на 9 нм до 296 нм по сравнению с **TMS-3Ph-TMS**. Подобный эффект можно объяснить изменением эффективного локального электрического поля, действующего на хромофорные фрагменты, поскольку объединение донорных и акцепторных фрагментов в одну

молекулу приводит к изменению ближнего окружения (координационной сферы) по сравнению с локальным окружением модельных молекул в том же растворителе.

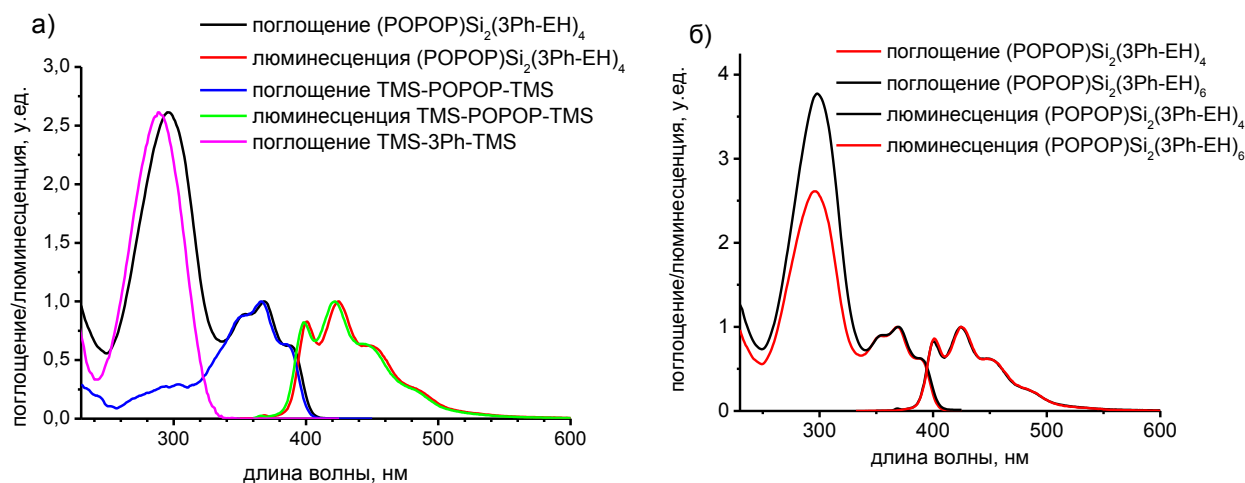


Рисунок 8. Спектры поглощения и люминесценции $(\text{POPOP})\text{Si}_2(3\text{Ph-EH})_4$, в сравнении с модельными соединениями (а), а также с $(\text{POPOP})\text{Si}_2(3\text{Ph-EH})_6$ (б).

Таблица 2. Экспериментальные данные оптической спектроскопии полученных олигомеров и полимеров в сравнении с модельными соединениями.

Соединение	Погл., λ_{max} , нм	Люм., λ_{max} , нм	$\varepsilon \times 10^{-4}$, $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	PLQY, %	ETE ^a , %
TMS-POPOP-TMS	366	422	6,9	89	-
TMS-3Ph-TMS	287	349	3,9	79	-
EH-3Ph-EH	289	349	3,2	72	-
$(\text{POPOP})\text{Si}_2(3\text{Ph-EH})_4$	296	425	18	97	99
	368		6,8	98	
$(\text{POPOP})\text{Si}_2(3\text{Ph-EH})_6$	296	425	28,3	93	94
	368		7,5	99	
$\text{Si}(\text{PPO})_4$	333	387	15	80	-
$(\text{POPOP})\text{Si}_2(\text{PPO-Me})_4$	333	425	16,3	96	99
	367		7,6	97	
$(\text{POPOP})\text{Si}_2(\text{PPO-EH})_6$	335	425	23,3	88	98
	367		8,8	93	
$(\text{POPOP})\text{Si}_2(3\text{Ph-Me3})_4$	265	425	11,3	85	89
	368		6,2	95	
$(\text{POPOP-Si}(\text{PPO-EH})_2)_n$	338	415, 439	8,5	65	-
	336	403, 428	8,9	75	

^a ETE – эффективность фотоиндуцированного внутримолекулярного переноса энергии

На спектре люминесценции $(\text{POPOP})\text{Si}_2(3\text{Ph-EH})_4$ независимо от длины возбуждения наблюдаются полосы, характерные только для люминесценции акцепторного фрагмента. При этом форма спектра полностью совпадает с люминесценцией линейного TMS-POPOP-TMS. Изучение эффективности люминесценции при возбуждении на разных длинах волн – 296 и 368 нм,

соответствующих в основном поглощению донора или акцептора, показало, что квантовый выход составляет 97% и 98%, соответственно. Данный результат также как свидетельствует о крайне высокой (99%) эффективности безызлучательного переноса энергии от периферийных терфенильных фрагментов к центральному фенилоксазольному.

