

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ИМ. Н. С. ЕНИКОЛОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

СКОРОТЕЦКИЙ МАКСИМ СЕРГЕЕВИЧ

**СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ
ОЛИГОМЕРНЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ
АНТЕНН НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ
ФЕНИЛОКСАЗОЛОВ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

Чл.-корр.РАН,

доктор химических наук,

Пономаренко С.А.

Москва – 2017

Оглавление

Оглавление	2
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ.	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1. Флуоресцентный резонансный перенос энергии.....	14
1.1.1 Общие понятия	14
1.1.2 Принцип флуоресцентного резонансного переноса энергии	17
1.1.3 Измерение эффективности флуоресцентного резонансного переноса энергии	20
1.2 Люминесцентные олигомеры, обладающие эффектом молекулярной антенны	22
1.2.1 Люминесцентные антенны на основе люминофоров BODIPY	22
1.2.2 Люминесцентные антенны на основе кремнийорганических люминофоров.....	30
1.2.2.1 Взаимодействие сопряженной системы с кремнием.....	30
1.2.2.2 Получение олигомерных молекулярных антенн на основе кремнийорганических производных	31
1.2.2.3 Способы получения кремнийорганических полимеров с сопряженными фрагментами	36
1.3 Применение молекулярных антенн в фотовольтаических ячейках.43	
1.3.1 Антенна химически связана с красителем	45
1.3.2 Молекулярная антенна в растворе электролита	53
1.3.3 Материалы с дырочной проводимостью в качестве антенн для применения в твердотельных солнечных батареях на основе красителей	53

1.4 Синтетические методы получения фенилоксазолов	58
1.4.1 Методы получения фенилоксазолов путем сборки гетероцикла.	58
1.4.2 Синтетические методы, основанные на реакции металл- катализируемого арилирования оксазола.....	65
1.4.3 Механизм реакции металл-катализируемого арилирования оксазола.	72
ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ.....	78
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	80
2.1 Реагенты, растворители и материалы.....	80
2.2 Методики получения соединений	81
2.3 Физико-химические методы исследования	109
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	115
3.1 Синтез и свойства линейных кремнийорганических производных олигофенилоксазолов	115
3.2 Синтез кремнийорганических молекулярных антенн на основе производных олиго- и полифенилоксазолов	128
3.3 Термические свойства и фазовое поведение	145
3.4 Электрохимические и оптические свойства.....	147
3.5 Применение.	162
3.5.1 Сцинтилляционные свойства.	162
3.5.2 Электролюминесцентные свойства.....	165
3.5.1 Детектирование Черенковского излучения.....	166
ВЫВОДЫ.....	170

БЛАГОДАРНОСТИ.....	172
---------------------------	------------

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	173
-------------------------------	------------

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ.

IPMTDOV - 2-изопропокси-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

ОСИД - органические светоизлучающие диоды

ОСБ – органические солнечные батареи

ОПТ - органические полевые транзисторы

$\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ - 1,1'-*бис*(дифенилфосфино)ферроценпалладий(II) хлорид

ГЖХ - газо-жидкостная хроматография

ВЭЖХ - высокоэффективная жидкостная хроматография

ГПХ - гель-проникающая хроматография

ДМФА - N,N-диметилформамид

ДСК - дифференциальная сканирующая калориметрия

ТГА - термогравиметрический анализ

ТГФ – тетрагидрофуран

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

КНЛ – кремнийорганические наноструктурированные люминофоры

ТСХ - тонкослойная хроматография

ЯМР - ядерный магнитный резонанс

$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ - *тетра*кис(трифенилфосфин)палладий(0)

PLQY - квантовый выход фотолюминесценции

ЕТЕ – эффективность переноса энергии

FRET - резонансный перенос энергии электронного возбуждения по механизму Фёрстера

DSSC - солнечные батареи сенсibilизированные красителями

ФЭУ – фотоэлектронный умножитель

ВВЕДЕНИЕ

Сопряженные олигомеры и полимеры в последнее время не только вызывают обширный интерес у исследователей [1-3], но и находят широкое применение в качестве биосенсоров, активных компонентов органических солнечных батарей (ОСБ), органических полевых транзисторов (ОПТ), органических светоизлучающих диодов (ОСИД) и др. [4,5]. 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 [6]. С другой стороны, значительные усилия исследователей были направлены на изучение уникальных оптических свойств люминесцентных разветвленных, сверхразветвленных и дендритных макромолекул [7-10].

Недавно в ИСПМ РАН был разработан новый класс кремнийорганических разветвлённых люминесцентных макромолекул, обладающих эффективным внутримолекулярным переносом энергии, который так же называется эффектом «молекулярной антенны» [11]. 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 заданным углом друг относительно друга, при этом один из них является донором, а другой – акцептором энергии электронного возбуждения. Кроме того, в случае подбора люминофоров с определёнными характеристиками, такие системы 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 также отнести большое сечение поглощения,

огромный псевдостоксовский сдвиг*, позволяющий свести к минимуму эффект самопоглощения не только в концентрированных растворах, но и в тонких пленках, а также возможность настраивать такие важные оптические свойства как поглощение и люминесценцию на заданный спектральный диапазон.

Одним из перспективных применений такого класса люминофоров является использование их в качестве активных компонентов пластмассовых сцинтилляционных материалов, которые способны испускать фотоны видимого диапазона спектра под действием ионизирующего излучения. Классический пластмассовый сцинтиллятор представляет собой раствор органических люминофоров двух типов (активатора и сместителя спектра) в полимерной матрице – как правило, полистироле или поливинилтолуоле [12]. 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 [13]. Благодаря уникальной структуре кремнийорганических разветвлённых люминесцентных макромолекул, можно соединить в одной молекуле активатор и сместитель спектра таким образом, что между ними может происходить эффективный безызлучательный перенос энергии и тем самым исключить потери на переизлучение света [14,15]. Для этого требуется использование органических люминофоров, которые могут хорошо поглощать свет в ультрафиолетовом диапазоне, соответствующем спектру радиолюминесценции полимерной матрицы, и обладать эффективной люминесценцией. На сегодняшний день в промышленности широко используются в качестве активаторов *p*-терфенил и 2,5-дифенилоксазол (**PPO**), а в качестве сместителя спектра – 1,4-ди[2-(5-фенилоксазолил)]фенилен (**POPOP**) [16], обладающие наилучшими оптическими характеристиками. Однако описанные в литературе стандартные методы получения фенилоксазольных производных (как правило, в среде сильных кислот)

* Стоксовский сдвиг определяется расстоянием между максимумами поглощения и люминесценции хромофора, однако в случае КНЛ максимум поглощения не соответствует колебательному уровню с которого происходит испускание фотона. Для КНЛ это расстояние фактически определяется разницей между максимумами поглощения донорного и люминесценцией акцепторного фрагментов.

не подходят для получения из них кремнийорганических люминофоров, не устойчивых в кислой среде [17]. 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 [18, с. 516]. Поэтому разработка условий синтеза разветвленных кремнийорганических люминесцентных производных фенилоксазолов и получение новых функциональных материалов для органической фотоники является актуальной научной задачей, на решение которой и была направлена данная диссертационная работа.

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

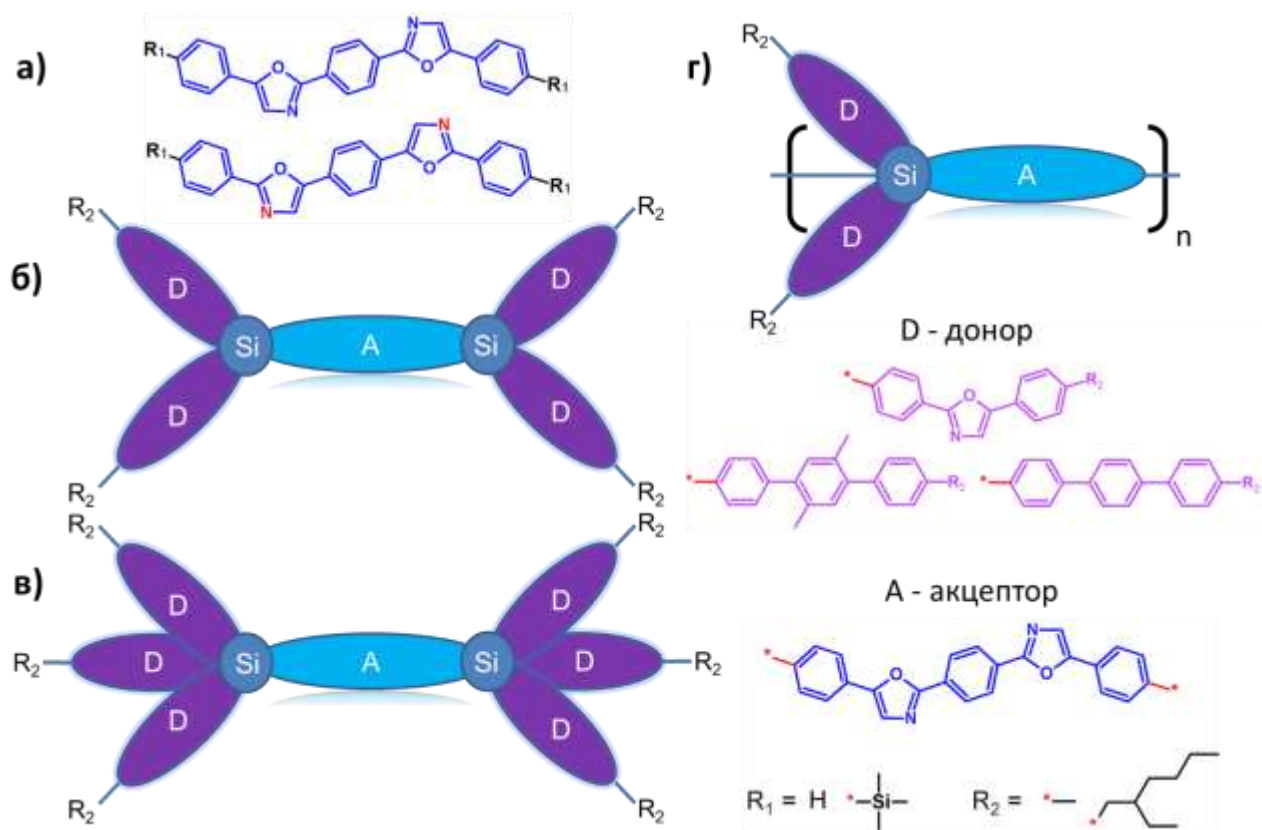


Схема 1. Схематическое изображение люминесцентных кремнийорганических олигомеров на основе производных фенилоксазолов линейной (а) и разветвленной (б, в) структуры, а также их полимерных аналогов (г).

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 взаимосвязи 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-фенилоксазолил-5)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 высокими квантовыми выходами люминесценции и эффективным внутримолекулярным переносом энергии электронного возбуждения от донорных фрагментов к акцепторному. Изучение спектров поглощения в разбавленных растворах показало, что для всех соединений они являются суперпозицией поглощения донорных и акцепторных фрагментов, что говорит об отсутствии электронного взаимодействия между сопряженными фрагментами, расположенными между атомами кремния. За счет эффективного внутримолекулярного переноса энергии от донорных фрагментов к акцепторному на спектрах излучения наблюдается только люминесценция центрального фрагмента **POPOP**. 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 конкретным практическим применением полученных в работе

кремнийорганических молекулярных антенн является использование их в пластиковых сцинтилляторах. Благодаря замене активатора и спектросместителя в классическом сцинтилляторе одной макромолекулой – молекулярной антенной, можно добиться повышения эффективности переизлучения радиolumинесценции полимерной матрицы за счет устранения стадии излучательного переноса энергии от активатора к спектросместителю, что в перспективе позволит получить более эффективные детекторы ионизирующего излучения. Так же за счет короткого времени люминесценции, характерного для полученных соединений, можно повысить быстродействие сцинтилляционных датчиков.

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 нанокомпозиты» (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).

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, **PPO** и **POPOP**. 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 спектросместителей в полистирольных сцинтилляторах, функциональных слоях органических светоизлучающих диодов и детекторах космического излучения.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Флуоресцентный резонансный перенос энергии

1.1.1 Общие понятия

Резонансный перенос энергии по Фёрстеру (Förster) (FRET) (в иностранной литературе используются такие термины как “Förster resonance energy transfer”, “fluorescence resonance energy transfer” или “resonance energy transfer”) – одно из важнейших физических явлений, которое имеет огромное значение как в биологических системах, так и для потенциального применения в оптоэлектронике и тонкоплёночных оптоэлектронных устройствах [19]. По своей природе FRET - это механизм, описывающий безызлучательный перенос энергии от возбуждаемого донора к подходящему акцептору, сильно зависящий от расстояния между ними и их взаимной ориентации. С момента его открытия полвека назад, он все больше находит применение в таких областях науки, как молекулярная биология, химия, фармацевтика и т.д. [20-27]. Техника, в основе которой используется FRET, применяется в оптической микроскопии, что позволяет определить расстояние между молекулами с точностью до нанометра, как *in vitro* так и *in vivo*. Он широко применяется для исследования структуры и динамики белков, нуклеиновых кислот, конформационных и надмолекулярных структур различных растворов полимеров, в детектировании и визуализации межмолекулярных взаимодействий и т.д. [28,29].

Расстояние, на которое безызлучательно может передаваться энергия по механизму FRET, зависит от характеристик хромофоров и лежит в диапазоне 1-10 нм, что хорошо подходит для исследования как внутримолекулярных, так и межмолекулярных взаимодействий в пределах размеров макромолекул. Хромофоры, используемые для этих целей, обычно называют флуоресцентными метками. Недавний прогресс в улучшении данной техники привел к качественным и количественным улучшениям, включая разрешение в пространстве, увеличение диапазона расстояний и чувствительности [30].

Молекулярная антенна – это система из нескольких типов хромофоров, способных взаимодействовать между собой таким образом, что между ними может происходить эффективный безызлучательный перенос энергии. Термин «молекулярные антенны» был впервые введен Бальцани (Balzani) и Леном (Lehn) [31-33]. Благодаря разработанным синтетическим методам, авторам удалось получить ряд высокомолекулярных дендритных структур на основе комплексов металлов, обладающих внутримолекулярным переносом энергии. За счет высокой способности такой структуры поглощать свет в видимом диапазоне, авторы предложили использование полученных материалов в качестве антенны для сбора солнечного света. Подобные свойства демонстрируют живые организмы, где перенос фотоиндуцированной энергии используется для эффективного поглощения солнечной энергии и транспорта ее к реакционному центру, преобразующему ее в химический потенциал [34]. Биоорганизмы обладают самой сложной и продвинутой системой переноса энергии по принципу молекулярной антенны, известной также как светособирающие комплексы (в иностранной литературе используют термины “light-harvesting antennae” или “light-harvesting complex”). Крупнейший изученный массив молекул, который обеспечивает необходимый перенос солнечной энергии по типу молекулярной антенны, был найден в зеленых бактериях (chlorobiaceae). Такие молекулярные комплексы насчитывают в своем составе от 1000 до 2000 хромофорных фрагментов на каждый реакционный центр [35]. Особенностью таких систем является возможность даже при очень низкой плотности фотонов эффективно их поглощать и переносить энергию к реакционному центру. В тоже время, при высокой плотности фотонов такая молекулярная антенна переключает свои свойства, чтобы справиться с перегрузкой и тем самым предохраняет организм от последствий случайного образования высокоактивных радикалов [36].

Флуоресцентный резонансный перенос энергии может происходить между хромофором в возбужденном состоянии, который является донором (D), способным передать энергию электронного возбуждения к близлежащему

хромофору, выступающему в роли акцептора (А), посредством безызлучательного переноса через диполь-дипольное взаимодействие дальнего порядка [37]. Теоретические модели, поддерживающие подобную передачу энергии, основаны на концепции взаимодействия возбужденного донора как осциллирующего диполя, который может претерпевать обмен энергии со вторым диполем со схожей резонансной частотой. В связи с этим, резонансный перенос энергии является аналогом связанных осцилляторов – как пара камертонов, вибрирующих с одинаковой частотой. В противоположность ему, излучательный перенос энергии требует излучение и реабсорбцию фотона и зависит от физических размеров и оптических свойств флуорофоров, так же, как и от геометрии взаимодействия и различных путей волнового фронта [38]. В отличие от излучательного механизма, FRET может дать больше информации относительно структуры пары донор-акцептор. Явление FRET происходит без излучения фотона. Так же не требуется, чтобы акцептор обладал флуоресценцией. Тем не менее, в большинстве случаев как донор, так и акцептор – это флуоресцентные молекулы.

Безызлучательный перенос энергии происходит через гораздо большее расстояние, чем эффекты ближнего взаимодействия, оказываемые растворителем. Одновременно с этим диэлектрическая природа растворителя, расположенного между донором и акцептором, оказывает незначительное влияние на резонансный перенос энергии, который в основном зависит от расстояния. Вследствие этого, FRET не чувствителен к сольватирующей оболочке флуорофоров, что позволяет получать уникальные данные по сравнению с растворитель-зависимыми процессами, такими как тушение флуоресценции, реакции в возбужденном состоянии, релаксация растворителя или анизотропные измерения. Основным влиянием растворителя на хромофоры при изучении резонансного переноса энергии является изменение спектрально-люминесцентных параметров донора и акцептора.

1.1.2 Принцип флуоресцентного резонансного переноса энергии

В процессе FRET первоначально донор поглощает энергию вследствие возбуждения светом определенной длины волны и затем безызлучательно переносит энергию электронного возбуждения близлежащему хромофору – акцептору (рисунок 1).

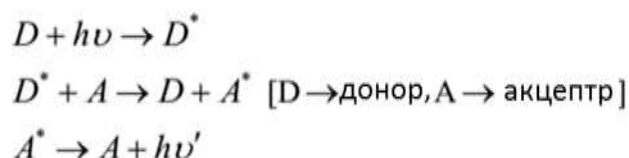


Рисунок 1. Схематическое изображение процессов, происходящих в системе с двумя хромофорами, между которыми может происходить FRET. D - донорный хромофор. A - акцепторный хромофор.

Перенос энергии проявляется через полное или частичное тушение флуоресценции донора и сокращение времени жизни его возбужденного состояния одновременно с увеличением интенсивности флуоресценции акцептора. На диаграмме Яблонского (Jabłoński) (рисунок 2) представлен спаренный переход, включающий эмиссию донора и поглощение акцептора во время FRET. В присутствии подходящего акцептора, донорный хромофор передает свою энергию возбужденного состояния напрямую к акцептору без излучения фотона.

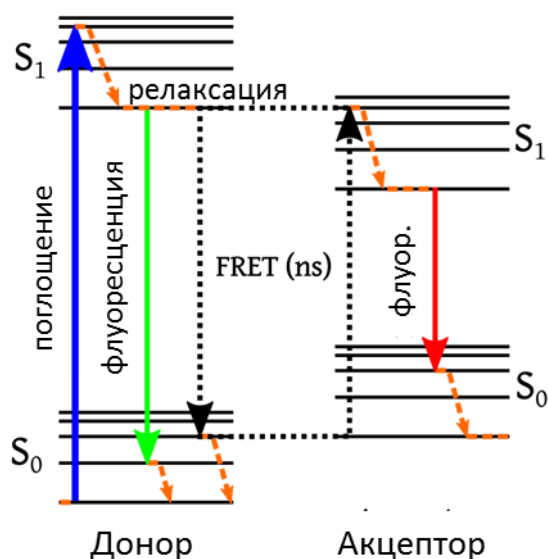


Рисунок 2. Диаграмма Яблонского иллюстрирующая FRET между энергетическими уровнями донорного и акцепторного хромофоров.

Для того, чтобы происходил FRET необходимо соблюдение всех следующих обязательных условий: 1) спектр люминесценции донора должен перекрываться со спектром поглощения акцептора (рисунок 3), при этом степень перекрывания называется спектральным интегралом перекрывания (J); 2) оба хромофора должны находиться рядом с друг другом (обычно это расстояние находится в пределах 1-10 нм); 3) диполи обоих молекул должны быть расположены в пространстве как можно более параллельно друг к другу.

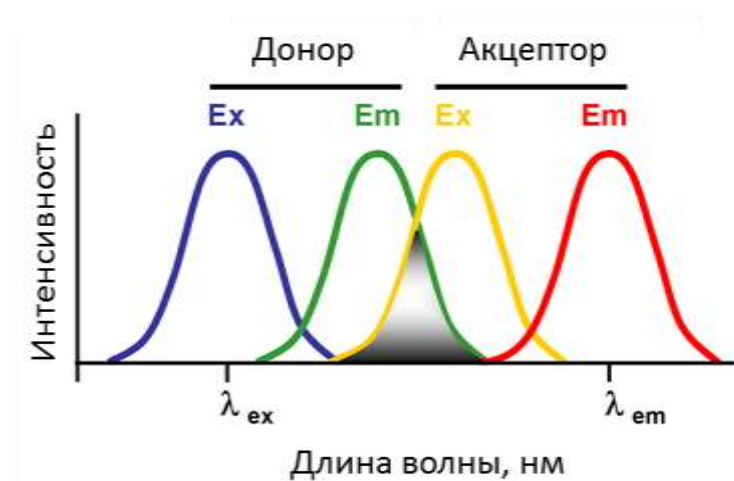


Рисунок 3. Спектры поглощения (E_x) и испускания (E_m) идеальной пары донор-акцептор. Серым обозначена площадь перекрывания спектра люминесценции донора и поглощения акцептора.

Т. Фёрстер (Т. Förster) показал [39], что эффективность переноса (E_{FRET}) обратно пропорциональна расстоянию между донором и акцептором в шестой степени и описывается уравнением 1:

$$E_{FRET} = R_0^6 / (R_0^6 + r^6) \quad (1)$$

где R_0 – это радиус Фёрстера, при котором половина энергии возбуждения от донора была передана акцептору.

Таким образом, радиус Фёрстера это такое расстояние, при котором эффективность переноса энергии составляет 50% (в иностранной литературе используется термин Energy transfer efficiency (ETE)). Радиус Фёрстера зависит от квантового выхода люминесценции донора в отсутствие акцептора (Q_D), интеграла перекрывания (J), индекса преломления растворителя (n), ориентации диполей в пространстве (k), а также от взаимного расположения молекул донора и акцептора, и описывается уравнением 2 [40]:

$$R_0^6 = \frac{9 (\ln 10)}{128 \pi^5 N_A} \frac{\kappa^2 Q_D}{n^4} J \quad (2)$$

Таким образом, эффективность FRET зависит от расстояния между донором и акцептором, взаимной ориентации диполей молекул, квантового выхода донора и спектрального интеграла перекрывания. Любые процессы, которые влияют на расстояние между донором и акцептором, будут влиять на эффективность FRET, позволяя тем самым этот эффект измерить при условии отсутствия или учета различных артефактов. Например, для измерения расстояния между двумя активными сайтами белка, которые были помечены парой подходящих хромофоров донор-акцептор, можно контролировать их конформационные изменения через эффективность переноса энергии между ними.

1.1.3 Измерение эффективности флуоресцентного резонансного переноса энергии

Измерение эффективности FRET можно осуществить множеством методов [41,42]. Существующие способы основаны на измерении интенсивности люминесценции или времени жизни возбужденного состояния донора, интенсивности люминесценции акцептора, или изменении интенсивности люминесценции смеси донор-акцептор. В случае, когда акцептор не люминесцирует, эффективность определяют первым или вторым методом. Самым простым способом проверить наличие переноса энергии является возбуждение смеси донора и акцептора светом с длиной волны, соответствующей поглощению только донора. Так как FRET может привести как к уменьшению флуоресценции донора, так и к увеличению люминесценции акцептора. соотношение между этими параметрами можно легко измерить. Преимущество данного метода заключается в том, что мера взаимодействия может быть проведена независимо от абсолютной концентрации хромофоров. Так как не все акцепторы обладают флуоресценцией, они могут быть использованы как ее тушители [43]. В этом случае такое взаимодействие выражается в уменьшении сигнала люминесценции донора, находящегося рядом с такой молекулой. Рисунок 4 иллюстрирует обнаружение FRET в смеси донора и акцептора:

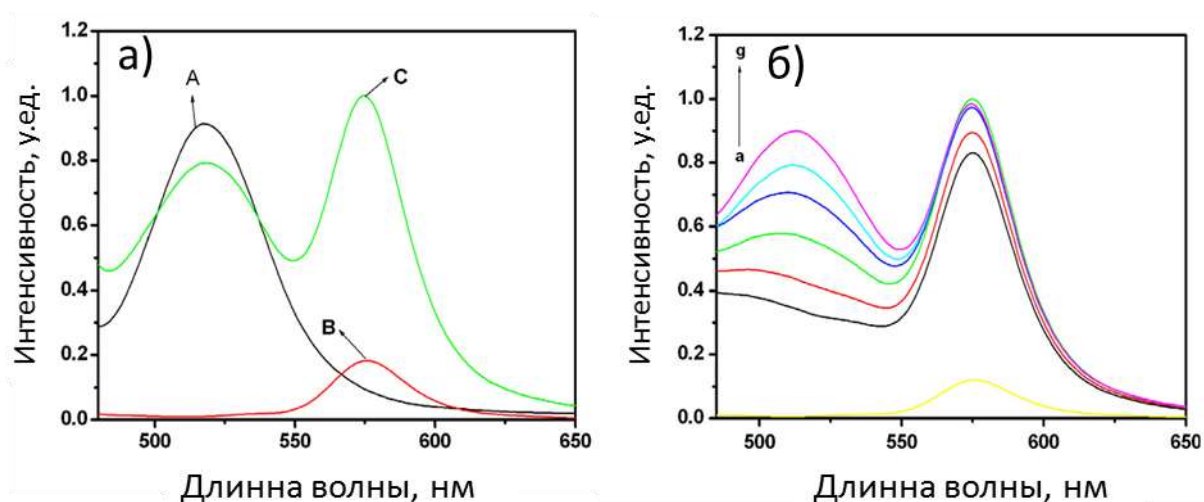


Рисунок 4. а) -спектры флуоресценции донора (черная кривая), акцептора (красная кривая) и их смеси (зеленая кривая) в растворе. б) - с увеличением концентрации донора интенсивность люминесценции акцептора увеличивается [44].

Эффективность переноса энергии можно легко посчитать, измерив квантовый выход люминесценции донора в смеси с акцептором ($PLQY_{D+A}$) и в индивидуальном состоянии ($PLQY_D$). В таком случае E_{FRET} будет равна отношению $PLQY_{D+A}$ к $PLQY_D$. Однако на практике квантовый выход обычно не измеряют. Если поглощение донора на длине возбуждения и его концентрация одинаковы для этих двух образцов, E_{FRET} можно рассчитать как отношение интенсивности люминесценции донора в смеси с акцептором (I_{D+A}) к интенсивности люминесценции донора в индивидуальном состоянии (I_D) - уравнение 3. Измерение интенсивности люминесценции необходимо проводить на такой длине волны, где не люминесцирует акцептор. Ограничением этого метода является невозможность в некоторых случаях получить образцы с одинаковой концентрацией донора.

$$E = 1 - \frac{I_{DA}}{I_D} \quad (3)$$

Другой метод измерения эффективности FRET, широко использующийся в последнее время, заключается в измерении кинетики люминесценции донора в смеси с акцептором и в индивидуальном виде. В этом случае перенос энергии проявляется в уменьшении времени жизни возбужденного состояния донора. Так как время жизни возбужденного состояния не зависит от концентрации, в данный метод менее склонен к ошибкам, связанным с точностью измерения концентраций хромофоров. Как бы то ни было, этот метод применим только тогда, когда время жизни возбужденного состояния донора в отсутствии акцептора не изменяется. Однако, при прививке хромофора на молекулу белка, достаточно часто время жизни его возбужденного состояния может меняться.

1.2 Люминесцентные олигомеры, обладающие эффектом молекулярной антенны

1.2.1 Люминесцентные антенны на основе люминофоров BODIPY

Особый интерес представляет захватывающий рост в применении борных дипиррометиленовых красителей (в иностранной литературе чаще всего используется аббревиатура BODIPY - boron-dipyromethene) как основного строительного блока в молекулярных антеннах [7]. Своей популярности они обязаны синтетической универсальности и простоте их получения, а также приемлемым фотофизическим свойствам - достаточной стабильностью, высоким молярным коэффициентом экстинкции, узким спектром люминесценции и высоким квантовым выходом [45]. Более того, хорошо отработаны синтетические схемы, позволяющие легко вводить различные функциональные группы на периферию дипиррольного кольца BODIPY, включая мезо- положение, а также при атоме бора. Синтетические преимущества красителей на основе BODIPY обусловлены простой пост-функционализацией, позволяющей легко создавать целые библиотеки красителей. А хорошо проработанные комбинации различных методик клик-химии для подобных систем, нашли широкое распространение в флуоресцентной микроскопии биоактивных соединений [46].

Однако общей проблемой данного класса веществ, как и для многих других органических красителей, является малое расстояние между максимумами спектров поглощения и испускания, которое называется Стоксовским сдвигом. Эта проблема приводит к ограничению практического применения органических люминофоров, например, к снижению разрешающей способности в флуоресцентной микроскопии и к значительной потере в интенсивности люминесценции.

Одним из путей решения данной проблемы является использование системы точно подобранных различных люминофоров (донор-акцептор), способных участвовать в переносе энергии (эффект молекулярной антенны).

Схематично они представляют собой одну молекулу со структурой донор-спейсер-акцептор, где акцептор соединен нефункциональным спейсером с донором, который можно возбуждать с высокой селективностью. В качестве спейсеров чаще всего применяют алкильный, фенилацетиленовый, или просто ацетиленовый фрагменты, используя для их получения катализируемые комплексами палладия и никеля реакции кросс-сочетания. Хромофоры на основе BODIPY чаще используют в качестве донорного фрагмента, чем акцепторного [47]. Самым удобным способом соединить несколько хромофоров для BODIPY является замещение атомов фтора при боре, которые могут легко взаимодействовать с магниейорганическими прекурсорами или вступать в реакцию гетероарилирования с этинильодфенильными производными. Например, полученные таким способом молекулярные антенны **I-III** обладают интенсивным поглощением в области 370 нм, обусловленным пиреновыми фрагментами, и люминесценцией в красном и инфракрасном диапазоне (643-754 нм) (рисунок 5) [48]. Интересным оказалось, что даже при длине волны люминесценции более 700 нм, квантовый выход остаётся достаточно высоким (33%). Эффективность внутримолекулярного переноса энергии составила порядка 60-70% для разных случаев, при этом на спектрах люминесценция пирена (донора) полностью отсутствовала.

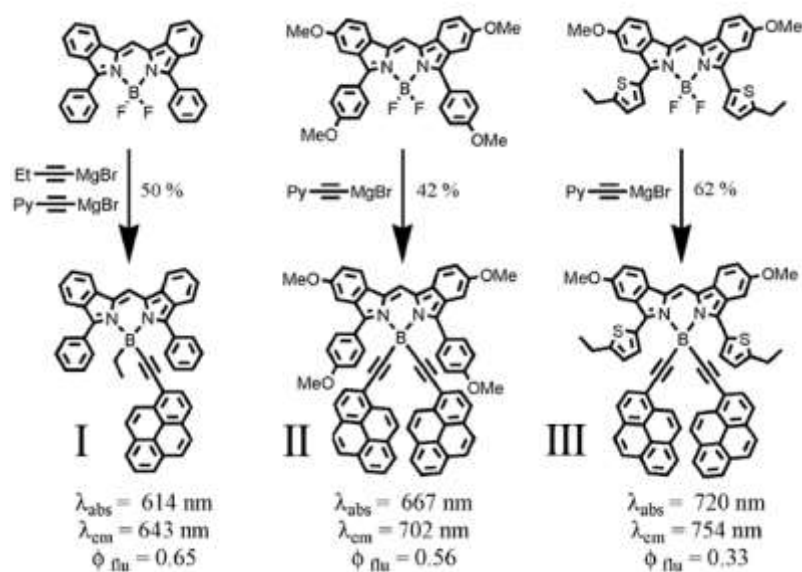


Рисунок 5. Пример образования молекулярных антенн на основе BODIPY [48].

В работе [49] были синтезированы молекулярные антенны **IV** и **V**, в которых молекулы BODIPY являются как донорными, так и акцепторными фрагментами. Для этого сначала было получено дибензальдегидное производное центрального акцепторного хромофора, которое по реакции с диметилпирролом в присутствии этилового эфира трифторида бора позволило получить конечное соединение с несколькими донорными фрагментами (рисунок 6).

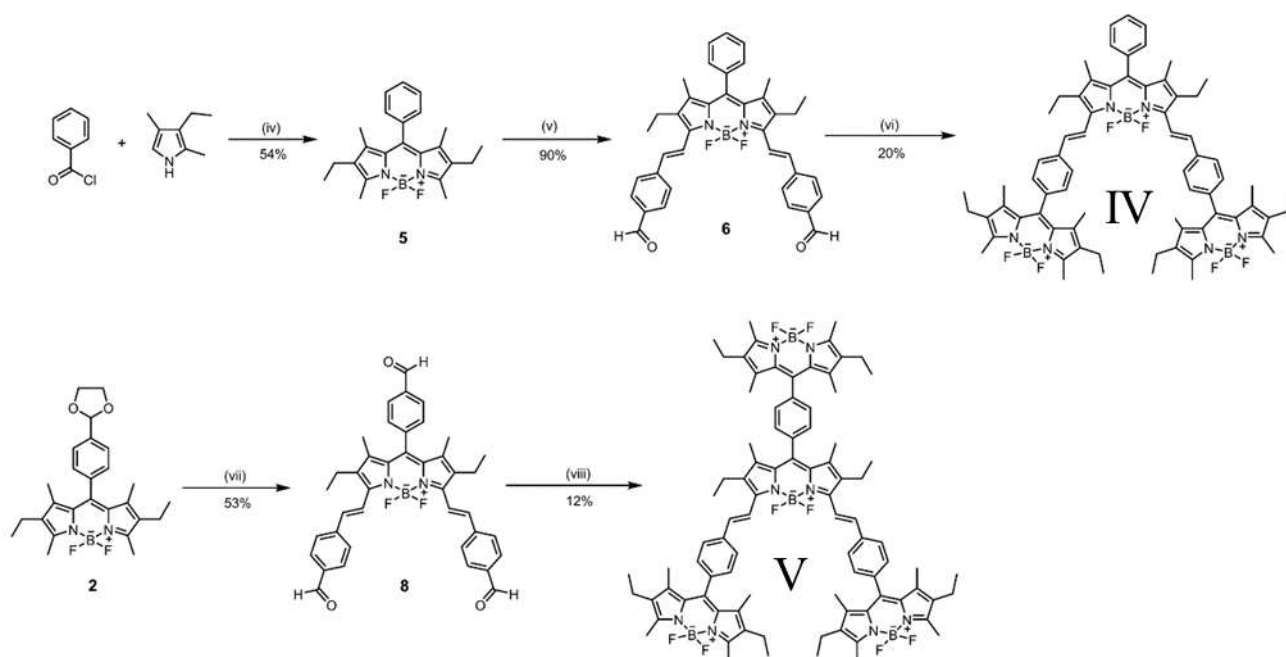


Рисунок 6. Синтез молекулярных антенн, описанный в работе [49].

Полученные системы обладают высокой эффективностью поглощения света в области 525 нм, а их спектр является суперпозицией поглощения отдельно взятых донора и акцептора, что говорит о слабом электронном взаимодействии между хромофорами. На спектрах излучения хорошо видно, что происходит полное тушение люминесценции донора и наблюдается пик на длине волны 670 нм, соответствующий люминесценции центрального акцептора. Расчет эффективности переноса энергии показал, что он равен 72% в обоих случаях. Минусом этих молекулярных антенн является их низкий квантовый выход

люминесценции, который составил 22-24% а также невысокий выход реакции на последней стадии.

Большое число работ, благодаря простоте синтеза BODIPY, посвящено мультикаскадным системам, состоящим более чем из двух разных хромофоров. Так, в работе [50] авторам удалось синтезировать с использованием реакции кросс-сочетания на палладии соединения с центральными бордиазиндаценовым и бордибензопиррометильным фрагментами, излучающими свет в зеленом (VI) и красном диапазоне спектра (VII) (рисунок 7). В их состав входит до трех донорных фрагментов, позволяющих эффективно поглощать свет в диапазоне 200-550 нм. Главной заслугой авторов является разработка метода функционализации центрального фрагмента йодфенильным производным путем замещения атомов фтора, что позволяет на последующей стадии по реакции кросс-сочетания получать несимметричный прекурсор. А введение полярной защитной группы позволяет упростить очистку люминофора.

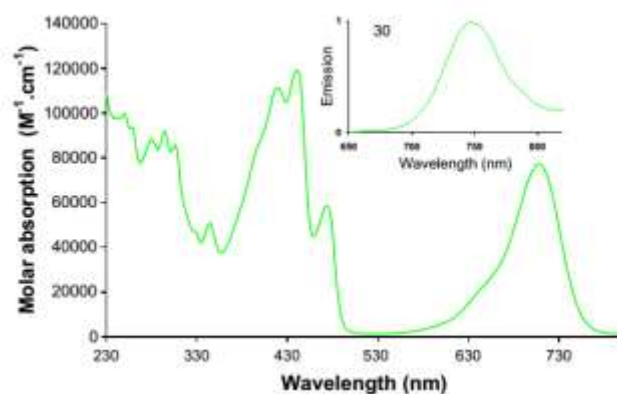
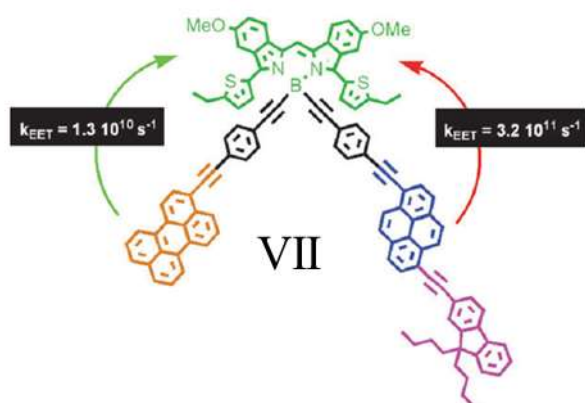
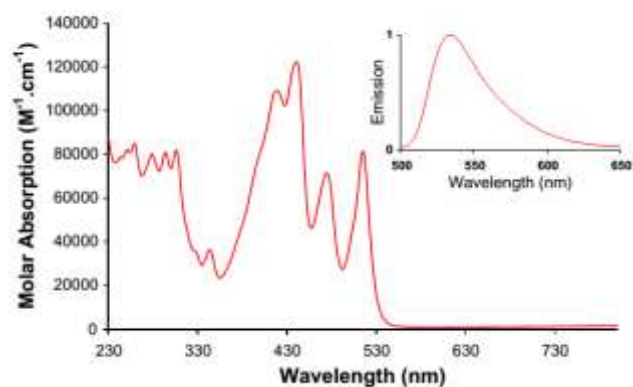
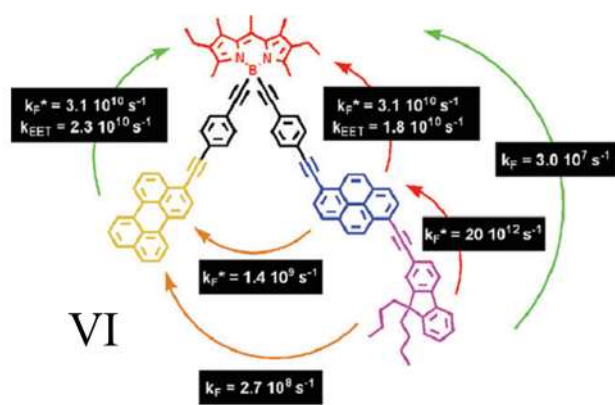


Рисунок 7. Структурная формула молекулярной антенны **VI** и **VII** со схемой возможных процессов внутримолекулярного переноса энергии, а также спектр поглощения и люминесценции [50].

С использованием большого количества модельных соединений удалось полностью описать последовательность переноса энергии в такой системе. Возбуждение светом с длиной волны, характерной поглощению любого из донорных фрагментов, приводит к люминесценции исключительно центрального фрагмента BODIPY. Значение эффективности переноса энергии составило порядка 75-100%.

Для обеспечения эффективного переноса энергии в таких каскадных системах необходимо строго контролировать структуру молекулы и тщательно подбирать хромофорные фрагменты. Так, в работе [51] продемонстрирован способ получения эффективной молекулярной антенны (**PMEX**), состоящей из 21 люминофорных фрагментов. В ней происходит перенос энергии от периферии к хромофорному фрагменту BODIPY, который находится в фокальной точке. Синтез проводили, используя комбинацию реакций замещения атомов фтора на производные триметилсилилацетилена с последующим снятием кремнийорганической защитной группы и C-C арилированием с использованием йодарильных прекурсоров (рисунок 8).

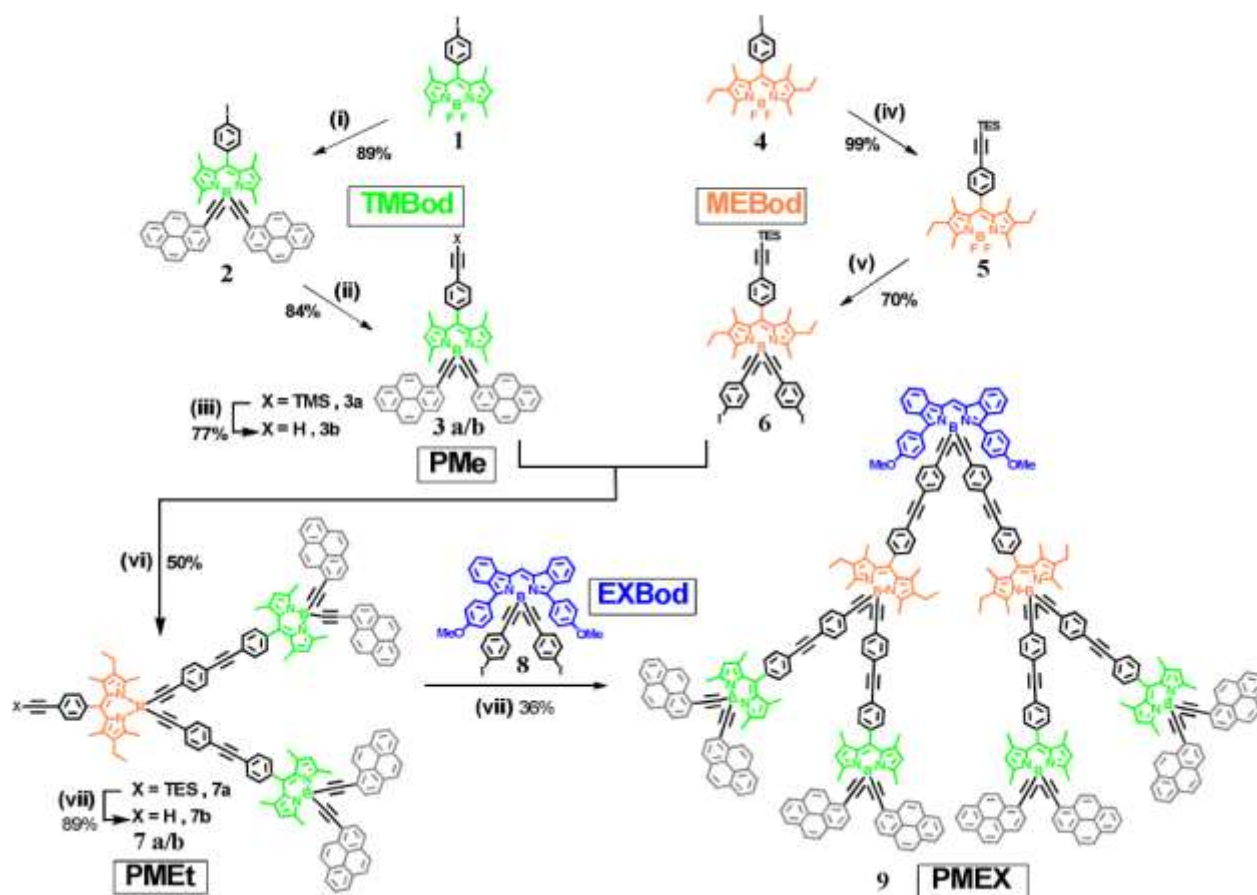


Рисунок 8. Схема синтеза молекулярной антенны **PMEX** [51]. (i) 1-этинилпирен, EtMgBr, ТГФ, 60 °С; (ii) триэтилсиланацетилен, [Pd(PPh₃)₂Cl₂] (6 mol%), CuI (10 mol%), диизопропиламин, ТГФ, 25 °С; (iii) KOH, MeOH, H₂O, 25 °С; (iv) триэтилсиланацетилен, [Pd(PPh₃)₂Cl₂] (6 mol%), CuI (10 mol%), диизопропиламин, ТГФ, 25 °С; (v) 1-этинил-4-йодфенил, EtMgBr, ТГФ, 60 °С; (vi) соединение 3 (2 экв.), соединение 6 (1 экв.) [Pd(PPh₃)₄] (6 mol%), триэтиламин, бензол, 60 °С; (vii) [Pd(PPh₃)₄] (2 mol%), триэтиламин, бензол, 60 °С.

С использованием метода разрешенной по времени спектроскопии было установлено, что каскад переноса энергии от пиреновых фрагментов (серый) к тетраметил BODIPY (зеленый), и далее через полностью алкилированный хромофорный фрагмент (оранжевый) к центральному акцептору (синий), происходит с постепенным уменьшением скорости переноса энергии (рисунок 9). За счет того, что положение электронных переходов донорных фрагментов BODIPY, расположенных посередине V образной молекулы, близки между собой,

может происходить обратный перенос энергии. В связи с этим может пройти довольно большое время с момента поглощения фотона до его переизлучения центральным акцептором. Авторы полагают, что подобная система может найти применение в качестве сенсibilизатора в аморфных кремниевых солнечных батареях

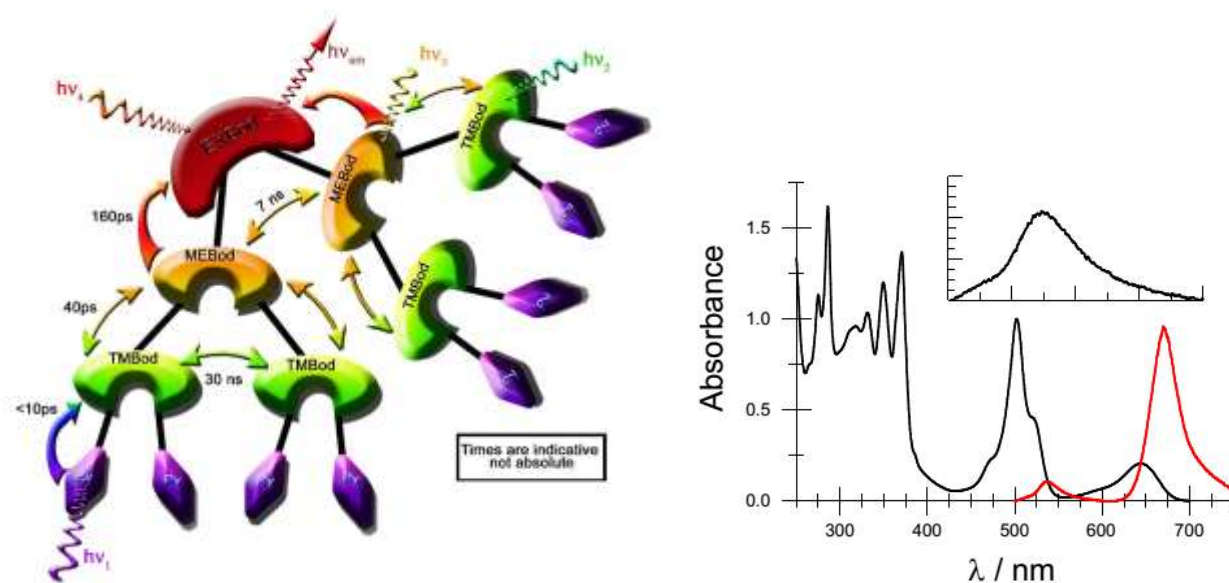


Рисунок 9. Схематическое изображение возможных вариантов внутримолекулярного переноса энергии для соединения **PMEX**. Поглощение (черная кривая) и люминесценция при возбуждении на длине 365 нм (красная кривая) для **PMEX** в дихлорметане.

В работе [52] продемонстрирован подход к получению высокомолекулярных соединений **VIII** и **IX**, обладающих эффектом молекулярной антенны. Авторы использовали полифлуорен в качестве основной полимерной цепи, к которой через фенильный мостик ковалентно присоединены молекулы BODIPY, излучающие свет в зеленом диапазоне спектра (рисунок 10). Полученные полимеры обладают эффективным внутримолекулярным переносом энергии (99%) а также высоким квантовым выходом люминесценции в хлороформе (80%). Использование полифлуорена, выступающего одновременно в качестве основной полимерной цепи и донора фотоиндуцированной энергии, позволило достичь эффективного поглощения света в области 350-400 нм, а также

отсутствия концентрационного тушения люминесценции, что хорошо видно при изучении тонких пленок таких полимеров.

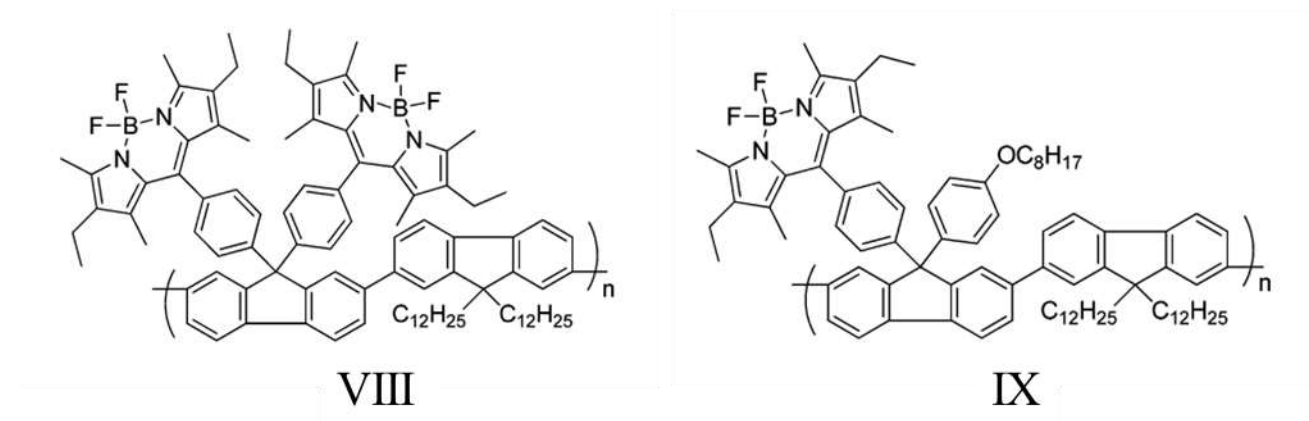


Рисунок 10. Химические формулы полученных в работе [52] полимеров на основе полифлуорена и BODIPY.

Таким образом, на примере красителей на основе BODIPY продемонстрированы различные способы получения эффективных молекулярных антенн, которые позволяют достичь высоких оптических характеристик и создавать сложные мультихромные структуры. Присущие данным материалам эффективное поглощение фонов в широком спектральном диапазоне, эффективный внутримолекулярный перенос энергии, низкие значения реабсорбции, высокий квантовый выход позволит в будущем использовать их в высокоэффективных фотонных и оптоэлектронных устройствах. Недостатком таких систем является не до конца проработанная стратегия соединения нескольких хромофоров в одну систему, поскольку нельзя точно предугадать насколько эффективным окажется внутримолекулярный перенос энергии при том, что соединительные спейсоры могут оказывать значительное влияние на оптические свойства. Помимо этого, для люминофоров на основе BODIPY характерно образование долгоживущего триплетного состояния, что способствует образованию атомарного кислорода, приводящего к последующей деструкции живых клеток [53,54].