При переходе от олигомера **(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄** с четырьмя донорными фрагментами к олигомеру **(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₆** с шестью такими фрагментами характерно схожее оптическое поведение (рисунок 8б), при этом интенсивность пика, который относится к поглощению донорных фрагментов, увеличивается пропорционально их количеству (таблица 2) от 18×10^4 до $28,3 \times 10^4$ см⁻¹М⁻¹.

Изучение спектров поглощения разветвленных олигомеров с периферийными **PPO** фрагментами - **(POPOP)Si₂(PPO-Me)₄** и **(POPOP)Si₂(PPO-EH)₆** показало (рисунок 9а,б), что они также являются суперпозицией поглощения донорного (**Si(PPO)₄**) и акцепторного фрагментов, хотя в данном случае их спектры перекрываются с образованием общего максимума за счет того, что спектр поглощения **PPO** сдвинут в более длинноволновую область по сравнению со спектром п-терфенила.

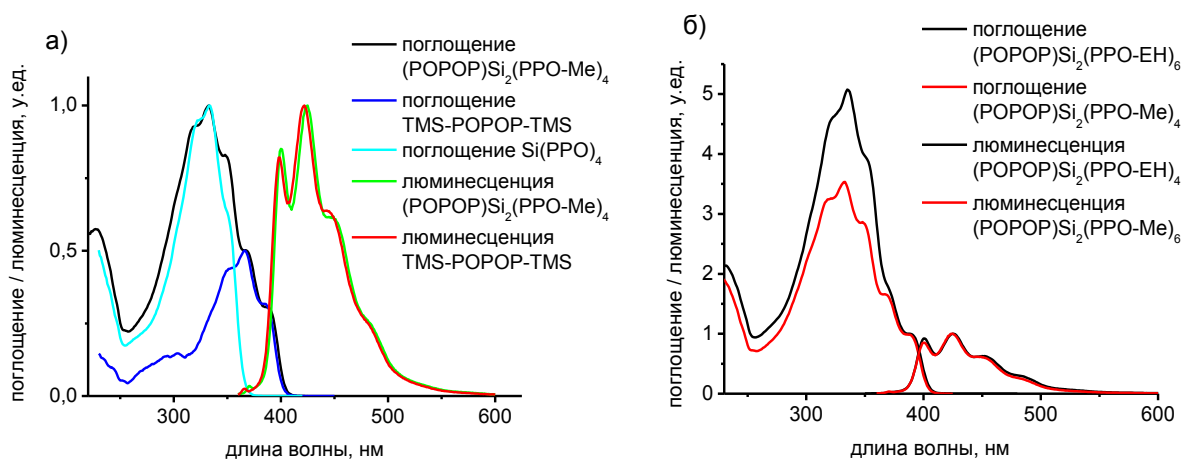


Рисунок 9. Спектры поглощения и люминесценции **(POPOP)Si₂(PPO-Me)₄** в сравнении с модельными соединениями (а), а также с **(POPOP)Si₂(PPO-EH)₆** (б).

Для соединения **(POPOP)Si₂(3Ph-Me₃)₄** характерны все описанные выше закономерности. За счет особой электронной структуры донорного фрагмента 2',4,4'',5'-тетраметил-1,1':4,1''-тетрафенла (**Me-Ph-Ph(Me₂)-Ph-Me**), связанной с его неплоским молекулярным строением из-за стерического отталкивания метильных групп центрального фенильного кольца от соседних, он является самым

коротковолновым с максимумом поглощения при 265 нм (рисунок 10). За счет этого достигается максимальный псевдостоксовский сдвиг - 160 нм, который является одним из рекордных значений для люминофоров, излучающих свет в голубом диапазоне спектра.