1.2.2 Люминесцентные антенны на основе кремнийорганических люминофоров

1.2.2.1 Взаимодействие сопряженной системы с кремнием

Делокализация электронной плотности между σ -связью кремния и сопряженной π -системой влияет на электронные и оптические свойства таких молекул. Природа подобного сопряжения σ - π была тщательно изучена группой ученых во главе с Minoru Matsuda [55]. Ими было показано, что возможно взаимодействие высоко лежащей орбитали Si-Si σ -связи с π -орбиталью сопряженного фрагмента молекулы. К примеру, при исследовании растворов кремнийорганических олигомеров различной структуры (рисунок 11) с повторяющимся фениленовыми фрагментами с увеличением длины кремнийорганического спейсера ($m=1-6$) между ними, наблюдается уширение и сдвиг люминесценции в длинноволновую область, что свидетельствует о наличии внутримолекулярного переноса заряда в возбужденном состоянии между диметилсилиленовыми и сопряженными фрагментами. Показано, что длина кремнийорганической части оказывает существенное влияние на кинетику и квантовый выход люминесценции, что также свидетельствует о наличии σ - π сопряжения вдоль полимерной цепи. Однако, когда $m=1$, диметилсилиленовый спейсер оказывает минимальное влияние на электронную структуру в сопряженных органических молекулах и выступает в качестве прерывателя π -сопряжения. При увеличении длины π -сопряженного фрагмента, такое влияние становится практически незаметным.

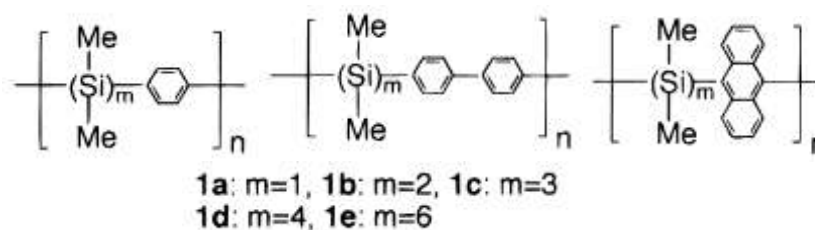


Рисунок 11. Химическая структура силилиен-фениленовых, силилен-бифинеленовых и силилен-антраценовых сополимеров [55].

В работе [56] были получены тиофен-диметилсилильные олигомеры различной длины. Изучение и сравнение их свойств показало, что с увеличением длины тиофенового олигомера с диметилсилиленовыми спейсерами максимум спектра поглощения практически не изменяется. Данный факт говорит о слабом взаимодействии между силиленовыми группами и тиофеновыми гетероциклами. Появление очень слабой полосы поглощения в области 310 нанометров для всех олигомеров авторы объясняют возможным внутримолекулярным переносом заряда между π системой олиготиофенов и силиленовыми фрагментами. Интересным фактом является увеличение квантового выхода люминесценции с увеличением длины олигомеров. Схожие закономерности наблюдали Toshio Masuda с соавт. при изучении свойств силиленфениленовых полимеров различного строения [57].

Таким образом, введение кремния в сопряженные органические молекулы ведет к двум очень важным преимуществам: он не допускает увеличение сопряжения между фрагментами, которые он соединяет, что позволяет точно настраивать электронные и оптические свойства и получать люминофоры с заданными свойствами. Во-вторых, благодаря мультивалентности можно создавать разветвлённые структуры, соединяя до 4 хромофорных фрагментов в одну молекулу, либо использовать различные заместители для улучшения растворимости. Кроме этого, поскольку несколько хромофоров с подходящими оптическими свойствами находятся в непосредственной близости друг от друга, между ними возможен процесс флуоресцентного резонансного переноса энергии.

1.2.2.2 Получение олигомерных молекулярных антенн на основе кремнийорганических производных

Как было показано выше, введение кремния в сопряженные системы может существенно изменить электронные и оптические свойства сопряженной системы, однако кремнийорганические люминофоры изучены пока недостаточно, что представляет особый интерес с фундаментальной точки зрения. Ранее в ИСПМ РАН были синтезированы различные кремнийорганические сопряженные

системы [58-60]. В качестве объекта исследования были выбраны тиофенсилановые молекулы разветвленной и дендридной структуры. Благодаря синтетической простоте получения производных тиофена, а также разнообразной химии и высокой реакционной способности кремнийорганических соединений, была разработана эффективная синтетическая схема, позволяющая получать тиофенсиланы заданной структуры с высокими выходами. Синтез таких молекул основан на реакциях металлоорганического синтеза с образованием связи тиофен-тиофен, взаимодействии магний- и литийорганических производных с хлор- и алкоксисиланами, а также катализируемых комплексами переходных металлов реакциях кросс-сочетания (рисунок 12).

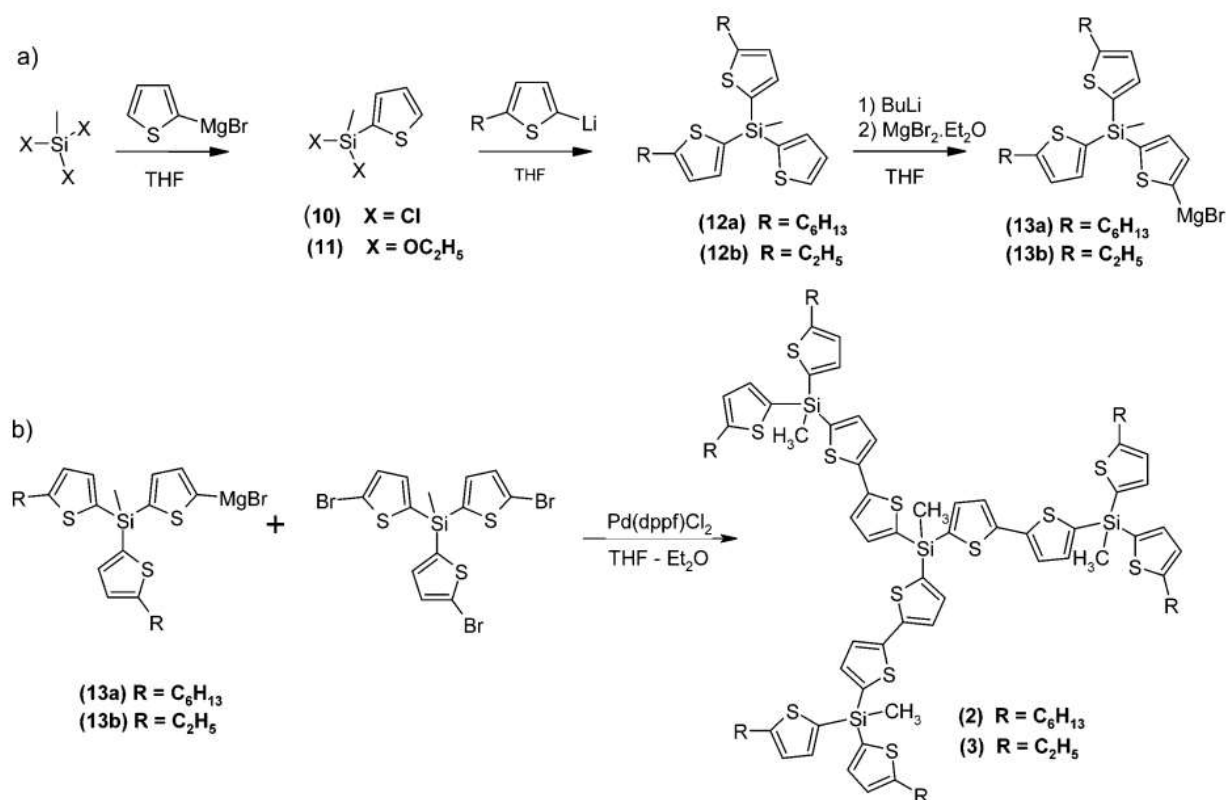


Рисунок 12. Синтез кремнийорганических производных битиофена разветвленной и дендридной структуры [58].

Изучение оптических свойств битиофенсилановых систем (рисунок 13) показало, что, хотя битиофен является слабым люминофором, квантовый выход которого не превышает 2%, его триметилсильные производные позволяют повысить PLQY до 6%. При переходе к звездообразным и дендритным

структурам на основе битиофена и кремния наблюдается дальнейший рост квантового выхода люминесценции до 30%. Данный факт, по-видимому, связан с индуктивным влиянием атома кремния и свойствами локального поля соседних битиофенсилановых фрагментов [61]. Другой важной особенностью стала слабая спектральная зависимость поглощения и люминесценции от строения, а также пропорциональное увеличение молярного коэффициента экстинкции с возрастанием количества битиофеновых фрагментов в молекуле, что подтверждает свойство кремния как эффективного прерывателя сопряженной системы.

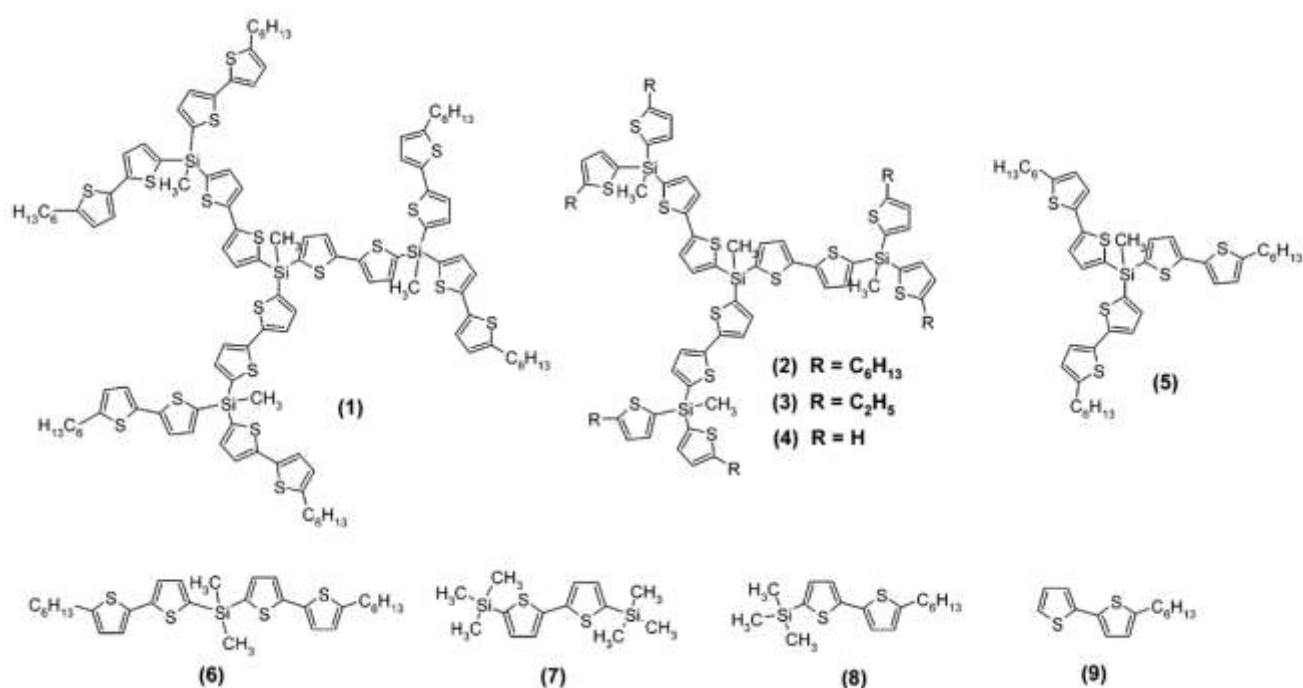


Рисунок 13. Химическая структура кремнийорганических производных битиофена различной архитектуры [61].

При переходе к кремнийорганическим системам с несколькими типами хромофорных фрагментов (рисунок 14) с различной шириной запрещенной зоны наблюдается эффективный внутримолекулярный перенос энергии [62,63]. Так, для разветвленных систем с би- и тертиофеновыми фрагментами X и XI, наблюдается безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения от периферийных битиофеновых фрагментов к центральным тертиофеновым, эффективность которого составила 97%. Сравнение полученных

экспериментальных данных с расчетными показало, что внутримолекулярный перенос энергии происходит по механизму FRET [61].

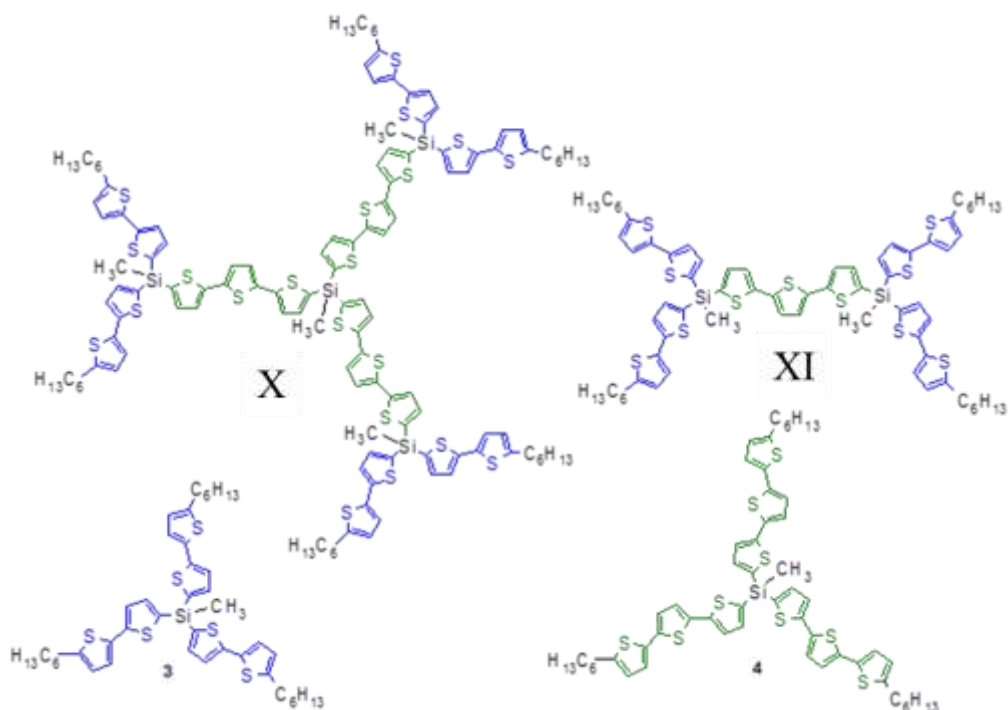


Рисунок 14. Химические структуры разветвленных и дендронизованных молекулярных антенн [62].

Общим недостатком описанных выше олигомеров является невысокий квантовый выход люминесценции, обусловленный низким квантовым выходом центрального акцептора – тертиофена. Данную проблему удалось успешно решить, используя в качестве акцептора различные арилсилановые фрагменты с высоким квантовым выходом люминесценции [15,64-65]. Для этого были синтезированы молекулярные антенны **XII-XV** с донорными битиофеновыми или терфенильными фрагментами на периферии и центральными фениленфлуороновыми и фенилентиофеновыми фрагментами в центре (рисунок 15). Изучение их разбавленных растворов показало, что в случае соединения XIII квантовый выход люминесценции достигает 87%. Во всех случаях также наблюдался эффективный внутримолекулярный перенос энергии, эффективность которого составила от 92 до 98%.

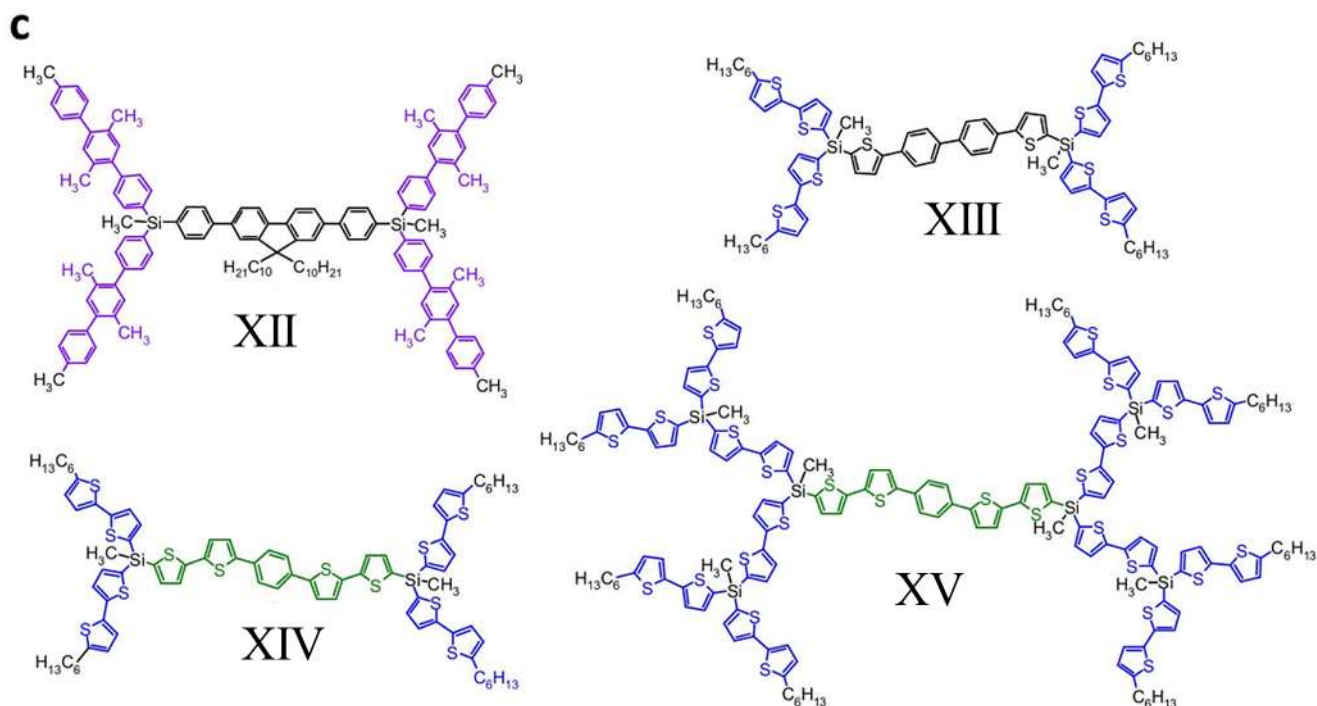


Рисунок 15. Химическая структура разветвленных молекулярных антенн с фениленфлуороновыми и фенилтиофеновыми акцепторными фрагментами.

Данные материалы обладают высоким потенциалом при использовании в различных оптоэлектронных устройствах. Например, на основе соединений **XIV** и **XV** и электролюминесцентного коммерчески доступного полифлуорена (**PF-BE-1**) были изготовлены ОСИДы [64]. Обнаружено, что за счет эффекта молекулярной антенны наблюдается электролюминесценция, характерная только соединениям **XIV** и **XV**, в то время как электролюминесценция **PF-BE-1** полностью отсутствует. Одновременно с этим происходит увеличение эффективности работы таких устройств: максимальная яркость составила 1200–1500 Кд/м² и эффективность 1,0–1,5 Кд/А, по сравнению ОСИДом на основе чистого **PF-BE-1**, который показал яркость 500 Кд/м² и эффективность 1,0 Кд/А.

Другим перспективным направлением является использование подобного класса молекул в качестве спектросмещающих материалов. Так, в работе [66] удалось с использованием кремнийорганических молекулярных антенн эффективно детектировать люминесценцию ксенона, излучающего на длине волны 175 нм, путем переизлучения ее в более длинноволновую область спектра

390–420 нм, соответствующей максимальной чувствительности использованного фотодетектора. Полученные результаты эффективности в несколько раз превысили имеющиеся аналоги.

Таким образом, разработанный в ИСПМ РАН метод синтеза различных кремнийорганических соединений разветвленной и дендритной структуры позволяет создавать люминофоры с хорошими оптическими свойствами, обладающие эффектом молекулярной антенны. Помимо эффективного внутримолекулярного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения и высокого квантового выхода люминесценции, за счет большого количества донорных фрагментов, можно значительно повысить эффективность поглощения фотонов, при этом молярный коэффициент экстинкции может достигать $295000 \text{ M} \cdot \text{см}^{-1}$ [67]. Полученные соединения могут найти широкое применение в качестве сместителей спектра в различных фотодетекторах, используемых в физике высоких энергий, флуоресцентных меток в биохимии, светоизлучающих слоев в структурах ОСИД и других оптоэлектронных устройствах.

1.2.2.3 Способы получения кремнийорганических полимеров с сопряженными фрагментами

Для получения кремнийорганических полимеров с хромофорными группами можно использовать два основных подхода. В первом случае поликонденсация проводится с применением мономеров, в составе которых уже содержатся кремнийорганические фрагменты, и заключается в получении связи углерод-углерод с образованием сопряженной системы (рисунок 16). Чаще всего применяются такие именные реакции кросс-сочетания как Кумада (Kumada), Хек (Hek), Виттинг (Wittig) и т.д. [68,69]. Недостаток такого подхода заключается в том, что в основном он приводит к образованию линейных полимеров и только с одним типом хромофорного фрагмента в цепи. Второй подход основан на непосредственном образовании связи кремний-углерод в процессе поликонденсации [70]. Здесь применяются реакции нуклеофильного замещения

дихлорсиланов путем взаимодействия с бифункциональными литий- или магнийорганическими производными. Однако в данном случае так же довольно сложно получить кремнийорганический полимер с различными хромофорами в цепи.

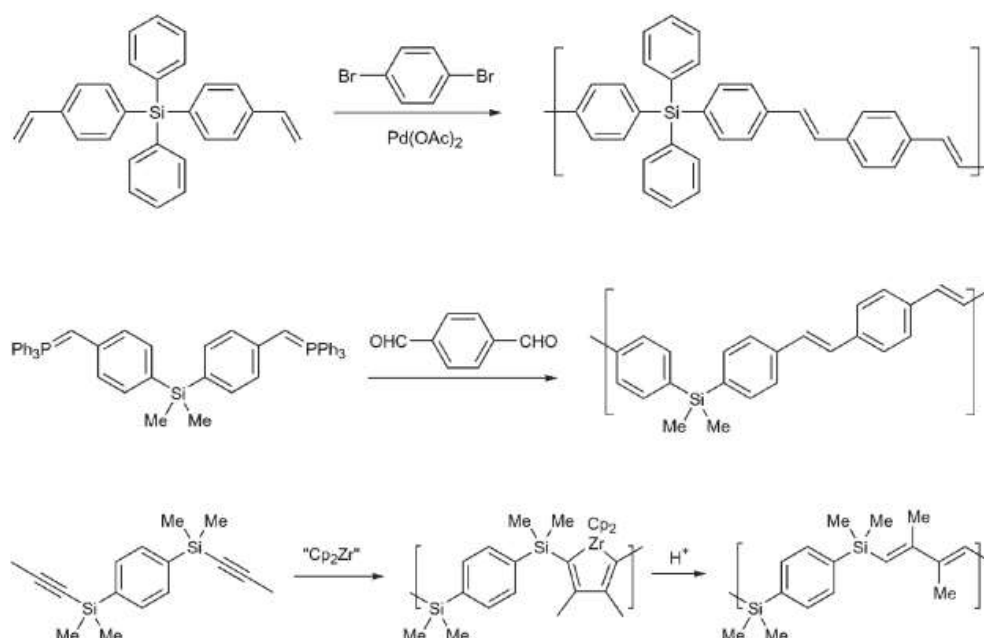


Рисунок 16. Способы получения сопряженных кремнийорганических полимеров методами кросс-сочетания.

Особое место для синтеза кремнийорганических полимеров занимает катализируемая комплексами палладия реакция гидросилилирования. С использованием большого количества реакций получения сопряженных мономеров с концевыми гидридсилильными фрагментами, она хорошо подходит для синтеза регулярных кремнийорганических сополимеров с различными хромофорами в цепи.

Используя комбинацию различных реакций в сочетании с гидросилилированием, авторам удалось получить большое число кремнийорганических полимеров (рисунок 17) с разнообразными хромофорами в цепи [71-73].

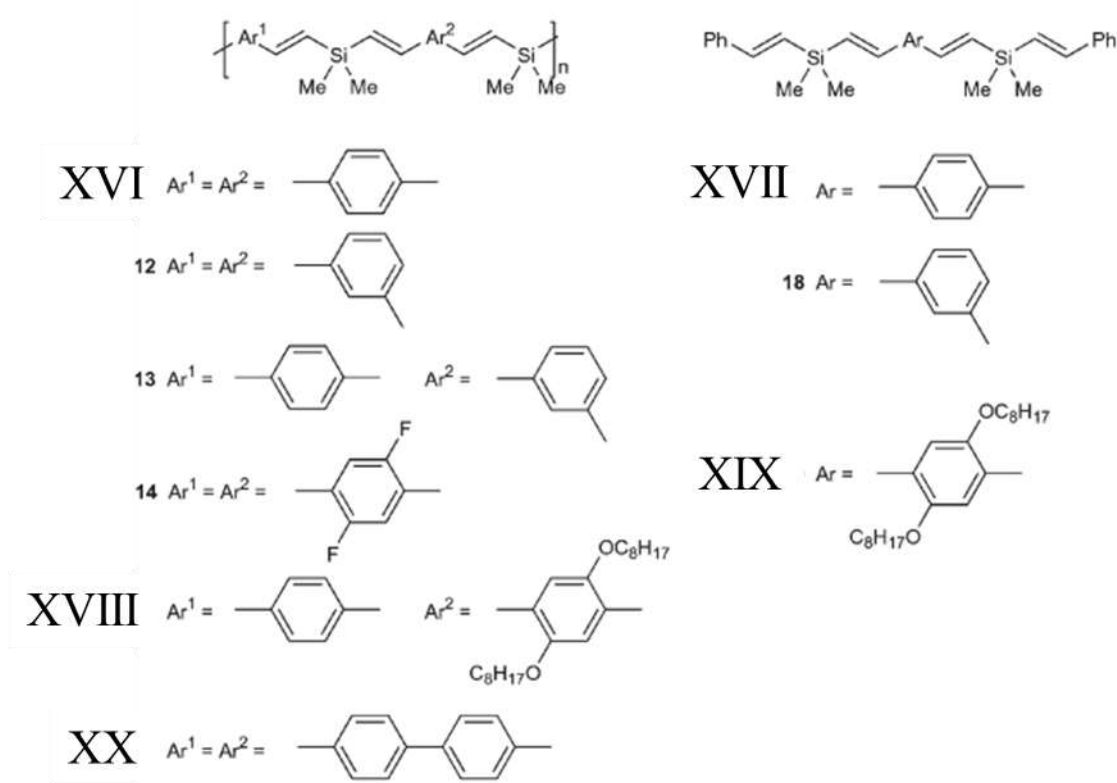


Рисунок 17. Химическая структура фениленвиниленовых кремнийорганических полимеров.

Изучение оптических свойств фениленвиниленовых кремнийорганических полимеров (рисунок 18) позволило выявить следующие закономерности: для полимера **XVI** характерно наличие слабого поглощения в более длинноволновой области спектра чем у его мономера **XVII**, что хорошо согласуется с полученными ранее результатами. Наличие двух максимумов на спектрах флуоресценции, которая складывается из флуоресценции олигомерного аналога в районе 340-360 нм и флуоресценции, по-видимому, димеров в районе 400-500 нм. С увеличением молекулярной массы полимера **XVI** интенсивность в длинноволновой части возрастает, при этом профиль люминесценции остается неизменным при увеличении концентрации в 100 раз и варьировании растворителей. Из чего можно сделать вывод, что все наблюдаемые эффекты происходят за счет внутримолекулярного взаимодействия. Интенсивность спектра возбуждения в районе 375 нм существенно отличается от спектра поглощения,

что так же говорит о значительном внутримолекулярном взаимодействии между хромофорами, как в возбужденном, так и в основном состоянии.

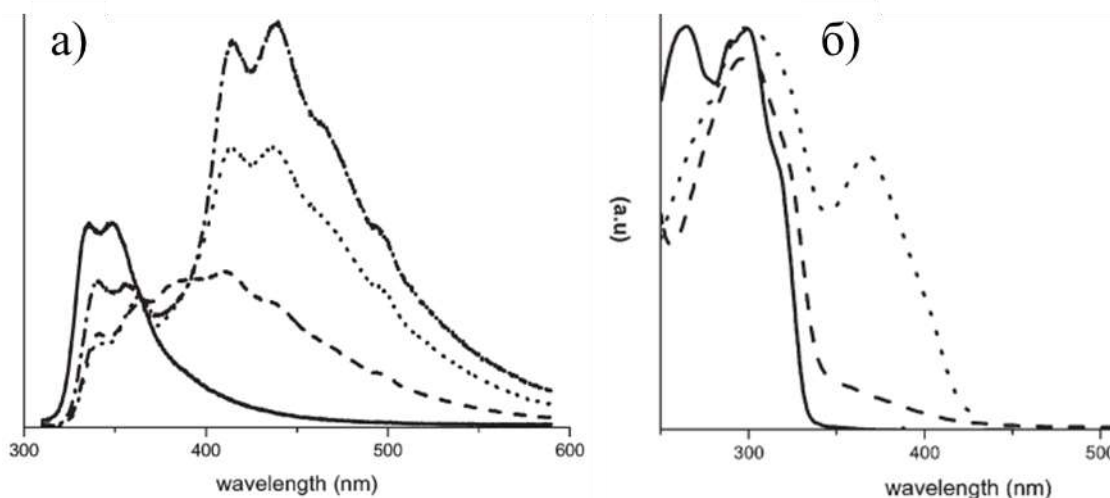


Рисунок 18. а) Спектры люминесценции полимера **XVI** различной молекулярной массы ($M_n=2200$ – штриховая линия, $M_n=7500$ – пунктирная линия, $M_n=10700$ – штрих-пунктирная линия) и его мономера **XVII** (сплошная линия). б) Спектр поглощения полимера **XVI** ($M_n=10700$ – штриховая линия) и его мономерного аналога **XVII** (сплошная линия), а также спектр возбуждения для **XVI** (пунктирна линия).

Компьютерным моделированием было показано, что при увеличении молекулярной массы вероятность нахождения двух хромофоров рядом друг с другом увеличивается, поэтому межмолекулярное взаимодействие в таких полимерах становится выше, что существенно отражается на их фотофизических свойствах и подтверждается экспериментальными результатами. При замене метиленовых групп при атоме кремния на фенильные в полимере **XVI**, оптические закономерности свойств остаются схожими. Однако в случае полимера **XVIII**, у фенильного кольца которого в орто- и мета-положениях расположены длинные алкильные заместители, эксимерной люминесценции не наблюдается и его спектр излучения хорошо совпадает со спектром олигомера **XIX**. Это говорит об отсутствии внутримолекулярного взаимодействия за счет объёмных алкильных заместителей. Увеличение длины сопряжения хромофора

при переходе к бифенилу (полимер **XX**) приводит к существенному уменьшению внутримолекулярного взаимодействия. Авторы объясняют это тем, что геометрия релаксации в возбужденном состоянии для длинного сопряженного фрагмента может стабилизировать экситон на одном хромофоре. Так, спектр люминесценции полимера **XXI** с пятичленным фенилфурановым хромофором практически не отличаются от спектра его олигомера **XXII** (рисунок 19).

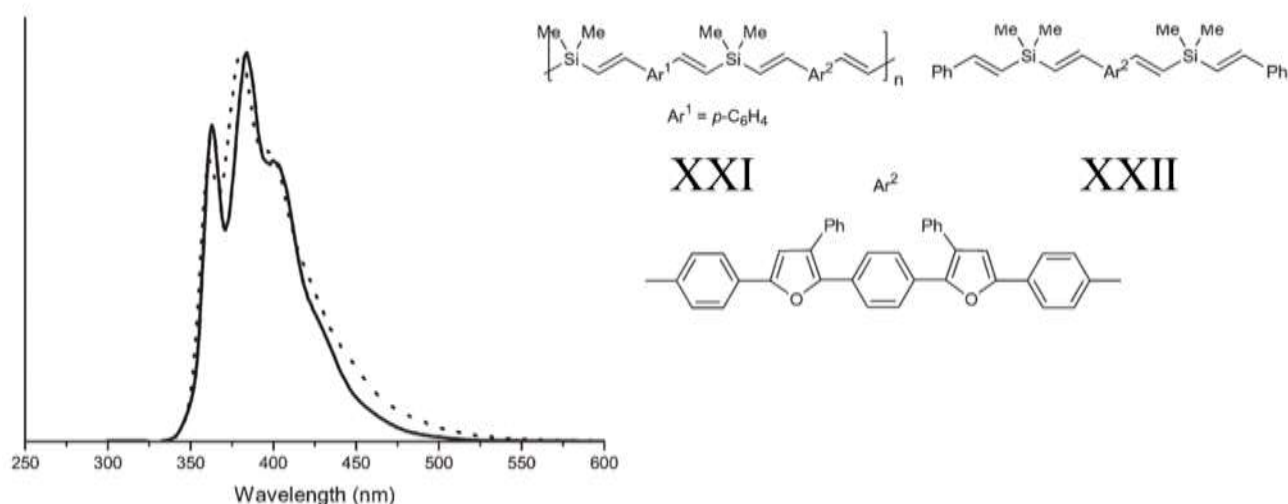


Рисунок 19. Спектр люминесценции полимера **XXI** (сплошная линия) и его мономерного аналога **XXII** (пунктирная линия).

Для изучения возможности внутримолекулярного переноса энергии был получен ряд сопряженных кремнийорганических полимеров с точно подобранными спектральными характеристиками (рисунок 20). Помимо этого, было проварьировано различное соотношение донорных и акцепторных фрагментов, сохраняя при этом регулярное строение полимерной цепи. При изучении спектра люминесценции полимера **XXIIIa** с возбуждением на длине волны 310 нм, где поглощает свет в основном донор, наблюдалось полное тушение люминесценции донора и передача энергии на акцепторный фрагмент, который переизлучал свет с длиной волны 467-490 нм. Эффективность такого резонансного переноса энергии составила 87%. При изменении соотношения D-A 2-1 (полимер **XXIVa**) также наблюдается люминесценция исключительно акцептора. При этом интенсивность поглощения и люминесценции изменяется

пропорционально с увеличением соотношения донор-акцептор. В случае, когда соотношение D-A составило 3-1 (**XXVa**) также происходит эффективный перенос энергии, однако интенсивность люминесценции оказалась меньше рассчитанного значения. По видимому, это связано с уменьшением эффективности переноса за счет увеличения расстояния между донорными и акцепторными фрагментами.

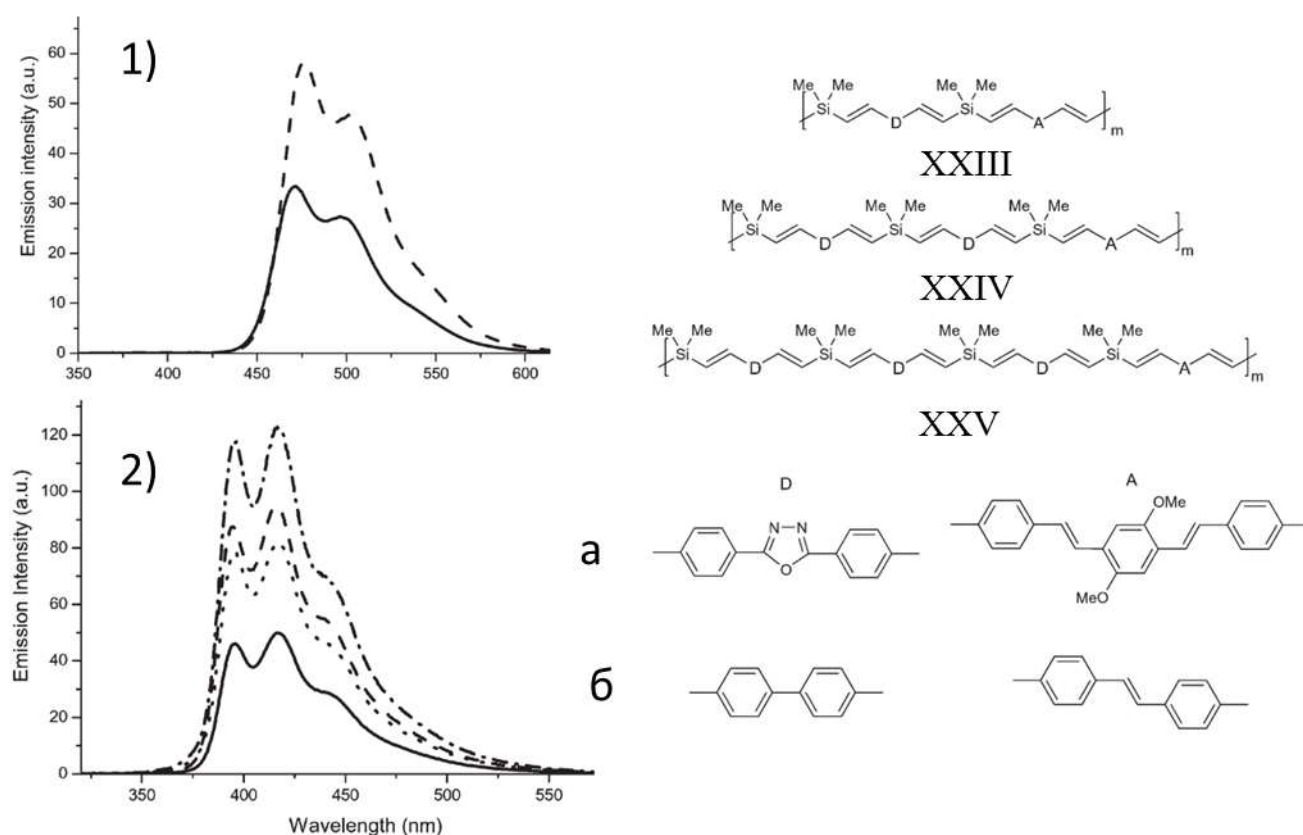


Рисунок 20. Химическая структура донорно-акцепторных кремнийорганических полимеров, а также их спектры люминесценции. 1) - люминесценция полимеров **XXIIIa** (сплошная линия) и **XXIVa** (штриховая линия). 2) – люминесценция полимеров **XXIIIб** (сплошная линия), **XXIVб** (штриховая линия) и **XXVб** (штрих-пунктирная линия) с возбуждением на длине поглощения донора (300 нм), а так же при прямом возбуждении акцептора (360 нм) в полимере **XXVб** (пунктирная линия).

Кроме этого авторами был получен полимер **XXVIб**, содержащий комбинацию из трех хромофоров: бифенил-дивинилена, дифенилоксидазол-

дивинилена и трифенилен-тетравинилена, подобранных таким образом, что может происходить каскадный перенос энергии между ними (рисунок 21).

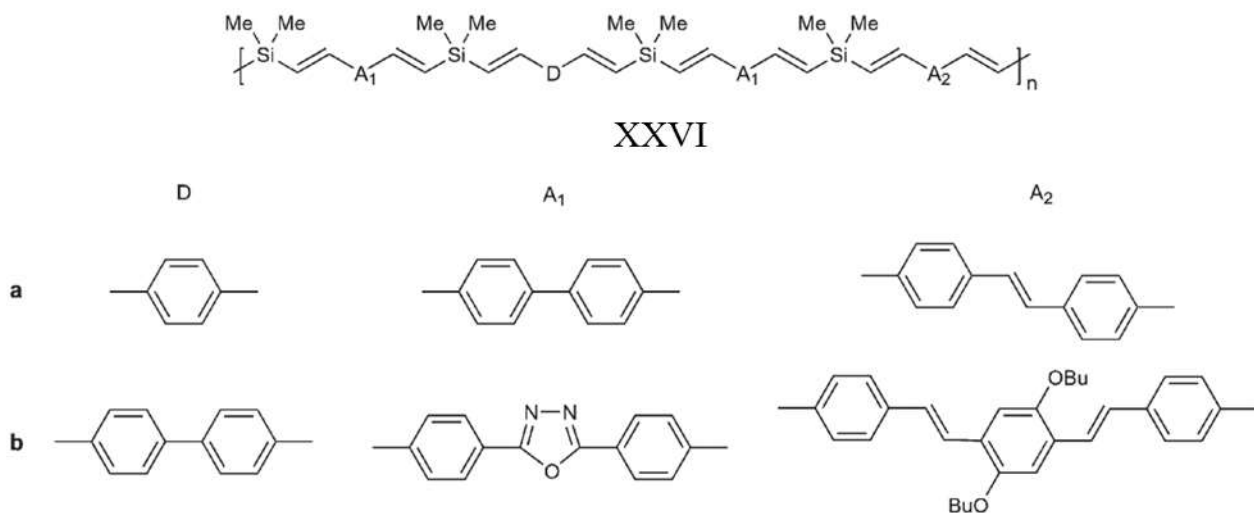


Рисунок 21. Химические структуры мультихромных кремнийорганических полимеров.

Таким образом, введение одиночных атомов кремния в сопряженные макромолекулы приводит к прерыванию π -сопряжения в них. При этом кремний практически не оказывает влияния на оптические свойства хромофорных фрагментов, что позволяет методом молекулярного дизайна с высокой точностью настраивать спектр поглощения и люминесценции, а также квантовый выход. Использование люминофоров со специально подобранными значениями ширины запрещенной зоны и соединение их через атом кремния в единую макромолекулу позволяет добиться эффективного внутримолекулярного безызлучательного переноса энергии. Вместе с этим, атом кремния позволяет соединить вместе до 4 различных фрагментов, а богатая химия кремнийорганических соединений делает их наиболее перспективными для создания молекулярных антенн.

1.3 Применение молекулярных антенн в фотовольтаических ячейках.

Солнечные батареи, сенсibilизированные красителями (в иностранной литературе используется термин dye-sensitized solar cells или сокращенно DSSC) или ячейки Гретцеля (Grätzel) – один из перспективных типов фотовольтаических устройств, благодаря высокой эффективности конверсии света в электричество, а также потенциальной дешевизной производства по сравнению с традиционными технологиями на основе кремния. На сегодняшний день наибольшая эффективность таких батарей превысила 14 % [74]. Типичная структура DSSC состоит из монослоя красителя-сенсibilизатора, абсорбированного на поверхности мезопористого нанокристаллического оксида титана на прозрачном электропроводящем аноде, окислительно-восстановительного медиатора, содержащего йод или соли кобальта, электролита и катода (рисунок 22).

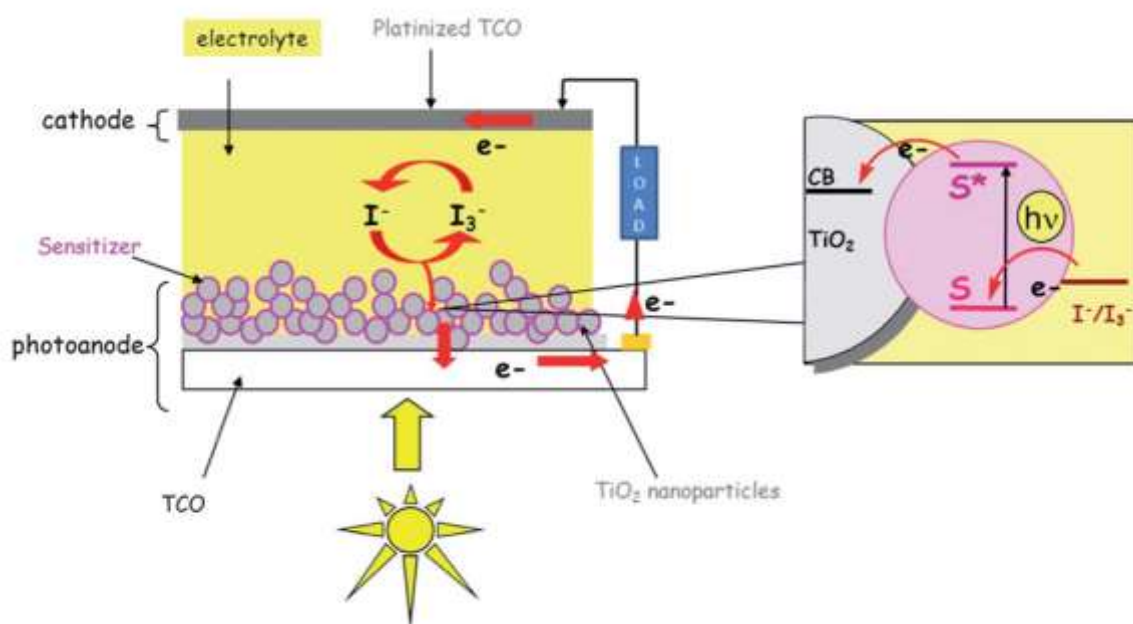


Рисунок 22. Схематическое изображение устройства фотовольтаической ячейки, сенсibilизированной красителем.

Краситель в такой ячейке выполняет роль акцептора солнечного света, в котором после фотоиндуцированного возбуждения происходит разделение зарядов и перенос электрона на оксид титана. Молекула красителя с потерей электрона окисляется. Ее восстановление в первоначальное состояние происходит

путем взаимодействия с анионом йода. В свою очередь, окислительно-восстановительный медиатор диффундирует к противоположенному электроду, получает от него электрон и снова становится анионом. Плотность тока в такой ячейке напрямую зависит от способности красителя поглощать солнечный свет (в иностранной литературе используют термин *light harvesting efficiency* или сокращенно LHE). Таким образом, основной стратегией по улучшению эффективности ячеек Гретцеля является расширение спектра поглощения красителей и увеличение коэффициента экстинкции.

Для ячеек Гретцеля с применением эффекта молекулярной антенны можно добиться увеличения оптической плотности за счет переноса дополнительной энергии от донорных фрагментов (антенны) к красителю или расширить диапазон поглощаемого света, который не способен поглотить краситель. Для удачного применения такого эффекта необходимо тщательно выбирать подходящую пару антенна-краситель. Во-первых, нижняя свободная молекулярная орбиталь (НСМО) красителя должна лежать ниже НСМО антенны, для обеспечения достаточной движущей силы для переноса энергии (рисунок 23а). Кроме этого, ширина запрещенной зоны должна быть больше для антенны, чем для красителя (рисунок 23б). С другой стороны, если ВЗМО антенны будет находиться выше ВЗМО красителя, дырки, находящиеся на красителе после инжекции заряда, могут переместиться на антенну.

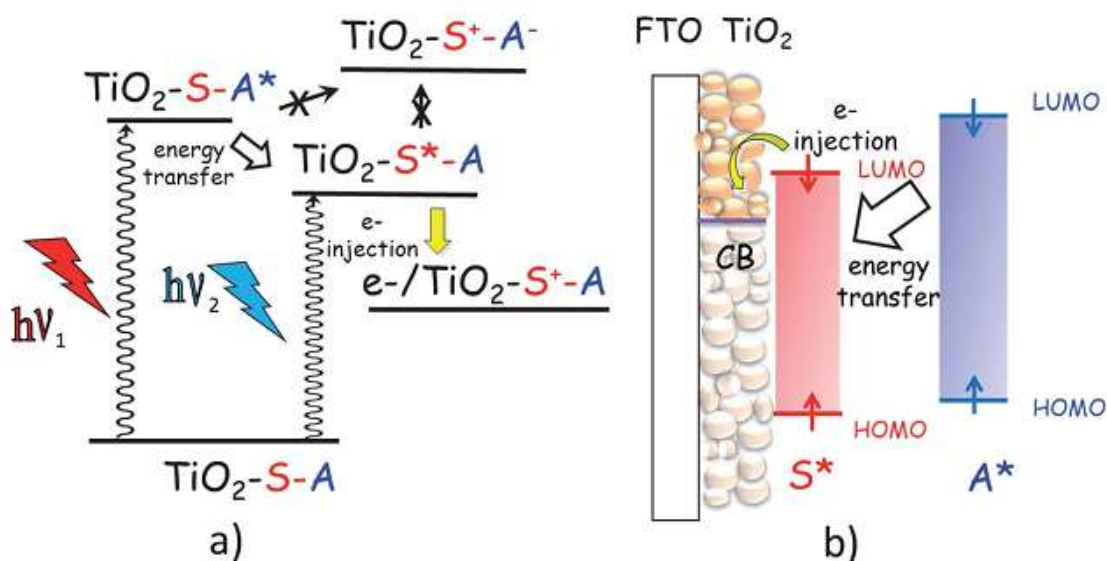


Рисунок 23. Схематическое изображения энергетических уровней молекулярных орбиталей и электронных переходов с участием сенсбилизатора (S) и молекулярной антенны (A) в DSSC.

Существует несколько принципов использования эффекта молекулярной антенны в солнечных батареях, сенсбилизированных красителями, рассмотренных ниже.

1.3.1 Антенна химически связана с красителем

Рутениевые комплексы, синтезированные специально для применения в ячейках Гретцеля, обычно демонстрируют широкий спектр поглощения в видимом диапазоне даже без помощи дополнительных доноров энергии. Их главный недостаток, с точки зрения эффективности собирания света, это низкий коэффициент экстинкции и слабое поглощение в ближней инфракрасной области. С другой стороны, органические красители от природы обладают сильной абсорбцией, которую можно очень точно настраивать, но спектр поглощения довольно узкий. Следовательно, они лучше всего подходят на роль структурных блоков для создания мультихромофоров с эффектом молекулярной антенны.

В 1990 году Скандола (Scandola) с соавт. первыми описали фотовольтаические свойства мультихромофорного рутениевого тримера - **Ru₃**,

состоящего из рутениевого красителя с двумя дикарбоксибипиридиновыми лигандами, к которому через циано-группы пришиты два дополнительных одинаковых рутениевых бис-бипиридиновых комплекса, выступающих в качестве антенны (рисунок 24) [75].

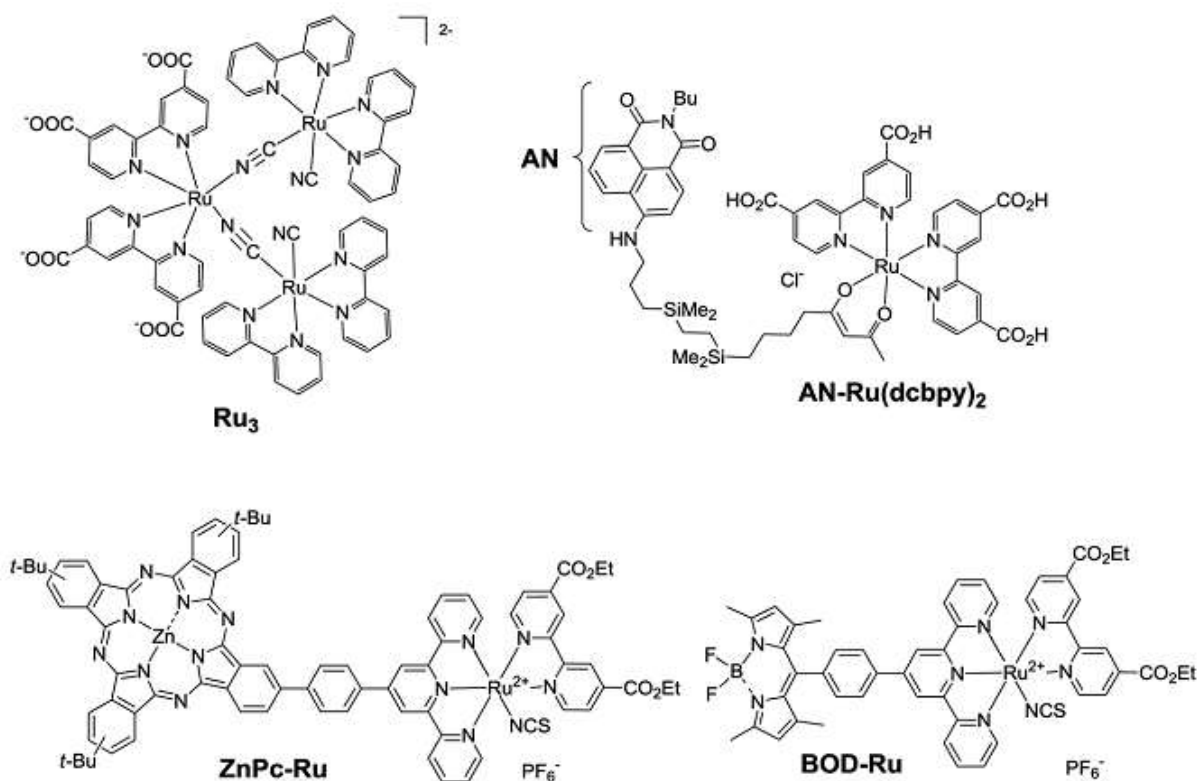


Рисунок 24. Структурные формулы красителей для фотовольтаических ячеек с эффектом молекулярной антенны.

В этом случае, комплекс поглощает примерно в том же, немного более широком волновом диапазоне, чем соответствующая антенна. Это способствует росту молярного коэффициента экстинкции, который позволил повысить внутреннюю квантовую эффективность (в иностранной литературе используют термин Incident Photon to Current Efficiency или сокращенно IPCE) в полтора раза. Такая концепция оставалась практически не изученной на протяжении 15 лет вплоть до того, как Одобел (Odobel) с соавт. не опубликовал статью, в которой описывались би-хромофорные системы **$ZnPc-Ru$** и **$BOD-Ru$** , обладающие эффектом молекулярной антенны, однако их фотовольтаические характеристики исследованы не были (рисунок 24) [76]. Позже Сизгерс (Siegers) с коллегами

выбрал 4-аминонафтил (**AN**) в качестве антенны для красителя на основе рутениевого комплекса **AN-Ru(dcbpy)₂** (рисунок 24) [77,78]. Тщательное изучение фотофизических характеристик выявило, что эффективность переноса энергии от аминопроизводного нафталина к рутениевому комплексу составила 94%. Как и ожидалось, фотовольтаические характеристики устройств были улучшены благодаря эффекту молекулярной антенны. Однако вследствие того, что **AN** в основном поглощает свет в ближней ультрафиолетовой области солнечного спектра, а доля ультрафиолетового диапазона в стандартном спектре солнечного света составляет всего 4%, эффективность солнечной батареи увеличилась только на 0,2%.

Среди органических красителей порфирины обладают большим потенциалом для применения в DSSC, в особенности порфирины цинка с эффектом push-pull - молекул с ярко выраженным электронодонорным и электроноакцепторным фрагментами [79]. Для таких красителей характерно отсутствие поглощения в области 420-550 нм. Поэтому для заполнения данного промежутка в поглощении света красители на основе BODIPY являются идеальными кандидатами. Руководствуясь этой идеей, Хупп (Hupp) с соавт. ковалентно присоединили фрагменты хромофоров BODIPY с поглощением в районе 530 нм к порфирину цинка с образованием единого бихромофорного красителя - **BDPY-ZnP** (рисунок 1) [80]. Как показали исследования, в нем внутримолекулярный перенос энергии оказался очень эффективным как в растворе, так и на поверхности оксида титана. Важно отметить, что не наблюдалось других альтернативных термодинамически возможных процессов, таких как переноса электронов или дырок, что и послужило основой для эффективной инжекции заряда с **BDPY-ZnP** в зону проводимости полупроводника. Эффективность преобразования света в электричество увеличилось почти в два раза (с 0,84% до 1,54%) по сравнению с исходным порфирином цинка. При этом на кривой IPCE отчетливо наблюдается пик, характерный для поглощения BODIPY, подтверждающий увеличение

фотовольтаических характеристик за счет расширения спектра поглощения света (рисунок 25).

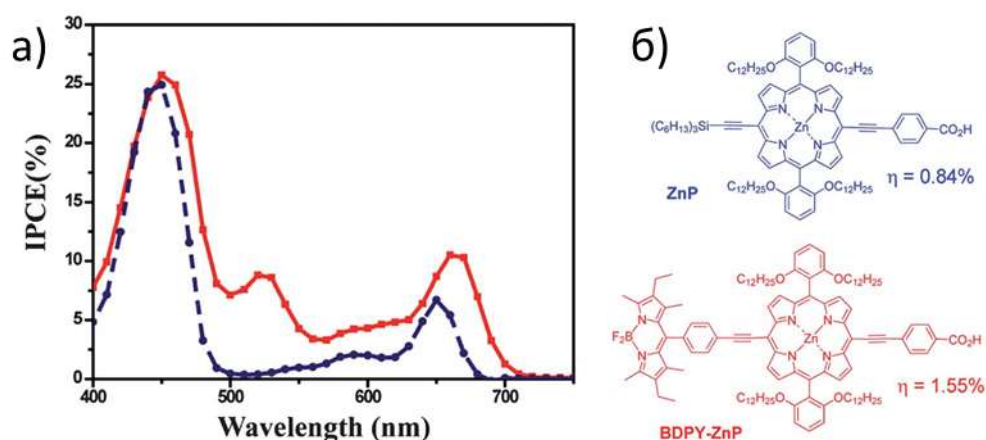


Рисунок 25. а) кривые IPCE в зависимости от длины волны для **ZnP** (синяя кривая) и **BDPY-ZnP** (красная кривая). б) химическая структура исходного цинк порфирина **ZnP** и его аналога с пришитым хромофором **BDPY-ZnP**.

С целью поглотить как можно больше фотонов, уместно использовать краситель, который бы поглощал как можно в более длинноволновом диапазоне спектра и комбинировал в себе антенну, обладающую поглощением фотонов с большей энергией в широком диапазоне. Красители на основе сквараина (Squaraine) с интенсивной люминесценцией в красном или инфракрасном диапазоне выглядят очень привлекательными в этом плане [81]. Более того, такие соединения хорошо показали себя как красители для DSSC с эффективной инъекцией заряда на оксид титана. Одобел (Odobel) с соавт. разработал трихромофорный краситель **T**, в котором сквараин был последовательно соединен с фрагментами порфирина цинка и BODIPY (рисунок 26) [82]. Изучение фотофизических характеристик методом стационарной флуоресцентной спектроскопии выявило, что подобный краситель обладает эффективным внутримолекулярным переносом энергии от фрагментов BODIPY и порфирина к сквараину. Увеличение эффективности преобразования солнечного света с 3,0 % до 3,9% наблюдалось при переходе от чистого сквараина (**SQI**) к его производному с порфирином цинка (**D**) и заканчивая тримером (**T**). Авторы

связывают такое повышение характеристик с улучшением светособирающей эффективности красителя. Кривые IPCE демонстрируют, что каждый фрагмент тримера участвует в генерации тока. Тем не менее, максимум IPCE не превышает 40% что связано, по-видимому, с недостаточной оптимизацией устройства и низким квантовым выходом инжекции заряда.

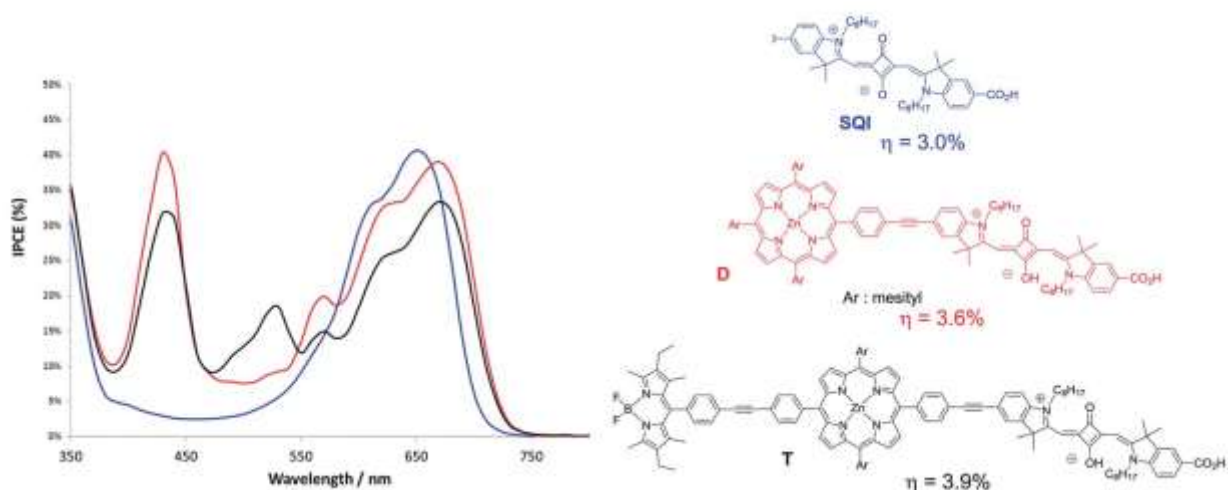


Рисунок 26. Химические структуры сквараина (**SQI**), его производного с цинк порфирином (**D**) и тримера (**T**), а так же кривые IPCE для каждого из красителей.

Тома (Том) с соавт. разработали цинк-порфириновый краситель **Zn-MСТPyRu₃**, на периферии которого расположены три мезо-пиридиновых кольца, координированные с $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$ в качестве антенны (рисунок 27) [83]. Комплекс $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py})\text{Cl}]^+$, как и хромофоры класса BODIPY, хорошо подходит для заполнения промежутка в спектре поглощения порфирина. Особо стоит отметить, что внешний квантовый выход (в иностранной литературе используют термин external quantum efficiency или сокращенно EQE) значительно возрос для всего спектра поглощения по сравнению с простым порфирином цинка. Межфазное фотоиндуцированное разделение зарядов заключается в появлении дырки в порфириновом кольце, которая в этом случае может перейти к одному из рутениевых центров, в противоположную сторону от поверхности полупроводника с достаточной движущей силой в 200 мэВ. Преобразование

солнечного света в электричество увеличилось с 0,17% до 1,2%. Таким образом, рутениевая антенна в данном случае служит как акцептор дырок, так и способствует увеличению эффективности разделения зарядов за счет уменьшения их рекомбинации.

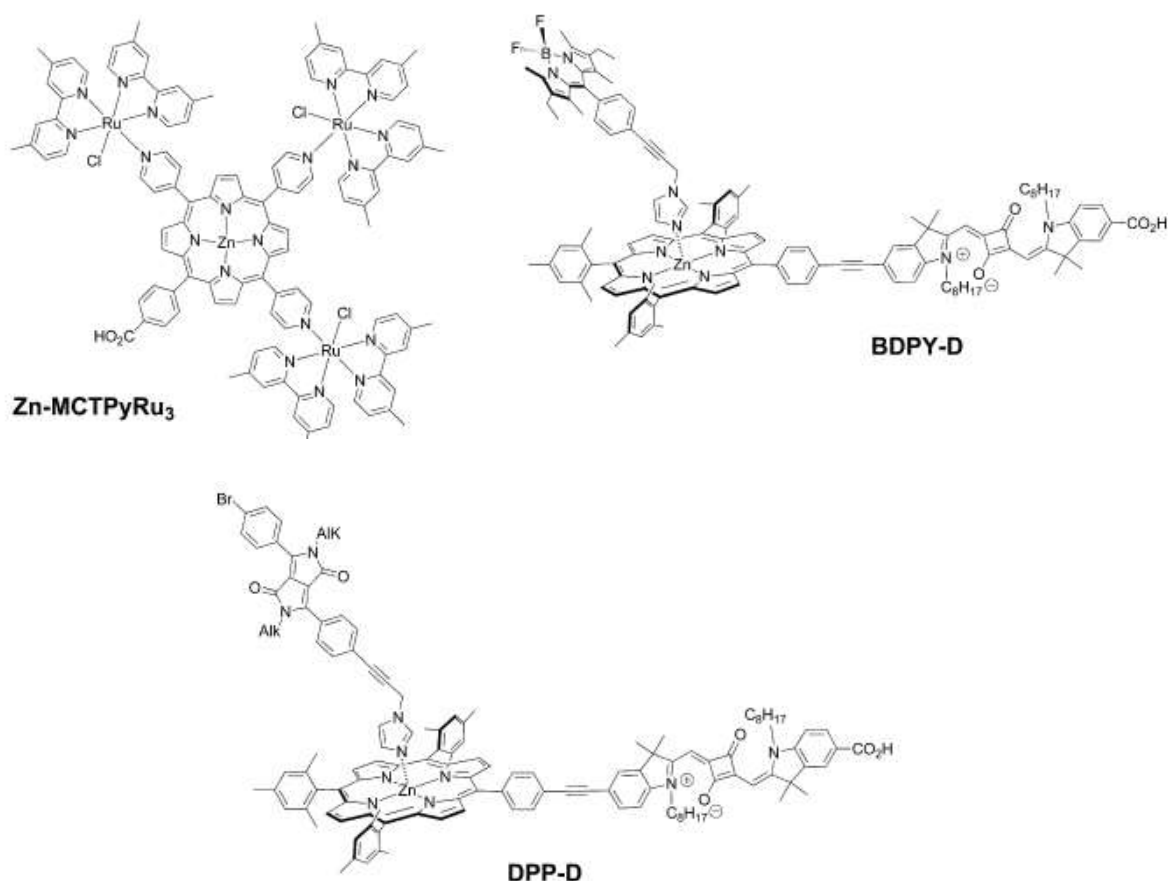


Рисунок 27. Химические структуры сенсibilizаторов.

Самоорганизация антенн с красителем также является подходящим методом для создания светособирающих комплексов, позволяя создавать сложную надмолекулярную структуру, экономя драгоценное время на синтезе перкурсоров. Наибольшей популярностью пользуется метод, основанный на самоорганизации за счет сродства гетероциклов с атомом азота с порфиринами цинка или с рутениевыми фталоционатами. Хромофоры на основе BODIPY и дикетопирролопиррола с привитым азо-гетероциклом широко используются для координирования с цинк-порфиринами (**BDPY-D** и **DPP-D** на рисунке 27) [84,85].

Изготовленные на основе таких красителей фотовольтаические ячейки показали улучшенную эффективность конверсии света в электричество (до 4,64 %) по сравнению с фотовольтаическими ячейками на основе одного цинк-порфирина, сквараина или даже с аналогичным тримером (до 3.9 %), что еще раз подтверждает большой потенциал супрамолекулярного метода для создания эффективных светособирающих комплексов для применения их в DSSC.

В последнее время так же возрос интерес к квантовым точкам (QDs) как составным компонентам для DSSC [86]. Было показано, что они также могут применяться в качестве доноров для увеличения светопоглощения красителя посредством фотоиндуцированного резонансного переноса энергии. К примеру, перенос энергии от кадмийселеновых или кадмийтелуровых квантовых точек, связанных за счет тиольных групп с красителем, абсорбированном на поверхности оксида титана, показали высокую эффективность и значительно улучшили ток короткого замыкания [87,88]. Забан (Zaban) с соавт. опубликовали более эффективный пример молекулярной антенны с использованием наночастиц сложной структуры ядро-оболочка-оболочка CdSe-CdS-ZnS, встроенных в слой аморфного оксида титана, в то время как сенситизатор сквараин (**SQ02**) был абсорбирован на внешней стороне этой поверхности, погруженной в жидкий электролит (рисунок 28) [89]. Благодаря широкому спектру поглощения квантовых точек, они эффективно поглощают световую энергию и передают ее красителю **SQ02** посредством FRET с эффективностью 44%. Низкая максимальная эффективность IPCE, не превышающая 10%, по-видимому, связана с плохой эффективностью инжекции зарядов для **SQ02**. Примечательно, что непосредственная инжекция зарядов с квантовых точек практически не происходит, что говорит о том, что они выполняют исключительно роль молекулярной антенны, а генерация и разделение зарядов происходит на красителе **SQ02**.

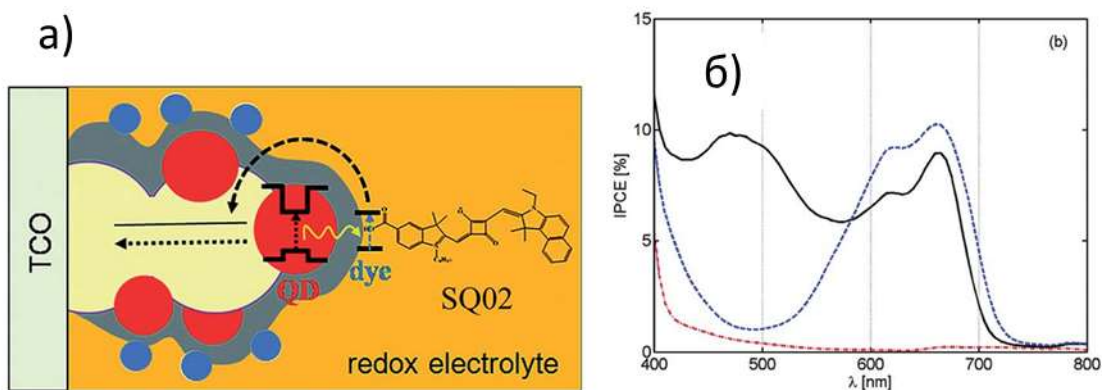


Рисунок 28. а) схематическое строение фотовольтаической ячейки на основе квантовых точек и красителя **SQ02** с эффектом молекулярной антенны. б) кривые IPCE фотовольтаических ячеек на основе квантовых точек (красная), красителя **SQ02** (синяя), и квантовых точек и красителя **SQ02**(черная).

Преимущество создания мультихромных красителей для DSSC также связано с увеличением максимальной концентрации красителя при постоянном числе доступных сайтов для связывания на поверхности оксида титана. Более того, присоединение антенны к красителю позволяет очень точно контролировать расстояние между ними и, как следствие, повысить эффективность переноса энергии между ними. Для создания фотовольтаической ячейки с высокой производительностью, IPCE устройства должно быть порядка 80%, следовательно, эффективность переноса энергии должна быть не менее 80%. Поэтому в таких системах, где происходит резонансный перенос энергии, очень важно точно знать расстояние между донором (молекулярная антенна) и акцептором (сенсibilизатор). Так же антенна не должна отвечать за инжекцию зарядов и может быть плохим красителем для солнечной батареи, что значительно расширяет выбор хромофоров. Для сравнения, если сделать ячейку Гретцеля с со-сенсibilизатором, он должен не только хорошо поглощать свет, но и одновременно иметь высокую способность к инжекции зарядов.

1.3.2 Молекулярная антенна в растворе электролита

Придерживаясь описанной выше идее об улучшении поглощения света, группа ученых главе с Граймс (Grimes) исследовала перенос энергии между хромофором, растворенным в электролите, и красителем, абсорбированном на поверхности оксида титана [90]. В этом случае расстояние между антенной и красителем, от которого зависит эффективность переноса энергии, в основном определяется концентрацией антенны в растворе электролита, которая должна быть достаточно высокой. Используя фталоцианат цинка как антенну и популярный рутениевый комплекс [91] как сенсбилизатор, авторами было установлено, что фотоны в красной области спектра, поглощенные антенной, достаточно эффективно передаются посредством безызлучательного переноса энергии инжекционному красителю, тем самым обеспечивая увеличение IPCE на 10% в районе 670 нм. Подобный подход также применили в работе [92]. Использование фталоцианата цинка **TT1** в качестве сенсбилизатора и периленбисимида **PDI** в качестве антенны (рисунок 29) позволило увеличить эффективность преобразования солнечного света на 26%.

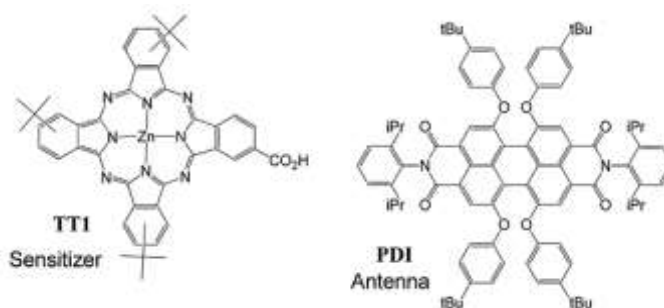


Рисунок 29. Химическая структура фталоцианата цинка **TT1** и периленбисимида **PDI**.

1.3.3 Материалы с дырочной проводимостью в качестве антенн для применения в твердотельных солнечных батареях на основе красителей

Замена жидкого электролита, который в основном состоит из пары окислитель-восстановитель, растворенной в органическом растворителе, твердым дырочно-проводящим материалом исключает сложности, связанные с

герметичностью, летучестью и коррозией. Переход к твердому электролиту является одним из ключевых факторов для коммерциализации DSSC. Поли(3-гексилтиофен) (**P3HT**) широко используется в качестве дырочно-проводящего материала, но из-за его высокой поглощающей способности в районе 500 нм большое количество фотонов поглощается им самим, тем самым уменьшая генерацию электричества красителем-сенситизатором [93]. Этот недостаток мог бы стать преимуществом, если бы экситон, образованный **P3HT**, удалось доставить красителю посредством переноса энергии. Как бы то ни было, эффективность диффузии экситона зависит от расстояния и длины критического радиуса Фёрстера. Принимая это во внимание, все же можно эффективно перенести фотоиндуцированную энергию от полимера к красителю, используя достаточно узкие поры оксида титана и сенситизатор, обладающий большим интегралом перекрытия между спектрами его поглощения и люминесценции **P3HT**. Первое подтверждение этой концепции было опубликовано McGehe с соавт. [94]. Они использовали оксид титана с плотной и гладкой поверхностью, который был покрыт тонким слоем (4 нм) узкозонного сопряженного полимера **PTPТВ**, выполняющего роль сенситизатора (рисунок 30). Сверху был нанесен слой **P3HT** толщиной 50 нм, который выполнял роль как дырочно-проводящего материала, так и молекулярной антенны. Поглощение **PTPТВ** хорошо перекрывается со спектром люминесценции **P3HT**, тем самым обеспечивая эффективный межмолекулярный перенос энергии между активными слоями.

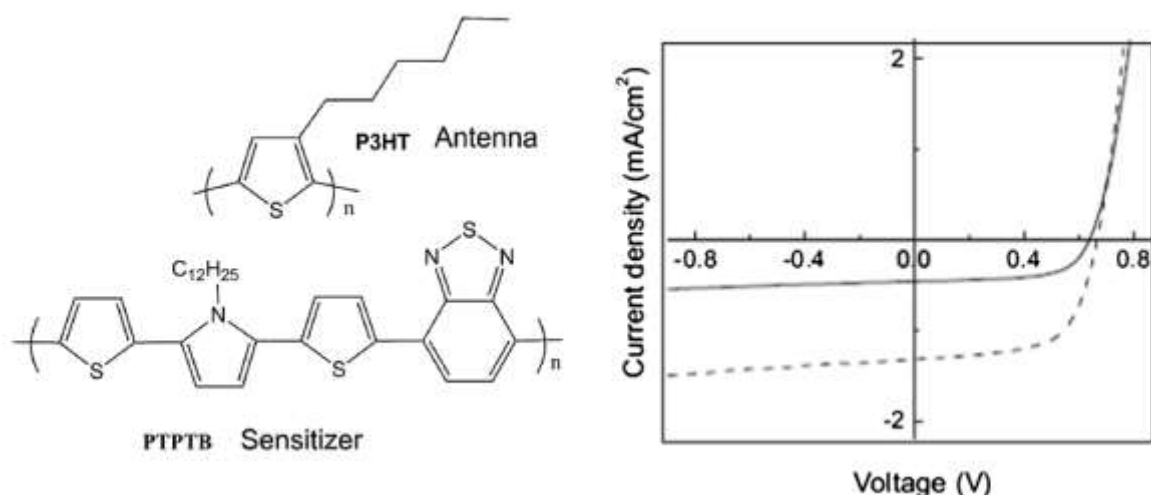


Рисунок 30. Химические структуры полимеров **P3HT** и **PTPTB**, а также фотовольтаические характеристики устройств на основе только **P3HT** (черная линия) и пары **P3HT-PTPTB** (штриховая линия).

Оказалось, что устройство на основе **PTPTB/P3HT** показало в три раза более высокий ток короткого замыкания по сравнению с устройством без слоя **PTPTB**, что, по-видимому, объясняется резонансным переносом энергии между полимерными слоями. Несколько лет спустя, Кудо (Kudo) с соавт. применили подобную концепцию для нанокристаллического кремния с использованием цис-бис(изотиоционат)бис(2,2'-бипиридил-4,4'-дикарбоксил)рутения (**N3**) в качестве сенситизатора и **P3HT**, где должен эффективно происходить перенос экситона от полимера к красителю, абсорбированному на поверхности полупроводника [95]. Фотовольтаические ячейки с **N3** показали в 2 раза больший ток короткого замыкания чем ячейка сравнения на основе одного **P3HT**, при условии, что в последней эффективно происходит инжекция заряда с полимера на оксид титана, а прирост в токе, по мнению авторов, не может объясняться только за счет тонкого слоя красителя.

Таким образом, на примере солнечных батарей на красителях было показано, что применение эффекта молекулярной антенны может улучшить характеристики конечных устройств. Увеличение эффективности преобразования квантов света в электрическую энергию объясняется уширением спектра

поглощения и повышением оптической плотности фотовольтаической ячейки. Кроме этого, молекулярные антенны имеют значительное преимущество перед со-сенситизаторами, которые должны помимо всего прочего обладать хорошей инжекцией заряда. Другим перспективным применением молекулярных антенн в фотовольтаике является использование их в качестве люминесцентных солнечных концентраторов (рисунок 31) (в иностранной литературе используется термин luminescent solar concentrator (LSC)) [96].

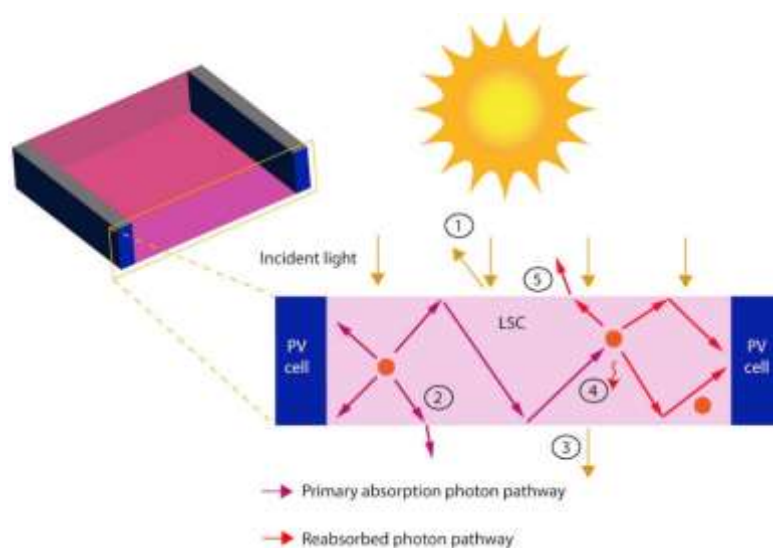


Рисунок 31. Принципиальная схема люминесцентных солнечных концентраторов.

Хорошо известно, что одним из лимитирующих факторов эффективности солнечных батарей на основе кремния является неполное перекрытие спектров солнечного света и поглощения кремния [97]. Благодаря молекулярным антеннам, можно эффективно поглощать свет в широком спектральном диапазоне и переизлучать его на длине волны, соответствующей максимальному поглощению кремния. А за счет большого Стоксовского сдвига можно достичь минимальных значений потери энергии на реабсорбцию. К примеру, в совместной работе ИСПМ РАН с немецкими коллегами были получены тонкопленочные фотовольтаические ячейки на основе железа-индия-галлия-селена (в иностранной литературе используется аббревиатура CIGS - copper indium gallium selenide solar cell) [98] со светосмещающим слоем. Слабым местом таких солнечных батарей

является низкая эффективность в ультрафиолетовой области из-за паразитной абсорбции. Благодаря использованию КНЛ с эффективным поглощением света в ультрафиолетовой области и люминесценцией в видимом, где солнечная батарея работает хорошо, удалось повысить внешний квантовый выход на длине волны 360 нм с 1% до 55%, а эффективность конверсии солнечного света на 3,2-4,3%.

1.4 Синтетические методы получения фенилоксазолов

1.4.1 Методы получения фенилоксазолов путем сборки гетероцикла.

Впервые производное фенилоксазола было получено Эмилем Фишером (Emil Fischer) при пропускании безводного хлористого водорода через раствор нитрила миндальной кислоты и бензальдегида в сухом эфире с выходом 80%. Полученная соль гидрохлорида и 2,5-дифенилоксазола **XXIXa** за счет слабой основности может быть легко переведена в конечный фенилоксазол при добавлении воды или кипячении в этиловом спирте. Позже Ингхамом (Ingham) была предпринята попытка изучения механизма реакции (рисунок 32) [68]. Оказалось, что на первой стадии в соответствии с процессом электрофильного присоединения хлороводорода по циано-группе происходит формирование иминохлоридного интермедиата **XXVII**. Затем он вступает в процесс конденсации с молекулой бензальдегида с последующим элиминированием хлороводорода, что приводит к образованию солевой формы 2,5-дифенилоксазола. Автором было предположено, что основным побочным продуктом в этой реакции является димеризация имиона **XXVII** с образованием дигидропиразина **XXVIII**. Позже научным коллективом во главе с Конфортом (Cornforth) было доказано, что в присутствии воды промежуточный интермедиат **XXIX** может гидролизироваться с образованием 2,5-диарилоксазолидин-2-она **XXX**, в то время как предсказанная конденсация альдегида с образованием N-арилиденамида **XXXI** не происходит [99].

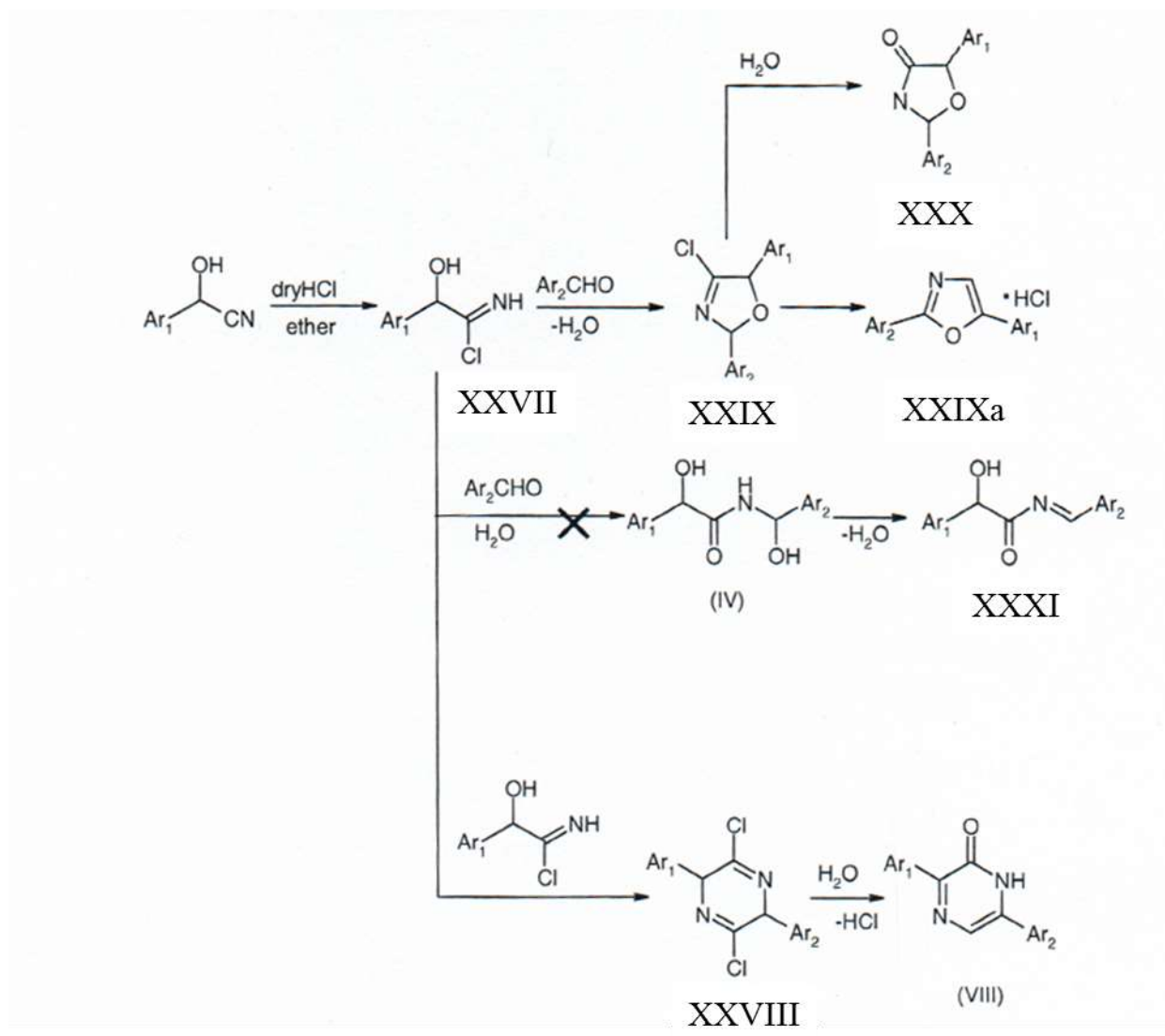


Рисунок 32. Механизм реакции гетероциклизации оксазола, предложенный Ингахрамом.

Поскольку исходный циангидрид в условиях реакции может претерпевать обратимое разложение с образованием цианистого водорода и соответствующего альдегида, при синтезе несимметричных дифенилоксазолов может образовываться смесь различных изомерных продуктов, что сильно ограничивает применение реакции Фишера (рисунок 33).

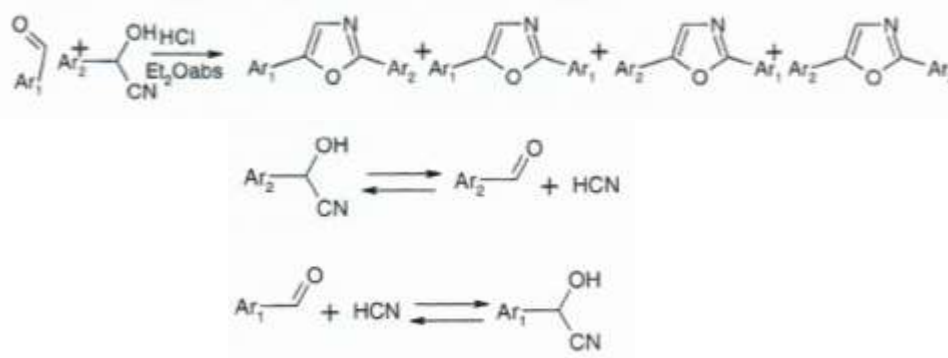


Рисунок 33. Побочный процесс образования смеси различных фенилоксазолов.

Другим распространенным методом получения фенилоксазолов является метод Робинсона-Габриэля (Robinson-Gabriel), представляющий собой циклодегидратацию 2-ациламидокетонов в присутствии концентрированной серной кислоты (рисунок 34) [100]. Выходы получаемых по такому методу 2,5-ди- и 2,4,5-тризамещенных оксазолов оказались удовлетворительными. Однако позже Вейгандом (Wiegand) и Ратберном (Rathburn) было показано, что применение полифосфорной кислоты для синтеза дизамещённых фенилоксазолов, существенно повышает их выход [**Ошибка! Закладка не определена.**]. Помимо серной и полифосфорной кислот, применяются и другие водоотнимающие агенты, что является принципиальным для получения оксазолов с различными гетероциклическими заместителями (тиофенового, фуранового, пиридинового т.д.). Некоторые 2,5-дизамещенные оксазолы удается получить непосредственным взаимодействием карбоновой кислоты и ω -аминоацетиларена в среде конденсирующего агента [101].

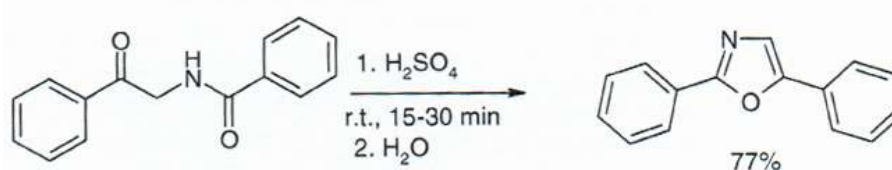


Рисунок 34. Получение фенилоксазолов методом гетероциклизации согласно Робинсону-Габриэлю.

Метод гетероциклизации Робинсона-Габриэля является широко распространенным в промышленности и применяется для получения фенилоксазолов более сложного строения [102]. Например, из соответствующего 2-ацетиламидокетона крупнотоннажным синтезом получают один из самых распространенных хромофоров - 1,4-бис(5-фенилоксазол-2-ил)фенилен (**РОРОР**) (рисунок 35) [103].

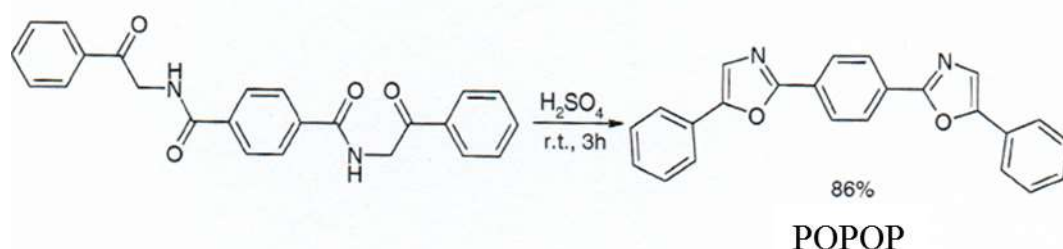


Рисунок 35. Промышленное получение фенилоксазольного люминофора **РОРОР**.

Интересный вариант синтеза дифенилоксазолов под действием трет-бутилгидропероксида (ТВНР) и йода был предложен Жиёнг (Zhiyong) с соавт. [104]. Авторы использовали в качестве исходных материалов ароматические альдегиды и гидрохлориды фенаминаминов, что немного напоминает реакцию Робинсона-Габриэля (рисунок 36). Однако в данном случае происходит одностадийная окислительная циклизация в среде диметилформамида, которая не требует применения сильных кислот. Реакция протекает сначала через образование основания Шиффа с последующей изомеризацией и окислением гидроперекисью до протонированной формы оксазолина, депротонирование которого приводит к образованию целевого продукта. Подбор оптимальных условий позволил получить ряд различных дизамещенных оксазолов с высокими выходами.

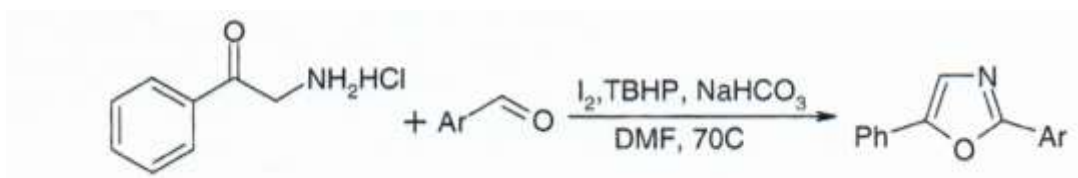


Рисунок 36. Пример окислительной гетероциклизации альдегидов и фенациламинов с образованием фенилоксазолов.

Окислительной гетероциклизацией с использованием трет-бутилгидропероксида и йода также можно получать 2,5-диарилоксазолы из арилэтиленов и бензиламинов в среде диметилсульфоксида при умеренном нагреве [105] (рисунок 37). Выход целевых продуктов согласно этому синтетическому методу составляет 70-90% в зависимости от субстрата.

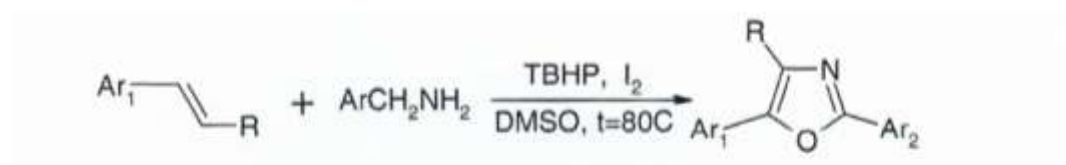


Рисунок 37. Окислительная циклизация системой TBHP/I₂ с получением мульти-замещённых оксазолов.

Получение фенилоксазолов путем окисления оксазолинов стало одним из эффективных методов их синтеза в мягких условиях [106]. В свою очередь, наиболее популярный метод получения оксазолинов основан на дегидратации β-гидроксиламидов. Окисление оксазолинов при кипячении в бензоле в присутствии диоксида никеля впервые было описано Мейерсом и Эвансом (Meyers и Evans) (рисунок 38) [107]. Этот метод достаточно прост и позволяет получить желаемые фенилоксазолы с хорошим выходом. Схожим образом реакция протекает при использовании диоксида магния, однако он используется реже [108].

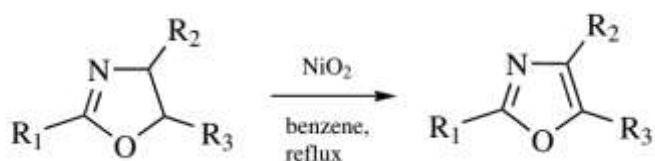


Рисунок 38. Окисление оксазолинов с образованием оксазолов.

Эффективным методом получения оксазолов из оксазолинов является использование хорошо известного окислителя **DDQ** (2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинона). Однако ввиду его высокой цены, ядовитости, и некоторыми проблемами с его очисткой, авторами было предложено использовать его в каталитических количествах одновременно с диоксидом магния, который выступает в качестве основного окислителя [109]. Основная роль последнего заключается в регенерации **DDQ** из его неактивной гидрохиноновой формы (рисунок 39).

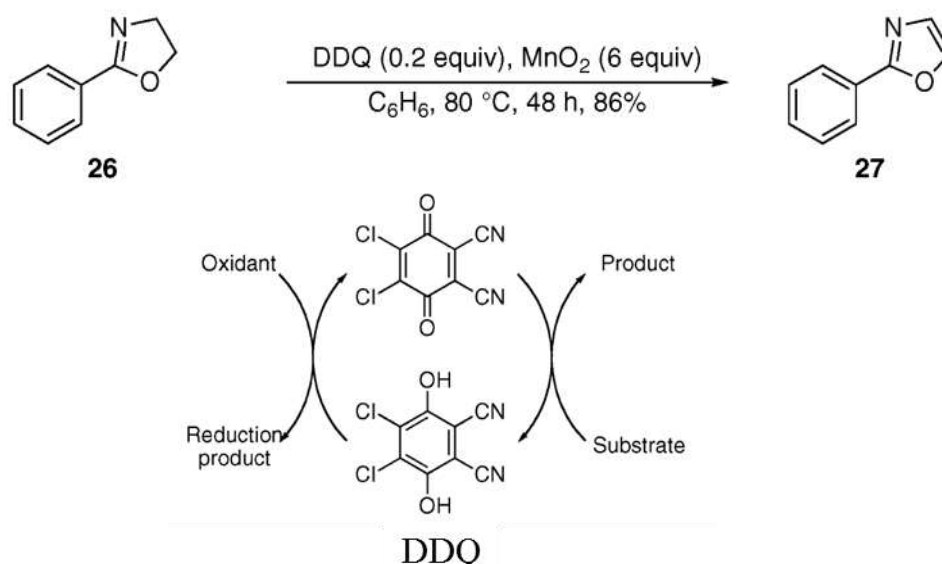


Рисунок 39. Получение 2-фенилоксазола путем окисления его системой DDQ-MnO₂. Ниже приведена схема окисления-восстановления **DDQ** в процессе реакции.

Использование изоцианидов позволило получить оксазолы с незамещенным положением 2 [110,111], что существенно упростило синтез и помогло добиться высоких выходов по сравнению с α -галоген или α -кетонами, которые использовались до этого [99,112]. Интересной вариацией этого метода стала разработка Ван Лёсеном (Van Leusen) специального реагента – тозилметил изоцианида (**TosMIC**), который позволил получать 5 замещённые фенилоксазолы из альдегидов или хлорангидридов в одну стадию с высокими выходами

[113,114]. Реакцию проводят в среде кипящего метанола в присутствии карбоната калия. Данный реактив нашел широкое применение для синтеза различных гетероциклических производных (рисунок 40) [115].

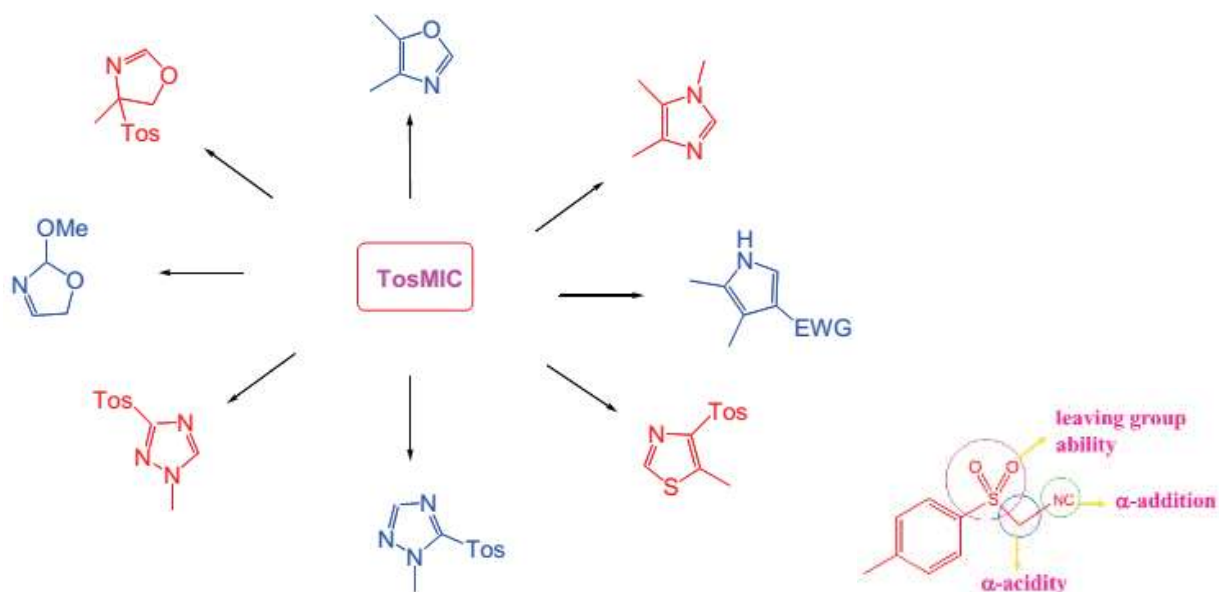


Рисунок 40. Примеры различных гетероциклов, которые можно получить, используя **TosMIC** в качестве реагента.

На первой стадии реакции Ван Лёсена образуется замещенный оксазолин с тозилатной группой, который может быть выделен в качестве индивидуального соединения. При дальнейшем кипячении происходит элиминирование тозилатной группы с образованием соответствующего оксазола (рисунок 41) [116].

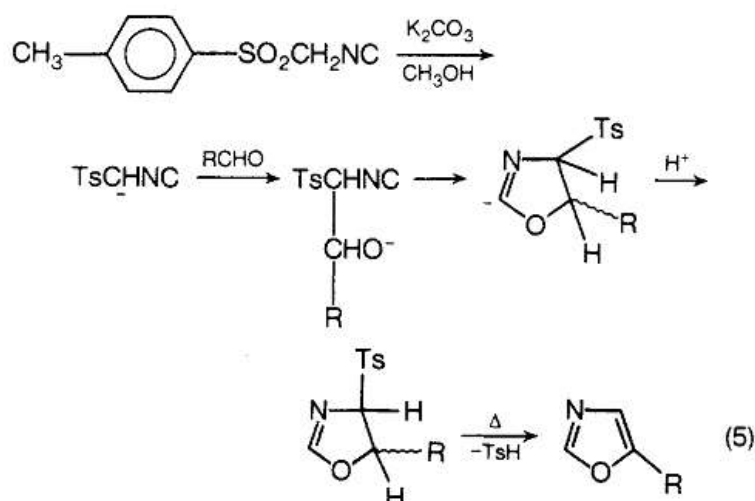


Рисунок 41. Механизм реакции Ван Лёсена – образования 5-замещенных оксазолов.

1.4.2 Синтетические методы, основанные на реакции металл-катализируемого арилирования оксазола.

Особое место среди различных методов получения фенилоксазолов занимают реакции, катализируемые комплексами переходных металлов. Использование катализаторов сильно повлияло на синтетическую химию в 21 веке [117-119]. Доказательством тому служит присуждение нобелевской премии по химии в 2010 году группе ученых из Японии и США Ричарду Хеку (Richard F. Heck), Эйичи Нэгиси (Ei-ichi Negishi) и Акира Сузуки (Akira Suzuki) за особый вклад в разработку методов образования связи углерод-углерод. Задача по активации атома углерода является действительно нобелевской. Еще в начале 20 века французскому химику Виктору Гриньяру (Victor Grignard) в 1912 году была присуждена нобелевская премия за открытие так называемого реактива Гриньяра, который позволил активировать магнием алкил- и арилгалагениды с последующим образованием связи углерод-углерод. Всего за время существования Нобелевского комитета было присуждено пять премий по химии за разработку методов синтеза, позволяющих образовывать связь С-С, среди них Отто Дильс (Otto Diels) и Курт Альдер (Kurt Alder) в 1950, Герберт Браун (Herbert C. Brown) и Георг Виттиг (Georg Wittig) в 1979, Ив Шовин (Yves Chauvin), Роберт Груббс (Robert H. Grubbs) и Ричард Шрок (Richard R. Schrock) в 2005.

Поэтому неудивительно, что использование реакций кросс-сочетания нашло широкое применение в химии оксазолов. Благодаря особой электронной структуре в оксазольном гетероцикле, обусловленной комбинированным индуктивным эффектом кислорода и азота, связь углерод-водород у второго атома кольца обладает большой кислотностью ($pK_a = 20-22$). Дондони (Dondoni) с соавт. первыми исследовали реакционную способность литийорганических производных оксазола во втором положении [120]. Им удалось получить соответствующее оловоорганическое производное и успешно провести реакцию

Стилле (Stille) с арилбромидом. Главным недостатком данного метода является побочный процесс раскрытия оксазольного кольца под действием литирующих агентов в процессе синтеза оловопроизводного. Аналогичным методом можно получить цинк производное оксазола с последующим использованием его в реакции Негиши (Negishi) [121]. 2-Магнийзамещенный оксазол был впервые получен группой ученых во главе с Балестерос (Ballesteros) путем взаимодействия трибутилмагниевого соли лития в среде абсолютного ТГФ при комнатной температуре (рисунок 42) [122]. Спектроскопический анализ методом протонного магнитного резонанса так же указал на протекание побочных реакций с раскрытием оксазольного цикла. Как бы там ни было, авторам успешно удалось провести последующую реакцию кросс-сочетания в условиях Кумады.

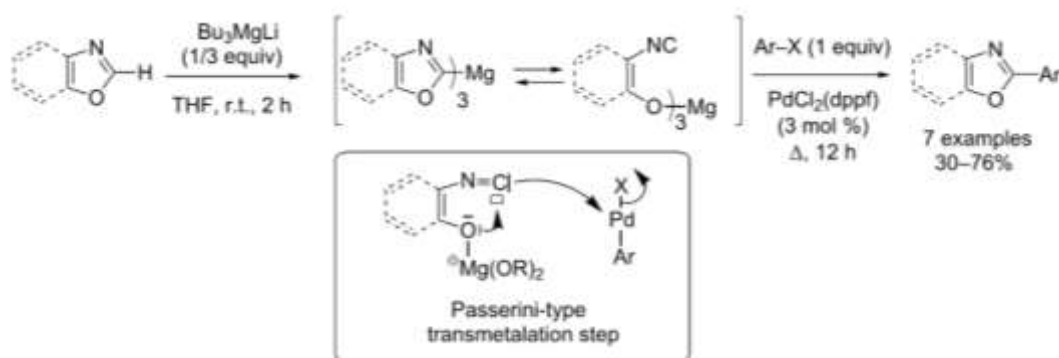


Рисунок 42. Получение реактива Гриньяра из оксазола с последующим проведением реакции Кумады.

Как видно из приведенных работ, классические методы активации углерода для проведения реакций кросс-сочетания можно осуществить и для оксазола, однако за счет таутомерных преобразований с получением изонитрилов выходы конечного продукта невелики. Поэтому многие группы ученых пытались подобрать такие условия реакции, которые бы исключали получение магний, литий, или других С-активированных производных оксазола.

Первый пример С-Н арилирования оксазолов был представлен Охта (Ohta) с совт. Данная реакция прямого арилирования оксазола с производным пиразина и использованием *тетракис*(трифенилфосфин)палладия ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$), ацетата калия

в среде диметилацетамида, позволила получить желаемый продукт с выходом 68-80% с большой селективностью по 5 положению (рисунок 43) [123,124].

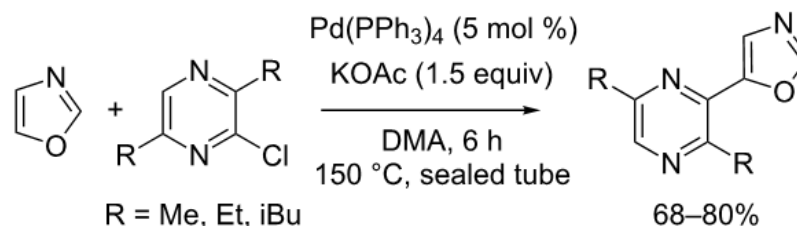


Рисунок 43. Селективное прямое арилирование оксазолов в 5 положение.

Позже Миура (Miura) с коллегами разработал методику прямого арилирования различных оксазолов в присутствии катализатора Pd/Cu. [125]. Было показано, что использование палладиевого катализатора ведет к селективному замещению у 5 положения оксазола с хорошим выходом (рисунок 44). Использование достаточно сильного основания на основе цезия, по сравнению с карбонатом калия, позволяет повысить выход целевого продукта. Авторы связывают это с различной растворимостью основания в используемом растворителе.