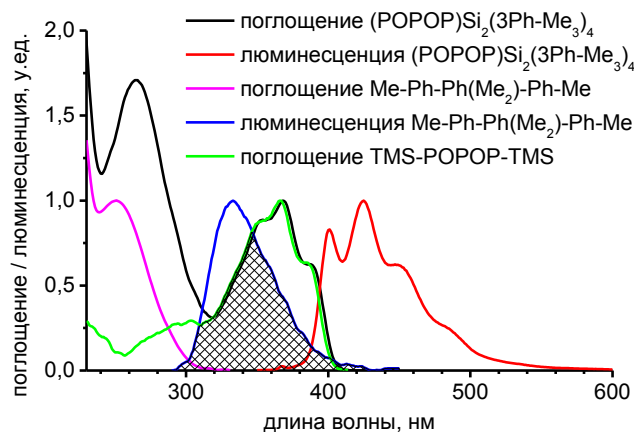


Рисунок 10. Спектры поглощения и люминесценции **(POPOP)Si₂(3Ph-Me₃)₄**, **TMS-POPOP-TMS** и **Me-Ph-Ph(Me₂)-Ph-Me**.

Таким образом, в изученных разветвленных олигомерах с увеличением количества донорных п-терфенильных или **PPO** фрагментов пропорционально увеличивается коэффициент поглощения на соответствующей длине волны. При этом сохраняются высокие значения эффективности внутримолекулярного переноса энергии и квантового выхода люминесценции. Поскольку спектры поглощения и возбуждения для всех изученных разветвленных кремнийорганических олигомеров остаются идентичными, то можно сделать вывод, что даже при увеличении количества донорных фрагментов при атоме кремния, между ними не наблюдается образования эксимеров и эксиплексов.

Исследование разбавленных растворов высокомолекулярной фракции полученного полимера **(POPOP-Si(PPO-ЕН)₂)_n** показало, что он эффективно поглощает свет в ультрафиолетовой области с максимумом при 338 нм и коэф. экстинкции, в пересчете на мономерное звено, равным $8,5 \times 10^4 \text{ см}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$ (рисунок 11а). При этом форма спектра поглощения также является суперпозицией спектров поглощения модельных люминофоров **Si(PPO)₄** и **TMS-POPOP-TMS**, из которых состоит полимер, и хорошо коррелирует с аналогичными данными для **(POPOP)Si₂(PPO-Me)₄**. Спектры флуоресценции растворов соответствуют спектру флуоресценции раствора **POPOP** в ТГФ, смещенному на 24 нм, квантовый выход

люминесценции составил 65 %. Длинноволновое смещение и уширение спектров поглощения и флуоресценции обоих полимера можно объяснить взаимным влиянием хромофорных фрагментов полимерной цепи (**POPOP**) и боковых ответвлений (**PPO**).

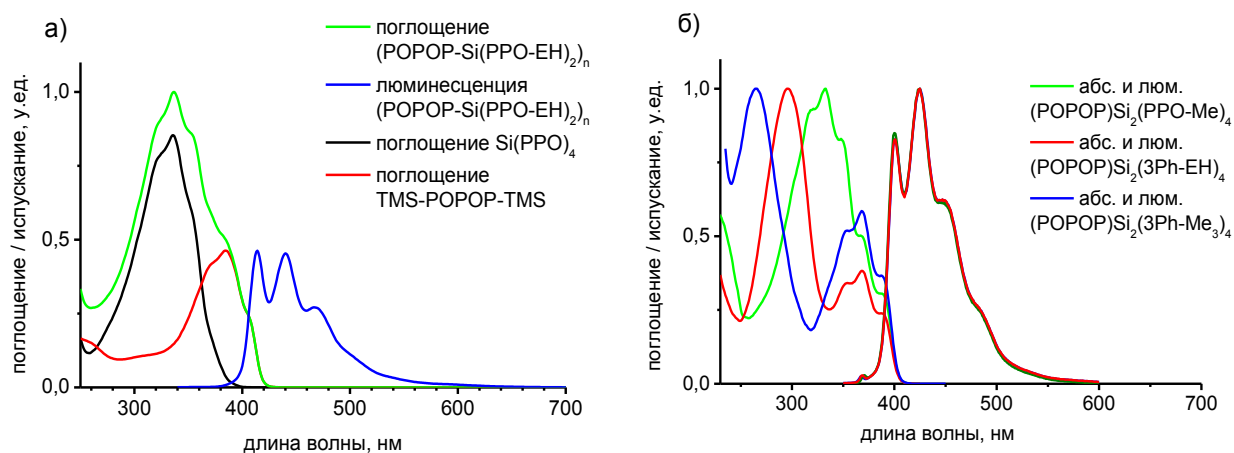


Рисунок 11. Сравнение спектров поглощения и люминесценции полимера $(\text{POPOP-Si(PPO-EN)}_2)_n$ с модельными соединениями (а), и олигомеров $(\text{POPOP})\text{Si}_2(\text{3Ph-EN})_4$, $(\text{POPOP})\text{Si}_2(\text{PPO-Me})_4$ и $(\text{POPOP})\text{Si}_2(\text{3Ph-Me}_3)_4$ друг с другом (б).