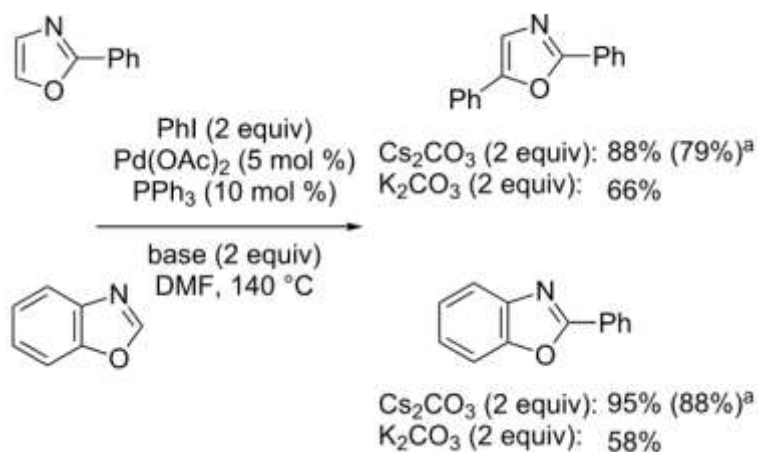


Рисунок 44. Прямое арилирование оксазолов согласно протоколу, разработанному Миура.

При использовании Cu(I) в качестве со- или катализатора происходит образование также небольших количеств продукта арилирования оксазола в положение 2. Позже тщательное изучение данного процесса Даугулисом

(Daugulis) с соавт. позволило оптимизировать условия реакции с применением третбутилата лития и йод-содержащих электрофилов, повысив выход 2-замещенных продуктов до 60 % [126].

В работе Стротмана (Strotman) и Хобаньяна (Chobanian) впервые был описан пример различного селективного арилирования оксазолов. Интересным фактом оказалось то, что при применении одинаковых каталитических условий, положение, по которому происходит арилирование, зависит от растворителя (рисунок 45). В более полярном растворителе присоединение идет по пятому положению оксазола, а в менее полярном – по второму [127].

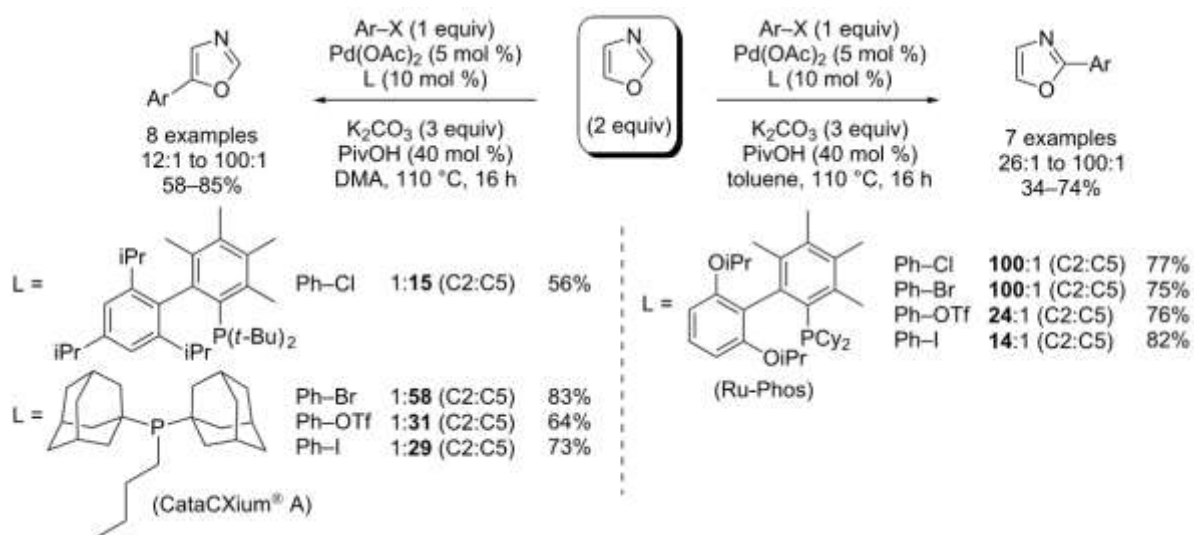


Рисунок 45. Пример гетероарилирования, описанного в работе Стротманом (Strotman) и Хобаньяном (Chobanian).

Изучая влияние различных лигандов на процесс селективности арилирования оксазолов на палладии, Хоарау (Hoarau) с коллегами показал, что реакция идет по 2 положению с использованием пары P(t-Bu)₃/PivOH (PivOH - пивалиновая кислота) или JohnPhos/PivOH, в то время как применение PCy₃, JohnPhos или dppf приводит к получению 5 замещенного продукта (рисунок 46) [128].

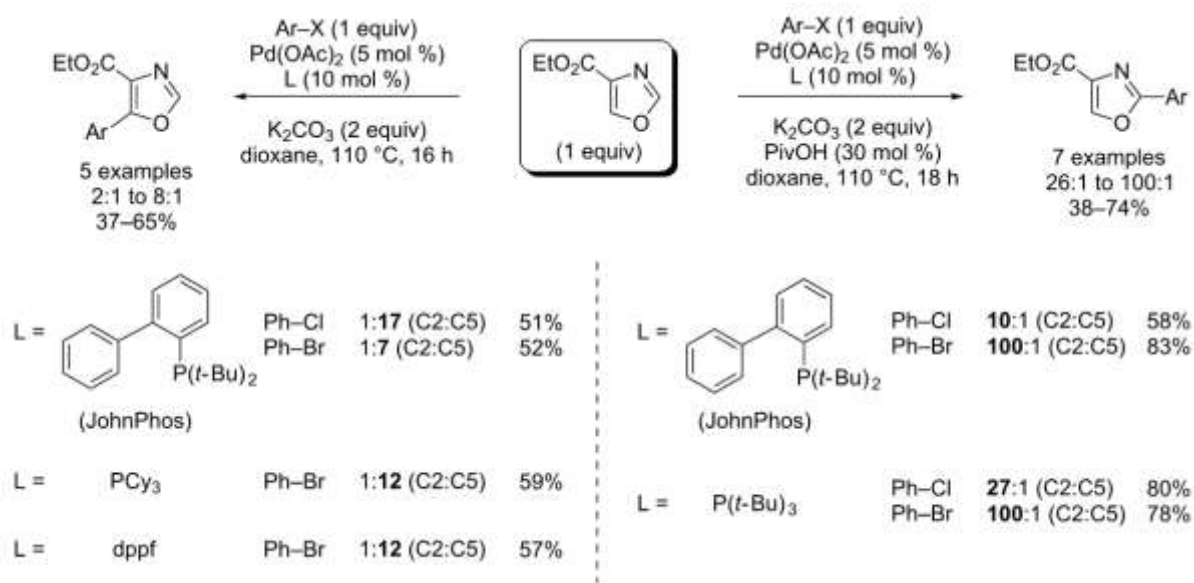


Рисунок 46. Региоселективное арилирование оксазолов в различные положения согласно работе Хоарау.

Приведенные реакции описывают получение производных оксазолов только по положениям 2 или 5. Миура (Miura) с коллегами впервые показали, что возможно прямое арилирование оксазолов в положение 4 с использованием бромфенилов. Однако данная реакция оказалась не селективной, и введение фенильного кольца также протекало и по положению 5 [129]. Позже Фагнуо (Fagnou) оптимизировал протокол синтеза с использованием ацетата палладия и пивалиновой кислоты, повысив выход 4-замещенных оксазолов до 80-90 % [130]. Данная реакция хорошо зарекомендовала себя не только для оксазолов, но и для большого числа других гетероциклов – тиюфенов, фуранов, пирролов, имидазолов и т.д. (рисунок 47).

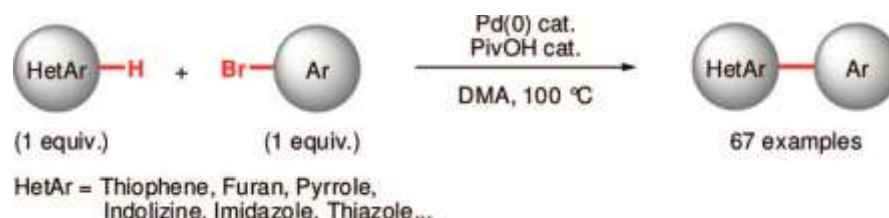


Рисунок 47. Схема прямого арилирования различных гетероциклов описанная Фагнуо (Fagnou).

Разработанная группой Грэни (F. Greaney) методика селективного прямого арилирования оксазолов в положение 5 в воде может найти широкое применение для получения различных оксазольных производных, обладающих биологической активностью. Авторами был проварьирован большой ряд 2-замещенных оксазолов и йодариленов с различными заместителями [131,132]. Арилирование проводили в водной среде с применением Pd(dppf)Cl_2 и трифенилфосфина. Реакция оказалась достаточно толерантной к субстратам как с электроноакцепторным, так и с электронодонорным заместителями, а выход конечных продуктов составляет 68-98%. Чтобы продемонстрировать применимость метода для получения биоактивных алкалоидов, им удалось синтезировать с высокими выходами несколько производных оксазола - Balsoxin и Texaline, обладающих антимикобактериальной активностью (рисунок 48) [133]

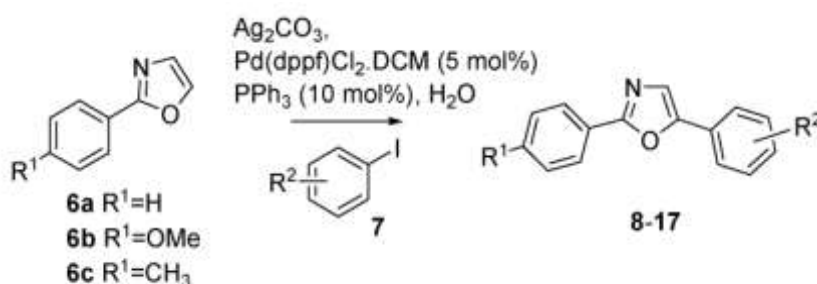


Рисунок 48. Синтез различных фенилоксазолов путем прямого арилирования йодарилами в водной среде.

Большинство селективных методов прямого арилирования оксазолов требуют применения специфических и дорогостоящих лигандов. Французским ученым во главе с Пигуэль (Piguel) удалось разработать эффективный протокол прямого арилирования оксазола в положение 2, катализируемый широко распространенным и доступным катализатором $\text{Pd(PPh}_3)_4$ без использования дополнительных добавок [134]. Поиск оптимальных условий показал, что использование диоксана и третбутилата лития позволяют достичь наилучших выходов. Замена растворителя на сильнополярные ДМФА или ДМСО, смена основания (Cs_2CO_3 , K_3PO_4) или на другие более сильные алкоголяты ($t\text{-BuOK}$, $t\text{-BuOLi}$)

BuONa) оказалась неэффективной (рисунок 49). Авторами было показано, что реакция хорошо подходит для арилирования 5-замещенных оксазолов арил- и алкенбромидами. Выходы конечных фенилоксазолов варьировались в пределах 75-96% в зависимости от субстрата и наличия электронодонорных или акцепторных фрагментов. Использование аналогичных хлорпроизводных не дало положительных результатов. Интересным фактом оказалась удивительная селективность данной реакции по положению 2. Даже при двукратном мольном избытке арилбромидов по сравнению с незамещенным оксазолом, продуктом реакции является только 2-фенилоксазол с выходом 75%.

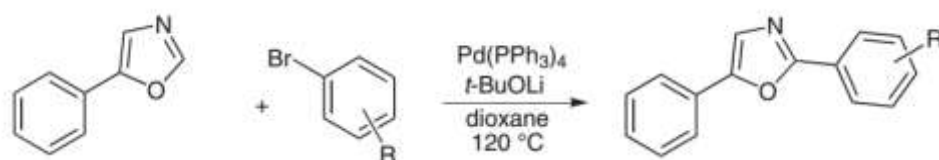


Рисунок 49. Схема регеоселективного арилирования оксазолов в положение 2.

Таким образом, комбинация разнообразных процессов прямого арилирования оксазолов, описанных выше, позволяет вводить различные заместители во 2, 4 или 5 положение гетероцикла (рисунок 50). Это является прямым доказательством большой гибкости и удобства реакций прямого арилирования оксазолов.

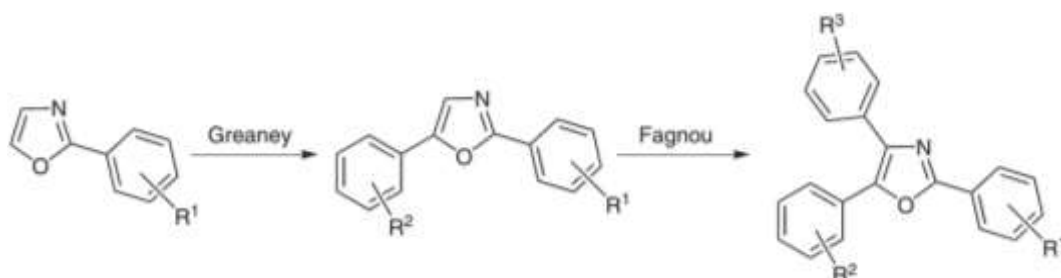


Рисунок 50. Пример комбинации нескольких протоколов селективного арилирования оксазолов, позволяющей вводить различные заместители в положения C2, C3 и C5.

1.4.3 Механизм реакции металл-катализируемого арилирования оксазола.

Попытка изучения механизма реакций арилирования 2-замещенных оксазолов, катализируемых палладием, свидетельствует о его электрофильном характере. Хорошо известно, что реакционная способность электрофильного замещения оксазолов в различных положениях убывает в ряду C5>C4>C2. Однако субстраты, в основном, относительно менее реакционноспособны к электрофилам, чем следовало ожидать. На основании этого, авторы предположили, что на первой стадии должен образовываться арилгалогенид палладия (**XXXII**) путем окислительного присоединения *in situ*, который впоследствии взаимодействует с оксазолом (рисунок 51). Восстановительное элиминирование производного **XXXIII** приводит к образованию конечного продукта и регенерации палладия [125].

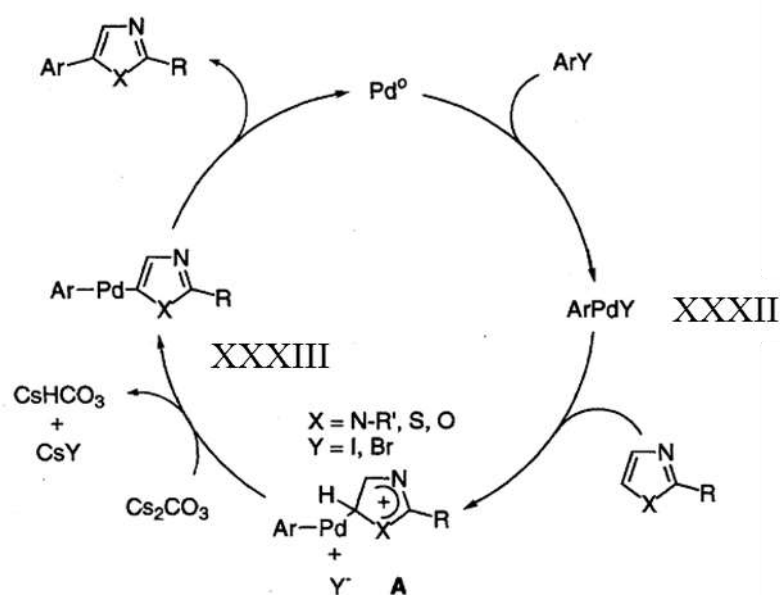


Рисунок 51. Предложенный Миура (Miura) механизм прямого арилирования различных азолов в присутствии палладия.

Обнаруженная Миура селективность арилирования по положению 2 при использовании солей меди как отдельно, так и вместе с палладием, по-видимому, происходит за счет обмена наиболее кислого протона оксазола на металл и последующей реакции нуклеофильного замещения (рисунок 52). Более подробно данный механизм был изучен Дауглисом (Daugulis) при взаимодействии азолов с

йодарилами [126]. Хотя процесс образования первичного медного производного оксазола до конца не понятен, Беллина (Bellina) и Росси (Rossi) предположили, что медь способствует усилению кислотности протона во втором положении, что и облегчает его депротонирование. Полученный оксазол-анион может быть стабилизирован слабыми основаниями, или даже таким растворителем, как ДМФА. Полученный карбо-анион способен взаимодействовать с солями меди с образованием органометаллического интермедиата [135].

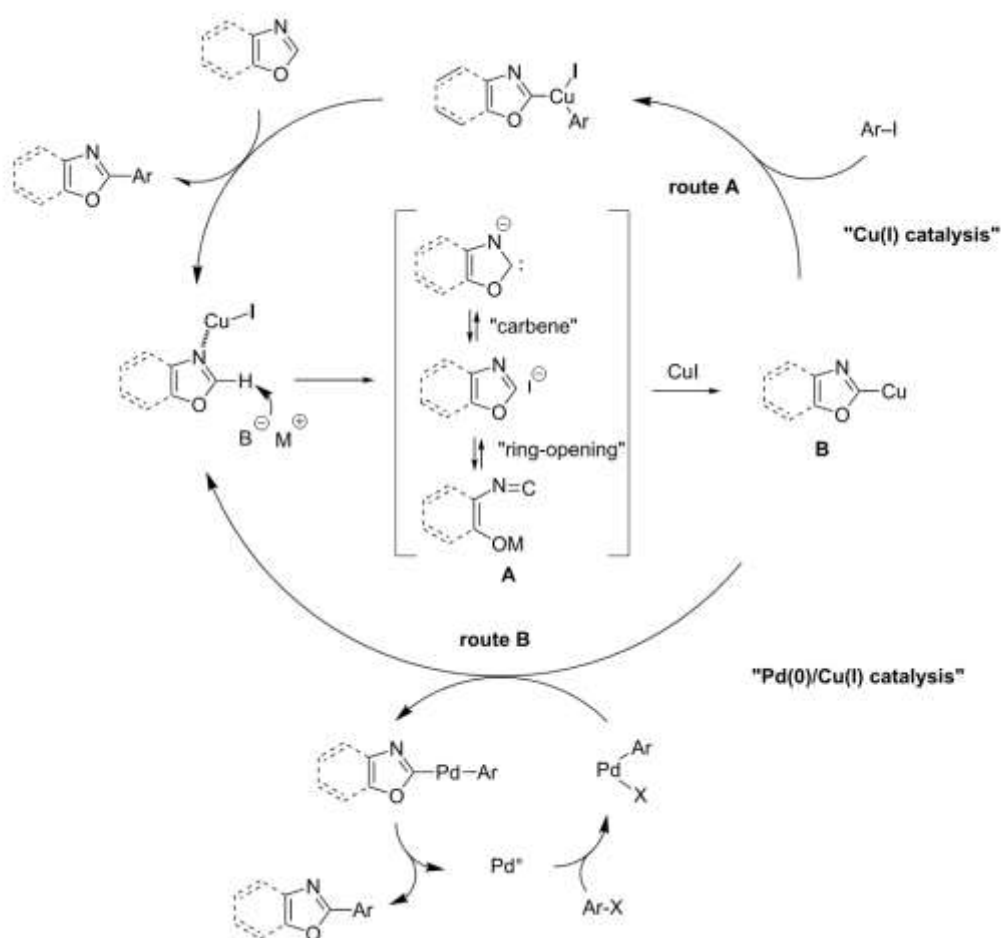


Рисунок 52. Каталитический цикл прямого арилирования оксазолов во второе положение с использованием медных катализаторов.

Дальнейшие работы показали, что для проведения селективного арилирования оксазолов во второе положение не обязательно использование медных катализаторов. Хоарау (Hoarau) с коллегами был описан механизм кросс-сочетания на палладии для более кислых 4-карбокси-производных оксазолов с использованием дейтерированных меток (рисунок 53). Реакцию проводили с

сильными основаниями Cs_2CO_3 , K_3PO_4 или 1,8-диазациклоундецен-7-ен (DBU) в толуоле или диоксане, с добавками различных лигандов. Во всех случаях успешного арилирования наблюдалось образование производных оксазолов с дейтерием, что говорит о преобладании механизма электрофильного замещения и хорошо согласуется с другими наблюдениями и специфическим хелатирующим взаимодействием азот-палладий. [128]. Варьирование различных типов лигандов и добавок показало, что арилирование происходит легче по положению C2, чем по C5. Согласно мнению авторов, наблюдаемая селективность арилирования во второе положение обусловлена взаимодействием азота и палладия. Взаимное координирование оксазола с арил-палладиевым комплексом может привести к снижению значения pK_a оксазола и способствовать его депротонированию.

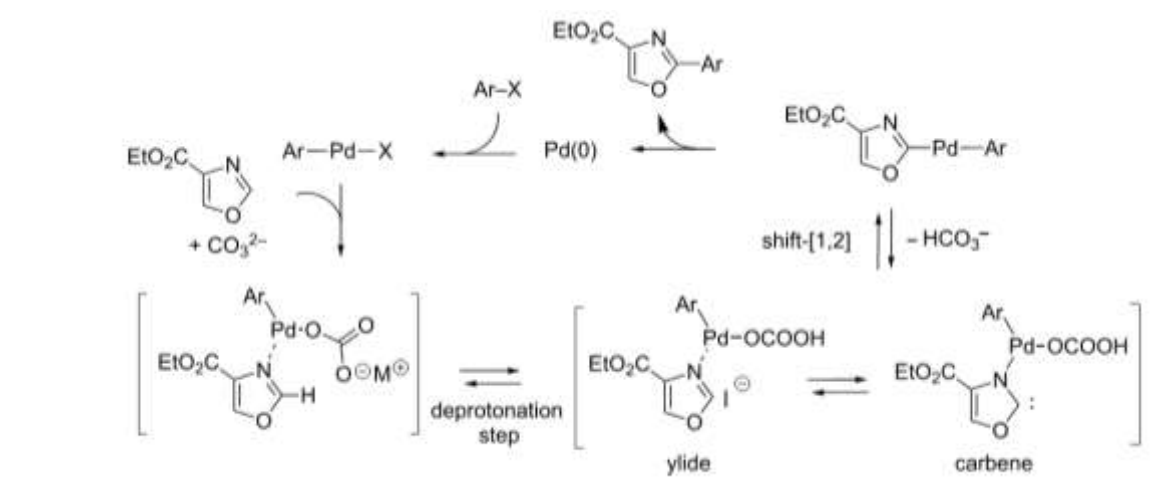


Рисунок 53. Механизм электрофильного замещения предложенный Хоарау (Hoarau).

Параллельно с возникновением механизма несогласованного металлирования-депротонирования в присутствии сильных оснований для селективного C2 прямого замещения электрононасыщенных азолов, в последние 10 лет наблюдается развитие механизма согласованного металлирования-депротонирования (в иностранной литературе используется термин *concerted metalation-deprotonation* или сокращенно *CMD*) на палладиевых катализаторах, который был доказан и применен для широкого ряда ароматических и гетероциклических субстратов [136]. Хотя в работе Фажноу (Fagnou) с соавт. было

показана возможность протекания реакции арилирования некоторых азолов в условиях согласованного металлирования-депротонирования, Стротман (Strotman) и Хобаньян (Chobanian) были первыми, кто предположил подобный механизм для своего метода селективного арилирования оксазолов в положение 5 (рисунок 54) [127].

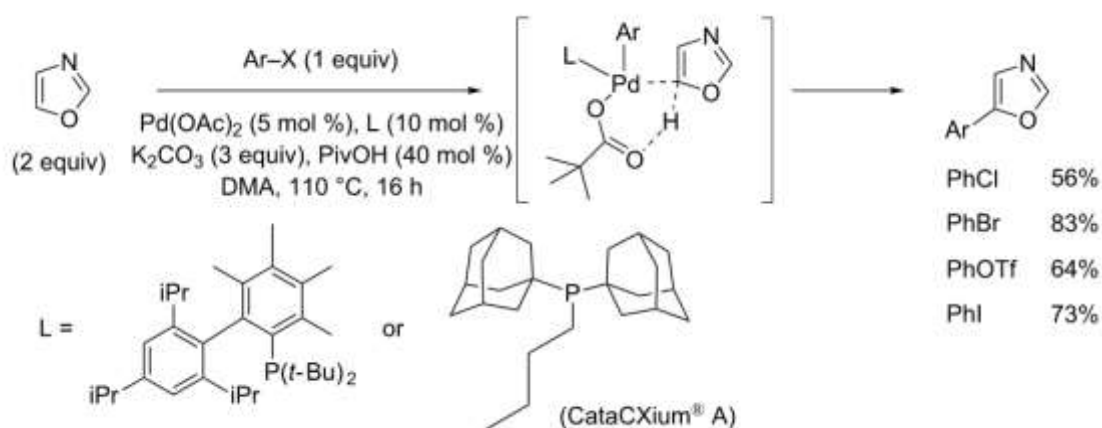


Рисунок 54. C5 селективное прямое арилирование предложенное Стротманом (Strotman) и Хобаньяном (Chobanian).

Хоарау (Hoarau), пытаясь подобрать такие условия, при которых мог бы осуществляться механизм согласованного металлирования-депротонирования с высокой селективностью C5 замещения, использовали DFT моделирование для расчета свободной энергии Гиббса переходного состояния относительно положений C2 и C5 различных азолов (рисунок 55). Оказалось, что энергетический барьер несколько ниже для переходного состояния относительно положения C5, чем C2. Это говорит о небольшом преимуществе прямого арилирования относительно положения C5 по механизму согласованного металлирования-депротонирования. Однако первые попытки проведения арилирования в условиях механизма CMD показали обратный эффект – была обнаружена селективность относительно положения C2.

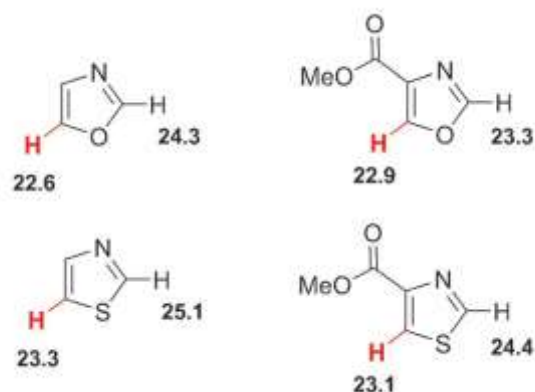


Рисунок 55. Рассчитанные значения свободной энергии Гиббса (ΔG_{298K} kcal* mol^{-1}) переходного состояния относительно положений C2 и C5 прямого арилирования согласно механизму CMD.

Широкий скрининг различных каталитических систем в конце концов позволил авторам подобрать оптимальные условия для селективного C2 арилирования. (рисунок 56). Очень сильная зависимость селективности замещения по мнению авторов связана с тонкой гранью между электронными и стерическими факторами.

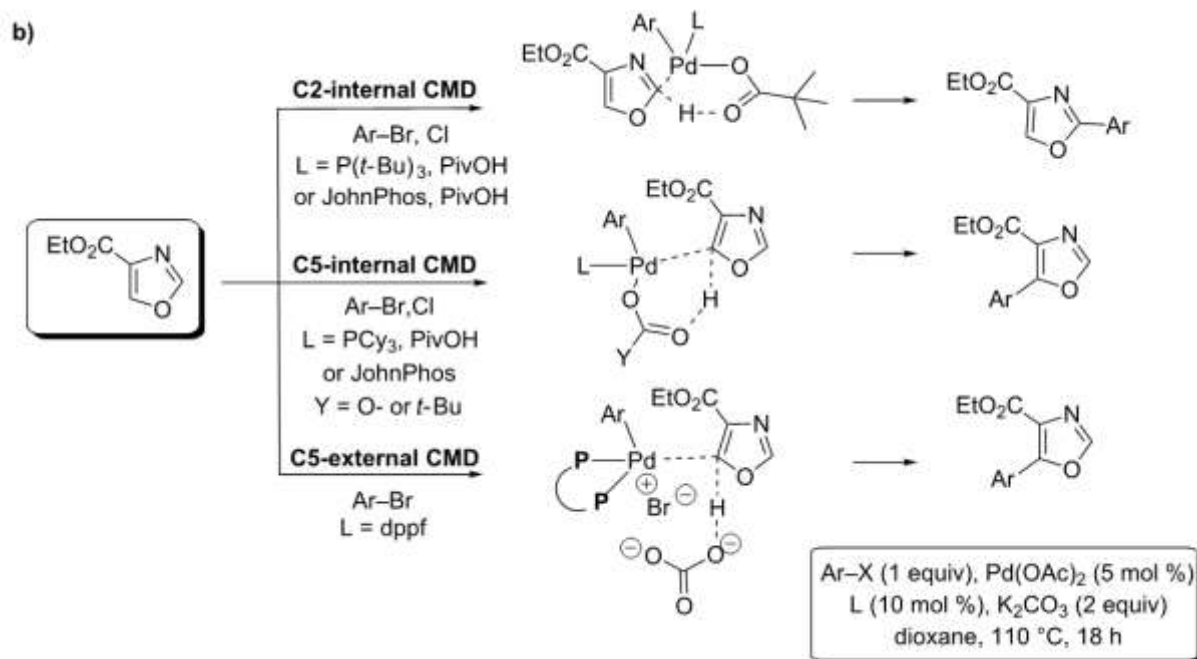


Рисунок 56. Разработанная Хоарау (Hoarau) методика селективного арилирования оксазолов.

Таким образом, синтетические возможности химии оксазолов с применением реакций прямого арилирования открывают широкие перспективы для получения сложных соединений заданного строения. Поскольку для синтеза люминофоров применяются в основном производные оксазола с заместителями во 2 и 5 положениях, особо стоит выделить методики, описанные в статьях Пигуэль (Piguel) и Грэни (F. Greaney) [131,134]. За счет применения стандартных катализаторов и путем подбора условий реакций, им удалось достичь высокой селективности и выхода конечного продукта. Отдельное внимание заслуживают работы Ван Лёсена (Van Leusen) и разработанного им реактива **TosMIC**, позволяющего эффективно получать не только оксазолы, но и другие пятичленные гетероциклы на основе азота. Реакции, описанные в данной главе литературного обзора, помогут успешно справиться с поставленной целью диссертации.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Как видно из приведённого литературного обзора, к настоящему времени получено большое количество люминесцентных молекулярных антенн. Использование внутримолекулярного безызлучательного переноса энергии фотоиндуцированного электронного возбуждения в таких системах позволяет достичь высоких значений квантового выхода люминесценции, молярного коэффициента экстинкции и Стоксовского сдвига. Тем не менее, непрерывно ведется поиск новых соединений. Это связано с тем, что для решения различных практических задач нужны вещества, обладающие не только высокими оптическими характеристиками, но и комплексом других физико-химических свойств.

Использование кремния в молекулярных антеннах, благодаря эффективному прерыванию сопряжения между хромофорными фрагментами, позволяет точно настраивать значения спектров поглощения и люминесценции. За счет незначительного изменения оптических свойств люминофоров, при соединении их через атом кремния, сильно облегчается молекулярный дизайн. Одновременно с этим, кремний может выступать как разветвляющий центр, способный объединить до 4 люминесцентных фрагментов или выполнять дополнительную сольбилизирующую функцию.

Одними из перспективных хромофорных фрагментов для использования в молекулярных антеннах являются фенилоксазолы. Они характеризуются высоким квантовым выходом и растворимостью в органических растворителях, относительно большим Стоксовским сдвигом, а также достаточной термо- и фотостабильностью. К примеру, производные 2,5-дифенилоксазола широко используются в современных пластмассовых сцинтилляторах в качестве активаторов, а их более сопряженные аналоги – как сместители спектра. Однако методы синтеза оксазолов, протекающие в основном в сильноокислых условиях, не подходят для получения их кремнийорганических производных, не устойчивых в кислых средах.

В связи с вышеуказанным, целью данной работы стала разработка методов получения разветвленных кремнийорганических люминофоров на основе олиго- и полифенилоксазолов различной структуры и систематическое изучение их физико-химических свойств в зависимости от молекулярного строения.

Для решения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи: 1) разработать методику синтеза кремнийорганических производных фенилоксазолов, неустойчивых в кислых средах; 2) доказать чистоту и химическое строение полученных промежуточных и конечных соединений; 3) изучить оптические, термические и другие физико-химические свойства полученных соединений; 4) выявить взаимосвязь между молекулярным строением синтезированных веществ и их свойствами; 5) оценить возможность применения синтезированных новых соединений в качестве функциональных материалов для органической фотоники.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Реагенты, растворители и материалы

2,5 М и 1,6 М растворы н-бутиллития в гексане, 1,6 М раствор трет-бутиллития в пентане, тионилхлорид, (п-бромфенил)триметилсилан, толуолсульфонилметил изоцианид (**TosMIC**), терефталевый альдегид, безводный карбонат калия, п-метилбензальдегид, 1,2-дибромэтан, п-бромтолуол, 2-этилгексилбромид, дибромбензол (Acros organics), а так же тетраakis(трифенилфосфин)палладий(0) ($\text{Pd(PPh}_3)_4$), магний, 1,4-дибром-2,5-диметилбензол, [1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен]дихлорпалладий (II) (Pd(dppf)Cl_2), неопентилгликоль, **POPOP** сцинтилляционного качества (Sigma-Aldrich), были использованы без дополнительной очистки. Этоксид- и хлорсиланы (ABCR) отчищали дистиляцией непосредственно перед синтезом. Третбутилат лития получали взаимодействием 2,5 М раствора н-бутиллития с третбутанолом в абс. ТГФ с последующим упариванием летучих компонентов. ТГФ, диоксан и другие растворители абсолютизировали согласно хорошо известным методикам и хранили над гранулами цеолита с размером пор 3Å.

Для препаративной колоночной хроматографии использовали силикагель зернистостью 40-60 мкм с порами 60 Å ("Merck"). Для тонкослойной хроматографии применяли пластинки Sorbfil («Сорбполимер») с нанесённым слоем люминофора.

Для исследования оптических свойств полученных соединений использовали спектроскопически чистые ТГФ, этиловый спирт, толуол и гексан (градации «для УФ-спектроскопии», "Acros organic").

Все реакции, если особо не оговорено, проводили в атмосфере аргона и абсолютизированных растворителях.

2.2 Методики получения соединений

1,4-бис(оксазол-5-ил)бензол (2). Синтез осуществляли согласно описанной в работе методике [137] из 2 г (14,9 ммоль) терефталевого ангидрида и 5,97 г (30,5 ммоль) **TosMIC**. После очистки методом колоночной хроматографии в смеси толуол-этилацетат 1:1 получили 2,87 г чистого соединения **2** (91%). Спектр ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3): $\delta = 7,41$ (с, 2 Н), 7,42 (с, 4 Н), 7,95 (с, 2 Н). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3): $\delta = 122,3$; 125,0; 127,9; 150,8; 151,1.

4-(триметилсилил)бензальдегида (4). Синтез осуществляли согласно описанной в работе методике [138] из 7 г (30,5 ммоль) (4-бромфенил)триметилсилана и 12,58 мл. (31,5 ммоль) 2,5 М раствора н-бутиллития в гексане. Выход 96% соединения **4** (по данным ГПХ) составил 93% от теоретически возможного. Использовали без дополнительной очистки в последующем синтезе. Спектр ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3): $\delta = 0,31$ (с, 9 Н), 7,70 (д, $J=7,94$ Гц, 2 Н), 7,86 (д, $J=7,94$ Гц, 2 Н), 10,003 (с, 1 Н).

5-(4-триметилсилил)-1,3-оксазол (5). В 3^х-горлую колбу на 150 мл, снабженную термометром, помещают 2,87 г (14,7 ммоль) **TosMIC**, 2,5 г (14,0 ммоль) 4-(триметилсилил)бензальдегида (**4**) и растворяют в 50 мл метилового спирта. Одной порцией при интенсивном перемешивании добавляют 3,8 г (28 ммоль) карбоната калия. Реакционную смесь нагревают до кипения и перемешивают 2 часа. После завершения реакции к реакционной смеси добавляют 250 мл эфира и 200 мл ледяной воды, содержащей 15 г NaCl. Органическую фазу отделяют, промывают несколько раз водой до нейтральной среды, высушивают над Na_2SO_4 и упаривают растворитель на роторном испарителе. Полученный органический осадок пропускают через слой силикагеля в толуоле. Получили 2,71 г 96 % (по данным аналитической ГПХ) кристаллического продукта (85,3%). Использовали без дополнительной очистки в последующем синтезе. Спектр ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3): $\delta = 0,29$ (с, 12 Н), 7,37 (с, 1 Н), 7,60 (м, 4 Н), 7,92 (с, 1 Н). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3): $\delta = -1,23$; 121,63; 123,51; 127,91; 133,84; 141,48; 150,47; 151,61. Элементный анализ:

найдено, %: С 66,12; Н 7,07; N 6,2; Si 12,65. Вычислено для $C_{12}H_{15}NOSi$, %: С 66,31; Н 6,96; N 6,44; Si 12,92.

1,4-бис(2-фенилоксазолил-5)бензол. (isoPOPO). В 3^х-горлую колбу на 100 мл, снабженную термометром и обратным холодильником, помещают 0,5 г (2,4 ммоль) 1,4-бис(оксазол-5-ил)бензола (**2**), 1,31 г (14 ммоль) *трет*-бутилата лития, 164 мг (0,14 ммоль) *тетракис*(трифенилфосфин)палладия, 0,887 г (5,6 ммоль) бромбензола и растворяют в 60 мл абсолютного диоксана. Реакционную смесь кипятят до полного исчезновения продукта монозамещения – контроль реакции осуществляли методами ТСХ и ГПХ. По завершении реакции смесь выливают в 200 мл дистиллированной воды и фильтруют на фильтре Шотта. Полученный осадок пропускают через слой силикагеля в смеси толуол-этилацетат 10:1, а затем перекристаллизовывают из толуола. Получили 686 мг (80%) длинных игольчатых кристаллов лимонного цвета. $T_{пл} = 238\text{ }^{\circ}\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3): $\delta = 7,53$ (перекрывающиеся сигналы, 8 Н), 7,82 (с, 4 Н), 8,15 (перекрывающиеся сигналы, 4 Н). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3): $\delta = 124,12; 124,65; 126,38; 127,29; 127,78; 128,89; 130,52; 150,69; 161,45$. Элементный анализ: найдено, %: С 75,33; Н 4,64; N 7,33. Вычислено для $C_{24}H_{16}N_2O_2$, %: С 79,11; Н 4,43; N 7,69. MALDI-MS: найдено m/z 364,39; вычислено 364,40.

5,5'-бензол-1,4-диилбис{2-[4-(триметилсилил)фенил]-1,3-оксазол} (TMS-isoPOPOP-TMS). Синтез проводили аналогично методике получения соединения **isoPOPO** из 0,4 г (1,88 ммоль) 1,4-бис(оксазол-5-ил)бензола (**2**), 0,45 г (5,6 ммоль) *трет*-бутилата лития, 44 мг (0,04 ммоль) *тетракис*(трифенилфосфин)палладия и 1,296 г (5,6 ммоль) (4-бромфенил)-триметилсилана. По завершении реакции реакционную массу выливают в 200 мл дистиллированной воды и фильтруют на фильтре Шотта. Полученный осадок пропускают через слой силикагеля в смеси толуол-этилацетат 10:1, а затем перекристаллизовывают из толуола. Получили 709 мг (74%) игольчатых кристаллов лимонного цвета. $T_{пл} = 270\text{ }^{\circ}\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3): $\delta = 0,33$ (с, 18 Н), 7,52 (с, 2 Н), 7,66 (д, $J=8,55$, 4 Н), 7,81 (с, 4 Н), 8,10 (д, $J=8,55$, 4 Н). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3): $\delta = -1,27; 124,12;$

124,60; 125,34; 127,35; 127,73; 133,73; 143,80; 150,61; 161,52. Элементный анализ: найдено, %: C 71,07; H 6,43; N 5,39; Si 11,09. Вычислено для $C_{30}H_{32}N_2O_2Si_2$, %: C 70,82; H 6,34; N 5,51; Si 11,04. MALDI-MS: найдено m/z 508,75; вычислено 508,76.

2,2'-бензол-1,4-диилбис{5-[4-(триметилсилил)фенил]-1,3-оксазол} (TMS-POPO-TMS). Синтез проводили аналогично методике получения соединения **isoPOPO** из 2,21 г (0,01 моль) 5-(4-триметилсилил)-1,3-оксазола (**5**), 2,03 г (0,025 моль) *трет*-бутилата лития, 117 мг (0,1 ммоль) *тетракис*(трифенилфосфин)палладия и 1 г (4,2 ммоль) 1,4-дибромбензола. Реакционную смесь кипятят до полного исчезновения продукта монозамещения. По завершении реакции реакцию массу выливают в 200 мл дистиллированной воды и фильтруют на фильтре Шотта. Полученный осадок пропускают через слой силикагеля в смеси толуол-этилацетат 10:1, а затем перекристаллизовывают из толуола. Получили 1,78 г (83%) кристаллов лимонного цвета. $T_{пл} = 268$ °C. Спектр ЯМР 1H (250 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 0,32$ (с, 18 H), 7,52 (с, 2 H), 7,62 (д, $J=7,94$, 4 H), 7,73 (д, $J=7,94$, 4 H), 8,24 (с, 4 H). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $CDCl_3$): $\delta = -1,24$; 123,40; 123,99; 126,61; 127,94; 128,71; 133,87; 141,51; 151,80; 160,43. Элементный анализ: найдено, %: C 70,56; H 6,24; N 5,51; Si 10,84. Вычислено для $C_{30}H_{32}N_2O_2Si_2$, %: C 70,82; H 6,34; N 5,51; Si 11,04. MALDI-MS: найдено m/z 508,75; вычислено 508,76.

1-бром-4-(2-этилгексил)бензол (7). К 8,2 г (0,341 моль) магния и 50 мл эфира прикапывают раствор 60 мл (0,336 моль) 1-бром-2-этилгексана (**6**) в 500 мл ТГФ. Затем смесь перемешивают с нагревом до кипения в течение 2,5 часов. Во второй колбе растворяют 65 г (0,276 моль) 1,4-дибромбензола и 0,58 г (2 ммоль) катализатора $Pd(dppf)Cl_2$ в 100 мл эфира и охлаждают реакционный сосуд до температуры -0 °C. Далее прикапывают получившийся реактив Гриньяра из первой колбы не поднимая температуру выше 5 °C. Затем убирают охлаждение и перемешивают в течение 20 часов. После окончания реакции смесь выливают в 400 мл ледяной воды и 200 мл диэтилового эфира. Полученную смесь промывают дистиллированной водой (3 раза по 300 мл), сушат над сульфатом натрия и

упаривают растворитель на роторном испарителе при пониженном давлении. Продукт очищают вакуумной перегонкой. Выход составил 63,6 г (86%) 98% продукта (по данным ГЖХ). Спектр ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3): δ = 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). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3): δ = 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-бromo-4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил (8). К 1,68 г (70 ммоль) магния и 20 мл ТГФ прикапывают раствор 20 г (66,8 ммоль) 1-бром-4-(2-этилгексил)бензола (7) в 100 мл ТГФ. Затем смесь перемешивают с нагревом до кипения в течение 2 часов. Во второй колбе растворяют 41,7 г (133,7 ммоль) 4,4'-дибромбифенила и 0,2 г (0,3 ммоль) катализатора Pd(dppf)Cl_2 в 100 мл ТГФ и охлаждают реакционный сосуд до температуры -0°C . Прикапывают получившийся реактив Гриньяра из первой колбы не поднимая температуру выше 5°C . Убирают охлаждение и перемешивают в течение 20 часов. После окончания реакции смесь выливают в 400 мл ледяной воды и 500 мл диэтилового эфира. Полученную смесь промывают дистиллированной водой (3 раза по 300 мл), сушат над сульфатом натрия и упаривают растворитель на роторном испарителе при пониженном давлении. Продукт очищают многократной экстракцией из спирта. Выход составил 23,1 г (70%) 85% чистоты (по данным ГПХ). Использовали без дополнительной очистки в последующем синтезе. Чистое соединение **8** удалось получить методом вакуумной сублимации. Спектр ЯМР ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3): δ = 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). Спектр ЯМР ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): δ = 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. Элементный анализ: найдено, %: C 74,30; H 7,08; Br 18,74. Вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{Br}$, %: C 74,10; H 6,94; Br 18,96.

4-бром-2,4',5'-триметилбифенил (10). Раствор 26,74 г (0,156 моль) 1-бром-4-метилбензола (**9**) в 150 мл ТГФ прикапывают к суспензии 3,94 г (0,164 моль) магния в 30 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивают при кипячении в течении 1 часа, после чего дали ей остыть до комнатной. Полученный реактив Гриньяра прикапывают к раствору 1,5 г (2,1 ммоль) Pd(dppf)Cl_2 и 37,15 г (0,14 моль) 1,4-дибром-2,5-диметилбензола в 200 мл ТГФ при температуре не выше 5 °С. Затем убирают охлаждающую баню и перемешивают реакционную смесь в течении 8 часов при комнатной температуре. По завершении реакции смесь выливают в 200 мл дистиллированной воды и экстрагируют дважды свежеперегнанным серным эфиром. Объединенные органические слои промывают водой до нейтральной реакции и сушат над Na_2SO_4 . После упаривания растворителя и очисткой методом вакуумной дистилляции (0,2 мБар, 127-130 °С) было получено 24,55 г (63%) чистого соединения **10**. Спектр ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3): δ = 2,23 (с, 3 Н), 2,40 (с, 3 Н), 2,42 (с, 3 Н), 7,10 (с, 1 Н), 7,20 (д, J = 8,5 Гц, 2 Н), 7,25 (д, J = 8,5 Гц, 2 Н), 7,45 (с, 1Н). Элементный анализ соединения **10** – найдено, %: С, 65,56; Н, 5,54; Br, 29,07; вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{Br}$, %: С, 65,47; Н, 5,49; Br, 29,04.

4-бром-2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенил (11). К суспензии 1,37 г (57,2 ммоль) магния в 20 мл ТГФ прикапывали раствор 15 г (54,5 ммоль) соединения **10** в 150 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивают при кипячении в течении 1,5 часа, после чего дали ей остыть до комнатной. Полученный реактив Гриньяра прикапывают к раствору 200 мг (0,27 ммоль) Pd(dppf)Cl_2 и 32,18 г (0,136 моль) 1,4-дибромбензола в 100 мл ТГФ при температуре не выше 5 °С. Затем убирают охлаждающую баню и перемешивают реакционную смесь в течении суток при комнатной температуре. По завершении реакции смесь выливают в 200 мл дистиллированной воды и экстрагируют дважды свежеперегнанным серным эфиром. Объединенные органические слои промывают водой до нейтральной реакции и сушат над Na_2SO_4 . После упаривания растворителя и очисткой методом экстракции из спирта было получено 16,4 г (87%) чистого соединения **11**. Спектр ЯМР ^1H (250 МГц, $\text{CCl}_4\text{-DMSO-d}_6$): δ = 2,23 (с, 6Н), 2,39 (с, 3Н), 7,06 (с, 2Н), 7,21

(с, 4Н), 7,28 (д, 2Н, $J = 8,5$ Гц), 7,58 (д, 2Н, $J = 8,5$ Гц). Элементный анализ соединения **11** – найдено (%): С, 72,01; Н, 5,59; Вг, 22,49; вычислено для $C_{21}H_{19}Br$ (%): С, 71,80; Н, 5,45; Вг, 22,75.

(4-бромфенил)(метил)диэтоксисилан (14). К раствору 35 г (0,148 моль) п-дибромбензола в 650 мл абс. ТГФ при -78 °С прикапывают 60 мл (0,148 моль) 2.5 М раствора н-бутиллития в гексане поддерживая температуру не выше -70 °С. Реакционную смесь перемешивают при этой температуре 2 часа. Во второй колбе к 3,92 г (0,1632 моль) магния и 20 мл эфира прикапывают раствор 13,7 мл (0,159 моль) дибромэтана в 90 мл эфира. После смесь перемешивают с нагревом до кипения в течении 30 мин и дают остыть до комнатной температуры. Приливают весь заранее приготовленный эфирный раствор комплекса бромида магния с эфиром к первой колбе. После этого реакционную смесь перемешивают в течение 30 минут и дают самопроизвольно нагреться до комнатной температуры (20 °С). Полученный реактив Гриньяра прикапывают к раствору 158 г (0,89 моль) метилтриэтоксисилана в 100 мл ТГФ при температуре не выше 5 °С и перемешивают при комнатной температуре. По окончании к реакционной смеси добавляют 800 мл дистиллированной воды и экстрагируют дважды свежеперегнанным эфиром (800 мл). Объединенные органические слой промывают водой до нейтральной среды, сушат над Na_2SO_4 и упаривают летучие компоненты на роторной испарителе. После вакуумной перегонки выход 97% продукта **14** составил 24,12 г (58%). Спектр ЯМР 1H (250 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 0,34$ (с, 3 Н), 1,23 (т, 6 Н), 3,79 (м, 4 Н), 7,51 (с, 4 Н).

(4-бромфенил)триэтоксисилан (15). К раствору 30 г (0,127 моль) п-дибромбензола в 600 мл абс. ТГФ при -78 °С прикапывают 51 мл (0,127 моль) 2,5 М раствора н-бутиллития в гексане поддерживая температуру не выше -70 °С. Реакционную смесь перемешивают при этой температуре 2 часа. Во второй колбе к 3,36 г (0,14 моль) магния и 20 мл эфира прикапывают раствор 11,76 мл (0,136 моль) дибромэтана в 80 мл эфира. После смесь перемешивают с нагревом до кипения в течении 30 мин и дают остыть до комнатной температуры. Приливают

весь заранее приготовленный эфирный раствор комплекса бромида магния с эфиром к первой колбе. После этого реакционную смесь перемешивают в течение 30 минут и дают самопроизвольно нагреться до комнатной температуры (20 °С). Полученный реактив Гриньяра прикапывают к раствору 125 мл (0,76 моль) тетраэтоксисилана в 100 мл ТГФ при температуре не выше 5 °С. По окончании к реакционной смеси добавляют 800 мл дистиллированной воды и экстрагируют дважды свежеперегнанным эфиром (800 мл). Объединенные органические слои промывают водой до нейтральной среды и сушат над Na_2SO_4 . После упаривания растворителя и других летучих компонентов полученную реакционную смесь очищают методом вакуумной перегонки. Выход чистого соединения **15** составил 18,67 г (46 %) ($T_{\text{к}}=115$ °С при 2 мБар). Спектр ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3): $\delta = 1,24$ (т, 9 H, $J = 7,33$ Гц), 3,36 (дд, 6 H, $J_1 = 7,33$ Гц, $J_2 = 14,4$ Гц), 7,54 (с, 4H).

(4-бромфенил)(метил)дихлорсилан (16). К 10 г (34,6 ммоль) соединения **14** и 100 мкл ДМФА в качестве катализатора при 60 °С прикапывают 13,6 мл (0,188 моль) тионилхлорида. Протекание реакции контролируют по исчезновению характерных пиков этокси-групп на ЯМР спектре ^1H . Чистый продукт был получен вакуумной перегонкой ($T_{\text{к}}=89$ °С при 2 мБар). Выход соединения **16** чистотой 98% (согласно ГЖХ-анализу) составил 8,87 г (95%). Спектр ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3): $\delta = 1,02$ (с, 3 H), 7,59 (д, 4 H).

(4-бромфенил)трихлорсилан (17). К 10 г (31,3 ммоль) соединения **15** и 100 мкл ДМФА в качестве катализатора при 60 °С прикапывают 13,6 мл (0,188 моль) тионилхлорида. Протекание реакции контролируют по исчезновению характерных пиков этокси-групп на ЯМР спектре ^1H . Чистый продукт был получен вакуумной перегонкой ($T_{\text{к}}=86$ °С при 2 мБар). Выход 97% соединения **17** составил 8,8 г (91%). Спектр ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3): $\delta = 7,67$ (с, 4H).

(4-бромфенил)(бис[4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил-4-ил])метилсилан (18). 30,7 мл (51,6 ммоль) 1,7 М раствора трет-бутиллития в пентане прикапывают к раствору 12,79 г (25,8 ммоль) соединения **8** в 500 мл ТГФ поддерживая температуру не выше -25 °С. После этого реакционной смеси дают

самопроизвольно нагреться до комнатной температуры. Затем снова охлаждают до $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ и одной порцией добавляют 3,137 г (11,6 ммоль) хлорсилана **16**. Контроль реакции осуществляют методом ГПХ и тонкослойной хроматографии. Полученный р-р выливают в 500 мл ледяной воды и экстрагируют дважды свежеперегнанным эфиром (400 мл). Объединенный органический слой промывают водой до нейтральной реакции и сушат над Na_2SO_4 . После упаривания растворителя и высушивания при 1 мБар получили 11,49 г полупродукта. Очисткой методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (5:1) удалось получить 8,0 г (80%) монодендрона **18**. Спектр ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3): $\delta = 0,89$ (с + т, 15 H), 1,30 (м, 16 H), 1,60 (м, 2 H), 2,57 (J=6,41 Гц, д, 4 H), 7,15-7,21 (м, 2 H), 7,44 (J=8,24 Гц, д, 2 H), 7,52-7,68 (м, 4 H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): $\delta = -3,29$; 10,84; 14,18; 21,48; 23,08; 25,48; 28,90; 32,41; 39,80; 41,12; 76,71; 77,03; 77,35; 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. Элементный анализ соединения **18**– найдено, %: C, 80,07; H, 7,65; Br, 9,00; Si, 2,98; вычислено для $\text{C}_{59}\text{H}_{65}\text{BrSi}$, %: C, 80,33; H, 7,43; Br, 9,06; Si, 3,18.

4-{метил[бис(4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил-4-ил)]силил}бензальдегид (19). К р-ру 1,05 г (1,2 ммоль) монодендрона **18** в 20 мл ТГФ при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ прикапывают 0,9 мл (1,4 ммоль) 2,5 М раствора н-бутиллития в гексане поддерживая температуру не выше $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Затем реакционную смесь перемешивают в течении часа при этой температуре и добавляют 0,18 мл (2,3 ммоль) ДМФА. Убирают охлаждающую баню и смеси дают самопроизвольно нагреться до комнатной температуры. Получившуюся соль подкисляют 1 М р-ром HCl до кислой среды и выливают в 100 мл ледяной воды и экстрагируют дважды свежеперегнанным эфиром (150 мл). Объединенный органический слой промывают водой до нейтральной реакции и сушат над Na_2SO_4 . После упаривания растворителя и очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле в толуоле удалось получить 0,9 г (91%) чистого соединения **19**. Спектр ЯМР ^1H

(250 МГц, CDCl₃): δ = 0,89 (с + т, 15 Н), 1,30 (м, 16 Н), 1,60 (м, 2 Н), 2,57 (J=6,41 Гц, д, 4 Н), 7,15-7,25 (м, 4 Н), 7,55 (J=8,24 Гц, д, 4 Н), 7,61-7,68 (м, 16 Н), 7,83 (J=21,06 Гц, д, 4 Н), 10,06 (с, 1 Н). ¹³С ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ = -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. Элементный анализ соединения **19** – найдено, %: С, 86,45; Н, 8,15; Si, 3,24; вычислено для C₆₀H₆₆OSi, %: С, 86,69; Н, 8,00; О, 1,92; Si, 3,38.

5-(4-{метил[бис(4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил-4-ил)]силил}фенил)-1,3-оксазол (20). К раствору 2,58 г (3,1 ммоль) соединения **19** и 0,636 г (3,2 ммоль) **TosMIC** в смеси 40 мл метанола и 15 мл ТГФ добавили 0,858 г (6,2 ммоль) карбоната калия. Смесь перемешивают при кипячении в течении 2 часов, контролируя прохождение реакции по ТСХ. Полученный р-р выливают в 100 мл ледяной воды и экстрагируют дважды свежеперегнанным эфиром (200 мл). Объединенные органические слои промывают водой до нейтральной реакции и сушат над Na₂SO₄. После упаривания растворителя и очисткой методом колоночной хроматографии на силикагеле в толуоле удалось получить 2,38 г чистого соединения **20** (88%). Спектр ЯМР ¹Н (250 МГц, CDCl₃): δ = 0,89 (с + т, 15 Н), 1,30 (м, 16 Н), 1,60 (м, 2 Н), 2,57 (J=6,41 Гц, д, 4 Н), 7,15-7,25 (м, 4 Н), 7,40 (с, 1 Н), 7,55 (J=8,24 Гц, д, 4 Н), 7,67 (м, 20 Н), 7,93 (с, 1 Н). ¹³С ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ = -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. Элементный анализ соединения **20** – найдено, %: С, 85,69; Н, 7,68; N, 1,61; Si, 3,31; вычислено для C₆₂H₆₇NOSi, %: С, 85,57; Н, 7,76; N, 1,61; Si, 3,23.

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] ((POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄).
 Дегазированный раствор 1,5 г (1,63 ммоль) соединения **20**, 0,327 г (4,1 ммоль)

трет-бутилата лития, 47 мг (0,04 ммоль) *тетракис*(трифенилфосфин)палладия и 0,193 г (0,8 ммоль) 1,4-дибромбензола в 20 мл абс. диоксана нагревают при перемешивании. Реакционную смесь кипятят до полного исчезновения продукта моноприсоединения – контроль за прохождением реакции осуществляли методом ТСХ и ГПХ. По завершении реакции смесь выливают в 200 мл дистиллированной воды и экстрагируют дважды свежеперегнанным эфиром. Объединенные органические слои промывают водой до нейтральной реакции и сушат над Na_2SO_4 . После упаривания растворителя и очистки методом перекристаллизации из диоксана удалось получить 0,91 г чистого соединения **(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄** (61%). Спектр ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3): δ = 0,89 (с + т, 30 H), 1,30 (м, 32 H), 1,60 (м, 4 H), 2,57 (J=6,41 Гц, д, 8 H), 7,15-7,21 (м, 8 H), 7,54-7,57 (м, 10 H), 7,63-7,79 (м, 40 H), 8,23 (с, 4 H). ^{13}C ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = -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. Элементный анализ соединения **(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄** – найдено, %: C, 85,81; H, 7,63; N, 1,45; Si, 2,93; 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. MALDI-TOF (m/z): найдено – 1815, рассчитано – 1814,7.

(4-бромфенил){трис[4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил-4-ил]}силан (21). Синтез проводили аналогично методике получения соединения **18** из 24 мл (38,4 ммоль) 1,6 М раствора *трет*-бутиллития в пентане, 9,32 г (18,83 ммоль) соединения **8** и 1,65 г (5,7 ммоль) соединения **17**. После очистки методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (5:1) удалось получить 5,73 г (83%) чистого монодендрона **21**. Спектр ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3): δ = 0,91 (т, J=7,02 Гц, 18 H), 1,32 (м, 24 H), 1,63 (м, 3 H), 2,59 (J=6,71 Гц, д, 6 H), 7,26 (J=7,94 Гц, д, 6 H), 7,55-7,61 (м, 10 H), 7,72 (м, 24 H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): δ = 10,75; 14,11; 23,01; 25,38; 28,82; 32,31; 39,71; 41,03; 124,84; 126,54; 126,62; 127,3; 127,41; 129,64; 131,18; 132,27; 133,23; 136,81; 137,7; 137,93; 139,22; 140,37; 141,23; 142,04. ^{29}Si ЯМР (100 МГц, CDCl_3): δ = -14,16. Элементный анализ

соединения **21** – найдено, %: C, 83,63; H, 7,71; Br, 6,41; Si, 2,22; вычислено для $C_{84}H_{91}BrSi$, %: C, 83,48; H, 7,59; Br, 6,61; Si, 2,32.

4-{трис[4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил-4-ил]силил}бензальдегид (22). Синтез проводили аналогично методике получения соединения **19** из 5,7 г (4,8 ммоль) монодендрона **21**, 3,45 мл (5,52 ммоль) 1,6 М раствора н-бутиллития в гексане и 0,85 мл (10 ммоль) ДМФА. Согласно данным ЯМР спектроскопии реакция прошла на 83%. Использовали полученное соединение **19** в последующем синтезе без дополнительной очистки. Спектр ЯМР 1H (250 МГц, $CDCl_3$): δ = 0,92 (т, J =8,24, 18 Н), 1,32 (м, 24 Н), 1,63 (м, 3 Н), 2,60 (J =6,71 Гц, д, 6 Н), 7,26 (J =7,94 Гц, д, 6 Н), 7,58 (J =8,24 Гц, д, 6 Н), 7,67-7,79 (м, 25 Н), 7,93 (м, 3 Н), 10,11 (с, 1 Н).

5-(4-{трис[4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил-4-ил]силил}фенил)-1,3-оксазол (23). Синтез проводили аналогично методике получения соединения **20** из 5,27 г (4,6 ммоль) бензальдегида **22**, 0,93 г (4,8 ммоль) **TosMIC** и 1,25 г (9,1 ммоль) карбоната калия. Смесь перемешивают при кипячении в течении 2 часов, контролируя прохождение реакции по ТСХ. Полученный р-р выливают в 100 мл ледяной воды и экстрагируют дважды свежеперегнанным эфиром (200 мл). Объединенные органические слои промывают водой до нейтральной реакции и сушат над Na_2SO_4 . После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле в толуоле удалось получить 3,71 г чистого соединения **23** (68%). Спектр ЯМР 1H (250 МГц, $CDCl_3$): δ = 0,91 (J =7,32 Гц, т, 18 Н), 1,32 (м, 24 Н), 1,63 (м, 3 Н), 2,59 (J =6,71 Гц, д, 6 Н), 7,26 (J =7,94 Гц, д, 6 Н), 7,44 (с, 1 Н), 7,57 (J =8,24 Гц, д, 6 Н), 7,69-7,78 (м, 28 Н), 7,97 (с, 1 Н). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$): δ = 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. ^{29}Si ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$): δ = -14,39. Элементный анализ соединения **23** – найдено, %: C, 87,44; H, 7,87; N, 1,14; Si, 2,53; вычислено для $C_{87}H_{93}NOSi$, %: C, 87,31; H, 7,83; N, 1,17; Si, 2,35.

2,2'-benzene-1,4-diylbis[5-(4-{трис[4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил-4-ил]силил}фенил)-1,3-оксазол] ((POPOP)Si₂(3Ph-EH)₆). Синтез проводили

аналогично методике получения соединения **(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄** из 3,9 г (3,19 ммоль) соединения **23**, 0,64 г (7,98 ммоль) *трет*-бутилата лития, 62 мг (0,05 ммоль) *тетракис*(трифенилфосфин)палладия и 0,376 г (1,59 ммоль) 1,4-дибромбензола. Реакционную смесь кипятят до полного завершения реакции. Затем реакционную массу выливают в 200 мл дистиллированной воды и экстрагируют дважды свежеперегнанным эфиром (300 мл). Объединенные органические слои промывают водой до нейтральной реакции и сушат над Na₂SO₄. После упаривания растворителя и очистки методом перекристаллизации из диоксана удалось получить 2,41 г чистого соединения **(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₆** (61%). Спектр ЯМР ¹H (250 МГц, CDCl₃): δ = 0,91 (J=7,32 Гц, т, 36 H), 1,31 (м, 48 H), 1,61 (м, 6 H), 2,59 (J=6,41 Гц, д, 12 H), 7,26 (J=7,94 Гц, д, 12 H), 7,55-7,61 (м, 14 H), 7,69-7,84 (м, 56 H), 8,25 (с, 4 H). ¹³C ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 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. ²⁹Si ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ = -14,47. Элементный анализ соединения **(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₆** – найдено, %: C, 87,93; H, 7,92; N, 1,16; Si, 2,14; вычислено для C₁₈₀H₁₈₈N₂O₂Si₂, %: C, 87,61; H, 7,68; N, 1,14; Si, 2,28.

(4-бромфенил)(метил)бис(2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенил-4-ил)силан (24). К раствору 7,31 г (20,81 ммоль) соединения **11** в 200 мл ТГФ при температуре -40 °С прикапали 24,5 мл (41,63 ммоль) р-р 3М t-BuLi в пентане. После этого реакционной смеси дают самопроизвольно нагреться до комнатной температуры. Затем снова охлаждают до -78 °С и одной порцией добавляют 2,81 мл (10,41 ммоль) хлорсилана **16**, перемешивают при этой температуре 1 час. Контроль реакции осуществляют методом ГПХ и тонкослойной хроматографии. Полученный р-р выливают в 500 мл ледяной воды и экстрагируют дважды свежеперегнанным эфиром. Объединенный органический слой промывают водой до нейтральной реакции и сушат над Na₂SO₄. После упаривания растворителя и высушивания при 1 мБар получили 8,47 г полупродукта, очисткой методом классической колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (3:1) удалось

получить 4,34 г (62%) чистого монодендрона **24**. Спектр ЯМР ^1H (250 МГц, $\text{CCl}_4\text{-DMSO-d}_6$): $\delta = 0,90$ (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, 6 H, $J_1 = 7,3$ Гц, $J_2 = 2,4$ Гц). Элементный анализ соединения **24** – найдено (%): C, 79,41; H, 6,10; Br, 10,94; Si, 3,63; вычислено для $\text{C}_{49}\text{H}_{45}\text{BrSi}$ (%): C, 79,33; H, 6,11; Br, 10,77; Si, 3,79.

4-{метил[бис(2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенил-4-ил)]силил}бензальдегид (25). К раствору 4 г (5,4 ммоль) соединения **24** в 100 мл ТГФ при -78°C прикапывают 3,9 мл (6,2 ммоль) 1,6М р-р $n\text{-BuLi}$ в гексане и перемешивают при этой температуре 1 час. Затем добавляют 0,84 мл (10 ммоль) ДМФА, убирают охлаждающую баню и смеси дают самопроизвольно нагреться до комнатной температуры. Получившуюся соль подкисляют 1 М р-ром HCl до кислой среды и выливают в 100 мл ледяной воды и экстрагируют дважды свежеперегранным эфиром. Объединенный органический слой промывают водой до нейтральной реакции и сушат над Na_2SO_4 . После упаривания растворителя по данным ЯМР спектроскопии удалось получить 87% соединения **25**. Использовали без дополнительной очистки в последующем синтезе. Спектр ЯМР ^1H (250 МГц, $d\text{-DMSO}$): $\delta = 0,96$ (с, 3 H), $\delta = 2,23$ (с, 6 H), 2,27 (с, 6 H), 2,38 (с, 6 H), 7,09 (д, 4 H, $J = 7,94$ Гц), 7,22 (с, 8 H), 7,39 (д, 4 H, $J = 7,94$ Гц), 7,59 (д, 4 H, $J = 8,24$ Гц), 7,56 (дд, 4 H, $J_1 = 7,94$ Гц, $J_2 = 35,10$ Гц), 10,05 (с, 1 H).

5-(4-{метил[бис(2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенил-4-ил)]силил}фенил)-1,3-оксазол (26). К раствору 3,7 г (5,3 ммоль) соединения **25** и 1,09 г (5,6 ммоль) **TosMIC** в смеси 80 мл метанола и 30 мл ТГФ добавили 1,48 г (10,7 ммоль) карбоната калия. Смесь перемешивают при кипячении в течении 2 часов, контролируя прохождение реакции по ТСХ. Полученный р-р выливают в 200 мл ледяной воды и экстрагируют дважды свежеперегранным эфиром (200 мл). Объединенные органические слои промывают водой до нейтральной реакции и сушат над Na_2SO_4 . После упаривания растворителя и очисткой методом колоночной хроматографии на силикагеле в толуоле удалось получить 3,39 г

чистого соединения **26** (86%). Спектр ЯМР ^1H (250 МГц, d-ДМСО): $\delta = 0,94$ (с, 3 Н), $\delta = 2,23$ (с, 6 Н), $2,27$ (с, 6 Н), $2,38$ (с, 6 Н), $7,09$ (д, 4 Н, $J = 8,85$ Гц), $7,22$ (с, 8 Н), $7,39$ (д, 4 Н, $J = 7,94$ Гц), $7,58$ - $7,67$ (перекрывающиеся сигналы, 7 Н), $7,56$ (д, 2 Н, $J = 8,24$), $8,36$ (с, 1 Н).

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] ((POPOP)Si₂(3Ph-Me₃)₄). Синтез проводили аналогично методике получения соединения **(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄** из 3,8 г (5,2 ммоль) соединения **26**, 1,04 г (13 ммоль) *трет*-бутилата лития, 60 мг (0,05 ммоль) *тетракис*(трифенилфосфин)палладия и 0,585 г (2,47 ммоль) 1,4-дибромбензола. Реакционную смесь кипятят до полного завершения реакции. Затем смесь выливают в 200 мл дистиллированной воды и экстрагируют дважды свежеперегнанным эфиром (200 мл). Объединенные органические слои промывают водой до нейтральной реакции и сушат над Na₂SO₄. После упаривания растворителя и очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле в смеси толуол-этилацетат 20:1 удалось получить 2,7 г чистого соединения **(POPOP)Si₂(3Ph-Me₃)₄** (71%). Спектр ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl₃): $\delta = 0,98$ (с, 6 Н), $\delta = 2,30$ (с, 12 Н), $2,33$ (с, 12 Н), $2,43$ (с, 12 Н), $7,19$ (д, 8 Н, $J = 5,80$ Гц), $7,23$ - $7,31$ (перекрывающиеся сигналы, 16 Н), $7,39$ (д, 8 Н, $J = 7,94$ Гц), $7,56$ (с, 2 Н), $7,65$ (д, 8 Н, $J = 7,94$), $7,77$ (дд, 8 Н, $J_1 = 7,94$ Гц, $J_2 = 20,14$ Гц), $8,25$ (с, 4 Н). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): $\delta = -3,23$; 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 (100 МГц, CDCl₃): $\delta = -10,96$. Элементный анализ соединения **(POPOP)Si₂(3P-Me₃)₄** – найдено, %: С, 85,84; Н, 6,21; N, 1,70; Si, 3,42; вычислено для C₁₁₀H₉₆N₂O₂Si₂, %: С, 86,12; Н, 6,31; N, 1,83; Si, 3,66.

трис(4-бромфенил)(метил)силан (27). Синтез осуществляли согласно описанной в работе методике [139] из 34,62 г (0,146 моль) *п*-дибромбензола, 59 мл (0,146 моль) 2.5 М раствора *н*-бутиллития в гексане и 5,74 мл (0,0489 моль) трихлорметилсилана. Выход составил 24,1 г (96%) 97% соединения **27** (по данным

ГПХ). Использовали без дополнительной очистки в последующем синтезе. Спектр ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3): $\delta = 0,81$ (с, 3 H), 7,33 (д, 6 H, $J = 7,93$ Гц), 7,52 (д, 6 H, $J = 8,24$ Гц).

тетракис(4-бромфенил)силан (28). Синтез осуществляли согласно описанной в работе методике [140] из 36,18 г (0,1563 моль) п-дибромбензола, 60 мл (0,15 моль) 2.5 М раствора н-бутиллития в гексане и 4,32 мл (0,0376 моль) трихлорметилсилана. Выход составил 22,5 г (90%) 97% соединения **28** (по данным ГПХ). Использовали без дополнительной очистки в последующем синтезе. Спектр ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3): $\delta = 7,36$ (д, 8 H, $J = 8,55$ Гц), 7,54 (д, 8 H, $J = 8,55$ Гц).

4-[бис(4-бромфенил)(метил)силил]бензальдегид (29). К раствору 5 г (9,8 ммоль) соединения **27** в 100 мл ТГФ при -78°C медленно прикапывают 6,42 мл 1,6 М раствора н-бутиллития в гексане. Реакционную массу перемешивают при этой температуре 1,5 часа и затем одной порцией добавляют 1,51 мл (19,6 ммоль) ДМФА, убирают охлаждающую баню и смеси дают самопроизвольно нагреться до комнатной температуры. Получившуюся соль подкисляют 1 М р-ром HCl до кислой среды, выливают в 200 мл ледяной воды и экстрагируют дважды свежеперегранным эфиром (200 мл). Объединенный органический слой промывают водой до нейтральной реакции и сушат над Na_2SO_4 . После упаривания растворителя и очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле в толуоле удалось получить 3,06 г (68%) чистого соединения **29**. Спектр ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3): $\delta = 0,86$ (с, 3 H), 7,33 (д, 4 H, $J = 8,24$ Гц), 7,53 (д, 4 H, $J = 8,24$ Гц), 7,64 (д, 4 H, $J = 7,94$), 7,86 (д, 4 H, $J = 7,94$), 10,05 (с, 1 H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): $\delta = -3,73$; 125,05; 128,82; 131,37; 133,24; 135,61; 136,63; 137,04; 143,44; 192,43. ^{29}Si ЯМР (100 МГц, CDCl_3): $\delta = -9,95$. Элементный анализ соединения **29** – найдено, %: C, 51,98; H, 3,59; Br, 34,42; Si, 6,11; 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.

4-[трис(4-бромфенил)силил]бензальдегид (30). Синтез проводили аналогично методике получения соединения **29** из 11,6 г (17,8 ммоль) соединения

28, 11,68 мл (18,7 ммоль) 1,6 М н-бутиллития и 2,07 мл (35,6 ммоль) ДМФА. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле в толуоле удалось получить 7,8 г чистого соединения **30** (73%). Спектр ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3): δ = 7,36 (д, 6 Н, J = 8,24 Гц), 7,56 (д, 6 Н, J = 8,55 Гц), 7,68 (д, 2 Н, J = 8,24 Гц), 7,89 (д, 2 Н, J = 8,24 Гц), 10,07 (с, 1 Н).

бис(4-бромфенил)[4-(5,5-диметил-1,3-диоксан-2-ил)фенил]метилсилан (31). Раствор 3,95 г (8,58 ммоль) соединения **29**, 3,577 г (34,3 ммоль) неопентилгликоля и 0,32 г (1,7 ммоль) п-толуолсульфокислоты в бензоле кипятят с насадкой Дина-Старка для азеотропной отгонки воды. По завершении реакции добавляют 1 мл триэтиламина, смесь выливают в 200 мл дистиллированной воды и экстрагируют дважды свежеперегнанным эфиром (150 мл). Объединенные органические слои промывают водой до нейтральной реакции и сушат над Na_2SO_4 . После упаривания растворителя было получено 4,32 г (93%) соединения **31**. Спектр ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3): δ = 0,79 (с, 3 Н), 0,81 (с, 3 Н), 1,30 (с, 3 Н), 3,73 (дд, 4 Н, J_1 = 10,38 Гц, J_2 = 30,52 Гц), 5,41 (с, 1 Н), 7,31 (д, 4 Н, J = 8,55 Гц), 7,46-7,55 (перекрывающиеся сигналы, 8 Н). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): δ = -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 (100 МГц, CDCl_3): δ = -10,25. Элементный анализ соединения **31** – найдено, %: С, 54,85; Н, 4,69; Br, 29,06; Si, 5,25; вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{O}_2\text{Si}$, %: С, 54,96; Н, 4,80; Br, 29,25; Si, 5,14.

трис(4-бромфенил)[4-(5,5-диметил-1,3-диоксан-2-ил)фенил]силан (32). Синтез проводили аналогично методике получения соединения **31** из 7,33 г (12,2 ммоль) соединения **30**, 11,68 г (48,7 ммоль) неопентилгликоля и 0,46 г (2,4 ммоль) п-толуолсульфокислоты. Выход составил 8,28 г 99% соединения **32** (98%). Использовали без дополнительной очистки в последующем синтезе. Спектр ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3): δ = 0,72 (с, 3 Н), 1,31 (с, 3 Н), 3,73 (дд, 4 Н, J_1 = 10,68 Гц, J_2 = 30,21 Гц), 5,43 (с, 1 Н), 7,35 (д, 6 Н, J = 8,24 Гц), 7,49-7,57 (перекрывающиеся сигналы, 10 Н). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): δ = 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 (100 МГц,

CDCl_3): $\delta = -13,80$. Элементный анализ соединения **32** – найдено, %: C, 52,74; H, 4,00; Br, 34,49; Si, 4,25; 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.

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] (33). Раствор 4,14 г (7,5 ммоль) соединения **31**, 2,65 г (16,68 ммоль) 5-(4-метилфенил)-1,3-оксазола (**42**), 3,33 г (41,7 ммоль) *трет*-бутилата лития и 192 мг (0,16 ммоль) *тетракис*(трифенилфосфин)палладия в 100 мл диоксана перемешивают при кипячении в течении двух часов. По завершении реакции смесь выливают в 200 мл дистиллированной воды и экстрагируют дважды свежеперегнанным эфиром. Объединенные органические слои промывают водой до нейтральной реакции и сушат над Na_2SO_4 . После упаривания растворителя и очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле в смеси толуол-этилацетат 20-1 было получено 4,36 г (82%) чистого соединения **33**. Спектр ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3): $\delta = 0,82$ (с, 3 H), 0,90 (с, 3 H), 1,31 (с, 3 H), 2,41 (с, 6 H), 3,74 (дд, 4 H, $J_1 = 10,38$ Гц, $J_2 = 30,52$ Гц), 5,43 (с, 1 H), 7,26 (д, 4 H, $J = 8,55$ Гц), 7,42 (с, 2 H), 7,56 (с, 4 H), 7,63 (д, 8 H, $J = 7,94$ Гц), 8,08 (д, 4 H, $J = 8,24$ Гц). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): $\delta = -3,54$; 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 (100 МГц, CDCl_3): $\delta = -10,58$. Элементный анализ соединения **33** – найдено, %: C, 76,63; H, 6,15; N, 4,10; Si, 3,87; вычислено для $\text{C}_{45}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$, %: C, 76,89; H, 6,02; N, 3,99; Si, 4,00.

2,2',2''-([4-(5,5-диметил-1,3-диоксан-2-ил)фенил]силантриил}трибензол-4,1-диил)трис[5-(4-метилфенил)-1,3-оксазол] (34). Синтез проводили аналогично методике получения соединения **33** из 8,17 г (11,9 ммоль) соединения **32**, 6,24 г (39,2 ммоль) 5-(4-метилфенил)-1,3-оксазола (**42**), 6,27 г (78,5 ммоль) *трет*-бутилата лития и 453 мг (0,39 ммоль) *тетракис*(трифенилфосфин)палладия. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле в смеси толуол-этилацетат 20:1 выход составил

10,08 г чистого соединения **34** (92%). Спектр ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3): δ = 0,83 (с, 3 Н), 1,32 (с, 3 Н), 2,41 (с, 9 Н), 3,75 (дд, 4 Н, J_1 = 10,99 Гц, J_2 = 32,05 Гц), 5,47 (с, 1 Н), 7,27 (д, 6 Н, J = 8,24 Гц), 7,44 (с, 3 Н), 7,59-7,67 (перекрывающиеся сигналы, 10 Н), 7,71 (д, 6 Н, J = 8,24 Гц), 8,14 (д, 6 Н, J = 8,24 Гц). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): δ = 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 (100 МГц, CDCl_3): δ = -14,30. Элементный анализ соединения **34** – найдено, %: С, 77,96; Н, 5,68; N, 4,45 Si, 2,98; вычислено для $\text{C}_{60}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_5\text{Si}$, %: С, 78,15; Н, 5,57; N, 4,56; Si, 3,05.

2,2',2''-([4-(5,5-диметил-1,3-диоксан-2-ил)фенил]силантриил)трибензол-4,1-диил)трис{5-[4-(2-этилгексил)фенил]-1,3-оксазол} (35). Синтез проводили аналогично методике получения соединения **33** из 2,5 г (3,6 ммоль) соединения **32**, 3,37 г (13,1 ммоль) 5-(4-(2-этилгексил))-1,3-оксазола (**43**), 2,62 г (32,7 ммоль) *трет*-бутилата лития и 150 мг (0,13 ммоль) *тетракис*(трифенилфосфин)палладия. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле в смеси толуол-этилацетат 20:1 выход составил 3,78 г чистого соединения **35** (85%). Спектр ЯМР ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3): δ = 0,82 (с, 3 Н), 0,89 (т, 18 Н, J = 7,02 Гц), 1,28 (м, 27 Н), 1,61 (м, 3 Н), 2,57 (д, 6 Н, J = 7,02 Гц), 3,75 (дд, 4 Н, J_1 = 10,99 Гц, J_2 = 32,05 Гц), 5,46 (с, 1 Н), 7,24 (д, 6 Н, J = 8,24 Гц), 7,44 (с, 3 Н), 7,60-7,74 (перекрывающиеся сигналы, 16 Н), 8,14 (д, 6 Н, J = 8,55 Гц). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): δ = 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 (100 МГц, CDCl_3): δ = -14,32. Элементный анализ соединения **35** – найдено: С, 80,03; Н, 7,84; N, 3,39; Si, 2,18; вычислено для $\text{C}_{81}\text{H}_{93}\text{N}_3\text{O}_5\text{Si}$: С, 79,96; Н, 7,70; N, 3,45; Si, 2,31.

4-[метил(бис{4-[2-(4-метилфенил)-1,3-оксазол-5-ил]фенил})силил]бензальдегид (36). Раствор 5,23 г (7,44 ммоль) соединения **33** в 70 мл ацетона с 10 мл 1М раствора HCl кипятят до полного снятия защитной

группы. По завершении реакции смесь выливают в 200 мл дистиллированной воды и экстрагируют дважды свежеперегнанным эфиром. Объединенные органические слои промывают водой до нейтральной реакции и сушат над Na_2SO_4 . После упаривания растворителя и очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле в смеси толуол-этилацетат 3-1 было получено 4,12 г (90%) чистого соединения **36**. Спектр ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3): δ = 0,97 (с, 3 H), 2,41 (с, 6 H), 7,26 (д, 4 H, J = 7,94 Гц), 7,43 (с, 2 H), 7,61-7,66 (перекрывающиеся сигналы, 8 H), 7,73 (д, 2 H, J = 7,94 Гц), 7,90 (д, 2 H, J = 7,94 Гц), 8,13 (д, 4 H, J = 8,24 Гц), 10,07 (с, 1 H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): δ = -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 (100 МГц, CDCl_3): δ = -10,31. Элементный анализ соединения **36** – найдено, %: C, 78,16; H, 5,38; N, 4,27; Si, 4,31; вычислено для $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}$, %: C, 77,89; H, 5,23; N, 4,54; Si, 4,55.

4-(трис{4-[5-(4-метилфенил)-1,3-оксазол-2-ил]фенил}силил)бензальдегид (37). Синтез проводили аналогично методике получения соединения **36** из 10,05 г (10,13 ммоль) соединения **34** и 20,3 мл 1M раствора HCl. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле в смеси толуол-этилацетат 3:1 выход составил 7,53 г чистого соединения **37** (89%). Спектр ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3): δ = 2,41 (с, 9 H), 7,27 (д, 6 H, J = 7,93 Гц), 7,44 (с, 3 H), 7,63 (д, 6 H, J = 8,24 Гц), 7,71 (д, 6 H, J = 8,24 Гц), 7,82 (д, 2 H, J = 7,93 Гц), 7,95 (д, 2 H, J = 8,24 Гц), 8,17 (д, 6 H, J = 8,55 Гц), 10,11 (с, 1 H). Спектр ЯМР ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): δ = 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. ^{29}Si ЯМР (100 МГц, CDCl_3): δ = -14,28. Элементный анализ соединения **37** – найдено, %: C, 79,17; H, 5,05; N, 5,20; Si, 3,28; вычислено для $\text{C}_{55}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_4\text{Si}$, %: C, 79,02; H, 4,94; N, 5,03; Si, 3,36.

4-[трис(4-{5-[4-(2-этилгексил)фенил]-1,3-оксазол-2-ил}фенил)силил]бензальдегид (38). Синтез проводили аналогично методике получения соединения **36** из 3,38 г (2,78 ммоль) соединения **35** и 10 мл 1M

раствора HCl. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле в смеси толуол-этилацетат 3:1 выход составил 2,79 г чистого соединения **38** (89%). Спектр ЯМР ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3): δ = 0,89 (т, 18 H, J = 7,02 Гц), 1,28 (м, 24 H), 1,61 (м, 3 H), 2,57 (д, 6 H, J = 7,02 Гц), 7,24 (д, 6 H, J = 8,55 Гц), 7,45 (с, 3 H), 7,61-7,74 (перекрывающиеся сигналы, 12 H), 7,82 (д, 2 H, J = 7,94 Гц), 7,95 (д, 2 H, J = 8,24 Гц), 8,18 (д, 6 H, J = 8,55 Гц), 10,11 (с, 1 H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): δ = 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 (100 МГц, CDCl_3): δ = -14,28. Элементный анализ соединения **38** – найдено, %: C, 80,55; H, 7,55; N, 3,64; Si, 2,48; вычислено для $\text{C}_{76}\text{H}_{83}\text{N}_3\text{O}_4\text{Si}$, %: C, 80,74; H, 7,40; N, 3,72; Si, 2,48.

5,5'-({метил[4-(1,3-оксазол-5-ил)фенил]силандиил}добензол-4,1-диил)бис[2-(4-метилфенил)-1,3-оксазол] (39). К раствору 4,5 г (7,3 ммоль) соединения **36** и 1,5 г (7,6 ммоль) **TosMIC** в 150 мл метанола и 10 мл ТГФ добавили 2,02 г (14,6 ммоль) карбоната калия. Смесь перемешивают при кипячении в течении 2 часов, контролируя прохождение реакции по ТСХ. Полученный р-р выливают в 200 мл ледяной воды и экстрагируют дважды свежеперегнанным эфиром. Объединенные органические слои промывают водой до нейтральной реакции и сушат над Na_2SO_4 . После упаривания растворителя и очисткой методом колоночной хроматографии на силикагеле в смеси толуол-этилацетат 3-1 удалось получить 4,4 г чистого соединения **39** (92%). Спектр ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3): δ = 0,95 (с, 3 H), 2,41 (с, 6 H), 7,26 (д, 4 H, J = 7,94 Гц), 7,43 (с, 3 H), 7,61-7,71 (перекрывающиеся сигналы, 12 H), 7,95 (с, 1 H), 8,12 (д, 4 H, J = 8,24 Гц). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): δ = -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 (100 МГц, CDCl_3): δ = -10,58. Элементный анализ соединения **39** – найдено, %: C, 76,74; H, 5,21; N, 6,25; Si, 4,08; 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.

5,5',5'',5'''-{бензол-1,4-диилбис[1,3-оксазол-2,5-диилбензол-4,1-диил(метилсилантриил)дибензол-4,1-диил]}тетракис[2-(4-метилфенил)-1,3-оксазол] ((POPOP)Si₂(PPO-Me)₄). Синтез проводили аналогично методике получения соединения **(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄** из 3,25 г (4,95 ммоль) соединения **39**, 0,99 г (12,3 ммоль) *трет*-бутилата лития, 57 мг (0,05 ммоль) *тетракис*(трифенилфосфин)палладия и 0,557 г (2,36 ммоль) 1,4-дибромбензола. Реакционную смесь кипятят до полного завершения реакции. Затем реакционную массу выливают в 200 мл дистиллированной воды и экстрагируют дважды свежеперегранным эфиром. Объединенные органические слои промывают водой до нейтральной реакции и сушат над Na₂SO₄. После упаривания растворителя и очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле в смеси толуол-этилацетат 3:1 удалось получить 2,3 г чистого соединения **(POPOP)Si₂(PPO-Me)₄** (71%). Спектр ЯМР ¹H (250 МГц, CDCl₃): δ = 0,97 (с, 6 H), 2,40 (с, 12 H), 7,26 (д, 8 H, J = 8,55 Гц), 7,43 (с, 5 H), 7,56 (с, 2 H), 7,61-7,69 (перекрывающиеся сигналы, 20 H), 7,78 (д, 4 H, J = 8,24 Гц), 8,13 (д, 8 H, J = 8,24), 8,24 (с, 4 H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ = -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. ²⁹Si ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ = -10,57. Элементный анализ соединения **(POPOP)Si₂(PPO-Me)₄** – найдено, %: C, 77,83; H, 5,10; N, 5,83; Si, 4,44; вычислено для C₉₀H₆₈N₆O₆Si₂, %: C, 78,01; H, 4,95; N, 6,06; Si, 4,05.

2,2',2''-([4-(1,3-оксазол-5-ил)фенил]силантриил)трибензол-4,1-диил)трис[5-(4-метилфенил)-1,3-оксазол] (40). Синтез проводили аналогично методике получения соединения **39** из 8,4 г (10,0 ммоль) соединения **37**, 2,05 г (10,5 ммоль) **TosMIC** и 2,77 г (20,1 ммоль) карбоната калия. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле в смеси толуол-этилацетат 3:1 выход составил 6,55 г чистого соединения **40** (75%). Спектр ЯМР ¹H (250 МГц, CDCl₃): δ = 2,41 (с, 9 H), 7,27 (д, 6 H, J = 7,63 Гц), 7,44 (с, 4 H), 7,61-7,76 (перекрывающиеся сигналы, 16 H), 7,97 (с, 6 H), 7,71 (д, 6 H, J = 8,24 Гц). Спектр ЯМР ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ = 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. ^{29}Si ЯМР (100 МГц, CDCl_3): $\delta = -14,34$. Элементный анализ соединения **40** – найдено, %: C, 78,12; H, 4,92; N, 6,10; Si, 3,04; вычислено для $\text{C}_{57}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_4\text{Si}$, %: C, 78,24; H, 4,84; N, 6,40; Si, 3,21.

2,2',2'',2''',2''''-[бензол-1,4-диилбис(1,3-оксазол-2,5-биилбензол-4,1-диилсилантетраилтрибензол-4,1-диил)]гексакис[5-(4-метилфенил)-1,3-оксазол] ((POPOP) Si_2 (PPO-Me) $_6$). Синтез проводили аналогично методике получения соединения **(POPOP) Si_2 (3Ph-EH) $_4$** из 6,3 г (7,2 ммоль) соединения **40**, 1,44 г (18,0 ммоль) *трет*-бутилата лития, 83 мг (0,07 ммоль) *тетракис*(трифенилфосфин)палладия и 0,809 г (3,4 ммоль) 1,4-дибромбензола. Реакционную смесь кипятят до полного завершения реакции. Затем реакционную массу выливают в 200 мл дистиллированной воды и экстрагируют дважды свежеперегнанным эфиром. Объединенные органические слои промывают водой до нейтральной реакции и сушат над Na_2SO_4 . После упаривания растворителя и очисткой методом экстракции из толуола и хлороформа удалось получить 5,6 г чистого соединения (экстракт из хлороформа) **(POPOP) Si_2 (PPO-Me) $_6$** (59%). Спектр ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3): $\delta = 2,40$ (с, 18 H), 7,27 (д, 12 H, $J = 7,94$ Гц), 7,44 (с, 6 H), 7,59-7,85 (перекрывающиеся сигналы, 34 H), 8,17 (д, 12 H, $J = 8,24$ Гц), 8,25 (с, 4 H). Спектр ЯМР ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): $\delta = 21,35$; 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 (100 МГц, CDCl_3): $\delta = -14,33$. Элементный анализ соединения **(POPOP) Si_2 (PPO-Me) $_6$** – найдено, %: C, 78,80; H, 4,68; N, 5,97; Si, 3,24; 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.

2,2',2''-([4-(1,3-оксазол-5-ил)фенил]силантриил)трибензол-4,1-диил)трис{5-[4-(2-этилгексил)фенил]-1,3-оксазол} (41). Синтез проводили аналогично методике получения соединения **39** из 3,37 г (2,98 ммоль) соединения **38**, 0,611 г (3,1 ммоль) **TosMIC** и 0,824 г (5,96 ммоль) карбоната калия. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле в смеси толуол-

этилацетат 3:1 выход составил 3,38 г чистого соединения **41** (97%). Спектр ЯМР ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3): δ = 0,89 (т, 18 Н, $J=7,02$ Гц), 1,29 (м, 24 Н), 1,60 (м, 3 Н), 2,57 (д, 6 Н, $J=7,02$ Гц), 7,24 (д, 6 Н, $J=8,24$ Гц), 7,45 (с, 3 Н), 7,46 (с, 1 Н), 7,61-7,79 (перекрывающиеся сигналы, 16 Н), 7,97 (с, 1 Н), 8,17 (д, 6 Н, $J=8,24$ Гц). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): δ = 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. ^{29}Si ЯМР (100 МГц, CDCl_3): δ = -14,34. Элементный анализ соединения **41** – найдено, %: С, 79,81; Н, 7,24; N, 4,94; Si, 2,27; вычислено для $\text{C}_{78}\text{H}_{84}\text{N}_4\text{O}_4\text{Si}$, %: С, 80,10; Н, 7,24; N, 4,79; Si, 2,40.

2,2',2'',2''',2''''-[бензол-1,4-диилбис(1,3-оксазол-2,5-биилбензол-4,1-диилсилантетраилтрибензол-4,1-диил)]гексакис{5-[4-(2-этилгексил)фенил]-1,3-оксазол} ((**POPOP**) Si_2 (**PPO-EN**) $_6$). Синтез проводили аналогично методике получения соединения (**POPOP**) Si_2 (**3Ph-EN**) $_4$ из 2,6 г (2,22 ммоль) соединения **41**, 0,44 г (5,55 ммоль) *трет*-бутилата лития, 25 мг (0,02 ммоль) *тетракис*(трифенилфосфин)палладия и 0,249 г (1,05 ммоль) 1,4-дибромбензола. Реакционную смесь кипятят до полного завершения реакции. Затем реакционную массу выливают в 200 мл дистиллированной воды и экстрагируют дважды свежеперегнанным эфиром. Объединенные органические слои промывают водой до нейтральной реакции и сушат над Na_2SO_4 . После упаривания растворителя и очисткой методом классической хроматографии в смеси толуол-этилацетат 3:1 удалось получить 0,45 г чистого соединения (**POPOP**) Si_2 (**PPO-EN**) $_6$ (17%). Спектр ЯМР ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3): δ = 0,89 (т, 36 Н, $J=7,32$ Гц), 1,28 (м, 49 Н), 1,61 (м, 6 Н), 2,57 (д, 12 Н, $J=7,02$ Гц), 7,24 (д, 12 Н, $J=8,24$ Гц), 7,45 (с, 6 Н), 7,59 (с, 2 Н), 7,64 (д, 12 Н, $J=8,24$ Гц), 7,71-7,85 (перекрывающиеся сигналы, 20 Н), 7,95 (д, 12 Н, $J=8,24$ Гц), 8,25 (с, 4 Н). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): δ = 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 (100 МГц, CDCl_3): δ = -14,33. Элементный анализ соединения (**POPOP**) Si_2 (**PPO-EN**) $_6$ – найдено, %: С, 80,40; Н,

7,26; N, 4,45; Si, 2,20; вычислено для $C_{162}H_{170}N_8O_8Si_2$, %: C, 80,63; H, 7,10; N, 4,64; Si, 2,33.

5-(4-метилфенил)-1,3-оксазол (42). Синтез проводили согласно описанной в статье методике [137] из 5 г (41,6 ммоль) п-метилбензальдегида, 8,53 г (43,7 ммоль) **TosMIC**, 11,5 г (83,2 ммоль) безводного карбоната калия. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле в смеси толуол-этилацетат 20-1 удалось получить 6,01 г (91%) чистого соединения **42**. Для соединения **42** найдено: 1H (250 МГц, $CDCl_3$): δ = 2,37 (с, 3 H), 7,22 (J=7,92, д, 2 H), 7,29 (с, 1 H), 7, 53 (J=8,2, д, 2 H), 7,88 (с, 1 H); ^{13}C (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 21,33, 120,81, 124,32, 129,57, 138,66, 150,11, 151,69. Элементный анализ соединения **42** - найдено, %: C, 75,39; H, 5,59; N, 8,84; вычислено для $C_{10}H_9NO$, %: C, 75,45; H, 5,70; N, 8,80.

5-[4-(2-этилгексил)фенил]-1,3-оксазол (43). Раствор 20,5 г (94,0 ммоль) 4-(2-этилгексил)бензальдегида, 19,27 г (98,7 ммоль) **TosMIC** и 25,99 г (0,188 моль) безводного карбоната калия в 250 мл метанола перемешивают при кипячении в течении 1,5 часов. Протекание реакции контролировали по ТСХ в толуоле. По завершении реакции смесь выливают в 300 мл дистиллированной воды и экстрагируют дважды свежеперегнанным эфиром (300 мл). Объединенные органические слои промывают водой до нейтральной реакции и сушат над Na_2SO_4 . После упаривания растворителя и очисткой методом колоночной хроматографии на силикагеле в толуоле удалось получить 19,03 г чистого соединения **43**. (79,7%). Спектр ЯМР 1H (250 МГц, $CDCl_3$): δ = 0,89 (т, 6 H, J = 7,32 Гц), 1,28 (м, 8 H), 1,61 (м, 1 H), 2,56 (д, 2 H, J=7,02 Гц), 7,22 (д, 2 H, J = 8,55 Гц), 7,32 (с, 1 H), 7,57 (д, 2 H, J = 8,24 Гц), 7,91 (с, 1 H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 10,74, 14,10, 22,98, 25,36, 28,77, 32,25, 39,89, 41,02, 120,80, 124,17, 125,13, 129,69, 142,75, 150,10, 151,75. Найдено для **43** (%): C, 73.51; H, 9.15; N, 5.29; вычислено (%) для $C_{17}H_{23}NO$: C, 79.33; H, 9.01; N, 5.44; O, 6.22.

4,4'-[бис(4-бромфенил)силандиил]добензальдегид (44). Синтез проводили аналогично методике получения соединения **29** из 16,30 г (25,0 ммоль) соединения **28**, 33 мл 1,6 М n-BuLi в гексане (52,5 ммоль) и 3 мл ДМФА (40

ммоль) в 200 мл ТГФ. Чистый продукт **44** удалось получить методом колоночной хроматографии в толуоле. Выход составил 7,96 г (58%). Спектр ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3): δ = 7,38 (д, 4 Н, J = 8,24 Гц), 7,56 (д, 4 Н, J = 8,55 Гц), 7,67 (д, 2 Н, J = 8,24 Гц), 7,89 (д, 2 Н, J = 8,24 Гц), 10,07 (с, 2 Н).

бис(4-бромфенил){бис[4-(5,5-диметил-1,3-диоксан-2-ил)фенил]силан (45). Синтез проводили аналогично методике получения соединения **31** из 5 г (9,1 ммоль) соединения **44**, 5 г (72,7 ммоль) неопентилгликоля и 0,34 г (1,8 ммоль) п-толуолсульфонокислоты. Выход составил 6,42 г 98% соединения **45** (98%). Использовали без дополнительной очистки в последующем синтезе. Спектр ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3): δ = 0,82 (с, 6 Н), 1,31 (с, 6 Н), 3,73 (дд, 8 Н, J_1 = 10,99 Гц, J_2 = 30,82 Гц), 5,42 (с, 2 Н), 7,35 (д, 4 Н, J = 7,94 Гц), 7,47-7,55 (перекрывающиеся сигналы, 11 Н). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): δ = 21,85; 23,01; 30,23; 77,68; 101,51; 124,96; 125,80; 131,15; 132,45; 133,67; 136,31; 137,77; 140,14. ^{29}Si ЯМР (100 МГц, CDCl_3): δ = -14,04. Элементный анализ соединения **45** – найдено, %: С, 60,18; Н, 5,44; Br, 21,73; Si, 3,64; вычислено для $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{Br}_2\text{O}_4\text{Si}$, %: С, 59,84; Н, 5,30; Br, 22,12; Si, 3,89.

2,2'-[бис[4-(5,5-диметил-1,3-диоксан-2-ил)фенил]силандиил]бис(4,1-фенил)]бис[5-(4-метилфенил)-1,3-оксазол] (46). Синтез проводили аналогично методике получения соединения **33** из 3,46 г (4,7 ммоль) соединения **45**, 2,95 г (11,49 ммоль) 5-(4-(2-этилгексил))-1,3-оксазола (**43**), 2,29 г (28,7 ммоль) *трет*-бутилата лития и 130 мг (0,11 ммоль) *тетра*кис(трифенилфосфин)палладия. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле в смеси толуол-этилацетат 10:1 выход составил 3,18 г чистого соединения **46** (55%). Спектр ЯМР ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3): δ = 0,82 (с, 6 Н), 0,89 (т, 12 Н, J = 7,32 Гц), 1,28 (м, 22 Н), 1,60 (с, 4 Н), 2,57 (д, 4 Н, J = 7,02 Гц), 3,74 (дд, 8 Н, J_1 = 11,29 Гц, J_2 = 31,44 Гц), 5,44 (с, 2 Н), 7,24 (д, 4 Н, J = 8,24 Гц), 7,43 (с, 2 Н), 7,54-7,70 (перекрывающиеся сигналы, 16 Н), 8,10 (д, 4 Н, J = 8,24 Гц). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): δ = 10,76; 14,10; 21,86; 22,99; 23,03; 25,40; 28,80; 30,25; 32,29; 39,96; 41,05; 77,69; 101,57; 122,97; 124,08; 125,31; 125,41; 125,81; 128,57; 129,73; 133,91; 136,37;

136,48; 136,73; 140,07; 142,67; 151,72; 160,63. ^{29}Si ЯМР (100 МГц, CDCl_3): $\delta = -14,36$. Элементный анализ соединения **46**– найдено, %: С, 78,37; Н, 7,64; N, 2,58; Si, 2,53; вычислено для $\text{C}_{70}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}$, %: С, 78,17; Н, 7,68; N, 2,60; Si, 2,61.

4,4'-(бис{4-[5-(4-метилфенил)-1,3-оксазол-2-ил]фенил}силандиил)дибензальдегид (47). Синтез проводили аналогично методике получения соединения **36** из 3,38 г (2,78 ммоль) соединения **46** и 10 мл 1М раствора HCl . После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле в смеси толуол-этилацетат 3:1 выход составил 2,79 г чистого соединения **47** (90%). Спектр ЯМР ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3): $\delta = 0,89$ (т, 18 Н, $J = 7,32$ Гц), 1,28 (м, 16 Н), 1,61 (м, 3 Н), 2,57 (д, 4 Н, $J = 7,02$ Гц), 7,25 (д, 4 Н, $J = 8,24$ Гц), 7,46 (с, 2 Н), 7,61-7,83 (перекрывающиеся сигналы, 14 Н), 7,93-7,98 (перекрывающиеся сигналы, 2 Н), 8,18 (д, 4 Н, $J = 8,55$ Гц), 10,11 (с, 2 Н). Элементный анализ соединения **47**– найдено, %: С, 80,15; Н, 6,73; N, 3,44; Si, 3,08; вычислено для $\text{C}_{60}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$, %: С, 79,78; Н, 6,92; N, 3,10; Si, 3,11.

2,2'-({бис[4-(1,3-оксазол-5-ил)фенил]силандиил}бензол-4,1-диил)бис{5-[4-(2-этилгексил)фенил]-1,3-оксазол} (48). Синтез проводили аналогично методике получения соединения **39** из 2,3 г (2,55 ммоль) соединения **47**, 0,522 г (2,67 ммоль) **TosMIC** и 0,704 г (5,06 ммоль) карбоната калия. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле в смеси толуол-этилацетат 3:1 выход составил 1,67 г чистого соединения **48** (72%). Спектр ЯМР ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3): $\delta = 0,89$ (т, 12 Н, $J = 7,02$ Гц), 1,28 (м, 16 Н), 1,61 (м, 1 Н), 2,57 (д, 4 Н, $J = 7,02$ Гц), 7,24 (д, 4 Н, $J = 8,24$ Гц), 7,45 (с, 4 Н), 7,61-7,77 (перекрывающиеся сигналы, 16 Н), 7,97 (с, 2 Н), 8,16 (д, 4 Н, $J = 7,74$ Гц). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): $\delta = 10,76$; 14,10; 22,98; 25,39; 28,79; 32,28; 39,95; 41,05; 122,40; 123,02; 123,91; 124,07; 125,22; 125,63; 128,89; 129,19; 129,76; 133,73; 135,61; 136,67; 136,85; 142,81; 150,79; 151,20; 151,86; 160,44. ^{29}Si ЯМР (100 МГц, CDCl_3): $\delta = -14,42$. Элементный анализ соединения **48** – найдено, %: С, 78,01; Н, 6,66; N, 5,56; Si, 2,73; вычислено для $\text{C}_{64}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}_4\text{Si}$, %: С, 78,33; Н, 6,57; N, 5,71; Si, 2,86.

поли(2,2'-{бензол-1,4-диил[(4-{2-[4-(5-фенил-1,3-оксазол-2-ил)фенил]-1,3-оксазол-5-ил}фенил)силандиил]бензол-4,1-диил}bis{5-[4-(2-этилгексил)фенил]-1,3-оксазол}) ((POPOP-Si(PPO-EH)₂)_n). Синтез проводили аналогично методике получения соединения **(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄** из 1,57 г (1,6 ммоль) соединения **48**, 0,32 г (4,0 ммоль) трет-бутилата лития, 27 мг (0,024 ммоль) *тетракис*(трифенилфосфин)палладия и 0,337 г (1,6 ммоль) 1,4-дибромбензола. Реакционную смесь кипятят до полного завершения реакции. Затем реакционную массу выливают в 200 мл дистиллированной воды и экстрагируют дважды свежеперегнанным эфиром. Объединенные органические слои промывают водой до нейтральной реакции и сушат над Na₂SO₄. После упаривания растворителя и очисткой методом экстракции из толуола и хлороформа удалось получить 0,45 г чистого соединения **(POPOP-Si(PPO-EH)₂)_n** (25,9 %). Спектр ЯМР ¹H ЯМР (250 МГц, CDCl₃): δ = 0,88 (т, 12 H, J = 6,41 Гц), 1,27 (м, 16 H), 1,65 (м, 3 H), 2,58 (д, 12 H, J = 7,02 Гц), 7,23 (д, 4 H, J = 7,63 Гц), 7,44 (с, 2 H), 7,59 (с, 2 H), 7,59-7,86 (перекрывающиеся сигналы, 20 H), 8,17 (д, 4 H, J = 7,32 Гц), 8,24 (с, 2 H). Элементный анализ соединения **(POPOP-Si(PPO-EH)₂)_n** – найдено, %: C, 79,36; H, 6,38; N, 5,27; Si, 2,68; вычислено для (C₇₂H₇₂N₄O₄Si)_n, %: C, 79,66; H, 6,30; N, 5,31; Si, 2,66.