Изучение кинетики люминесценции показало, что для всех синтезированных олигомеров и полимера характерно очень короткие времена жизни люминесценции. В зависимости от длины света возбуждения (при поглощении донора или акцептора) времена жизни люминесценции несколько различаются. Так, например, при возбуждении центрального акцептора олигомера $(\text{POPOP})\text{Si}_2(\text{PPO-Me})_4$ время высвечивания составило 1,04 нс, что на 0,15 нс меньше чем для **POPOP** (1,19 нс). При возбуждении только донорных фрагментов время высвечивания уменьшилось до 0,98 нс. Подобные закономерности наблюдаются и для остальных олигомеров.

Таким образом, полученные кремнийорганические олигомерные и полимерные молекулярные антенны обладают уникальными оптическими характеристиками, а именно: большим молярным коэффициентом экстинкции, эффективным внутримолекулярным переносом энергии (до 99%), высоким квантовым выходом люминесценции (до 98%) и большим псевдостоксовским сдвигом (до 160 нм). Их спектры поглощения являются суперпозицией поглощения донорных и акцепторных фрагментов, входящих в их состав, а с увеличением количества донорных фрагментов пропорционально увеличивается коэффициент поглощения на соответствующей длине волны. Используя различные донорные фрагменты, можно настраивать максимум поглощения (рисунок 11б). При этом форма спектра люминесценции для

всех соединений одинакова и ее максимум находится при 425 нм, что соответствует области максимальной чувствительности фотоэлектронных умножителей (ФЭУ), используемых для регистрации излучения классических пластмассовых сцинтилляторов.

Изучение кинетики люминесценции показало, что все молекулярные антенны обладают очень короткими временами жизни высвечивания (порядка 1.0 нс), что является достаточно необычным для органических люминофоров с высоким квантовым выходом люминесценции. Данные результаты делают перспективным использование полученных в диссертации кремнийорганических молекулярных антенн в качестве активных компонентов в высокоэффективных пластмассовых сцинтилляторах.

Практическое использование

Исследование сцинтилляционной эффективности проводили в тонких пленках полистирола, которые получали в несколько этапов. Первоначально изготавливали в экструдере смесь полистирола и кремнийорганических олигомерных молекулярных антенн заданной концентрации. После этого полимерный композит формовали на гидравлическом прессе с образованием пленок толщиной 420 мкм.

Измерение сцинтилляционной эффективности с использованием источника α -частиц с энергией 5 МэВ для различных концентраций олигомера **(POPOP)Si₂(3Ph-EN)₄** показало, что при маленьких концентрациях наблюдается низкая эффективность. Связанно это, по-видимому, с недостаточным количеством донорных фрагментов, которые поглощают не всю энергию от полистирольной матрицы. С увеличением концентрации значение световыхода увеличивается и выходит на плато, что объясняется достижением максимального значения реабсорбции. Для лучших образцов, содержащих 3% **(POPOP)Si₂(3Ph-EN)₄** световыход оказался на 20 % выше по сравнению со стандартным пластмассовым сцинтиллятором на основе п-терфенила и **POPOP** (UPS-89, Amcrys-H, Украина). Хорошее соответствие теоретической модели, основанной на более высокой эффективности переноса энергии от фрагментов п-терфенила к **POPOP** по безызлучательному механизму по сравнению с излучательным переносом в классическом сцинтилляторе, и эксперимента подтверждает правильность положенного в основу

кремнийорганических молекулярных антенн принципа объединения в одну молекулу активатора и сместителя спектра.