5,5'-[(бис{4-[5-(4-метилфенил)-1,3-оксазол-2-ил]фенил}силандиил)бис(4,1-фенилен)]бис[2-(4-метилфенил)-1,3-оксазол] Si(PPO)₄. Синтез проводили аналогично получению соединения **33** из 1 г (1,5 ммоль) соединения **28**, 1,09 г (6,9 ммоль) 5-(4-метилфенил)-1,3-оксазола (**42**), 1,38 г (17,2 ммоль) *трет*-бутилата лития и 79 мг (0,07 ммоль) *тетракис*(трифенилфосфин)палладия. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле в смеси толуол-этилацетат 10:1 выход составил 1,16 г чистого соединения **Si(PPO)₄** (79%). Спектр ЯМР ¹H ЯМР (250 МГц, CDCl₃): δ = 2,40 (с, 12 H), 7,26 (д, 8 H, J = 7,33 Гц), 7,45 (с, 4 H), 7,63 (д, 8 H, J = 7,94 Гц), 7,76 (д, 8 H, J = 7,94 Гц), 8,18 (д, 8 H, J = 7,94 Гц).

4,4''-бис(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил (EH-3Ph-EH). К суспензии 1,68 г (70,2 ммоль) магния в 20 мл ТГФ прикапывали раствор 20 г (66,8 ммоль)

соединения **7** в 150 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивают при кипячении в течении 1,5 часа, после чего дали ей остыть до комнатной. Полученный реактив Гриньяра прикапывают к раствору 200 мг (0,33 ммоль) Pd(dppf)Cl_2 и 7,49 г (31,7 ммоль) 1,4-дибромбензола в 100 мл ТГФ при температуре не выше 5 °С. Затем убирают охлаждающую баню и перемешивают реакционную смесь в течении суток при комнатной температуре. По завершении реакции смесь выливают в 400 мл дистиллированной воды и экстрагируют дважды свежеперегнанным серным эфиром (400). Объединенные органические слои промывают водой до нейтральной реакции и сушат над Na_2SO_4 . После упаривания растворителя и очистки методом хроматографически на колонке с силикагелем в гексане удалось получить 11,28 г (78,5%) чистого соединения **ЕН-3Ph-ЕН**. Спектр ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3): δ = 0,92 (т, 12 H, J = 7,32 Гц), 1,33 (м, 16 H), 1,63 (м, 2 H), 2,59 (д, 4 H, J = 6,71 Гц), 7,25 (д, 4 H, J = 8,24 Гц), 7,57 (д, 4 H, J = 8,24 Гц), 7,68 (с, 4 H).

1,1':4',1''-терфенил-4,4''-биилбис(триметилсилан) (TMS-3Ph-TMS). К суспензии 5,31 г (221,3 ммоль) магния в 40 мл ТГФ прикапывали раствор 48 г (210,7 ммоль) соединения **3** в 250 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивают при кипячении в течении 1,5 часа, после чего дали ей остыть до комнатной. Полученный реактив Гриньяра прикапывают к раствору 340 мг (0,46 ммоль) Pd(dppf)Cl_2 и 22 г (93,2 ммоль) 1,4-дибромбензола в 150 мл ТГФ при температуре не выше 5 °С. Затем убирают охлаждающую баню и перемешивают реакционную смесь в течении суток при комнатной температуре. По завершении реакции смесь выливают в 800 мл дистиллированной воды и экстрагируют дважды свежеперегнанным серным эфиром (800). Объединенные органические слои промывают водой до нейтральной реакции и сушат над Na_2SO_4 . После упаривания растворителя и очистки методом перекристаллизации из гексана удалось получить 30,45 г (87%) чистого соединения **TMS-3Ph-TMS**. Спектр ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3): δ = 0,33 (с, 18 H), 7,65 (с, 8 H), 7,70 (с, 4 H).

2.3 Физико-химические методы исследования

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре “Bruker WP-250 SY” (250,13 МГц). Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре “Bruker DRX400” (100,61 МГц). В качестве стандарта сравнения использовали остаточный сигнал растворителя CDCl_3 . Спектры обрабатывали на компьютере с использованием программы “ACDLABS”.

Масс-спектры (MALDI) регистрировали на приборе Autoflex II Bruker (FWHM 18000), снабженным азотным лазером (рабочая длина волны 337 нм) и времяпролетным детектором в режиме отражения. Конечный спектр является суммарным 300 спектров, полученных в различных областях образца. 2,5-дигидроксibenзойная кислота (Acros, 99%) и α -циано-4-гидроксикоричная кислота (Acros, 99%) были использованы в качестве матрицы.

ГПХ-анализ осуществляли на приборе “Shimadzu” (Япония), детекторы – рефрактометр RID-10A и диодная матрица SPD-M10AVP, колонка – “Phenomenex”(США) 7,8 x 300 мм, заполненная сорбентом “Phenogel” с размерами пор 500 Å (температура термостатирования 40 °C), элюент – ТГФ со скоростью потока 1 мл/мин.

Газовую хроматографию осуществляли на хроматографе марки “Хроматэк - Кристалл 5000,2 ” (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”

Истинные параметры ММР определялись с использованием метода статического светорассеяния на жидкостной хроматографической системе Shimadzu, оснащенной дегазатором DGU14U, насосом LC-10AD, термостатом колонок СТО-10А (температура термостатирования 40 °C), колонкой 300 x 7,8 мм, заполненной сорбентом Phenogel (Phenomenex, США), размер частиц – 5 мкм, размер пор – 10^4Å (паспортный диапазон разделения – до 500000 D), рефрактометрическим детектором RID-10A и двухугловым детектором (рассеяние

света под малым углом - 7° , рассеяние света под прямым углом - 90°) Viscotek 270 Dual. Расчет производился с помощью программного обеспечения Omnisec 4.5 software.

Растворитель в исследуемых образцах удаляли вакуумированием (до 1 мБар) при нагревании до 80°C .

Элементный анализ C, H, N, проводили с использованием CHN автоматического анализатора CE1106 (Италия) с погрешностью 0,3-0,5 %. Сжигание осуществляли в склянке Шенингера с использованием щелочного раствора пероксида водорода в качестве сорбента. Спектрофотометрический анализ применялся для определения кремния.

Термогравиметрический анализ проводили в динамическом режиме в диапазоне $30-800^\circ\text{C}$ на приборе Mettler Toledo TG50 снабженными микровесами МЗ, что позволяет измерять массу образца в диапазоне 0-150 мг с точностью $1 \cdot 10^{-6}$ г. Нагрев-охлаждение осуществляли со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$. Каждый образец исследовали как в токе аргона (скорость 200 мл/мин) так и в присутствии кислорода. Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на приборе Mettler Toledo DSC30 со скоростью нагрев/охлаждение $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ для всех образцов. Анализ проводили в токе азота 50 мл/мин.

Поляризационный оптический микроскоп Carl Zeiss Axioscop A40Pol, оборудованный термоконтроллером Linkam, использовался для определения температуры плавления.

Электрохимические измерения (ЦВА) проводили в растворе и в пленке. В качестве электролита использовали раствор 0,1 М р-ра тетрабутиламмония гексафторфосфата (Bu_4NPF_6) в ацетонитриле. В каждом случае пленку образца наносили на стеклоуглеродную поверхность, используемую в качестве рабочего электрода. Вспомогательным электродом служила платиновая пластинка, расположенная в ячейке. Потенциалы измеряли относительно водного

насыщенного каломельного электрода (с.к.э.), Скорость развертки потенциала составляла 200 мВ/с.

Получение полимерных композитов в полистирольной матрице с олигомером **(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄** проводили на экструдере MicroCompounder (DACA) оборудованном двумя шнеками с обратным каналом. Условия смешения: 180 °С при скорости вращения шнеков 300 обр./мин в течении 5 минут. Пленки нужной толщины получали на гидравлическом прессе фирмы Spresac при 150 °С и давлении 4 тонны.

Квантово-механические расчеты были выполнены с помощью пакета программ Firefly [141]. Оптимизация геометрии основного синглетного состояния проводили без ограничения на симметрию. Адиабатический расчёт возбуждённых состояний осуществляли методом TD DFT с использованием приближения Тамма-Данкова (Tamm-Dancoff approximation, TDA). Применяли функционал плотности B3LYP5 (гибридная схема с методом Хартри-Фока по обменной компоненте, трёхпараметрический обменный функционал Бекке, корреляционный функционал Ли-Янга-Парра, содержащий LDA-часть в форме VWN-5), базисный набор 6-31G[d] [142]. В расчёте TD DFT оптимизировалось 15 нижних по энергии состояний.

Рентгеноструктурные исследования выполняли на Швейцарско-Норвежской установке с синхротронным источником излучения (ESRF). Кристаллы для всех образцов были получены из их раствора в толуоле. Рентгенограммы регистрировали с помощью пиксельного детектора PILATUS2M. Монохроматический пучок с длиной волны 0.69411 Å **was slit-collimated down to 100 × 100 μm²**. Расстояние между образцом и детектором было откалибровано с использованием стандарта LaB6 NIST. Рентгенограммы записывались **by phi-scans in shutter-free mode** с угловым шагом в 0,1 градус. Обработку данных осуществляли пакетом программ SNBL Tool Box и CrysAlis Pro [143,144]. Кристаллическая структура определена с использованием программ SHELXS и SHELX [145].

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.

Эффективность ЕТЕ синтезированных молекулярных антенн рассчитывали следующим образом. Измеряли дважды интенсивность люминесценции отдельно донорного и акцепторного фрагментов при возбуждении светом с длиной волны λ_{ext}^D и λ_{ext}^A соответственно. В связи с невозможностью возбудить исключительно донорный фрагмент молекулярной антенны, проводили разложение спектра поглощения $D_{\Sigma}(\lambda_{ext}^{(D)})$ с применением экспериментальных данных модельных соединений. Таким образом учитывались доли света, которые поглощает донорный $D_D(\lambda_{ext}^{(D)})$ и акцепторный $D_A(\lambda_{ext}^{(D)})$ фрагменты в молекулярной антенне на определенной длине возбуждения λ_{ext}^D . Откуда рассчитывали площадь люминесценции $S(\lambda_{ext}^{(D)})$ согласно формуле 3, где $A(\lambda_{ext}^{(D)})$ интенсивность поглощенного света, φ_A – квантовый выход люминесценции акцептора.

$$S(\lambda_{ext}^{(D)}) = \varphi_A \times ETE \times \frac{D_D(\lambda_{ext}^{(D)})}{D_{\Sigma}(\lambda_{ext}^{(D)})} \times A(\lambda_{ext}^{(D)}) + \varphi_A \frac{D_A(\lambda_{ext}^{(D)})}{D_{\Sigma}(\lambda_{ext}^{(D)})} \times A(\lambda_{ext}^{(D)})$$

$$A(\lambda_{ext}^{(D)}) = 10^{-k_1 D_{\Sigma}(\lambda_{ext}^{(D)})} \times (1 - 10^{-k_2 D_{\Sigma}(\lambda_{ext}^{(D)})})$$
(4)

При возбуждении акцептора, подбирали такую длину волны, на которой не поглощает донорный фрагмент. Тогда площадь люминесценции $S(\lambda_{ext}^{(A)})$ будет рассчитываться согласно формуле 5, где $A(\lambda_{ext}^{(A)})$ интенсивность поглощенного света.

$$\begin{aligned} D_{\Sigma}(\lambda_{ext}^{(A)}) &= D_A(\lambda_{ext}^{(A)}) + D_D(\lambda_{ext}^{(A)}) = D_A(\lambda_{ext}^{(A)}) + 0 \\ S(\lambda_{ext}^{(A)}) &= \varphi_A \frac{D_A(\lambda_{ext}^{(A)})}{D_{\Sigma}(\lambda_{ext}^{(A)})} \times A(\lambda_{ext}^{(A)}) = \varphi_A \times A(\lambda_{ext}^{(A)}) \\ A(\lambda_{ext}^{(A)}) &= 10^{-k_1 D_{\Sigma}(\lambda_{ext}^{(A)})} \times (1 - 10^{-k_2 D_{\Sigma}(\lambda_{ext}^{(A)})}) \end{aligned} \quad (5)$$

Для вычисления ЕТЕ следует использовать такой участок эмиссии акцептора, на котором спектры люминесценции донора и акцептора не перекрываются. С учетом приведенных выше формул, можно рассчитать точное значение эффективности переноса энергии ЕТЕ – формула 6.

$$ETE = \frac{S(\lambda_{ext}^{(D)})}{S(\lambda_{ext}^{(A)})} \frac{A(\lambda_{ext}^{(A)})}{A(\lambda_{ext}^{(D)})} \frac{D_{\Sigma}(\lambda_{ext}^{(D)})}{D_D(\lambda_{ext}^{(D)})} - \frac{D_A(\lambda_{ext}^{(D)})}{D_D(\lambda_{ext}^{(D)})} \quad (6)$$

Для исследования электролюминесцентных (ЭЛ) свойств полимера **(POPOP-Si(PPO-EH)2)n** был изготовлен ряд образцов органических светоизлучающих диодов (ОСИД) следующего строения: 1) ITO /PEDOT:PSS (30нм) /**(POPOP-Si(PPO-EH)2)n** (70нм) /LiF/Al , 2) ITO /PEDOT:PSS (30нм) /**(POPOP-Si(PPO-EH)2)n** (70нм) /PF-EP (20нм)/LiF/Al , 3) ITO /PEDOT:PSS (30нм)/poly-TPD (25 нм)/PVK(5нм)/ **(POPOP-Si(PPO-EH)2)n** (70нм) /LiF/Al. Где ITO (SnO₂:In₂O₃, Kintec, Гонконг) – прозрачный токопроводящий слой - анод, PEDOT:PSS (поли(3,4-этилендиокситиофен): поли(стиролсульфонат), Heraeus Clevios™ P VP Al 4083, Германия), - дырочный инжектирующий слой, poly-TPD (поли(N,N'-бис(4-бутилфенил)-N,N'-бис(фенил)-бензидин), American Dye Source, Канада) – дырочный транспортный слой, PVK (поли(9-винилкарбазол), Acros) - электронный блокирующий слой, **(POPOP-Si(PPO-EH)2)n** – светоизлучающий слой, PF-EP (поли[9,9-бис(6'-диэтоксилфосфорилгексилфлуорен)], ИВС РАН) – электронный транспортный слой, LiF/Al (Sigma-Aldrich) – катод.

Полимерные слои последовательно наносили из растворов методом центрифугирования на тщательно очищенную и обработанную O_2 -плазмой стеклянную пластинку, покрытую слоем ITO. Водный раствор PEDOT:PSS поливали на воздухе при скорости вращения центрифуги 2000 об/мин, затем сушили в атмосфере аргона при 110°C в течение 20 мин. Слой poly-TPD формировали из раствора в хлорбензоле (8 мг/мл, 2000 об/мин) и сушили при 100°C 20 мин. PVK наносили из раствора в о-ксилоле (2,5 мг/мл, 2000 об/мин), сушили при тех же условиях, что и poly-TPD. Пленки **(POPOP-Si(PPO-EH)2)n** получали из раствора в толуоле с концентрацией 7,5 мг/мл при скорости вращения 1500 об/мин (сушка 80°C 60 мин). Электронный транспортный слой PF-EF поливали из раствора в этиловом спирте (5 мг/мл, 2000 об/мин) и сушили в тех же условиях, что и светоизлучающий слой. Для достижения заданной толщины слоев экспериментально устанавливалась зависимость между концентрацией раствора полимера, температурой окружающей среды и толщиной при определенном числе оборотов центрифуги. Контроль толщины получаемых пленок осуществлялся с помощью микроинтерферометра МИИ-4М (увеличение $\times 500$)

Заключительной стадией формирования ОСИД-структур было нанесение катода (LiF/Al) методом термического вакуумного испарения при остаточном давлении 6×10^{-6} мБар.

Спектры ЭЛ и координаты цветности CIE светоизлучающих устройств регистрировали в боксе с атмосферой аргона при помощи оптоволоконного спектрофлуориметра Avantes 2048. Вольт – амперные - яркостные характеристики органических светоизлучающих диодов получали с использованием источника постоянного напряжения (тока) - измерителя тока (напряжения) SourMeter Keithley 2601, пикоамперметра Keithley 6485 и люксметра-яркомера ТКА-04/3. Изготовление образцов ОСИД, а также измерения их спектральных и оптоэлектрических характеристик проводили при комнатной температуре в атмосфере аргона, с контролируемым содержанием кислорода и воды (<1 ppm).

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Синтез и свойства линейных кремнийорганических производных олигофенилоксазолов

На первом этапе работы был разработан метод синтеза кремнийорганических производных **POPOP**, который включает постадийное наращивание фенилоксазольного фрагмента с получением структуры, идентичной люминофору **POPOP**. В его основе лежат реакции получения 5-замещенных оксазолов из альдегидов по методу Ван-Лёсена, а также метод селективного прямого арилирования, катализируемый комплексами палладия. Основываясь на описанных выше реакциях, были предложены две синтетические схемы (рисунок 57). Оказалось, что получить изомерный аналог люминофора **POPOP** – 1,4-бис(2-фенилоксазолил-5)фенилен (**isoPOPOP**), отличающийся лишь положением 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. Первым и единственным описанием подобного изомера является публикация в журнале Японского химического сообщества 1979 года [146]. Описанный там **isoPOPOP** был получен катализируемым разложением кислотой Льюиса – фторидом бора – соответствующего α -дiazокетофенона в избытке бензонитрила с выходом 80%. Однако такой способ ввиду сложности получения исходных прекурсоров не подходит для синтеза кремнийорганических производных. Поэтому был синтезирован ряд модельных олигофенилоксазолов **POPOP** и **isoPOPOP**, а также их триметилсилильных производных – **TMS-POPOP-TMS** (1,4-бис{5-[4-(триметилсилил)фенил]-1,3-оксазолил-2}фенилен) и **TMS-isoPOPOP-TMS** (1,4-бис{2-[4-(триметилсилил)фенил]-1,3-оксазолил-5}фенилен), чтобы сравнить их оптические и другие физико-химические свойства.

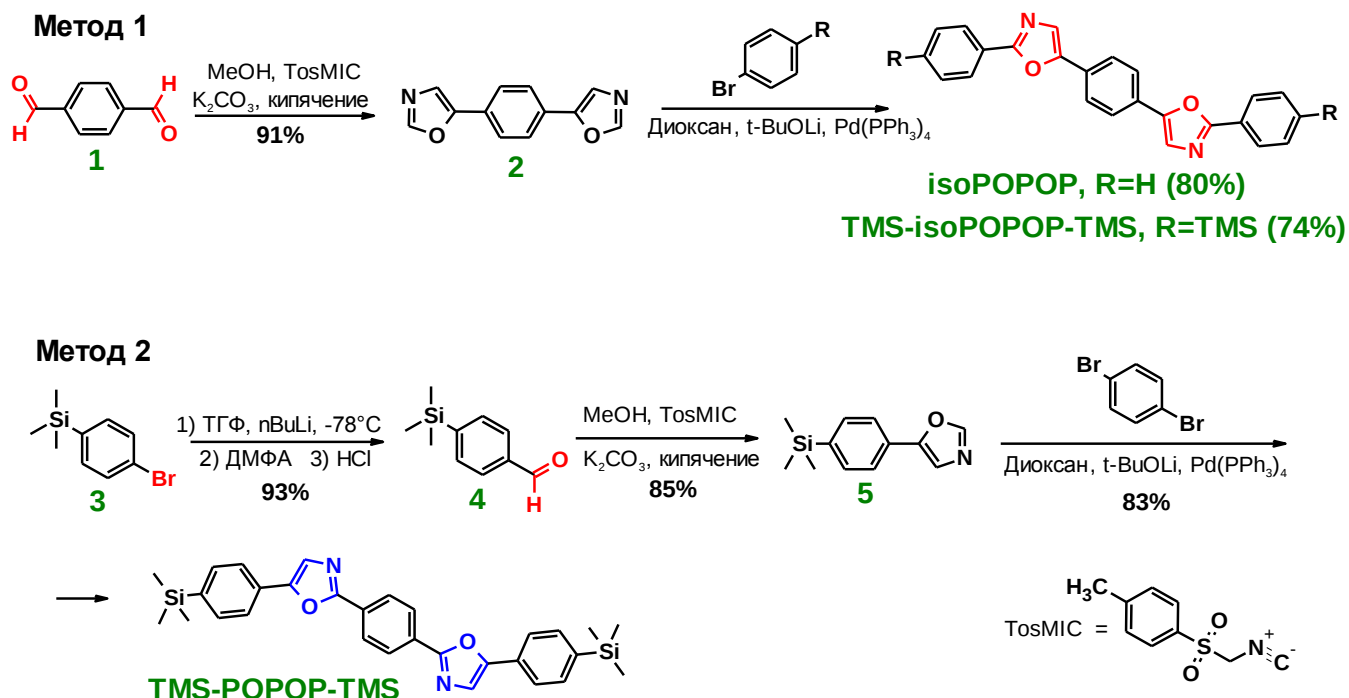


Рисунок 57. Разработанные схемы синтеза: 1) **isoPOPOP** и **TMS-isoPOPOP-TMS**, 2) **TMS-POPOP-TMS**.

На первом этапе синтеза люминофоров с изомерной структурой, по реакции Ван-Лёсена был получен симметричный центр 1,4-бис(1,3-оксазолил-5)бензол (**2**) [137] из терефталевого альдегида и тозилметилизоцианата (**TosMIC**). Реакцию проводили в кипящем метаноле в качестве растворителя. Выход целевого продукта после очистки методом колоночной хроматографии в смеси толуол-этилацетат 1:1 составил 91%. При этом было обнаружено, что замена растворителя на этанол приводит к полному прекращению образования целевого продукта, однако возможно использование смеси метанол-ТГФ для плохо растворимых в метаноле альдегидов. На следующих стадиях при кипячении в диоксане в присутствии $\text{Pd(PPh}_3)_4$ и *трет*-бутилата лития были получены **isoPOPOP** и его триметилсилильное производное **TMS-isoPOPOP-TMS** из соответствующих бромидов. Первоначально эту реакцию проводили в условиях микроволнового синтеза (в оригинальной методике реакцию выполняли в запаянных ампулах выше температуры кипения растворителя) [134], однако

оказалось, что простое кипячение также приводит к протеканию реакции с высоким выходом (74-80%) и достаточно большой скоростью (за 30 минут по данным аналитической ГПХ). Очистку полученных соединений проводили перекристаллизацией из толуола.

Во втором методе продемонстрирован способ получения структуры, идентичной люминофору **POPOP** с триметилсилильными заместителями – **TMS-POPOP-TMS**. Для этого на первой стадии из (4-бромфенил)триметилсилана (**3**) путем литиирования при пониженной температуре в ТГФ получали литийорганическое производное и вводили его в последующую реакцию с ДМФА [138]. Полученную соль разрушали до альдегида путем подкисления расчетным количеством 1 М соляной кислоты. Поскольку чистота соединения **4** по данным ГПХ составила 96%, использовали его без дополнительной очистки в последующем синтезе. Более чистое соединение **4** можно получить хроматографической очисткой на силикагеле с использованием толуола в качестве элюента. Полученный бензальдегид (**4**) по реакции Ван-Лёсена переводили в 5-замещенный оксазол - (4-триметилсилил)фенилоксазол (**5**). После стандартного выделения методом отмывки органического р-ра водой, и последующим пропусканием через тонкий слой силикагеля в толуоле удалось получить соединение **5** с чистотой 96%, которое использовалось далее без дополнительной очистки. Более чистое соединение **5** можно получить методом классической хроматографии на колонке с силикагелем в толуоле. На последней стадии фенилоксазол **5** вводили в реакцию прямого арилирования с 1,4-дибромбензолом. Очистку полученного **TMS-POPOP-TMS** проводили перекристаллизацией из толуола. Выход составил 83%. Хотя данный метод содержит больше стадий, все они достаточно селективны и протекают с высокими выходами (83-93%). Очистка на некоторых стадиях также является необязательной, поскольку примеси не участвуют в последующих реакциях, а растворимость примесей и конечного продукта очень сильно различаются, что позволяет легко очистить продукт перекристаллизацией.

Все полученные целевые линейные олигофенилоксазолы представляют собой кристаллы лимонного цвета. В случае **POPOP** и **isoPOPOP** форма кристаллов является игольчатой, для их триметилсилильных производных характерно образование пластинчатых кристаллов. Химическое строение и чистота промежуточных и конечных соединений доказаны методами ЯМР и масс-спектрологии в сочетании с данными аналитической ГПХ и элементного анализа (см. раздел «2.2 Методики получения соединений»). Изучение фазового поведения методом поляризационно-оптической микроскопии показало, что температура плавления при введении триметилсилильных групп увеличивается. Для пары **POPOP**, **TMS-POPOP-TMS** она составила 242-246 °С (литературные данные) до 269-271 °С соответственно. Для их изомерных аналогов **isoPOPOP** и **TMS-isoPOPOP-TMS** температура увеличилась с 238-240 °С до 267-269 °С. При этом температура плавления сопоставима между собой для каждой пары изомеров.

Исследование термической стабильности методом термогравиметрии (ТГА) показало, что потеря 5% массы олигомеров **POPOP**, **isoPOPOP**, **TMS-POPOP-TMS**, **TMS-isoPOPOP-TMS** в присутствии кислорода происходит при 294 °С, 260 °С, 317 °С и 318 °С, соответственно (рисунок 58). Для соединений **POPOP** и **isoPOPOP** потеря 5 % массы в потоке азота происходит при 284°С и 254°С, соответственно. Более низкие температуры в инертной атмосфере связаны, по-видимому, с частичной возгонкой олигомеров. Кривые ТГА, снятые в инертной атмосфере, для кремнийорганических производных практически полностью совпали с результатами, полученными на воздухе, как по температуре потери 5 % массы, так и по коксовому остатку, который не превышает 2%. Полученные результаты говорят о положительном влиянии триметилсилильных заместителей на термостабильность фенилоксазолов. Исходя из полученных данных **isoPOPOP** является самым нестабильным соединением.

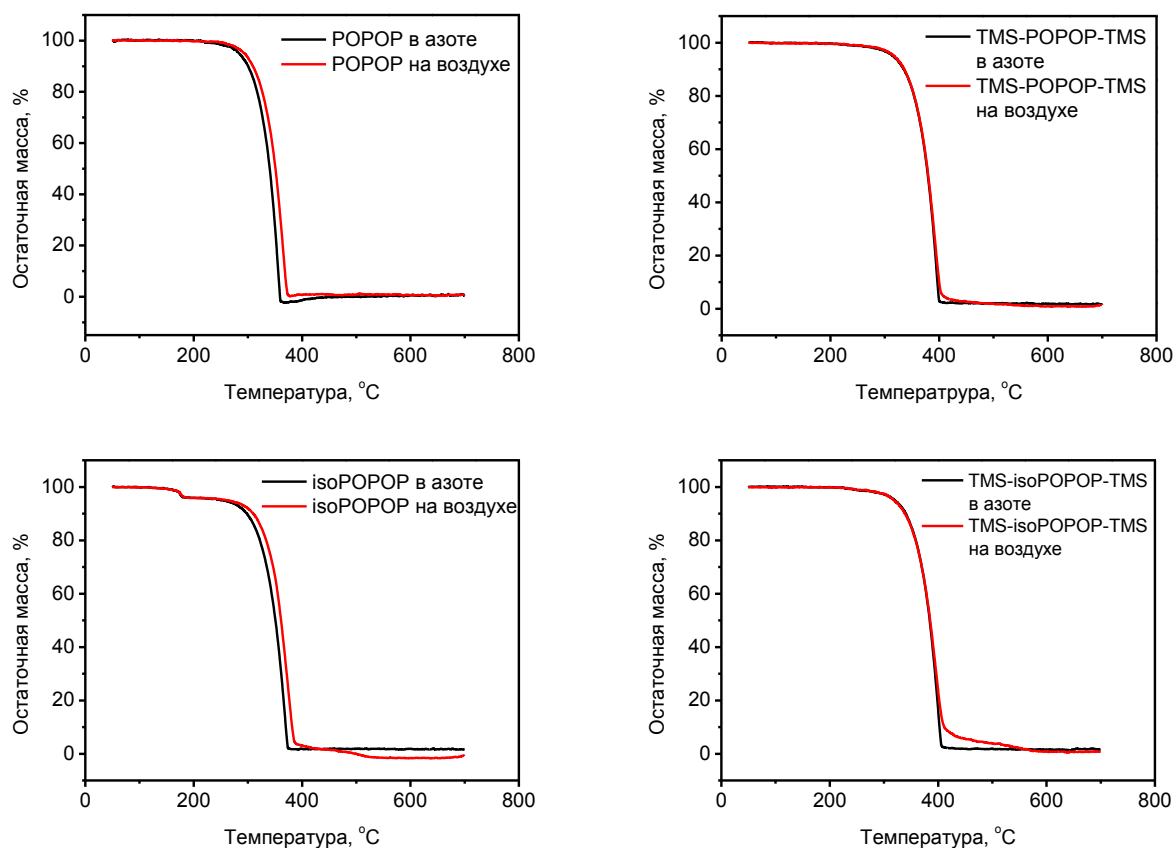


Рисунок 58. Кривые ТГА для линейных олигофенилоксазолов.

Изучение кристаллов полученных линейных олигомеров методом рентгеноструктурного анализа позволило установить их точную химическую структуру и выявить две основные отличительные черты между изомерными структурами (рисунок 59). Во-первых, плоскость молекул **POPOP** в кристаллической решетке в основном ортогональная по отношению к друг другу с углом в 82° градуса. В кристаллической решетке **isoPOPOP** плоскости молекул наклонены друг к другу менее сильно, угол в этом случае составил 46° , подобное поведение наблюдается и для соединения **TMS-isoPOPOP-TMS**. Также важным различием является положение атомов азота. В ячейках **POPOP** все атомы азота расположены в одной плоскости. В случае с **isoPOPOP**, атомы азота разделены относительно плоскости bc и смещены на расстояние $1,257 \text{ \AA}$. Для решетки **TMS-isoPOPOP-TMS**, дистанция увеличена до $1,331 \text{ \AA}$.

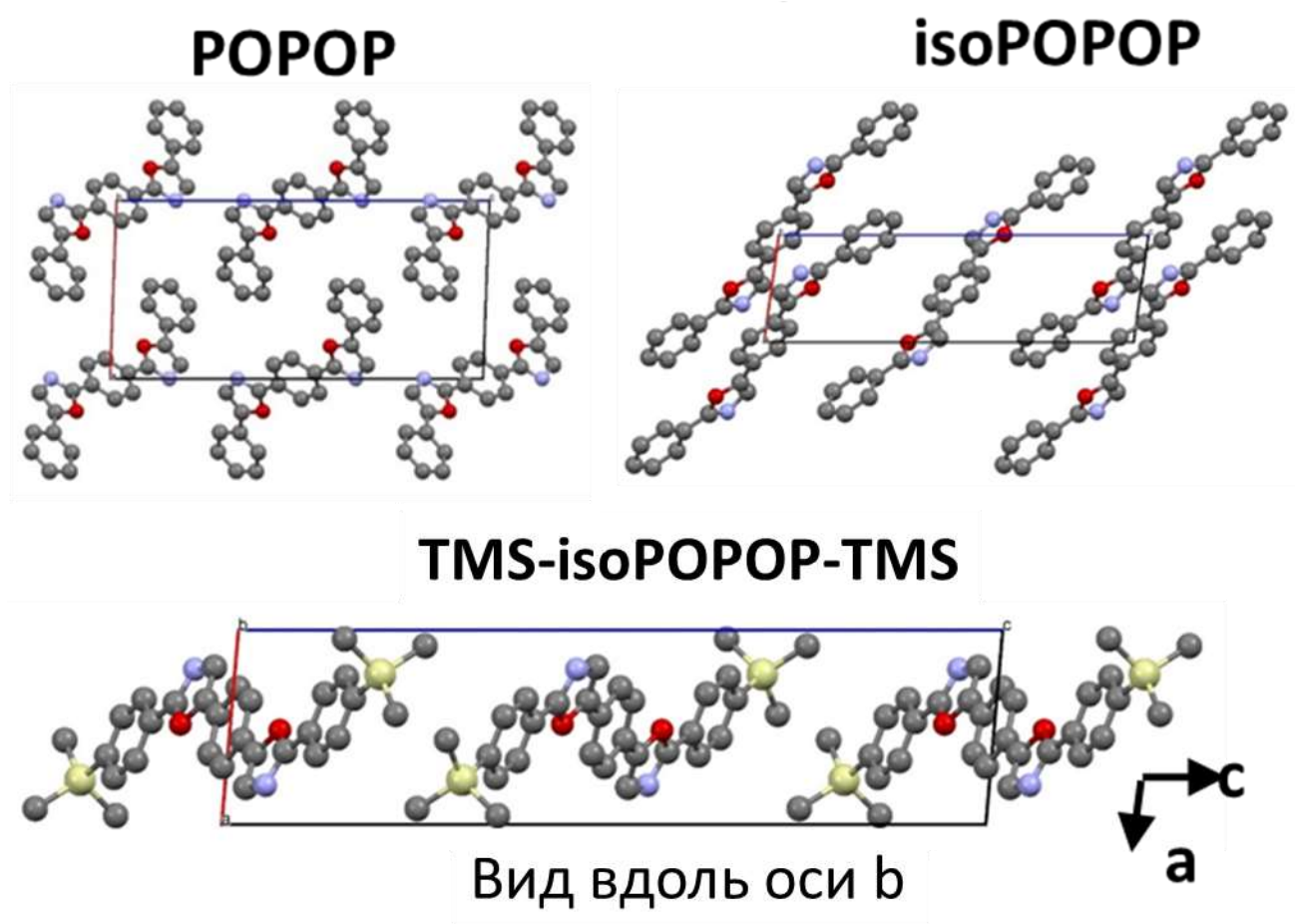


Рисунок 59. Проекция плоскости ac для элементарных кристаллических ячеек **POPOP**, **isoPOPOP** и **TMS-isoPOPOP-TMS**. Атомы водорода опущены для ясности.

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 (рисунок 60). В случае изомерной структуры **isoPOPOP**, имеет место сдвиг положения максимумов полос поглощения и флуоресценции в коротковолновую область спектра на 4 и 10 нм соответственно, по сравнению с **POPOP**. Введение триметилсилильных заместителей, наоборот, смещает положения максимумов полос поглощения и флуоресценции в длинноволновую область 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**.

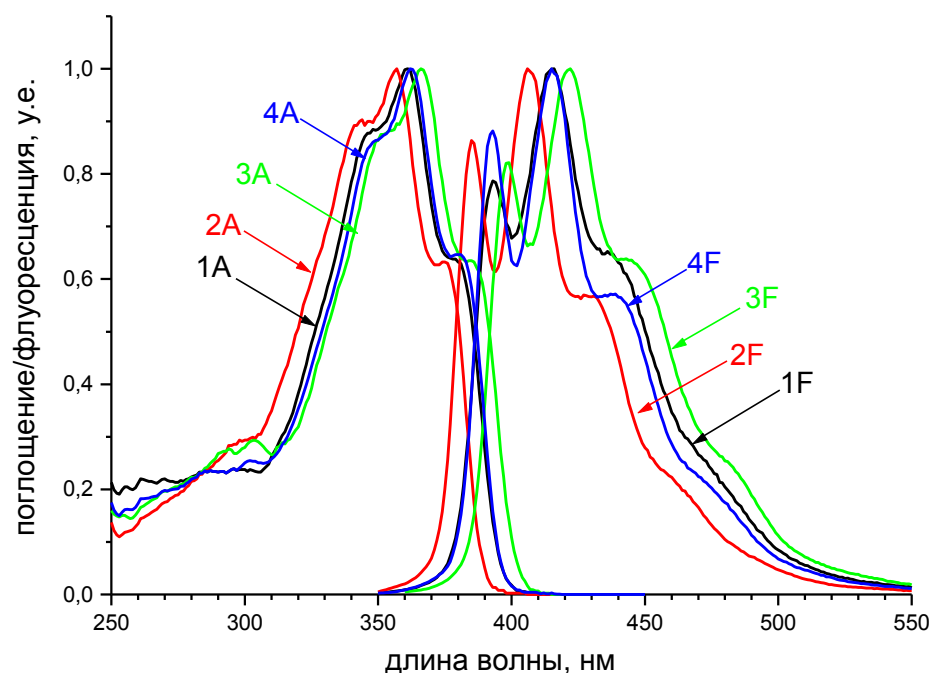


Рисунок 60. Нормированные спектры поглощения А и люминесценции F растворов полученных соединений в ТГФ: 1А, 1F - **POPOP**; 2А, 2F - **isoPOPOP**; 3А, 3F - **TMS-POPOP-TMS**; 4А, 4F - **TMS-isoPOPOP-TMS**.

В таблице 1 приведены значения максимумов спектров поглощения и люминесценции (нм), положение 0-0 перехода (эВ), квантовый выход люминесценции и значения десятичного молярного коэффициента экстинкции в максимумах полос поглощения. Наибольшую эффективность люминесценции показал **POPOP**, во всех остальных случаях квантовый выход остается высоким, хотя и незначительно уменьшился. Введение триметилсилильных заместителей помимо смещения максимумов поглощения и люминесценции оказывает влияние на молярный коэффициент экстинкции. Так, при переходе от **POPOP** к **TMS-POPOP-TMS** он увеличился на 21 %. В случае изомерных аналогов так же наблюдается рост эффективности поглощения света при переходе к кремнийорганическим производным. Полученные результаты о взаимодействии

кремния с сопряженной π -системой хорошо согласуются с литературными данными, представленными в литературном обзоре.

Таблица 1. Спектрально-люминесцентные характеристики разбавленных растворов линейных олигофенилоксазолов в ТГФ и данные циклической вольтамперометрии (ЦВА).

	Абс. λ_{max} , нм	Люм. λ_{max} , нм	ΔE_{01} , эВ	Квант. выход, %	Коэф. экстинкц. (ϵ) $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	ЦВА		
						$\phi_{\text{ox}}/\text{ВЗМО}$ (В)/(эВ)	$\phi_{\text{red}}/\text{НСМО}$ (В)/(эВ)	E_g^{EC} (эВ)
POPOP	361	416	3,20	96+/-4	$57,2 \times 10^3$	1.48/-5.88	-1.87/-2.53	3.35
isoPOPOP	357	406	3,25	85+/-4	$65,2 \times 10^3$	1.34/-5.74	-2.05/-2.35	3.39
TMS-POPOP-TMS	366	422	3,15	89+/-4	$69,1 \times 10^3$	1.49/-5.89	-1.84/-2.56	3.33
TMS-isoPOPOP-TMS	362	415	3,20	91+/-4	$70,2 \times 10^3$	1.35/-5.75	-/-	-

С использованием метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) были изучены электрохимические свойства полученных линейных олигофенилоксазолов в пленке (Таблица 1, рисунок 61). Для всех изученных олигомеров наблюдаются необратимые пики окисления, и только **POPOP** способен к дальнейшему окислению, на его ЦВА фиксируются два необратимых анодных пика (рисунок 61). Из данных таблицы видно, что первые потенциалы окисления одинаковых структур **isoPOPOP** и **TMS-isoPOPOP-TMS**, а также **POPOP** и **TMS-POPOP-TMS** близки между собой и не зависят от наличия/отсутствия триметилсилильных групп. При этом последняя пара соединений окисляется труднее, чем их изомерные аналоги – их потенциалы окисления сдвинуты в положительную область на 140 мВ. Восстановление соединений **POPOP** и **TMS-POPOP-TMS** протекает в одну обратимую стадию при близких потенциалах, тогда как **isoPOPOP** восстанавливается необратимо и при достаточно отрицательных потенциалах (-2,05 В), а на ЦВА **TMS-isoPOPOP-TMS** пиков восстановления не наблюдается до потенциалов разряда фона.

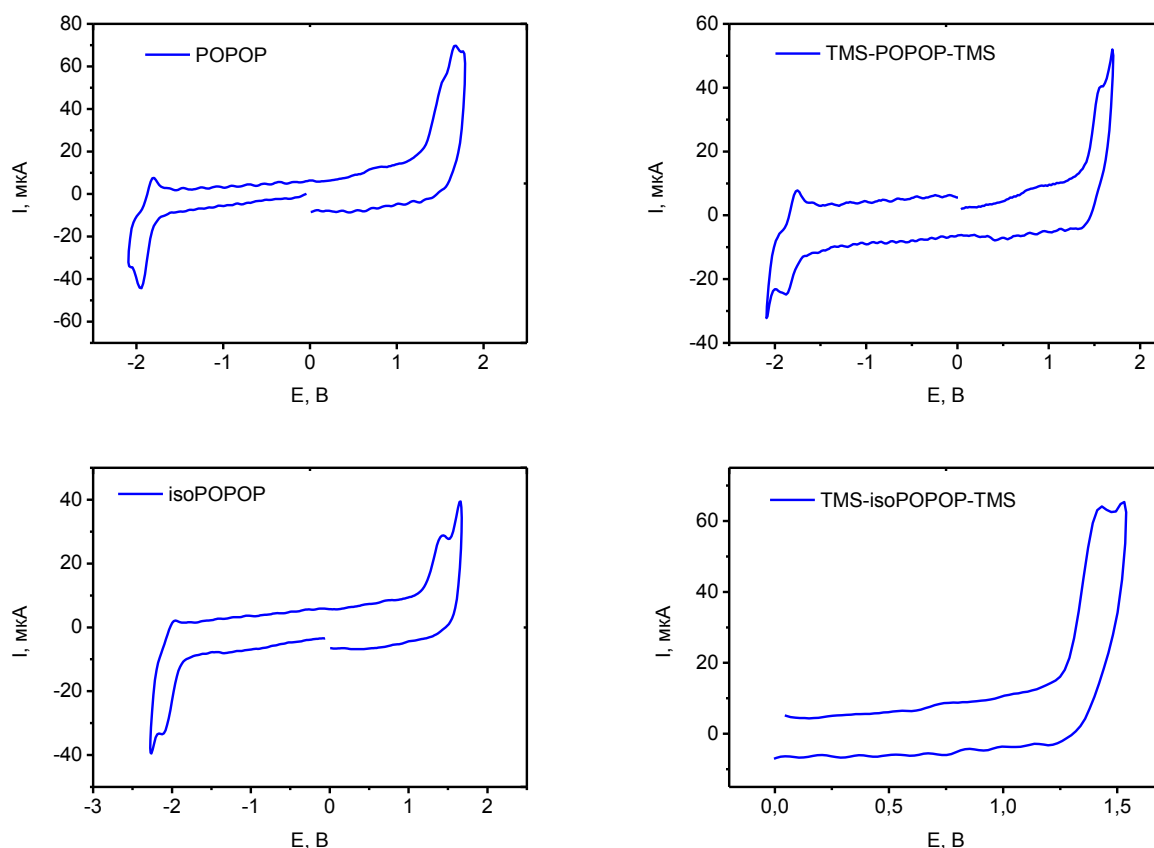


Рисунок 61. Кривые окисления и восстановления изученных линейных олигофенилоксазолов.

Таким образом, из электрохимических данных можно сделать вывод о том, что соединения типа **POPOP** имеют более сопряженную структуру и более электрохимически стабильны по сравнению с изомерами типа **isoPOPOP**. Это проявляется в способности соединений **POPOP** и **TMS-POPOP-TMS** к обратимому восстановлению и образованию устойчивых анион-радикалов. Наличие концевых триметилсилильных групп практически не влияет на величины потенциалов окисления, восстановления и на характер ЦВА.

Для подтверждения выявленных закономерностей было проведено компьютерное моделирование на основе методов теории обменно-корреляционных функционалов электронной плотности TD DFT с использованием приближения Тамма-Данкова (Tamm-Dancoff approximation, TDA) (таблица 2).

Таблица 2. Расчетные данные для изученных фенилоксазолов, полученные методом компьютерного моделирования TD DFT.

	ΔE_{01} , эВ	$\Delta\lambda_{01}$, $\lambda_{01,н}$ м	Тип симметрии	E_0 , Хартри	μ_0 $\mu_0(\mu_1)$, Д	$E(VMO)$, эВ	$E(HOMO)$, эВ	E_g^{DFT} , эВ	Сила осциллятора
POPOP	3.31	375	C_{2h}	-1183.4278134	3.014	-5.30	-1.80	3.5	2.014
			C_{2v}	-1183.4276984	(3.788)				1.796
isoPOPOP	3.32	373	C_{2h}	-1183.4280159	1.793	-5.25	-1.75	3,5	2.071
			C_{2v}	-1183.4280163	(-0.255)				1.869
TMS-POPOP-TMS	3.22	385	C_{2h}	-2000.4718386	3.375	-5.27	-1.81	3,46	2.312
			C_{2v}	-2000.4716688	(3.967)				1.993
TMS-isoPOPOP-TMS	3.23	383	C_{2h}	-2000.4716896	2.192	-5.22	-1.76	3,46	2.355
			C_{2v}	-2000.4717083	(-0.168)				2.055

Для всех четырёх изученных соединений были найдены две пространственные формы, мало отличающиеся по полной энергии. Одна из форм – полярная с симметрией структуры C_{2v} , тогда как вторая имеет нулевой дипольный момент благодаря группе симметрии C_{2h} . На рисунке 62 приведен пример различных конформаций и локализации электронной плотности для молекулы **isoPOPOP**. Для всех олигомеров были получены расчётные оценки дипольных моментов основного (μ_0) и первого (μ_1) возбуждённого состояний. Поскольку в данном случае дипольный момент направлен вдоль главной оси симметрии, в таблице представлена его проекция с точностью до знака. В структурах типа **isoPOPOP** дипольный момент возбуждённого состояния с симметрией C_{2v} противоположен по направлению дипольному моменту основного состояния, в то время как в структурах типа **POPOP** изменение электронной плотности при возбуждении не столь значительно. Расчетные энергии электронных переходов $S_0 - S_1$ (таблица 2) примерно на 0,1 эВ больше, чем полученные из спектров растворов соединений в ТГФ положения 0-0 переходов (таблица 1). Расчетные значения силы осциллятора при переходе от соединений **isoPOPOP** и **POPOP** к их триметилсилильным аналогам увеличиваются, что хорошо согласуется с увеличением коэффициентов экстинкции, измеренными для растворов данных соединений в ТГФ. Подобная закономерность характерна для

кремнийорганических люминофоров [147]. Основные тенденции уменьшения энергий молекулярных орбиталей для соединений со структурой **POPOP** в сравнении с их изомерами и сужение ширины запрещённой зоны для триметилсилильных производных так же хорошо согласуется с экспериментальными данными. Данные, полученные для величин ВЗМО и НСМО расчетным методом, соизмеримы с результатами измерений ЦВА, однако они завышены примерно на 0,6 эВ, что может быть объяснено большими упрощениями в компьютерной модели.

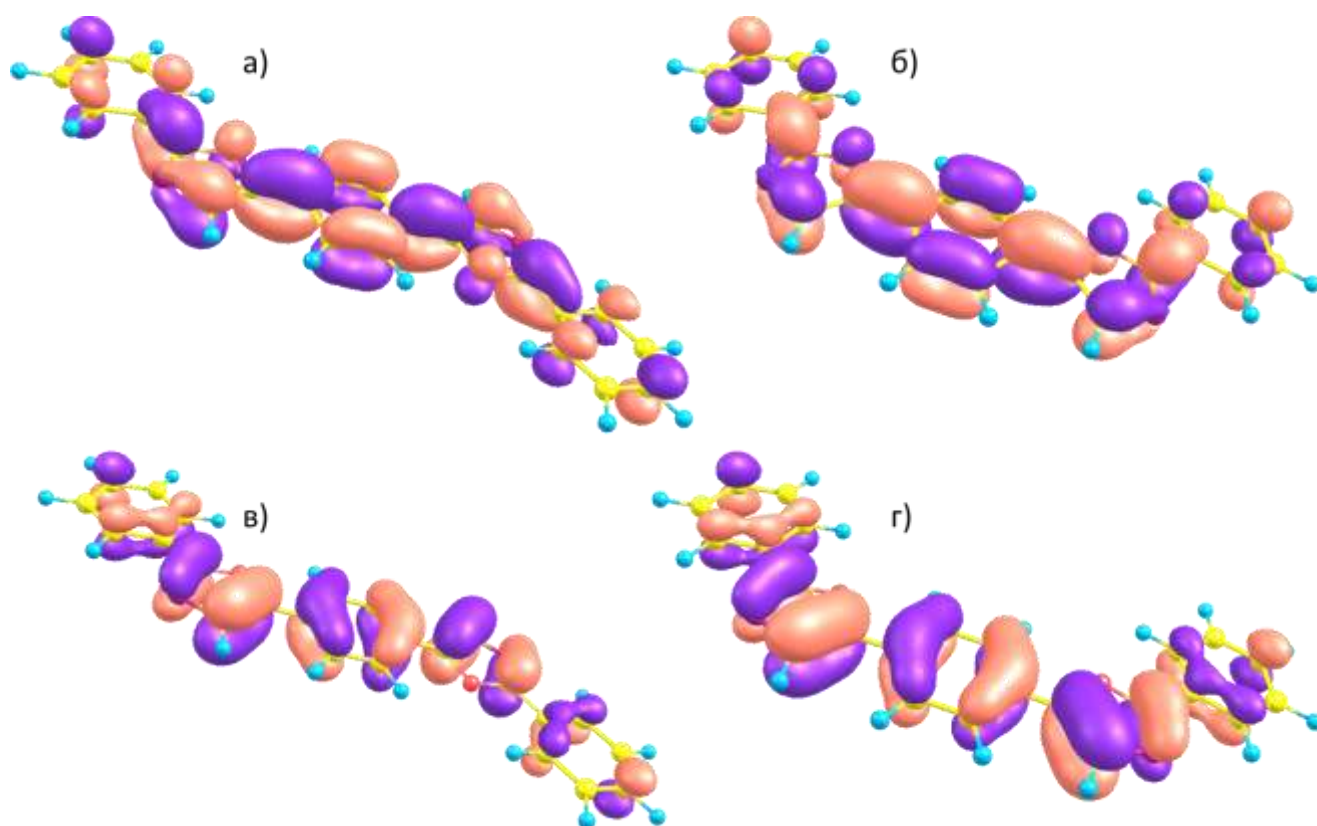
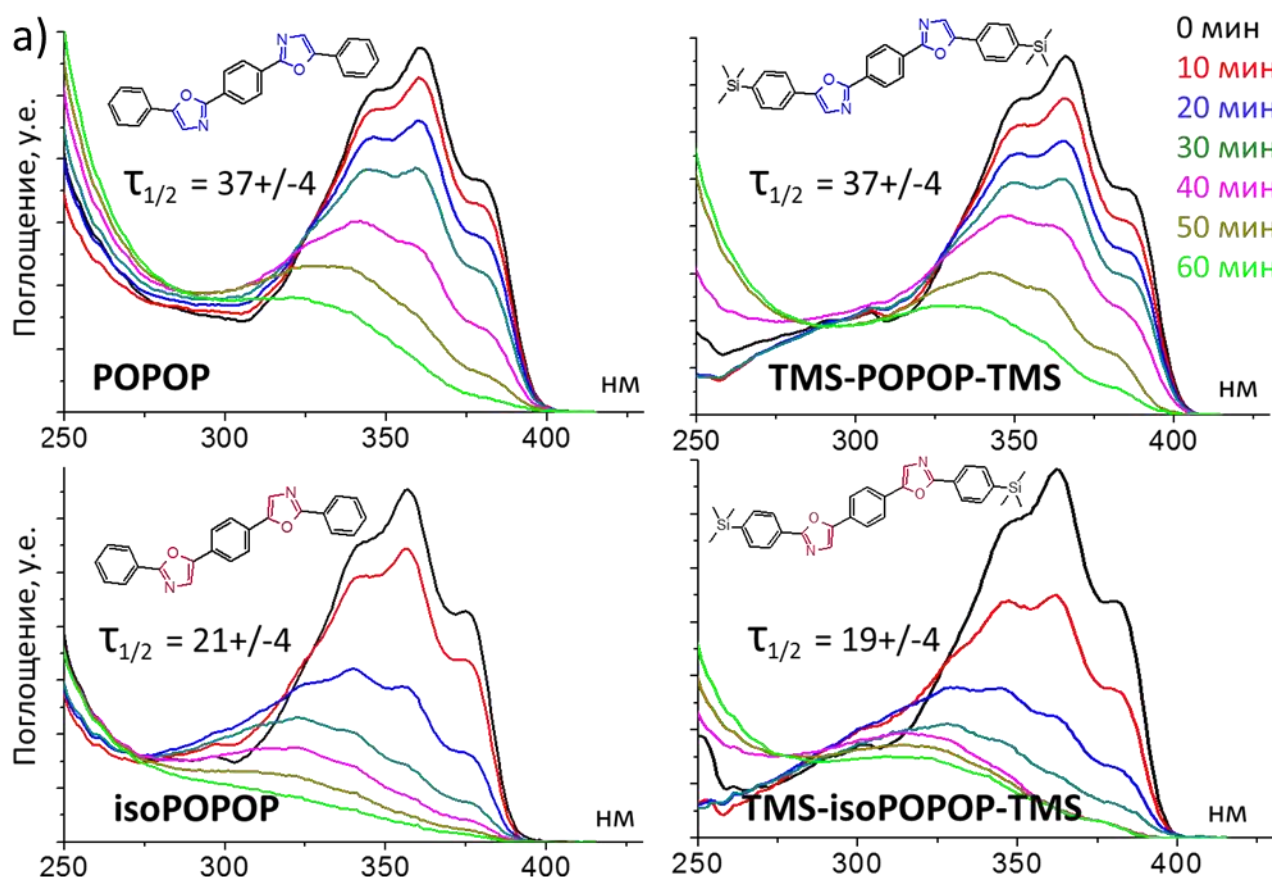


Рисунок 62. Делокализация электронных орбиталей для **isoPOPOP**. а,б)-НСМО; в,г)- ВЗМО. а,в) – молекула с симметрией C_{2h} ; б,г) - молекула с симметрией C_{2v} .

Поскольку данные люминофоры подразумевают их использование в различных оптоэлектронных устройствах, которые должны выдерживать длительное облучение электромагнитным излучением различной энергии, немаловажным фактором является стабильность полученных соединений. Взаимодействие молекул с фотонами света может привести к образованию ион-

радикалов, которые способствуют тушению люминесценции, а также к протеканию ионно-молекулярных реакций, что, в конце концов, приводит к деградации устройства на их основе. Чтобы оценить стабильность полученных соединений была проведена серия опытов по изучению фотоокислительной деградации, в ходе которых р-ры полученных фенилоксазолов в ТГФ облучались дуговой ксеноновой лампой (ДКсШ150) мощностью 150 Вт в диапазоне 300-400 нм. На приведенных кривых поглощения (рисунок 63), снятых через разные промежутки времени после облучения, хорошо видно, что интенсивность поглощения в длинноволновой части спектра (330-400 нм) существенно уменьшается со временем, в то же время интенсивность в коротковолновой части (<300 нм) увеличивается. Данный факт свидетельствует о фрагментации люминофора на менее сопряженные системы.



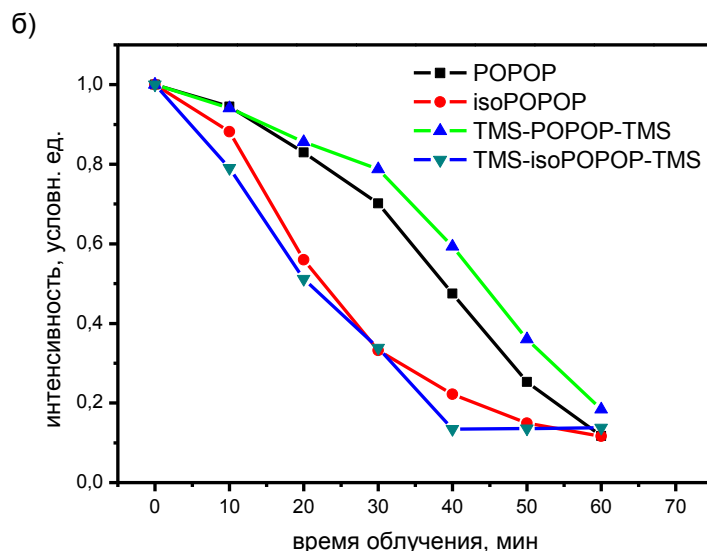


Рисунок 63. а) - спектры поглощения растворов люминофоров в ТГФ, снятые через разные промежутки времени после интенсивного УФ-облучения. б) – изменение интенсивности поглощения в максимуме с течением времени.

Из полученной зависимости интенсивности поглощения от времени согласно закону Бугера-Ламберта-Бера было вычислено время полураспада ($\tau_{1/2}$) линейных фенилоксазолов, а также их кремнийорганических производных в процессе фотоокислительной деградации. Оказалось, что соединения, содержащие фрагмент **POPOP**, более устойчивы к деструкции чем изомерные производные - **isoPOPOP**. Причем время полураспада последних в два раза меньше. Введение кремнийорганических заместителей не оказывает сколько-нибудь существенного влияния на фотоокислительную стабильность. Так, для соединений **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. Тетрагидрофуран был выбран в качестве растворителя для эксперимента неслучайно, так как он является наиболее агрессивным для исследования фотоокисления и позволяет за меньшее время добиться фотообесвечивания люминофоров. При исследовании фотоокислительной стабильности в этаноле время полураспада молекулы **POPOP** составило 93 ± 4 мин. и сопоставимо с результатами для других соединений.

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 полученных олигомеров показало, что для дальнейшего получения разветвлённых кремнийорганических молекулярных антенн лучше использовать в качестве акцептора более стабильный фрагмент **POPOP**, чем **isoPOPOP**, хотя это и сложнее с синтетической точки зрения.

3.2 Синтез кремнийорганических молекулярных антенн на основе производных олиго- и полифенилоксазолов

Стратегию синтеза кремнийорганических молекулярных антенн (КНЛ) можно разделить на несколько основных этапов (рисунок 64). На первом из них синтезируют функциональный прекурсор (**П**), который представляет из себя уже готовый донорный фрагмент люминофора или в дальнейшем будет входить в состав донорного фрагмента КНЛ. Для этого чаще всего используются бром или литий-органические производные ароматических или гетероароматических структур. Затем синтезируют многофункциональный разветвляющий кремнийорганический центр (**Ц**), который на следующей стадии может реагировать с полученным на первой стадии прекурсором **П** с образованием монодендрона (**М**). В зависимости от количества реакционных групп в разветвляющем центре, можно получать соединения с различным содержанием донорных фрагментов. С точки зрения молекулярного дизайна простейшей структурой является монодендрон с двумя донорными фрагментами, из которого на следующей стадии можно получить молекулярную антенну с четырьмя периферийными донорными фрагментами и одним центральным акцепторным. В этом случае достигается оптимальное сочетание простоты синтеза, реакционных выходов и желаемых оптических свойств. В то время как получение

монодендрона с тремя донорными фрагментами имеет преимущество с точки зрения увеличения молярного коэффициента экстинкции, однако сопряжено с более низкими выходами на стадии получения монодендрона и, соответственно, усложняет его синтез. На последней стадии полученный монодендрон непосредственно или после нескольких превращений вступает в реакцию с бифункциональным прекурсором и образует желаемую структуру кремнийорганической молекулярной антенны.

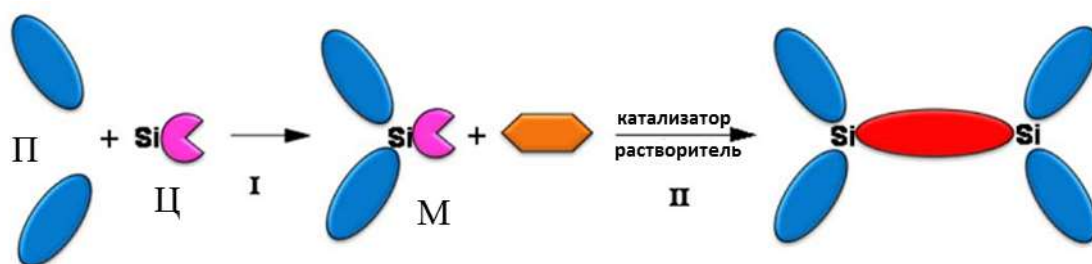


Рисунок 64. Схема получения кремнийорганических молекулярных антенн.

п-Терфенил (**3Ph**), 2',4,5'-триметил-1,1':4',1''-терфенил (**3Ph-Me₃**) и **PPO** (2,5-дифенилоксазол) обладают привлекательным комплексом физико-химических свойств с точки зрения их использования в качестве донорных фрагментов кремнийорганических молекулярных антенн: коротковолновые спектральные характеристики, большой молярный коэффициент экстинкции, высокий квантовый выход люминесценции и хорошая 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 2',4,5'-триметил-1,1':4',1''-терфенила – низкая растворимость в большинстве органических растворителей, а также в полимерной матрице. Поэтому особое внимание при молекулярном дизайне было уделено увеличению растворимости будущих люминофоров с п-терфенильными фрагментами. Для решения этой проблемы в структуре целевого кремнийорганического люминофора было решено использовать разветвленные 2-этилгексильные заместители, обладающие высокой сольбилизирующей 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 Кумады и Гриньяра (рисунок 65). Для этого из 2-этилгексилбромида (**6**) взаимодействием с магнием в диэтиловом эфире получили реактив Гриньяра. Затем полученную реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и прикапали к раствору 1,4-дибромбензола, взятого в избытке, и катализатора, поддерживая температуру ниже 5 °С. Для охлаждения использовали баню со льдом и солью. После очистки вакуумной перегонкой удалось получить чистое соединение **7** с выходом 86%. Аналогично проводили реакцию по получению целевого соединения **8**, выход которого составил 70%. Несмотря на то, что чистота полученного терфенила составила 85% (по данным ГПХ), мы сознательно не стали добиваться полного удаления примесей, чтобы не снижать выход продукта. Дело в том, что единственная функциональная примесь - исходный 4,4'-дибромбифенил - содержалась в количестве менее 3 масс.% и не должна была оказывать заметного влияния на протекание последующих реакций. Основную же долю примесей составил нефункциональный продукт дизамещения 4,4'''-бис(2-этилгексил)-1,1':4',1'':4'',1'''-кватрофенил, который в последующих реакциях не участвует и в дальнейшем может быть легко отделен от монодендрона, имеющего гораздо лучшую растворимость в органических растворителях. В то же время, чистое соединение **8** может быть получено методом вакуумной сублимации.

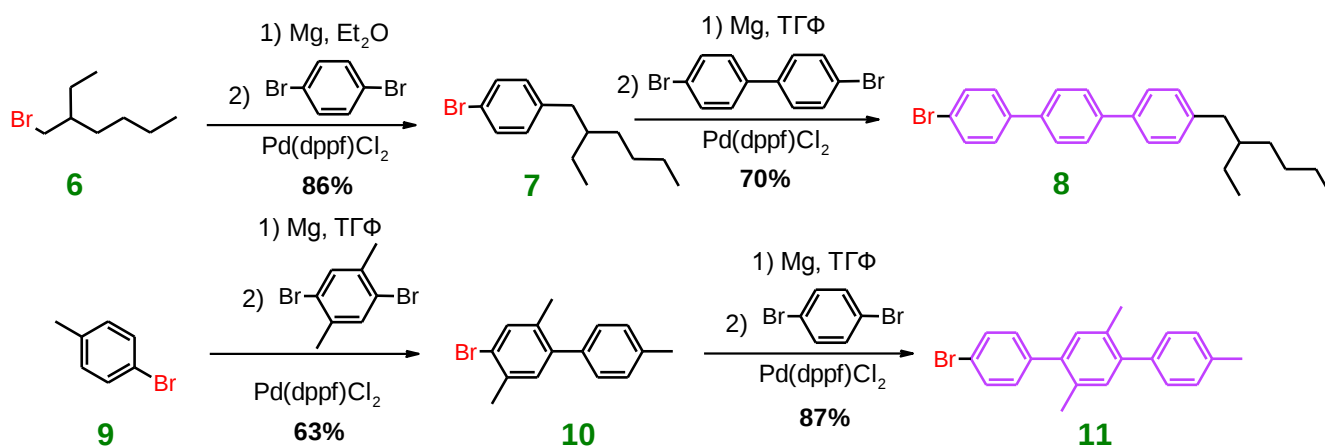


Рисунок 65. Схема синтеза терфенильных донорных прекурсоров.

Контроль за степенью завершенности реакций проводили в режиме *in situ* путем отбора проб из реакционной смеси и их анализом на гель-проникающем хроматографе, оборудованном колонкой Phenomenex (PhenogelTM с размером частиц 5 мкм и порами 500 Å, работающей в линейном режиме в интервале молекулярных масс от 100 до 15000 согласно паспорту) в режиме эксклюзии с диодным матричным детектором. Данная система позволяет отличать олигомеры с разной длиной сопряжения за счет получения одновременно с ГПХ-кривой спектров поглощения в диапазоне 200-800 нм всех присутствующих на ней пиков. Благодаря этому достигается не только оптимальное время прохождения реакции (зачастую в литературе время протекания реакций металлоорганических реакций завышено в разы из-за отсутствия такого анализа), но и контроль высокой чистоты получаемых соединений на стадии их синтеза и очистки за счет высокой чувствительности данного прибора (чувствительность диодной матрицы в сотни раз выше по сравнению с рефрактометром). На приведенном ниже рисунке 66 показана хроматограмма протекания реакции кросс-сочетания с получением соединения **8** (пик №2) на которой хорошо видно увеличение не только молекулярной массы при переходе от пика №3 исходного (2-этилгексил)бензола (**7**) к пику №1 продукта ди-присоединения 4,4'''-бис(2-этилгексил)-1,1':4',1'':4'',1'''-кватрофенила, но и смещение максимума поглощения в длинноволновую область с увеличением длины сопряжения олигомеров.

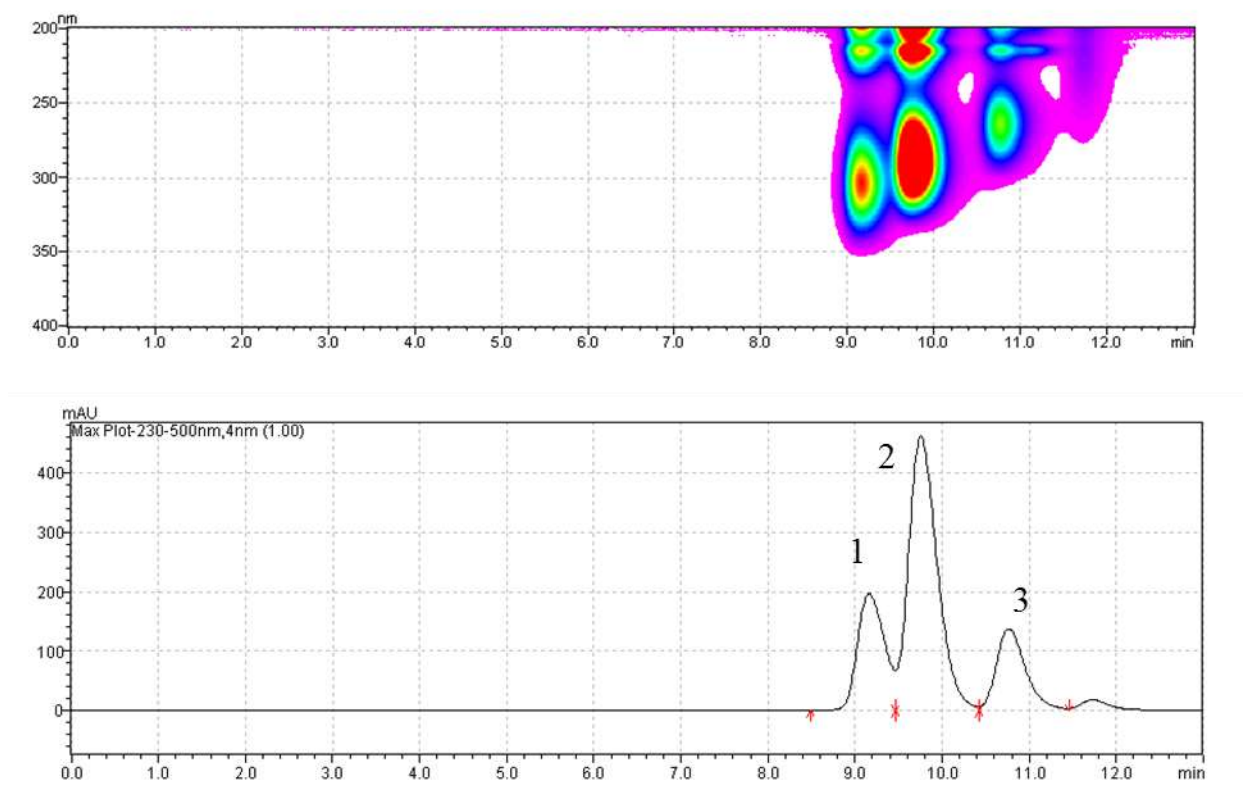


Рисунок 66. Пример хроматограммы для ГПХ с диодной матрицей.

Синтез 2',4,5'-триметил-1,1':4',1''-терфенила (**11**) проводили схожим образом (рисунок 65). Для этого взаимодействием реактива Гриньяра, полученного из п-бромтолуола с избытком 1,4-дибром-2,5-диметилбензола был получен 4-бром-2,4',5-триметилбифенил (**10**). После очистки методом вакуумной перегонки удалось получить чистое соединение **10** с выходом 63%. Конечный функциональный прекурсор 4-бром-2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенил был получен по реакции Кумады между п-дибромбензолом и реактивом Гриньяра, полученного из соединения **10**. После перекристаллизации из этилового спирта было получено чистое соединение **11** с выходом 87%.

Для объединения функциональных фрагментов в структуре целевой кремнийорганической молекулярной антенны необходим соответствующий центр ветвления. В качестве такового были выбраны (4-бромфенил)(метил)дихлорсилан (**16**) и (4-бромфенил)трихлорсилан (**17**) (рисунок 67). Синтез этих соединений был осуществлен через предварительное получение соответствующих этоксисиланов: (4-бромфенил)(метил)диэтоксисилана (**14**) и (4-бромфенил)триэтоксисилана (**15**).

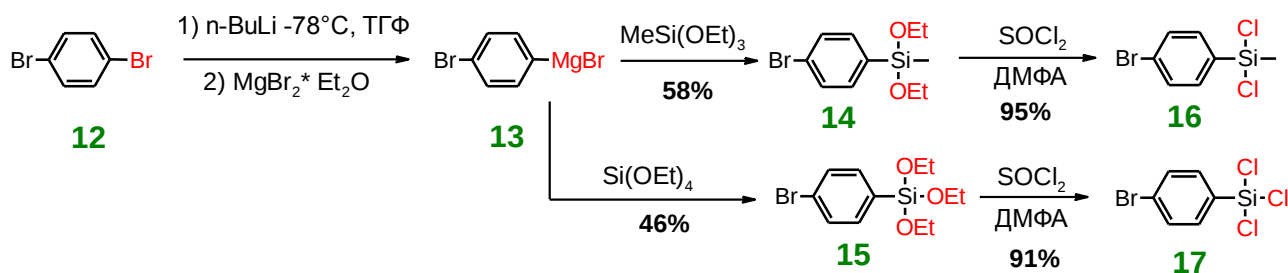


Рисунок 67. Получение кремнийорганического центра ветвления.

Синтез (4-бромфенил)(метил)диэтоксисилана (**14**) был осуществлен литиированием 1,4-дибромбензола (**12**) n -бутиллитием при -78°C в ТГФ с последующей обработкой безводным бромидом магния (в виде раствора комплекса в диэтиловом эфире, синтезированным из 1,2-бромэтана и магния непосредственно перед реакцией) был получен реактив Гриньяра. Сразу после получения, его прикапывали к 3-кратному избытку метилтриэтоксисилана при -15°C . Упаривание растворителя и последующая фракционная перегонка при пониженном давлении дали целевой продукт **14** с выходом 58%. Полученный этоксисилан перемешивали при нагреве с избытком тионилхлорида в присутствии каталитических количеств ДМФА. Контроль осуществляли методом ^1H ЯМР спектроскопии – отчетливо наблюдается исчезновение характерных сигналов этокси-групп в районе 4-1 м.д. После вакуумной перегонки удалось получить соединение **16** с выходом 95% и чистотой 98% согласно ГЖХ-анализу. Аналогичным образом был получен (4-бромфенил)трихлорсилан (**17**). В этом случае общий выход за две стадии конечного хлорсилана чистотой 97% составил 33,5%.

Получение функциональных монодендронов проводили по разработанной трехстадийной методике (рисунок 68). Для синтеза монодендрона (4-бромфенил)(бис[4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил-4-ил])метилсилана (**18**) первоначально литиированием 4-бromo-4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенила (**8**) *трет*-бутиллитием при -35°C получили литиевую соль, которую обработали (4-бромфенил)(метил)дихлорсиланом (**16**) при температуре -78°C . По данным ВЭЖХ, реакция прошла полностью в течение 1 часа. Продукт очищали методом

колоночной хроматографии на силикагеле (элюент - гексан/толуол 5:1), в результате чего было получено чистое соединение **18** с выходом 80%.

На следующей стадии был получен 4-[бис[4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил-4-ил](метил)силил] бензальдегид (**19**) литиированием монодендрона (**18**) *n*-бутиллитием при -78°C с последующей обработкой ДМФА и разрушением полученной соли до альдегида путем подкисления до слабокислой среды. Согласно данным ЯМР спектроскопии реакция прошла на 91% - появляется характерный синглет протона альдегидной группы при 10,07 м.д. Далее соединение **19** использовали без дополнительной очистки в последующем синтезе. Полученный бензальдегид **19** по реакции ван Лёсена переводили в 5-{4-[бис[4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил-4-ил](метил)силил]фенил}-1,3-оксазол (**20**) путем кипячения с тозилметилизотиоцианидом (**TosMIC**) в смеси метанол/ТГФ в присутствии безводного карбоната калия. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент - толуол), выход соединения **20** составил 88%. Схожим методом был получен аналогичный монодендрон с тремя донорными терфенильными фрагментами 5-(4-{*трис*[4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил-4-ил]силил}фенил)-1,3-оксазол (**23**), а так же монодендрон с донорными метил-терфенильными фрагментами – 5-(4-{метил[*бис*(2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенил-4-ил)]силил}фенил)-1,3-оксазол (**26**), выходы для всех стадий представлены на рисунке 68.

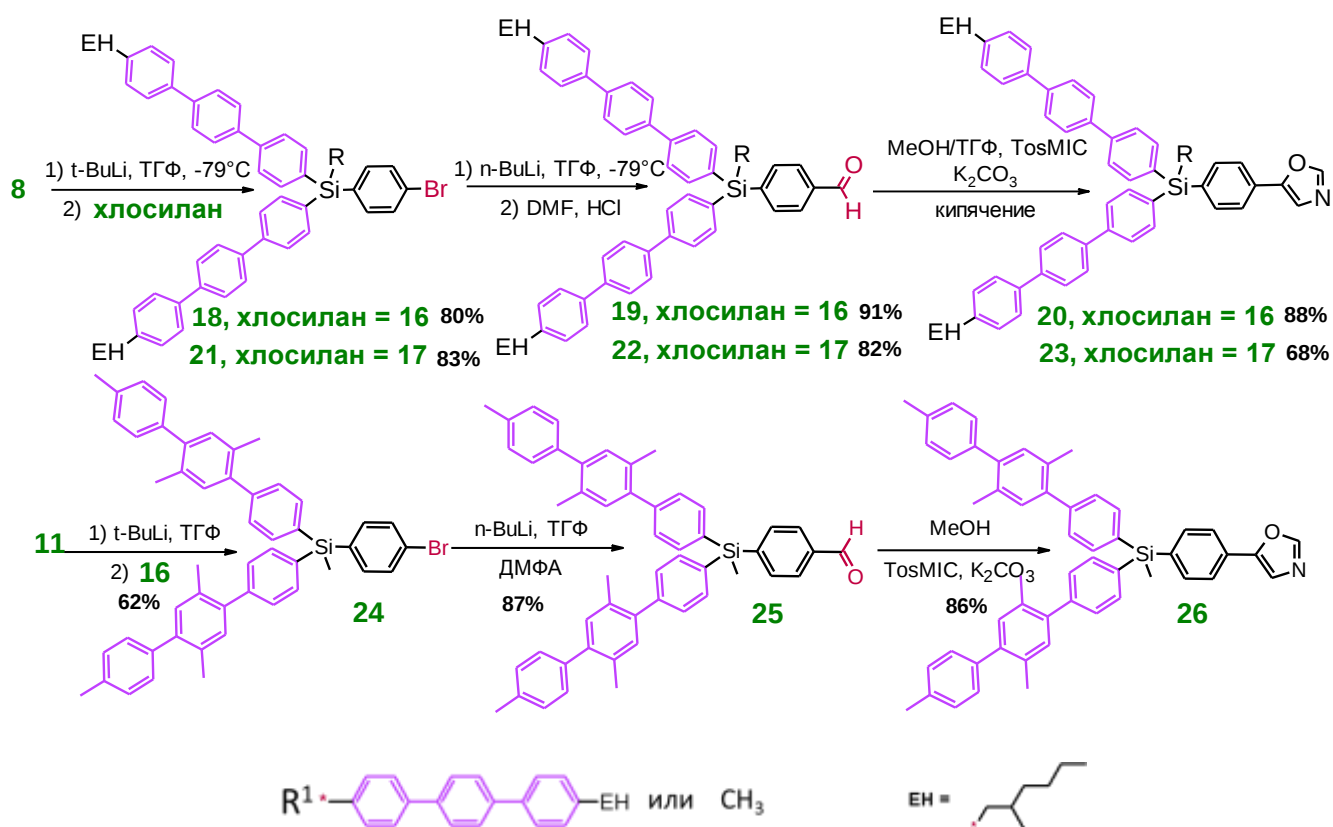


Рисунок 68. Синтез монодендронов с донорными терфенильными фрагментами.

В связи с нестабильностью оксазольного кольца в условиях литиирования, синтез монодендронов с 2,5-дифенилоксазольными донорными фрагментами был осуществлён по другой методике (рисунок 69). Для этого в качестве исходных соединений использовали многофункциональные кремнийорганические центры *трис*(4-бромфенил)метилсилан (**27**) или *тетракис*(4-бромфенил)силан (**28**), которые получали монолитоированием 1,4-дибромбензола и последующим взаимодействием с соответствующим три- или тетрахлорсиланом. Реакция в обоих случаях по данным аналитической ГПХ проходит почти количественно, что позволило использовать полученные соединения **27** и **28** без дополнительной очистки. Литиированием и последующим взаимодействием полученных функциональных центров **27** и **28** с ДМФА были получены соответствующие бензальдегиды **29** и **30**. Очистку проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле в толуоле. Выходы составили 68 % и 73 % соответственно.

фрагментами.

На следующей стадии карбонильную группу защищали диоксалановой защитой с использованием неопентингликоля путем кипячения в бензоле с азеотропной отгонкой образующейся воды в процессе реакции. Выбор данного спирта обусловлен тем, что более простая диоксановая защитная группа с использованием этиленгликоля менее устойчива, что может приводить к ее частичному снятию в процессе очистки на силикагеле. Из полученных соединений **31** и **32** по реакции прямого арилирования с 5-(4-метилфенил)-1,3-оксазолом (**42**) [148] или 5-[4-(2-этилгексил)фенил]-1,3-оксазолом (**43**) были получены монодендроны с защищенной альдегидной группой **33-35**. Очистке данных соединений уделяли особое внимание, поскольку наличие недозамещенного продукта или исходных субстратов может повлечь образование на последующих стадиях побочных продуктов, очистка от которых может быть

затруднена. Снятие диоксалановой защиты проводили в водно-ацетоновой смеси в кислой среде. Контроль осуществляли методом тонкослойной хроматографии на силикагеле, а также по появлению характерного сигнала альдегидного протона на ПМР спектрах при 10,07 м.д. Поскольку данная реакция является равновесной, ни в одном из случаев не удалось добиться полного снятия защитной группы. Однако не вступающая в реакцию диоксалановая группа позволяет выделить непрореагировавшие соединения **33-35** в чистом виде на следующей стадии. Затем по реакции Ван-Лёсена превращали альдегидную группу полученных соединений **36-38** в 5-замещенные производные оксазола **39-41**. После очистки методом колоночной хроматографии в смеси толуол-этилацетат, выход чистых соединений варьируется в районе 75-97%.

Таким образом, на данном этапе работы были получены несимметричные функциональные олигофениленоксазольные монодендроны, которые на последней стадии вводили в реакцию межмолекулярного кроссочетания с 1,4-дибромбензолом в условиях прямого арилирования. После тщательной очистки методом перекристаллизации из диоксана для соединений с донорными п-терфенильными фрагментами и классической хроматографии на силикагеле для соединений с донорными 2,5-дифенилоксазольными фрагментами удалось получить искомые разветвленные олигомеры **(POPOP)Si₂(3Ph-Me₃)₄**, **(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄**, **(POPOP)Si₂(PPO-Me)₄**, **(POPOP)Si₂(PPO-EH)₆**, **(POPOP)Si₂(PPO-Me)₆**, **(POPOP)Si₂(3P-EH)₆** (рисунок 71) с выходами, варьирующемся в пределах 17-88%. Низкий выход для последнего соединения объясняется сложной очисткой, которую не удалось хорошо оптимизировать, в то время как реакционный выход составляет не менее 86%. Особое поведение продемонстрировал олигомер **(POPOP)Si₂(PPO-Me)₆**. В отличие от других соединений, 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 мг/мл и еще меньше в толуоле. Очистку в этом случае удалось осуществить методом экстракции сначала из толуола, а потом хлороформа.

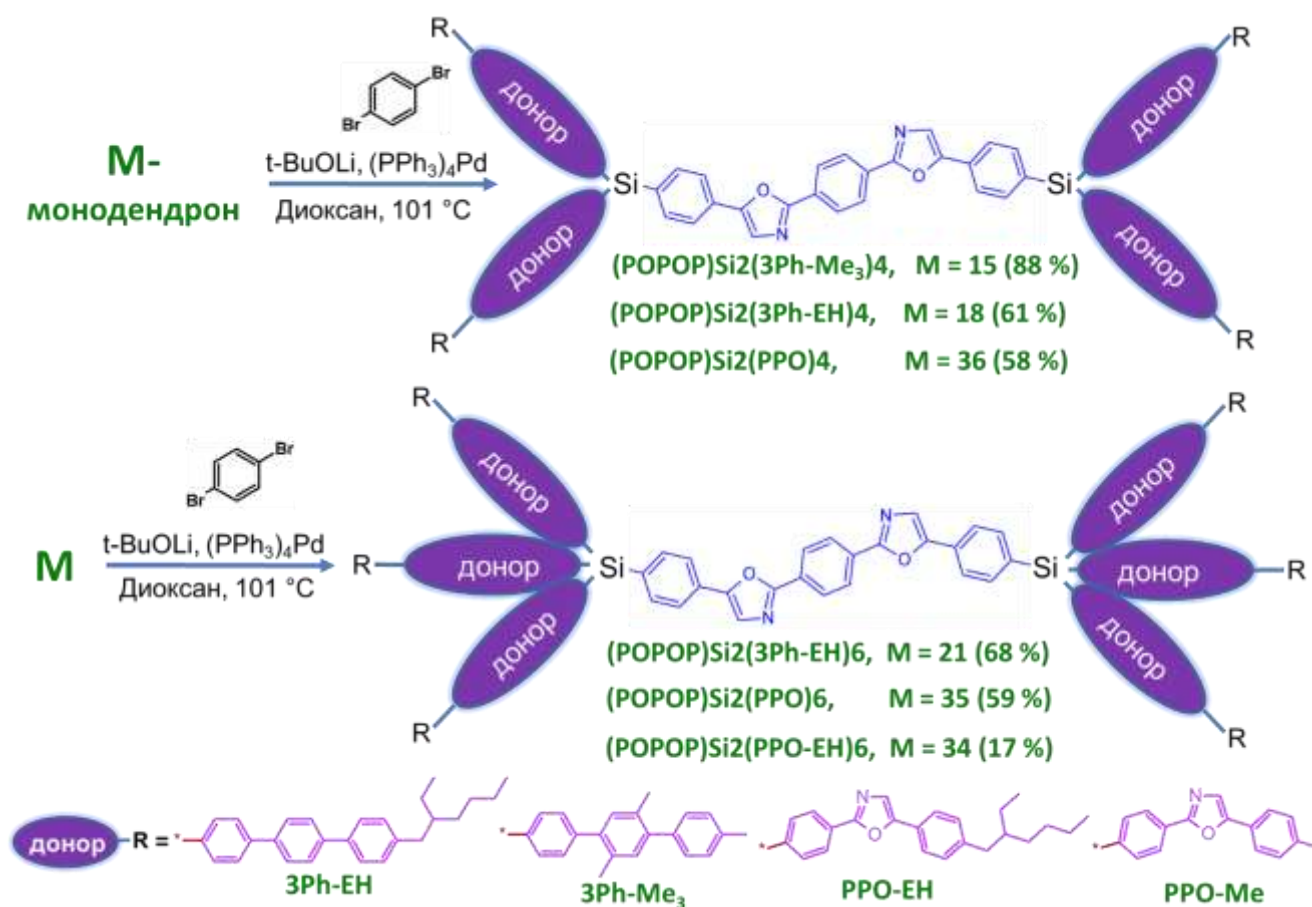
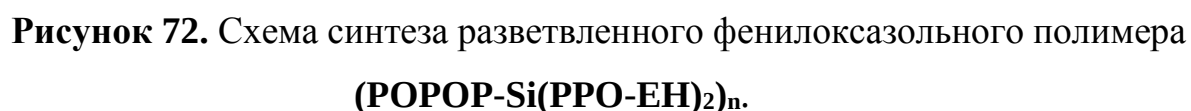


Рисунок 71. Получение олигомерных кремнийорганических молекулярных антенн на основе фенилоксазолов с различными донорными фрагментами.

Полученные олигомеры представляют собой индивидуальные соединения разветвленной структуры, состоящие из двух типов хромофорных фрагментов, соединенных через атомы кремния. Все соединения содержат в центральной части в качестве акцепторного фрагмента люминофор **POPOP**. В качестве донорных фрагментов используются различные производные терфенила и **PPO** с метильными и этилгексильными сольбилизирующими группами. Помимо этого, были получены соединения с одинаковыми хромофорными фрагментами, но различным соотношением донор-акцептор составившим 4:1 и 6:1.

Для изучения взаимосвязи структура - свойство логично синтезировать не только индивидуальные разветвленные олигофениленоксазолы, но и полимеры со



Согласно этой схеме был получен полимер **(РОРО-Si(РРО-ЕН)₂)_n** в котором основная цепочка представляет собой фрагменты акцептора **РОРО**, соединенные через атомы кремния, к каждому из которых присоединены по два

донорных фрагмента **PPO**, содержащие солюбилизирующие 2-этилгексильные группы. По сути, предложенная структурная формула полимера является аналогом синтезированного ранее разветвленного кремнийорганического фенилоксазола **(POPOP)Si₂(PPO-Me)₄**. Однако в случае полимера соотношение донорных фрагментов к акцепторным оказывается в два раза меньше.

На первой стадии из полученного ранее *тетракис*(4-бромфенил)силана **28** взаимодействием с двукратным избытком *n*-бутиллития при пониженных температурах было получено его дилитиевое производное. Реакцией последнего с ДМФА с последующим разрушением образовавшейся соли в кислой среде был получен искомый диальдегид **44** с выходом 58% после очистки на хроматографической колонке на силикагеле. Поскольку бензальдегиды способны вступать в побочные реакции в условиях прямого кросс-сочетания, катализируемого комплексами палладия, альдегидную группу защищали диоксалановой защитой в бензоле с азеотропной отгонкой воды. Реакция прошла полностью с образованием искомого соединения **45** с выходом 98%, что позволило использовать его без дополнительной очистки. Затем проводили прямое арилирование с полученным ранее 5-[4-(2-этилгексил)фенил]-1,3-оксазолом (**43**). После очистки методом классической хроматографии на силикагеле в смеси толуол-этилацетат удалось получить чистое соединение **46** с выходом 55%. Этилгексильные группы были выбраны для достижения лучшей растворимости конечного полимера. Снятие диоксалановой защиты проводили в водно-ацетоновой смеси в кислой среде. Однако даже с промежуточной отмывкой реакционной смеси от образующегося 2,2-диметилпропан-1,3-диола не удалось добиться полного снятия защитной группы. По ЯМР видно, что реакция прошла только на 90%. И в таком виде соединение **47** без дополнительной очистки использовали на следующей стадии – реакции Ван Лёсена. После кипячения в метаноле в течение 3 часов, по данным ТСХ, образовалось одно соединение, которое отвечает искомому фенилоксазолу **48**. После очистки на силикагеле в смеси толуол-этилацетат удалось получить чистое соединение **48** с общим

выходом за две стадии 72 % от теоретически возможного. Полученный бифункциональный прекурсор **48** способен вступать в поликонденсацию с п-дибромбензолом с образованием линейного полимера с акцепторными 1,4- (5-фенилоксазол-2-ил)бензольными фрагментами в основной полимерной цепи. После кипячения реакционной смеси в течение 12 часов был получен высокомолекулярный полимер **(POPOP-Si(PPO-EH)₂)_n**.

Особое внимание было уделено очистке полимера от возможных примесей, остатков металлического катализатора и низкомолекулярных олигомеров, поскольку известно, что они могут оказывать негативное влияния на оптоэлектронные свойства сопряженных полимеров [149]. Для этого использовали последовательно хелатирование палладия дитиокарбаматом, переосаждение и экстракцию. Полученный после очистки полимер по данным ГПХ имел бимодальное ММР, что может быть связано с образованием циклов в процессе реакции, которые не способны участвовать в дальнейшей поликонденсации. Поэтому было решено расфракционировать полученный полимер методом препаративной ГПХ. На Рисунке 73 приведены кривые ГПХ исходного полимера и двух выделенных узких фракций: высокомолекулярной (**P1**) и низкомолекулярной (**P2**). Исследование их растворов методом светорассеивания позволило определить реальные значения средневесовых молекулярных масс: $M_w = 128,4 \times 10^3$ для фракции **P1** и $M_w = 15,5 \times 10^3$ для фракции **P2** с индексом полидисперсности 2,18 и 1,55, соответственно. Данные результаты соответствуют средневесовой степени полимеризации (n_w) 118 и 14 для фракций **P1** и **P2** соответственно, и достаточно хорошо совпадают с данными ГПХ, полученными по калибровке относительно полистирольных стандартов (Таблица 3), что говорит о существенной гибкости такой полимерной цепочки, обусловленной вращением люминофоров относительно атомов кремния.

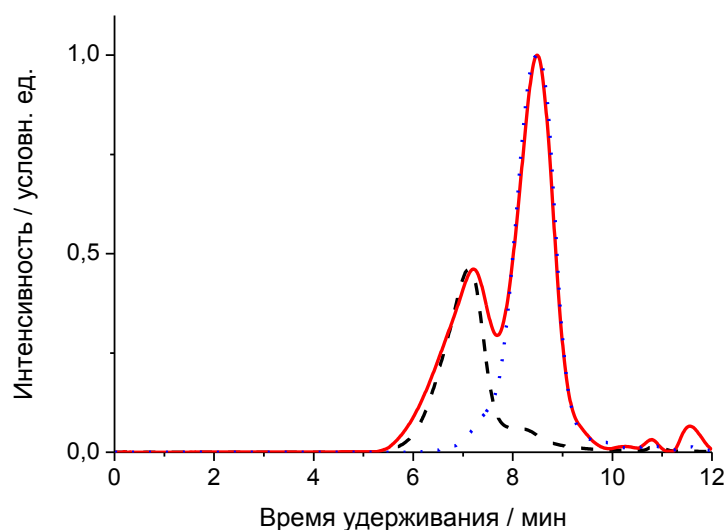


Рисунок 73. Кривая ГПХ исходного полимера **(POPOP-Si(PPO-EH)₂)_n** (сплошная линия) и его узких фракций **P1** (штриховая линия) и **P2** (пунктирная линия). Колонка 300×7,8 мм, заполненная сорбентом Phenogel (Phenomenex, США), размер частиц – 5 мкм, размер пор – 10⁵Å, элюент – ТГФ, детектор – диодная матрица 200-800 нм.

Таблица 3. Молекулярные характеристики выделенных узких фракций **P1** и **P2** полимера **POPOP-Si(PPO-EH)₂)_n**. PS – молекулярная масса получена методом ГПХ с калибровкой относительно полистирольных стандартов. LS – данные полученные методом динамического светорассеивания. n – количество фрагментов PPO, m – количество фрагментов POPOP в структуре макромолекулы.

Полимер	PS		LS		$M_w(\text{LS})/M_w(\text{PS})$	n	m
	$M_w \times 10^{-3}$	PDI	$M_w \times 10^{-3}$	MMP			
P1	102.8	1.8	128.4	2.18	1.25	236	118
P2	8.8	1.13	15.5	1.15	1.76	28	14

Для полной характеристики полученных молекулярных антенн методами оптической спектроскопии был синтезирован ряд модельных соединений, представляющих собой алкил- и кремнийорганические производные донорных фрагментов (рисунок 74) (Соединение $\text{MeSi}(\text{3Ph-Me}_3)_3$ было получено в работе [150]). Использование данных соединений, а также синтезированного ранее TMS-

POPOP-TMS, позволило изучить взаимосвязь строение-оптические свойства полученных донорно-акцепторных систем (см. раздел «3.4 Электрохимические и оптические свойства») а так же рассчитать эффективность безызлучательного внутримолекулярного переноса фотоиндуцированной энергии (ЕТЕ).

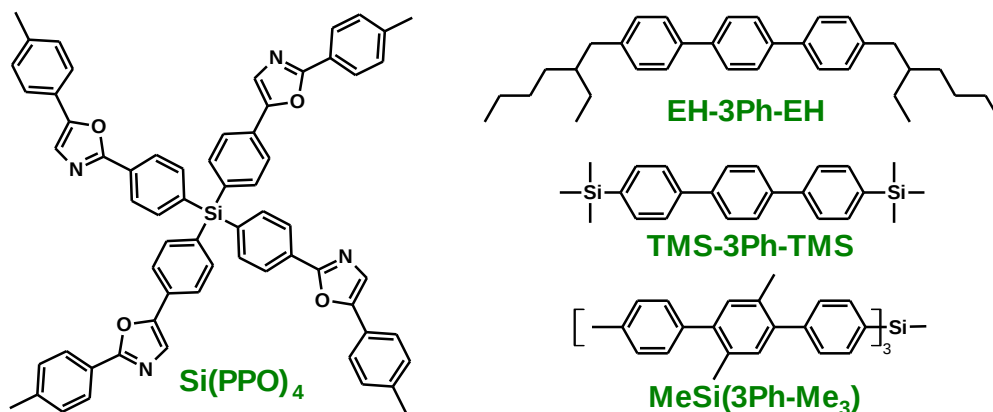


Рисунок 74. Химическая структура модельных донорных фрагментов.

Для синтеза модельного олигомера **Si(PPO)₄** использовали полученные ранее кремнийорганический тетрафункциональный центр **28** и фенилоксазол **42**, которые в условиях реакции прямого арилирования позволили получить желаемый продукт (рисунок 75). После очистки методом колоночной хроматографии в смеси толуол-этилацетат 10-1 удалось получить чистое соединение **Si(PPO)₄** с выходом 79%. Синтез этилгексильного и триметилсилильного производных п-терфенила проводили по реакции Кумады. Для этого взаимодействием металлического магния с соответствующим бромидом **7** или **3** был получен реактив Гриньяра. Затем *in situ* прикапывали его к раствору п-дибромбензола и катализатора, поддерживая температуру ниже 5 °С. После серии перекристаллизаций из гексана для соединения **TMS-3Ph-TMS** и очистки на колонке с силикагелем в гексане для **EH-3Ph-EH** удалось получить чистые соединения с выходами 87% и 78%, соответственно.

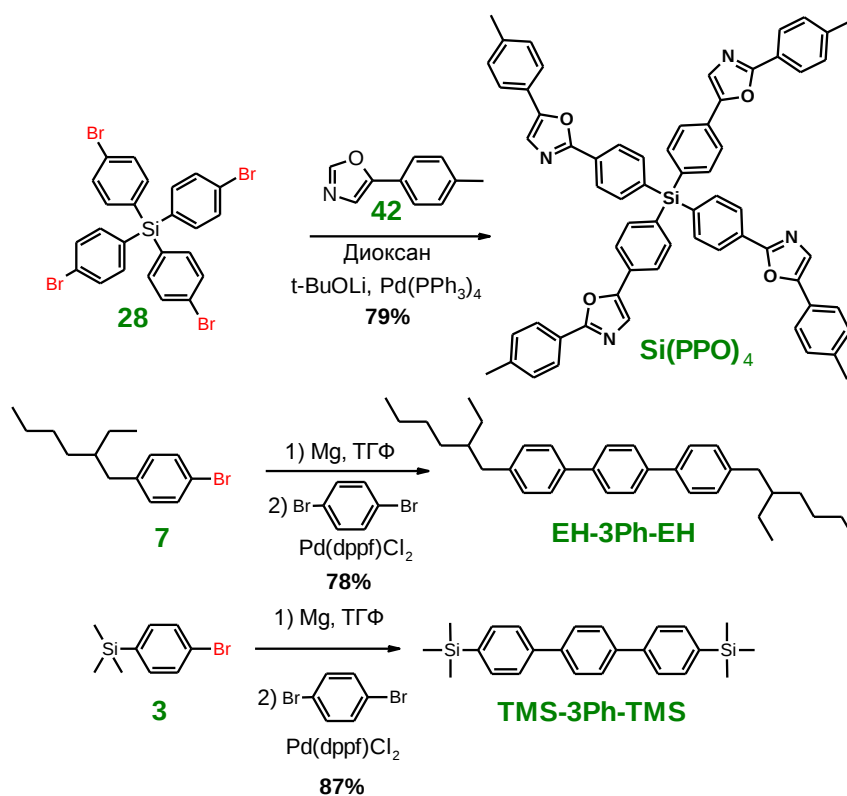


Рисунок 75. Схема синтеза **Si(PPO)₄**, **EH-3Ph-EH** и **TMS-3Ph-TMS**.

Таким образом, на данном этапе работы был синтезирован ряд разветвленных кремнийорганических олигомеров с одинаковым центральным акцепторным фрагментом, идентичный люминофору **POPOP**, и разными донорными фрагментами на периферии. Для соединений с п-терфенильными и **PPO** донорными фрагментами были получены олигомеры с разным соотношением донор-акцептор. Кроме этого, был синтезирован не описанный ранее люминесцентный линейный полимер на основе фенилоксазолевых производных, в состав которого входят донорные и акцепторные фрагменты. Молекулярное строение и химическая структура полученных промежуточных и конечных соединений доказаны с использованием комплекса современных физико-химических методов анализа, включающих гель-проникающую хроматографию, ядерный магнитный резонанс на ядрах ^1H -, ^{13}C - и ^{29}Si , элементный анализ и масс-спектроскопию с лазерной десорбцией в присутствии матрицы с времяпролетной детекцией (MALDI-TOF).

3.3 Термические свойства и фазовое поведение

Анализ термической и термоокислительной стабильности полученных соединений показал, что потеря 5% массы в аргоне для всех соединений колеблется в пределах 435-458 °С, а в присутствии кислорода снижается до 298-466 °С (Таблица 4). Данные значения хорошо коррелируют со стабильностью линейных олигофенилоксазолов на воздухе, в то время как стабильность молекулярных антенн в инертной атмосфере в среднем на 100 °С выше, что по-видимому объясняется сублимацией более легких линейных олигофенилоксазолов в присутствии 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 кремнийорганических соединений, вполне достаточной для их применения в органической оптоэлектронике и фотонике.

Таблица 4. Данные ДСК для изученных молекулярных антенн, снятые при скорости нагрева 10 °С/мин, а также результаты ТГА потери 5% массы инертной атмосфере ($T_{\text{и}}$) и в присутствии кислорода воздуха ($T_{\text{в}}$).

Соединение	$T_{\text{пл}}$, °С	$T_{\text{с}}$, °С	ΔC_p , Дж*г ⁻¹ К ⁻¹	ΔH , Дж/г	$\Delta S \cdot 10^{-3}$, Дж*г ⁻¹ К ⁻¹	$T_{\text{и}}$	$T_{\text{в}}$
(РОРО)Si ₂ (3Ph-EH) ₄	168			-17,78	-40,3	451	358
(РОРО)Si ₂ (PPO-Me) ₄		134	0,217			458	366
(РОРО)Si ₂ (3Ph-Me ₃) ₄		135	0,323			466	482
(РОРО)Si ₂ (3Ph-EH) ₆	335			-30,97	-50,9	449	364
(РОРО)Si ₂ (PPO-Me) ₆	334			-65,33	-107,6	451	455
(РОРО)Si ₂ (PPO-EH) ₆		81	0,253			441	298
(РОРО-Si(PPO-EH) ₂) _n		148	0,264			435	370

Изучение фазового поведения методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показало, что в зависимости от химического строения донорных фрагментов молекулярные антенны могут быть аморфными либо кристаллическими (таблица 4).

Соединения **(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄** и **(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₆** с терфенильными донорными фрагментами являются кристаллическими веществами с температурой плавления 168 °С и 335 °С, соответственно. Разветвленные кремнийорганические олигофенилоксазолы с четырьмя донорными **PPO** и **3Ph-Me₃** фрагментами **(POPOP)Si₂(PPO)₄** и **(POPOP)Si₂(3Ph-Me₃)₄** являются аморфными с близкими температурами стеклования в области 135 °С. Похожее поведение наблюдается и для полимера **(POPOP-Si(PPO-EH)₂)_n**, правда в этом случае температура стеклования оказалась несколько выше – 148 °С. Для соединения с шестью донорными фрагментами и концевыми этилгексильными заместителями **(POPOP)Si₂(PPO-EH)₆** также характерно аморфное фазовое состояние с самой низкой температурой стеклования 81 °С. Аналогичное соединение **(POPOP)Si₂(PPO-Me)₆** с метильными концевыми заместителями является кристаллическим и обладает самой высокой температурой плавления (334 °С) и наибольшей термоокислительной стабильностью на воздухе до 455 °С. Сравнивая изменение энтропии плавления в ряду **(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄**, **(POPOP)Si₂(PPO-EH)₆** и **(POPOP)Si₂(PPO-Me)₆** наблюдается увеличение степени кристалличности. Из полученных данных можно сделать вывод, что при использовании донорных п-терфенильных фрагментов с этилгексильными заместителями можно получать кристаллические соединения. При этом фазовое поведение сохраняется даже при переходе к более разветвленной системе. Применение производных **PPO** с этилгексильными заместителями приводит к получению аморфных соединений. Данное различие в фазовом поведении между донорными фрагментами скорее всего связано с более планарной структурой п-терфенила по сравнению с 2,5-дифенилоксазолом, что позволяет ему легче образовывать кристаллическую фазу.

Таким образом, из полученных данных можно сделать вывод, что все соединения обладают высокой термостабильностью, а используя различные донорные фрагменты можно настраивать фазовое поведение молекулярных антенн.

3.4 Электрохимические и оптические свойства

Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) были изучены электрохимические свойства полученных молекулярных антенн как в пленке, так и в растворе (Таблица 5). Измерения показали, что для всех соединений наблюдались необратимые пики окисления, за исключением соединения **(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₆**, для которого таких пиков не наблюдалось. Из полученных данных видно, что потенциалы окисления изученных олигомеров, измеренные как в пленке, так и в растворе, близки между собой. На основании полученных значений согласно формулам $HCMO = -e(\varphi_{red} + 4,40)$ (эВ) и $B3MO = -e(\varphi_{ox} + 4,40)$ (эВ) были рассчитаны положения уровней молекулярных орбиталей [151,152].

Таблица 5. Данные ЦВА олиго- и полифенилоксазолов в пленке и растворе.