Полученный полимер (**POPOP-Si(PPO-EH)₂**)_n был исследован в качестве светоизлучающего материала в электролюминесцентных устройствах. В зависимости от структуры ОСИДа наблюдаемый пик электролюминесценции варьировался в пределах 418-429 нм, что совпадает с данными, полученными для люминесценции в растворе. Во всех случаях наблюдалась высокая плотность тока при невысокой яркости излучения (до 408 Кд/м²), из чего можно сделать вывод, что данный полимер вряд ли можно использовать в качестве светоизлучающего активного слоя. Судя по полученным данным и уровню ВЗМО, вычисленному из ЦВА, это объясняется различной проводимостью электронов и дырок. Однако за счет высокой проводимости электронов, его можно использовать в качестве эффективного электрон-транспортного или дырочно-блокирующего слоя.

Регистрация Черенковского излучения является одним из эффективных методов изучения космического излучения высоких энергий. Чаще всего для этого используют вакуумные ФЭУ, однако из-за слабой чувствительности в коротковолновом диапазоне, значительную часть такого излучения зарегистрировать не удастся. Однако оказалось, что олигомер **TMS-3Ph-TMS**, полученный в качестве модельного соединения в данной работе, отлично подходит по оптическим характеристикам в качестве сместителя спектра для детектирования Черенковского излучения.

Исследование эффективности проводили путем покрытия ФЭУ (Hamamatsu 8" R5912) пленкой полимера Paraloid B72, содержащей люминофор **TMS-3Ph-TMS** с концентрацией 0,5 % масс. Толщина полученной пленки варьировалась в пределах 50-100 мкм. Проведенные измерения показали прирост эффективности детектирования излучения Черенковского на 15% при использовании спектросмещающего покрытия на основе **TMS-3Ph-TMS** по сравнению с обычным ФЭУ. Полученные экспериментальные данные хорошо согласовывались с теоретическими расчетами. Ожидается, что оптимизация процесса нанесения подобной спектросмещающей пленки на ФЭУ позволит получить еще больший прирост в эффективности регистрации Черенковского излучения.

ВЫВОДЫ

1. На основе реакций Ван Лёссена и катализируемого комплексами палладия прямого арилирования разработан подход к синтезу новых кремнийорганических производных олигофенилоксазолов линейного и разветвленного строения, характеризующийся высокой селективностью и хорошими выходами.
2. Впервые синтезированы новые кремнийорганические производные линейных олигофенилоксазолов: 1,4-*бис*{5-[4-(триметилсилил)фенил]-1,3-оксазол-2-ил}фенил (**TMS-POPOP-TMS**) и его изомер 1,4-*бис*{2-[4-(триметилсилил)фенил]-1,3-оксазол-5-ил}фенил (**TMS-isoPOPOP-TMS**). Исследование их спектрально-люминесцентных свойств показало, что все они обладают высоким квантовым выходом люминесценции и большим коэффициентом экстинкции. Изучением фотоокислительной стабильности установлено, что соединения, содержащие фрагмент **POPOP**, более устойчивы к фотоокислению, чем производные **isoPOPOP**.
3. Впервые синтезирован ряд новых разветвленных олигомерных и полимерных кремнийорганических молекулярных антенн – **(POPOP)Si₂(PPO-Me)₄**, **(POPOP)Si₂(PPO-Me)₆**, **(POPOP)Si₂(PPO-EH)₆**, **(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄**, **(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₆**, **(POPOP)Si₂(3Ph-Me₃)₄** и **(POPOP-Si(PPO-EH)₂)_n**, молекулы которых состоят из двух типов люминофоров, соединенных через атомы кремния, в центре которых находится акцепторный фрагмент **POPOP**, а на периферии – донорные терфенильные или 2,5-дифенилоксазольные фрагменты.
4. Выявлено, что, изменяя структуру донорного фрагмента, можно регулировать фазовое поведение и растворимость разветвленных кремнийорганических молекулярных антенн: введение терфенильных групп приводит к получению кристаллических олигомеров, а **PPO** или **3Ph-Me₃** – аморфных.
5. Методами оптической спектроскопии и спектрофлуориметрии в УФ и видимом диапазоне установлено, что полученные олигомеры и полимер обладают высоким квантовым выходом люминесценции (до 99%) и большим коэффициентом экстинкции (до $2,83 \times 10^5 \text{ см}^{-1}\text{М}^{-1}$), причём последний пропорционален количеству донорных фрагментов. За счет эффективного фотоиндуцированного внутримолекулярного переноса энергии (до 99%), наблюдается увеличение псевдостокового сдвига до 160 нм, что является одним из лучших результатов для

органических люминофоров, излучающих свет в коротковолновом диапазоне спектра. Изучение кинетики люминесценции выявило, что время жизни люминесценции для полученных соединений составляет порядка 1 нс, причем оно сокращается с введением донорных фрагментов в структуру олигомера.

6. Выявлены основные направления применения разработанных олигомеров и полимеров в органической фотонике и оптоэлектронике: в качестве высокоэффективных спектросместителей в пластмассовых сцинтилляторах и детекторах Черенковского излучения, а также в качестве функциональных слоев в органических светоизлучающих диодах.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

1. N. Surin, O. Borshchev, S. Ponomarenko, M. Skorotetcky, B. Lubsandorzhiev, N. Lubsandorzhiev, A. Pakhorukov, Novel wavelength shifters to improve sensitivity of vacuum photodetectors to cherenkov light // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2014, 766, 160–162.
2. M.S. Skorotetcky, O.V. Borshchev, N.M. Surin, I.B. Meshkov, A.M. Muzafarov, S.A. Ponomarenko, Novel cross-linked luminescent silicone composites based on reactive nanostructured organosilicon luminophores // *Silicon*, 2015, 7, 2, 191–200.
3. S.A. Ponomarenko, N.M. Surin, O.V. Borshchev, M.S. Skorotetcky, A.M. Muzafarov / Nanostructured organosilicon luminophores as a new concept of nanomaterials for highly efficient down-conversion of light // *Proc. of SPIE*, 2015, Vol. 9545, 954509.
4. M.S. Skorotetcky, O.V. Borshchev, N.M. Surin, Y. Odarchenko, S.A. Pisarev, S.M. Peregudova, K.W. Törnroos, D. Chernyshov, D.A. Ivanov, S.A. Ponomarenko, Synthesis and photostability of 1,4-bis(5-phenyloxazol-2-yl)benzene (POPOP) structural isomers and their trimethylsilyl derivatives // *Dyes Pigm.*, 2017, 141, 128–136.
5. О.В. Борщёв, С.А. Пономаренко, М.С. Скоротецкий, Н.М. Сурин / Разветвленные олигоарилсиланы с реакционноспособными концевыми группами и способ их получения / *Патент РФ* - № 2544863; Заявл. 05.12.2012; Оpubл. 20.03.2014, Бюлл. №8. – 28 с.
6. С.А. Пономаренко, О.В. Борщёв, Н.М. Сурин, М.С. Скоротецкий / Новые разветвленные олигоарилсиланы и способ их получения / *Патент РФ* - № 2544863; Заявл. 07.06.2013; Оpubл. 10.08.2014, Бюлл. №22. – 21 с.

7. S.A. Ponomarenko, O.V. Borshchev, N.M. Surin, M.S. Skorotetsky / Novel branched oligoarylsilanes and method for producing same / *European Patent Application* - № EP3006486A1; Application number EP20130886447, priority date: 07.06.2013; published 13.04.2016.
8. S.A. Ponomarenko, O.V. Borshchev, N.M. Surin, M.S. Skorotetsky / Branched Oligoarylsilanes and Method for Producing Same / *US patent Application* - № US20160108065A1; Application number US14895188, priority date: 07.06.2013; published 21.04.2016.
9. М.С. Скоротецкий, О.В. Борщев, М.Н. Сурин, С.А. Писарев, С.А. Пономаренко. Синтез и люминесцентные свойства олигомеров на основе производных фенилоксазола // *Тезисы докладов VI Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2014»* Москва, Россия, 27-31 января, 2014. - С. 590.
10. M.S. Skorotetsky, N.M. Surin, O.V. Borshchev, S.A. Ponomarenko. Novel highly efficient blue-emitting branched oligoarylsilanes based on phenyloxazoles // *Abstract book. 7th International Conference on Molecular Electronics ElecMol 2014*, Strasbourg, France, 24-29 August, 2014. -С. 153.
11. С. Скоротецкий, О.В. Борщев, Н.М. Сурин, С.А. Писарев, С.А. Пономаренко. Синтез и люминесцентные свойства олигомеров на основе производных фенилоксазола // *Устный доклад Зимняя конференция молодых ученых по органической химии*, Московская область, 18-21 января, 2015. – С. 93.
12. Skorotetsky M. S., Borshchev O. V., Surin N. M., Ponomarenko S. A. Synthesis and properties of POPOP structural isomers and their trimethylsilyl derivatives // *Abstract book. V international conference engineering of scintillation materials and radiation technologies*, Minsk, Belarus, 26-30 September, 2016. –С. 111.