Соединение		$\varphi_{ox}/B3MO$ (В)/(эВ)	$\varphi_{red}/HCMO$ (В)/(эВ)	E_g^{EC} (эВ)
(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄	пленка	1,54/-5,94	-	-
	раствор	1,50/-5,90	-1,78/-2,62	3,28
(POPOP)Si₂(PPO)₄	пленка	1,49/-5,89	-	-
	раствор	1,50/-5,90	-1,78/-2,62	3,28
(POPOP)Si₂(3Ph-Me₃)₄	пленка	1,66/-6,06	-1,82/-2,58	3,48
	раствор	1,62/-6,02	-1,79/-2,61	3,41
(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₆	пленка	-	-1,84/-2,56	-
	раствор	-	-1,84/-2,56	-
(POPOP)Si₂(PPO)₆	пленка	1,50/-5,90	-	-
	раствор	1,50/-5,90	-	-
(POPOP)Si₂(PPO-EH)₆	пленка	1,51/-5,91	-	-
	раствор	1,51/-5,91	-1,74/-2,66	3,25
(POPOP-Si(PPO-EH)₂)_n	пленка	1,53/-5,93	-	-
	раствор	1,54/-5,94	-	-

Восстановление **(POPOP)Si₂(PPO-EH)₆**, **(POPOP)Si₂(PPO)₄** и **(POPOP)Si₂(3P-EH)₄** в растворе протекает необратимо при близких значениях, в пленке пиков восстановления этих олигомеров не наблюдается до потенциалов разряда фона. **(POPOP)Si₂(PPO)₆** и **(POPOP-Si(PPO-EH)₂)_n** не восстанавливаются ни в пленке, ни в растворе. Восстановление олигомера **(POPOP)Si₂(3Ph-Me₃)₄** и

(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₆ как в пленке, так и в растворе протекает в одну обратимую стадию при близких потенциалах. При сравнении полученных данных окисления и восстановления олигофенилоксазолов линейного, разветвлённого и полимерного строения, положение граничных энергетических уровней для всех соединений оказалось одинаково и определяется центральным акцепторным фрагментом **POPOP**. Значение НСМО и ВЗМО в среднем составили -2,61 и -5,91 эВ соответственно.

Методами оптической спектроскопии и спектрофлуориметрии в УФ и видимом диапазоне были измерены оптические характеристики разбавленных растворов полученных соединений в ТГФ. Для модельных донорных производных терфенила **EH-3Ph-EH** и **TMS-3Ph-TMS** наблюдается почти полное совмещение кривых поглощения и люминесценции, квантовый выход в пределах погрешности также не изменяется (рисунок 77). При переходе к триметилсилильному производному увеличивается молярный коэффициент экстинкции с $31,5 \times 10^3$ до $39 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что можно объяснить взаимодействием кремния с сопряженной π -системой.

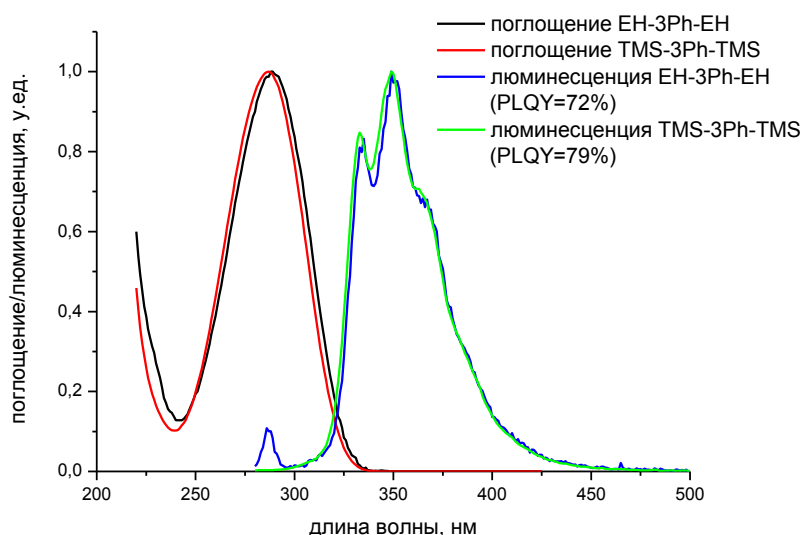


Рисунок 77. Спектры поглощения и люминесценции **EH-3Ph-EH** и **TMS-3Ph-TMS**.

Изучение оптических свойств олигомера **(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄** и сравнение их с модельными донорными и акцепторным фрагментами показало, что его спектр поглощения является суперпозицией поглощения донора и акцептора (рисунок 78). На спектрах поглощения соединения **(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄** присутствуют два основных пика с максимумами при 296 и 368 нм. Первому, более интенсивному пику, соответствует молярный коэффициент экстинкции $180 \times 10^3 \text{ см}^{-1}\text{M}^{-1}$, который относится к поглощению четырех периферийных п-терфенильных фрагментов. Коэффициент экстинкции (ϵ) второго пика составил $68 \times 10^3 \text{ см}^{-1}\text{M}^{-1}$ и относится к поглощению внутреннего фрагмента **POPOP**.

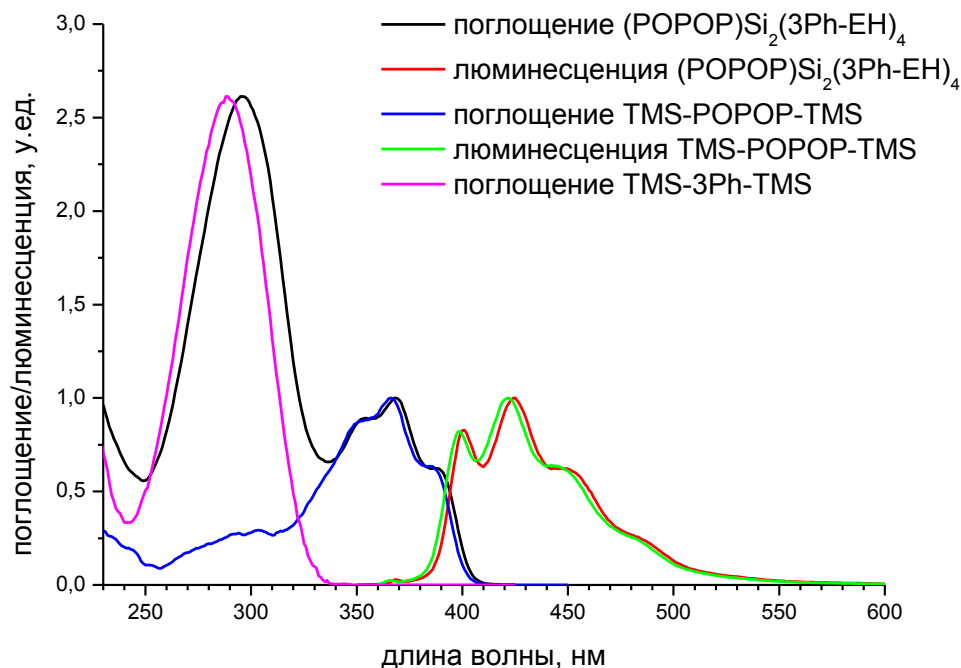


Рисунок 78. Спектры поглощения и люминесценции **(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄**, **TMS-3Ph-TMS**, и **TMS-POPOP-TMS**.

В таблице 6 приведены оптические характеристики молекулы **(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄**, а также других полученных люминесцентных олигомеров и полимеров в сравнении с модельными соединениями в разбавленных растворах ТГФ. Как видно, увеличение интенсивности поглощения **(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄** происходит за счет донорных фрагментов пропорционально их количеству, с

погрешностью менее 15%. Однако его максимум сдвигается на 9 нм до 296 по сравнению с **TMS-3Ph-TMS**. Подобный эффект по-видимому связан с изменением эффективного локального 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.

Таблица 6. Экспериментальные данные оптической спектроскопии для люминесцентных олигомерных и полимерных люминофоров, а также модельных соединений.

Соединение		Абсорб., $\lambda_{\max}$, нм	Люм., $\lambda_{\max}$, нм	Коэф. экстинкц. $\epsilon \times 10^3$, М ⁻¹ см ⁻¹	PLQY, %	ETE, %
TMS-POPOP-TMS		366	422	69	89+/-4	-
TMS-3Ph-TMS		287	349	39	79+/-4	-
EH-3Ph-EH		289	349	31,5	72+/-4	-
(POPOP)Si ₂ (3Ph-EH) ₄		296	425	180	97+/-4	99
		368		68	98+/-4	
(POPOP)Si ₂ (3Ph-EH) ₆		296	425	283	93+/-4	94
		368		75	99+/-4	
Si(PPO) ₄		333	387	150,2	80+/-4	-
(POPOP)Si ₂ (PPO-Me) ₄		333	425	162,5	96+/-4	99
		367		76,4	97 ^a +/-4	
(POPOP)Si ₂ (PPO-EH) ₆		335	425	233,4	88+/-4	98
		367		87,5	93 ^б +/-4	
(POPOP)Si ₂ (3Ph-Me ₃) ₄		265	425	113,4	85+/-4	89
		368		62,3	95+/-4	
(POPOP-Si(PPO-EH) ₂) _n	P1	338	415, 439	85,2	65 +/-4	-
		341 ^Б	443 ^Б	-	-	
	P2	336	403, 428	89,5	70+/-4	
		340 ^Б	439 ^Б	-	-	

^a при возбуждении светом с длиной волны 371 нм

^b при возбуждении светом с длиной волны 389 нм

^b данные полученные в тонкой пленке

На спектре люминесценции **(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄** независимо от длины возбуждения наблюдаются полосы, характерные только для люминесценции

акцепторного фрагмента. При этом форма спектра полностью совпадает с эмиссией линейного **TMS-POPOP-TMS**. Отсутствие люминесценции терфенила говорит о хорошем внутримолекулярном переносе энергии. 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 свидетельствует о крайне высокой эффективности безызлучательного переноса энергии от периферийных терфенильных фрагментов к центральному фенилоксазольному. Увеличение квантового выхода по сравнению с модельным соединением **TMS-POPOP-TMS** так же можно объяснить изменением электронного окружения. Рассчитанное значение эффективности внутримолекулярного переноса составило 99%. Что бы добиться точных значений, поскольку нельзя возбудить исключительно донор, учитывали доли поглощенного света акцептором и донором на длине волны возбуждения (см. раздел «Физико-химические методы анализа»). Таким образом, из полученных выше результатов можно сделать вывод, что олигомер **(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄** обладает эффектом молекулярной антенны.

При переходе от олигомера с четырьмя донорными фрагментами к олигомеру с шестью такими же фрагментами - от соединения **(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄** к **(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₆**, на спектрах поглощения также наблюдается два основных пика с максимумами при 296 и 368 нм (рисунок 79), которым соответствуют коэффициенты экстинкции $283,2 \times 10^3 \text{ см}^{-1}\text{М}^{-1}$ и $75 \times 10^3 \text{ см}^{-1}\text{М}^{-1}$. При наложении спектров двух молекулярных антенн хорошо видно, что спектр поглощения для **(POPOP)Si₂(3P-EH)₆** также является суперпозицией поглощения донорных и акцепторных фрагментов, при этом интенсивность поглощения пика, который относится к донорным фрагментам, пропорционально увеличивается с их количества (таблица 6).

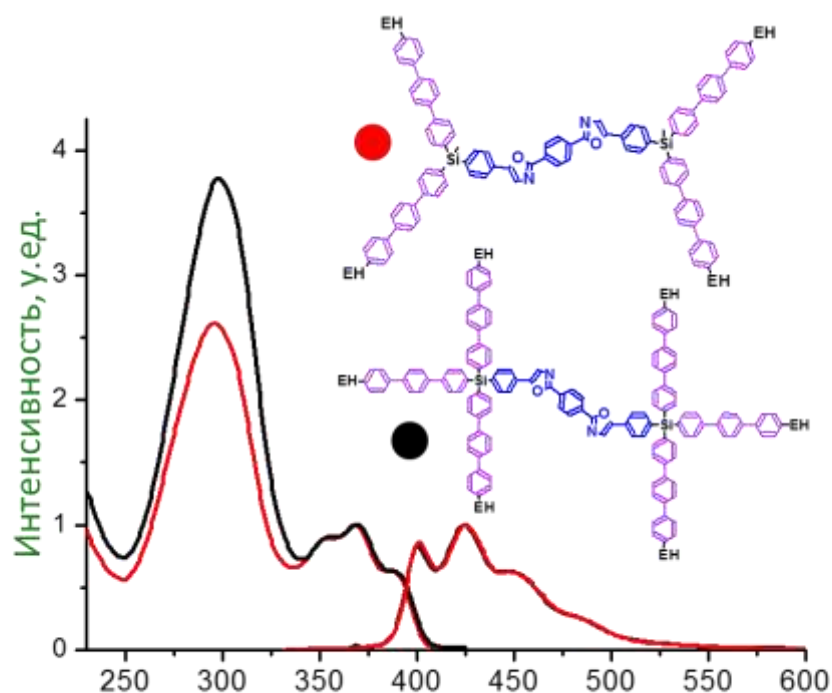


Рисунок 79. Спектры поглощения и люминесценции $(\text{POPOP})\text{Si}_2(3\text{Ph-EH})_4$ и $(\text{POPOP})\text{Si}_2(3\text{Ph-EH})_6$.

На спектре люминесценции $(\text{POPOP})\text{Si}_2(3\text{Ph-EH})_6$ присутствуют пики, характерные только для люминесценции акцептора и форма спектра полностью совпадает со спектром люминофора TMS-POPOP-TMS . В этом случае также происходит внутримолекулярный перенос энергии, который проявляется в тушении люминесценции терфенила. В зависимости от длины волны возбуждения - 298 нм или 370 нм, квантовый выход составил 93% и 99% соответственно. Как видно, с увеличением количества донорных фрагментов немного уменьшился квантовый выход при возбуждении в их максимуме поглощения, что объясняется незначительным уменьшением эффективности безызлучательного переноса фотоиндуцированной энергии. Расчетная величина ЕТЕ согласно данным интенсивности люминесценции составила 94%.

Изучение спектров поглощения соединений с периферийными **PPO** фрагментами - $(\text{POPOP})\text{Si}_2(\text{PPO-Me})_4$ и $(\text{POPOP})\text{Si}_2(\text{PPO-EH})_6$ показало (рисунок 80-81), что они также являются суперпозицией поглощения донорных и акцепторных фрагментов, хотя в данном случае у них общий максимум за счет

того, что спектр поглощения **PPO** сдвинут в более длинноволновую область по сравнению с п-терфенилом (рис. 80).

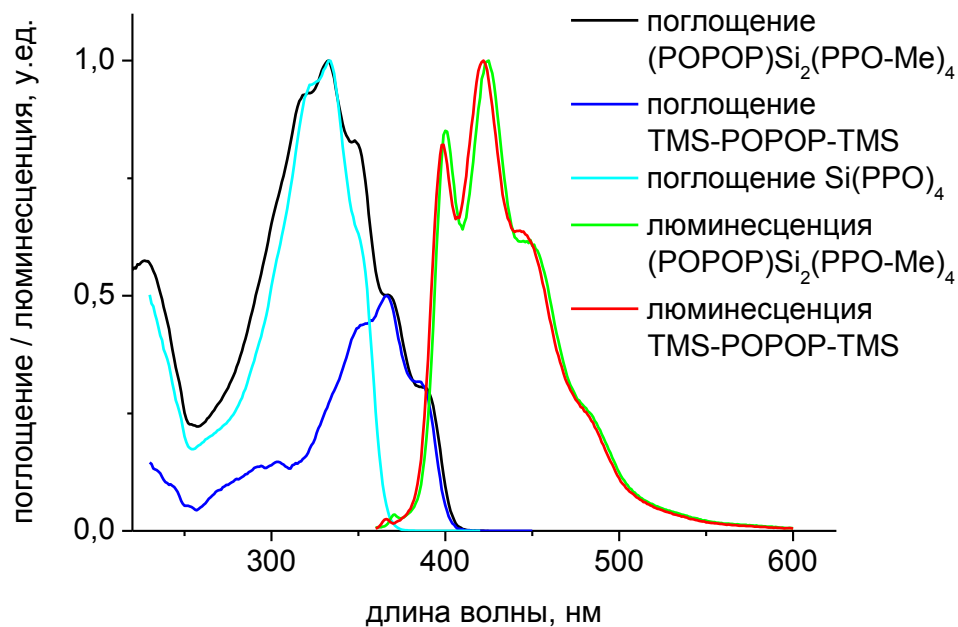


Рисунок 80. Спектры поглощения и люминесценции **(POPOP)Si₂(PPO-Me)₄**, **TMS-POPOP-TMS** и **Si(PPO)₄**.

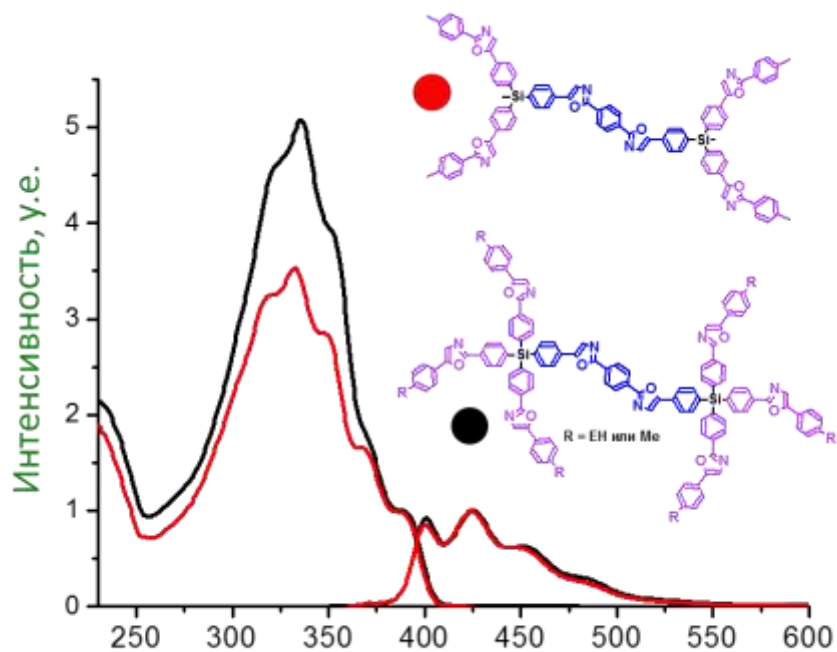


Рисунок 81. Спектры поглощения и люминесценции **(POPOP)Si₂(PPO-Me)₄** и **(POPOP)Si₂(PPO-EH)₆**.

Из рисунка 81 видно, что увеличение эффективности поглощения в максимуме пропорционально количеству донорных фрагментов **PPO**. На спектрах люминесценции наблюдаются только полосы, характерные для люминесценции **TMS-POPOP-TMS** с максимумом при 425 нм, что совпадает с данными для олигомеров с донорными п-терфенильными фрагментами. Квантовый выход люминесценции мало зависит при возбуждении донорного или акцепторного фрагментов и колеблется в пределах 88-97% (таблица 6). Расчетная эффективность внутримолекулярного переноса энергии для соединений **(POPOP)Si₂(PPO-Me)₄** и **(POPOP)Si₂(PPO-EH)₆** также, как и для соединений с донорными п-терфенильными фрагментами, оказалась высокой и составила 98-99%.

Таким образом, в изученных олигомерах с увеличением количества донорных п-терфенильных или **PPO** 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.

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 (**3Ph-Me₃**), связанной с его неплоским молекулярным строением из-за стерического отталкивания метильных групп центрального фенильного кольца от соседних фенильных колец, он является самым коротковолновым с максимумом поглощения при 265 нм (рисунок 82). За счет этого достигается максимальный псевдостоксовский сдвиг – 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. В результате эффективность переноса энергии составила 89%. Это значение меньше, чем для рассмотренных выше кремнийорганических молекулярных антенн, что можно объяснить худшим перекрыванием спектров поглощения акцепторного и люминесценции донорного фрагментов – заштрихованная область на рисунке 82.

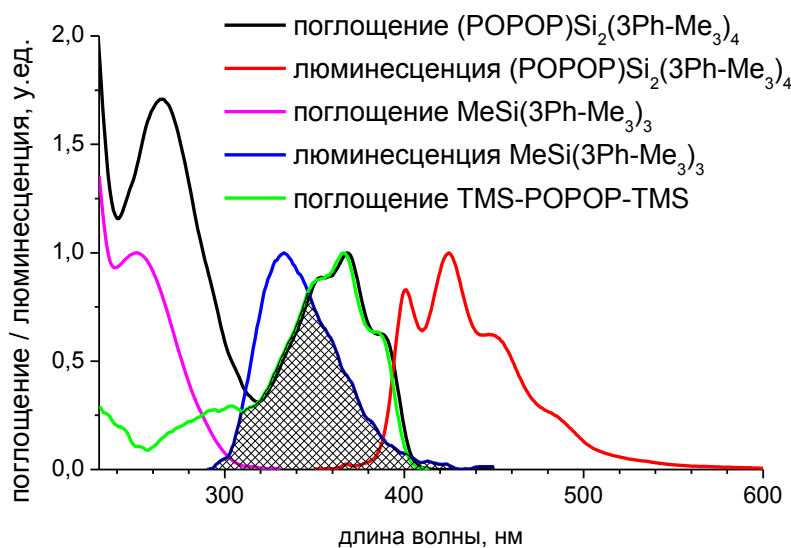


Рисунок 82. Спектры поглощения и люминесценции **(POPOP)Si₂(3Ph-Me₃)₄**, **TMS-POPOP-TMS** и **MeSi(Ph-Me₃)₃**.

Таким образом, все полученные олигомеры обладают эффектом молекулярной антенны. Используя различные донорные фрагменты, можно настраивать максимум поглощения, при этом форма кривой люминесценции и ее максимум не изменятся (рисунок 83). В ряду доноров триметил-терфенил, п-терфенил, **PPO** наблюдается постепенное смещение максимума поглощения от 265 до 333 нм.

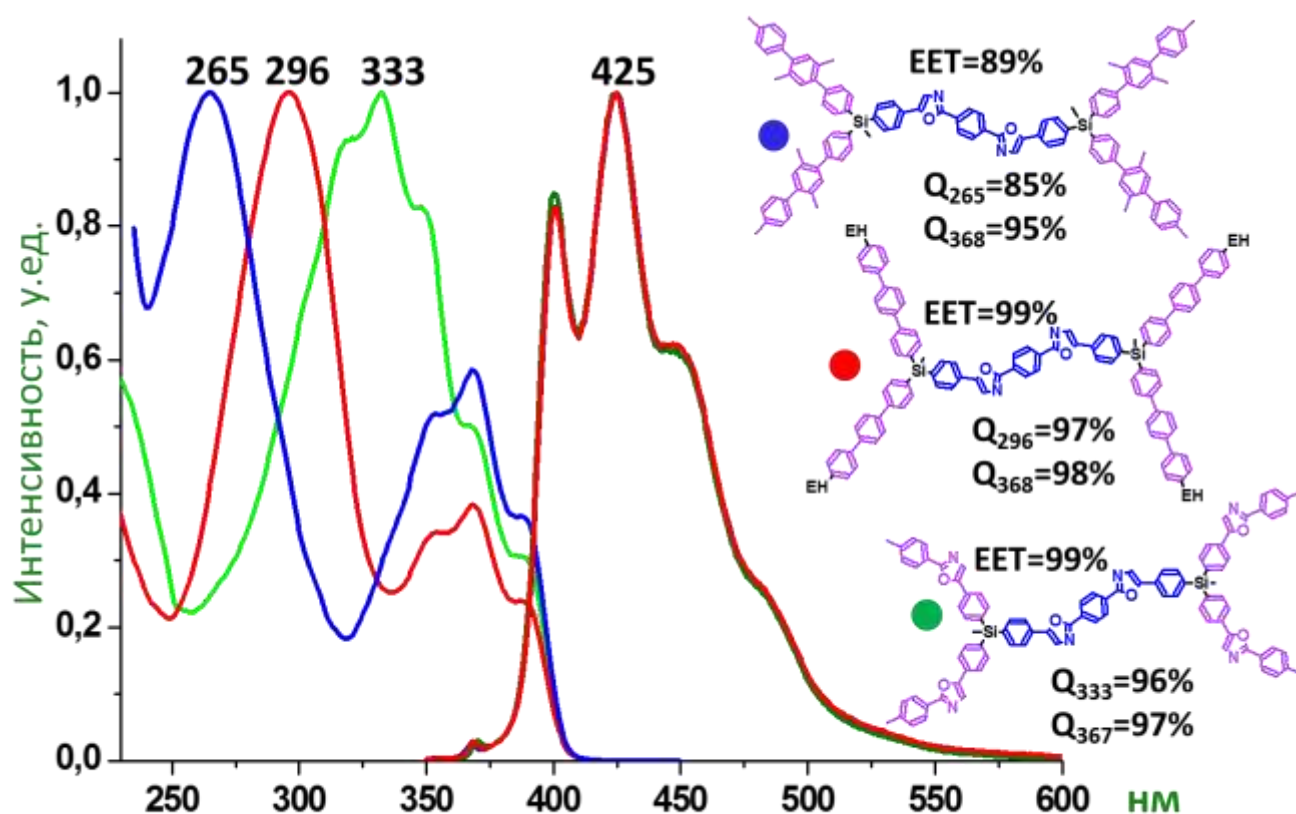


Рисунок 83. Сравнение спектров поглощения и люминесценции соединений $(\text{POPOP})\text{Si}_2(3\text{Ph-EH})_4$, $(\text{POPOP})\text{Si}_2(\text{PPO-Me})_4$ и $(\text{POPOP})\text{Si}_2(3\text{Ph-Me}_3)_4$.

Оптические свойства обеих фракций синтезированного полимера были исследованы в разбавленных растворах и в тонких пленках, нанесенных методом спин-коутинга на кварцевые подложки. На Рисунке 84 приведены спектральные распределения десятичного молярного коэффициента экстинкции — $\varepsilon(\lambda)$ (штриховая линия), спектры флуоресценции (сплошная линия) и возбуждения (пунктирная линия) растворов **P1** и **P2** в ТГФ.

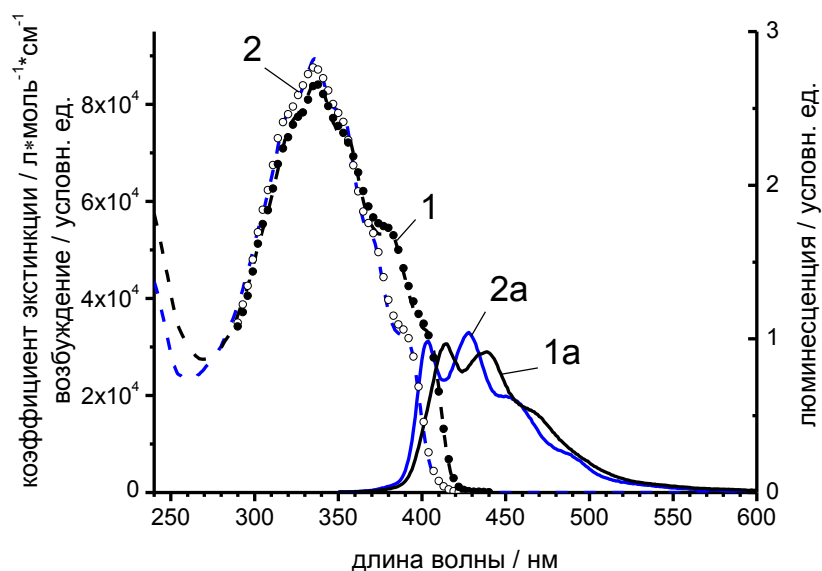


Рисунок 84. Спектры растворов **P1** и **P2** в ТГФ. 1 и 2 – поглощение фракций **P1** и **P2** соответственно; 1a и 2a - спектр флуоресценции **P1** ($\lambda_{ext}=338$ нм) и **P2** ($\lambda_{ext}=336$ нм) соответственно; ● – **P1** и ○ – **P2** - спектры возбуждения флуоресценции ($\lambda_{reg}=450$ нм).

В области максимального поглощения (336 нм) коэффициент экстинкции низкомолекулярной фракции **P2** равен $89,5 \times 10^3 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Спектр $\varepsilon(\lambda)$ высокомолекулярной фракции **P1** уширен и смещен относительно спектра низкомолекулярного полимера **P2** в длинноволновую область. Коэффициент экстинкции **P1** на длине волны, соответствующей максимуму в спектре поглощения (338 нм), равен $85,2 \times 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Приведенные значения соответствуют сумме коэффициентов экстинкции двух фрагментов **PPO** в максимуме поглощения и одного фрагмента **POPOP** на длине волны, соответствующей максимуму поглощения **PPO** в растворе ТГФ.

Спектры флуоресценции растворов **P1** и **P2** (Рисунок 84) соответствуют спектру флуоресценции раствора **POPOP** в ТГФ, смещенному на 24 нм (**P1**) и 13 нм (**P2**) в сторону больших длин волн. Спектр флуоресценции высокомолекулярной фракции имеет несколько большую полуширину, чем спектр флуоресценции низкомолекулярной фракции. Квантовый выход

флуоресценции, измеренный путем сравнения со стандартом (раствор **РОРОР** в ТГФ) для низкомолекулярной фракции полимера равен $70\pm 5\%$, а для высокомолекулярной – $65\pm 5\%$. Измеренное методом счета коррелированных фотонов время жизни флуоресценции для низкомолекулярной фракции составило $0,99\pm 0,02$ нс, а для высокомолекулярной – $0,91\pm 0,02$ нс, что хорошо коррелирует с наблюдаемым уменьшением значений квантового выхода флуоресценции при переходе от фракции **P1** к фракции **P2**.

Длинноволновое смещение и уширение спектров поглощения и флуоресценции обеих фракций полимеров можно объяснить взаимным влиянием хромофорных фрагментов полимерной цепи (**РОРОР**) и боковых ответвлений (**РРО**). Очевидно, что эффект такого влияния будет больше для высокомолекулярного полимера, поскольку в этом случае в ближней сольватной оболочке поглощающего (излучающего) фрагмента находится больше хромофорных фрагментов **РРО** и **РОРОР**. Ранее было показано, что даже молекулы битиофенсилановых дендримеров, структура которых существенно более разветвленная, чем изученные гребнеобразные полимеры, не являются кинетически жесткими и характеризуются мелкомасштабным механизмом взаимодействия с внешними электрическими полями [153].

Из полученных данных следует, что в обеих фракциях синтезированного полимера имеет место индуктивно-резонансный перенос энергии электронного возбуждения по механизму Фёрстера с фрагментов **РРО** (донор) на фрагменты **РОРОР** (акцептор). Аналогичный перенос энергии электронного возбуждения между соединёнными через атом кремния флуоресцирующими фрагментами описан и изучен ранее для различных битиофенсилановых дендримеров и КНЛ на их основе [64,147,154-155] Как видно из Рисунка 84, спектры возбуждения флуоресценции разбавленных растворов совпадают со спектрами их поглощения. Следовательно, квантовый выход флуоресценции синтезированных полимеров не зависит от длины волны возбуждения. Это свидетельствует о высокой эффективности переноса энергии электронного возбуждения с донорных на

акцепторные фрагменты полимерной цепи. Определить численное значение переноса из полученных экспериментальных данных не представляется возможным ввиду сильного перекрывания спектров поглощения донорных и акцепторных фрагментов.

На рисунке 85 приведены спектры поглощения и флуоресценции тонких (50 – 70 нм) полимерных пленок **P1** и **P2**, нанесенных методом спин-коутинга на кварцевые подложки из раствора в ТГФ. Оказалось, что они хорошо соответствуют спектрам их разбавленных растворов в ТГФ, со смещением в «красную» область спектра на 5-6 нм. Электронно-колебательная структура спектров изменяется незначительно. Снижение интенсивности коротковолнового пика в спектрах флуоресценции обусловлено реабсорбцией. Молекулярный характер спектров пленок свидетельствует об отсутствии сильного взаимодействия между хромофорными фрагментами, что хорошо коррелирует с аморфным фазовым состоянием синтезированного полимера.

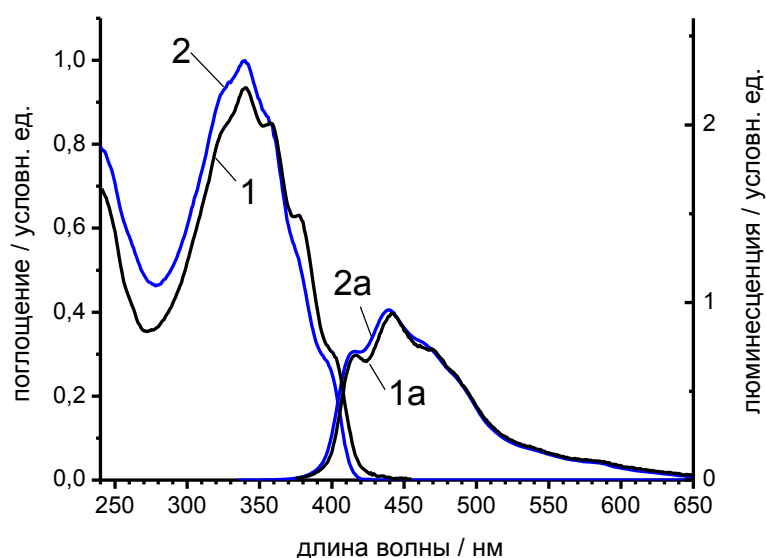


Рисунок 85. Спектры пленок **P1** и **P2**. 1 и 2– спектр поглощения пленки **P1** и **P2** соответственно; 1a и 2a - спектр флуоресценции пленки **P1** ($\lambda_{ext}=340$ нм) и **P1** ($\lambda_{ext}=343$ нм) соответственно.

Еще одной важной характеристикой спектрально-люминесцентных свойств является время жизни возбужденного состояния. Для ее измерения разбавленные растворы полученных олигомеров и полимера в ТГФ возбуждали наносекундным светоизлучающим диодом с определённой длиной волны и регистрировали затухание люминесценции при 440 нм.

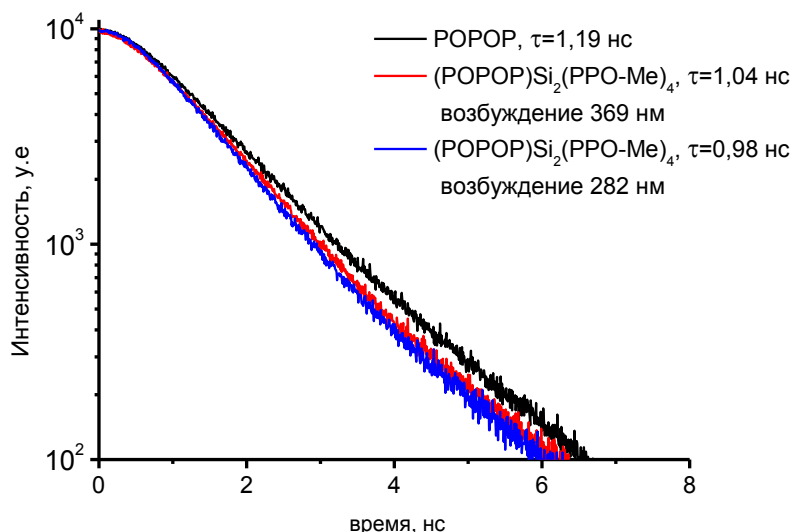


Рисунок 86. Логарифмическая зависимость кинетики затухания $(\text{ПОРОР})\text{Si}_2(\text{PPO-Me})_4$ и ПОРОР.

Полученные результаты показали, что для всех соединений характерно очень маленькое время жизни возбужденного состояния. В зависимости от длины света возбуждения – поглощает донор или акцептор, время жизни различается. На рисунке 86 приведены кривые затухания люминесценции для соединения $(\text{ПОРОР})\text{Si}_2(\text{PPO-Me})_4$ при возбуждении на 282 и 369 нм в сравнении с люминофором ПОРОР. Оказалось, что при возбуждении центрального акцептора время жизни составило 1,04 нс, что на 0,15 нс меньше чем для ПОРОР (1,19 нс). При возбуждении только донорных фрагментов время жизни возбужденного состояния уменьшилось до 0,98 нс. Подобные закономерности наблюдаются и для остальных олигомеров, значения для которых приведены в таблице 7.

Таблица 7. Данные кинетики люминесценции кремнийорганических молекулярных антенн на основе производных фенилоксазолов.

Соединение	Длина возбуждения, нм	τ , нс	ЕТЕ, %
POPOP	369	1,19	-
TMS-POPOP-TMS	369	1,13	-
(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄	282 369	0,98 1,05	93
(POPOP)Si₂(PPO)₄	282 369	0,98 1,04	94
(POPOP)Si₂(3Ph-Me₃)₄	282 369	1,04 1,08	96
(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₆	282 369	0,96 1,02	94
(POPOP)Si₂(PPO-EH)₆	310 369	0,93 1,00	93
(POPOP-Si(PPO-EH)₂)_n^a	310 369	0,90 0,98	92

^a Данные приведены для нерасфракционированного полимера.

Таким образом, полученные кремнийорганические молекулярные антенны обладают уникальными оптическими характеристиками, а именно: высоким молярным коэффициентом экстинкции, эффективным внутримолекулярным переносом энергии до 99%, квантовым выходом люминесценции до 98% и большим псевдостоксовским сдвигом до 160 нм. При этом форма спектра люминесценции для всех соединений одинакова и ее максимум находится при 425 нм, т.е. в области максимальной чувствительности ФЭУ (фотоэлектронный умножитель), используемых для регистрации излучения классических пластмассовых сцинтилляторов. Благодаря эффективному внутримолекулярному переносу энергии псевдостоксовский сдвиг для данных люминофоров варьируется в пределах 87-160 нм, в зависимости от химической структуры донорного фрагмента, что является очень хорошим результатом для органических люминофоров. Изучение кинетики люминесценции показало, что все полученные молекулярные антенны обладают очень маленькими временами жизни в возбужденном состоянии (порядка 1.0 нс), что является достаточно необычным для органических люминофоров с большим квантовым выходом люминесценции.

Данные результаты делают перспективным использование полученных в диссертации кремнийорганических молекулярных антенн в качестве активных компонентов в высокоэффективных пластмассовых сцинтилляторах.

3.5 Применение.

3.5.1 Сцинтилляционные свойства.

Исследование сцинтилляционной эффективности проводили для олигомера **(POPOP)Si₂(3P-EH)₄** в тонких пленках полистирола, которые получали в несколько этапов. Первоначально изготавливали в экструдере смесь полистирола и кремнийорганических молекулярных антенн заданной концентрации. После этого полимерный композит расплавляли и прессовали на гидравлическом прессе, что позволило получить пленки нужной толщины. На рисунке 87 приводится сравнение спектров поглощения молекулярной антенны **(POPOP)Si₂(3P-EH)₄** и люминесценции полистирола, которая состоит из люминесценции обычных фенильных фрагментов и их эксимеров. Наблюдается их хорошее перекрывание, что является обязательным условием для создания эффективного пластмассового сцинтиллятора.

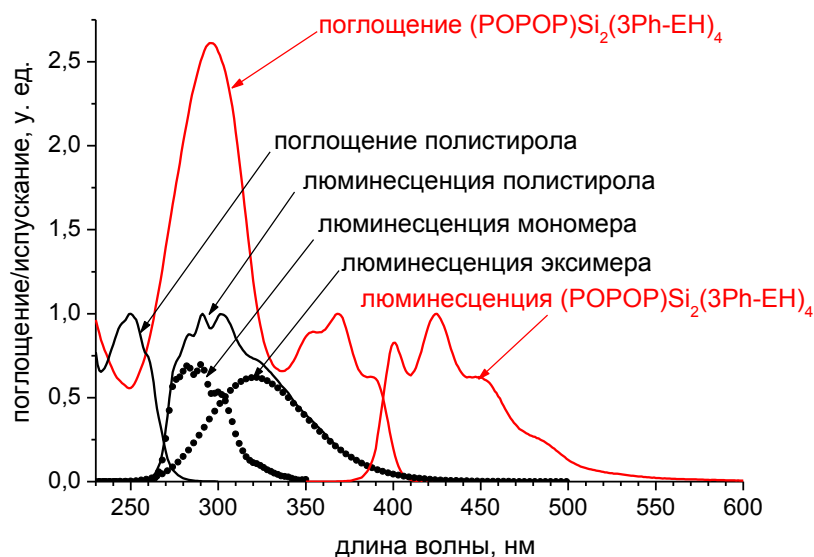


Рисунок 87. Спектры поглощения и люминесценции **(POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄** (красные кривые) и полистирола (черные кривые).

Изучение сцинтилляционной эффективности (рисунок 88) с использованием источника α -частиц для различных концентраций соединения **(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 связано с достижением максимального значения реабсорбции. Результаты по эффективности преобразования ионизирующего излучения оказались на 20 % выше при сравнении со стандартным пластмассовым сцинтиллятором на основе терфенила и **POPOP** (красная прямая) (UPS-89, Amcryst-H, Украина).

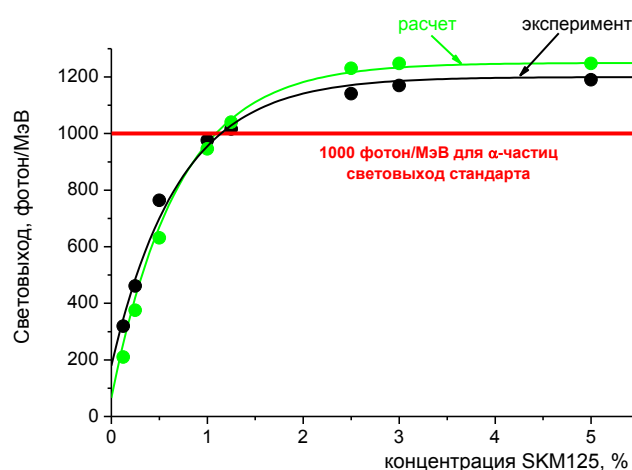


Рисунок 88. Зависимость световыхода сцинтилляции от концентрации люминофора **(POPOP)Si₂(3P-EN)₄** (черная кривая). Зеленая кривая - теоретическое моделирование эксперимента. Красная прямая - максимальная эффективность стандартного пластмассового сцинтиллятора для α -частиц.

Полученные данные хорошо согласуются с теоретической моделью (зеленая кривая), основанной на увеличении световыхода за счет увеличения эффективности переноса между активатором и сместителем спектра.

Теоретический расчет световыхода сцинтилляционных композиций с молекулярными антеннами выполнен по следующей схеме. Сначала для

исследуемой и стандартной (п-терфенил 2% и **РОРОР** 0,05%) сцинтилляционных композиций вычислялся параметр A :

$$A = \{1 - \exp(-[L_1] \times \varepsilon_{L_1} \times \ell_\alpha)\} \times K_R \times K_{EET} \times Q_L \quad (4)$$

где, $[L_1]$ - концентрация первичного люминофора L_1 (активатора); ε_{L_1} - среднее значение коэффициента молярной экстинкции L_1 в спектральном диапазоне, соответствующем люминесценции полимерной основы (матрицы) сцинтиллятора; ℓ_α - длина пробега α -частицы с энергией 1 МэВ в сцинтилляторе; K_R - коэффициент реабсорбции собственной люминесценции L_1 или вторичного люминофора L_2 в случае применения сместителя спектра активатора; K_{EET} - значение коэффициента эффективности переноса энергии электронного возбуждения от L_1 к L_2 (от активатора к сместителю спектра)*; Q_L - квантовый выход L_1 или вторичного люминофора L_2 .

Для люминофора **(РОРОР)Si₂(3Ph-EH)₄** $K_{EET}=1$, а для стандартной композиции $K_{EET}=0,7 \div 0,75$ [13]. Величина $\{1 - \exp(-[L_1] \times \varepsilon_{L_1} \times \ell_\alpha)\}$ характеризует эффективность светосбора фотонов, испущенных матрицей (полистирол), люминофором $[L_1]$ (молекулярной антенной или п-терфенилом) при концентрации первичного люминофора, равной $[L_1]$.

Затем, исходя из известного значения световыхода стандартной композиции, вычислялся ожидаемый световыход исследуемой композиции:

$$N_{ph}^x = 1000 \times \frac{A_x}{A_{stand}} \quad (5)$$

Хорошее соответствие расчета и эксперимента подтверждает правильность положенного в основу молекулярных антенн принципа объединения в одну молекулу активатора и сместителя спектра обычного сцинтиллятора. Выигрыш в световыходе достигается за счет более высокой эффективности переноса энергии по безызлучательному механизму по сравнению излучательным переносом от п-терфенила к **РОРОР** после достижения равенства величин $\{1 - \exp(-[L_1] \times \varepsilon_{L_1} \times \ell_\alpha)\}$

для $(\text{POPOP})\text{Si}_2(\text{3P-EH})_4$ и стандартного пластмассового сцинтиллятора. Дальнейший рост световыхода ограничен реабсорбцией излучения в результате увеличения концентрации.

3.5.2 Электролюминесцентные свойства.

Электролюминесценция сопряженных полимеров впервые продемонстрирована в 1990 на основе поли(*para*-фенилвинилена) (PPV). С тех пор получено огромное количество сопряженных полимеров различной химической структуры, обладающих люминесцентными свойствами [156]. Фенилоксадиазолы являются одними из широко исследованных классов сопряженных люминесцентных полимеров (157, 158). Они нашли широкое применение не только в светоизлучающих слоях, но и как электронотранспортные материалы в ОСИДах [159]. Так же были получены PPV полимеры с боковыми оксадиазольными группами, которые показали увеличение эффективности электролюминесценции в несколько раз при использовании кальциевого катода по сравнению с полимерами без таких боковых групп [160]. В тоже время, отсутствуют данные о сопряженных фенилоксазольных гетероциклических полимерных материалах, исследование которых является перспективным с точки зрения оптоэлектроники. По всей видимости, это связано с синтетическими проблемами при получении производных оксазолов.

В связи с этим, полученный полимер исследовался в качестве электролюминесцентного материала (активный слой) в различных вариантах ОСИД структур (рисунок 89).

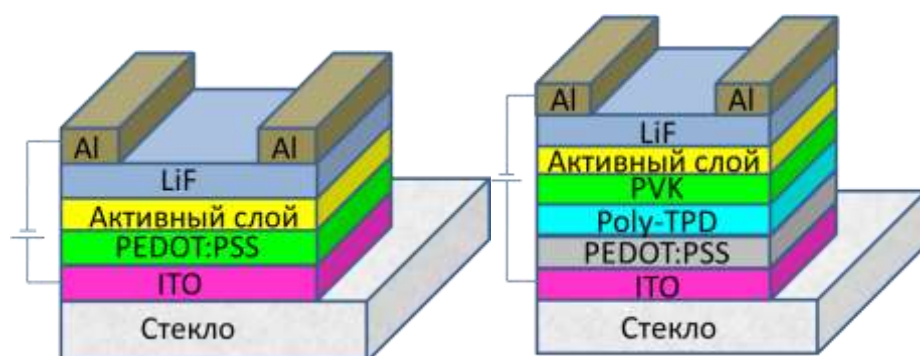


Рисунок 89. Структуры, использованные при создании ОСИД-устройств на основе полимера (показаны функциональные слои, для расшифровки сокращений см. раздел 2.3 «Физико-химические метода анализа»).

В зависимости от структуры устройства наблюдаемый пик электролюминесценции варьируется в пределах 418-429 нм, что совпадает с данными, полученными для люминесценции в растворе. Во всех случаях наблюдается очень высокий уровень плотности тока при низкой 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 электроно-транспортного или дырочно-блокирующего слоя.

3.5.1 Детектирование Черенковского излучения.

Регистрация Излучения Черенкова является одним из эффективных методов изучения космического излучения высокой энергии. Чаще всего для этого используют вакуумные фотоэлектронные умножители (ФЭУ), однако из-за слабой чувствительности в коротковолновом диапазоне, не удается зарегистрировать значительную часть излучения. Наиболее распространенным методом решения этой проблемы является использование сместителей спектра с подходящими оптическими характеристиками. Необходимо, что бы люминофор поглощал свет короче, чем 320 нм; максимум флуоресценции хорошо совпадал с чувствительностью ФЭУ; обладал высоким квантовым выходом и растворимостью в полимерной матрице. Согласно этим требованиям, п-терфенил хорошо подходит на роль спектросместителя и широко применяется на практике. Однако главным его недостатком является довольно низкая растворимость в некоторых полимерных матрицах, например, в коммерчески доступном полимере Paraloid B72.

Поиск возможных альтернатив с применением компьютерного моделирования показал, что **TMS-3Ph-TMS** отлично подходит по оптическим характеристикам, в тоже время за счет триметилсилильных групп можно ожидать увеличения растворимости люминофора в полимере. Поэтому, полученный ранее как модельное соединение, **TMS-3Ph-TMS** было решено попробовать в качестве нового сместителя спектра для улучшения детектирования излучения Черенкова [161]. Сравнение его оптических свойств с п-терфенилом в разбавленном p-ре гексана показало небольшое смещение спектров поглощения и люминесценции в длинноволновую область, а также увеличение квантового выхода с 75% до 85% (рисунок 90). Данные результаты говорят о том, что **TMS-3Ph-TMS** может эффективно применяться для детектирования излучения Черенковского.

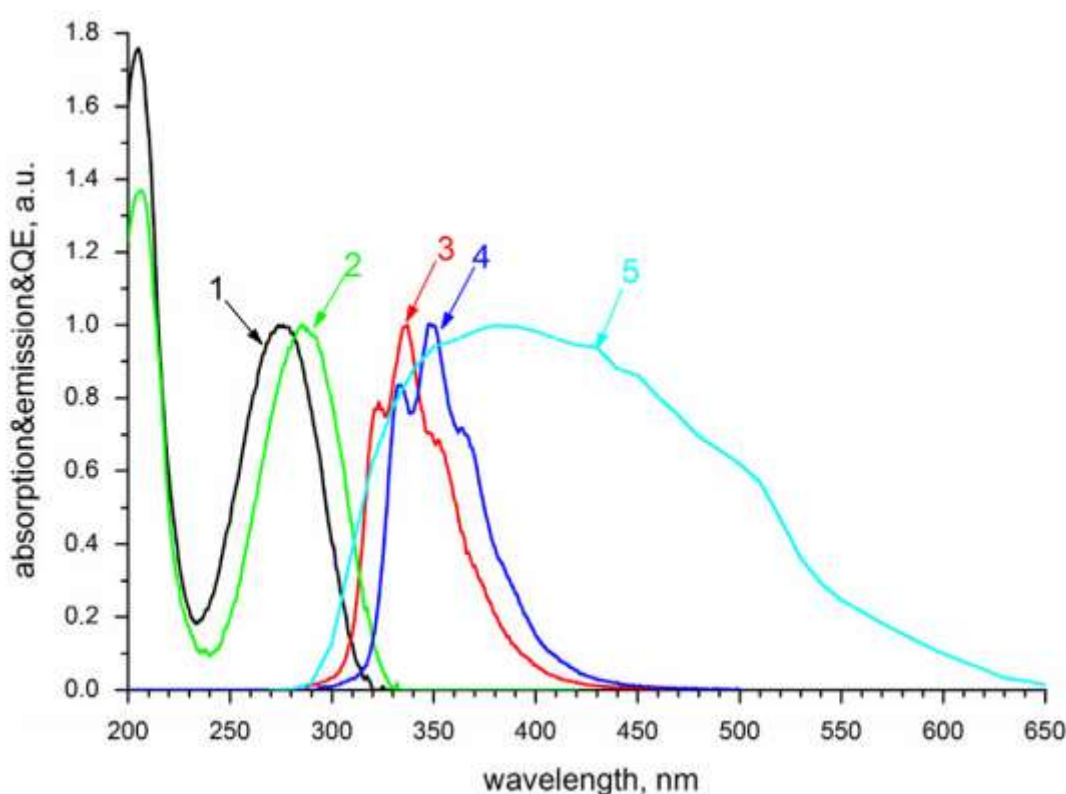


Рисунок 90. 1 и 2 – поглощение п-терфенила и **TMS-3Ph-TMS** в гексане соответственно; 3 и 4 – люминесценция п-терфенила и **TMS-3Ph-TMS** в гексане соответственно; 5 – спектральная чувствительность ФЭУ.

Исследование эффективности проводили путем покрытия ФЭУ (Hamamatsu 8" R5912) пленкой люминофора **TMS-3Ph-TMS** в матрице полимера Paraloid B72.

Нанесение пленки проводили методом полива из раствора в дихлорметане, с массовой концентрацией **TMS-3Ph-TMS** 0,5% относительно Paraloid B72. Толщина полученной пленки варьируется в пределах 50-100 мкм. На рисунке 91 прямые линии, красная вверху и зеленая в низу, соответствуют экспериментальной эффективности ФУЭ со сместителем спектра и без него при стандартных оптических условиях в астрофизическом комплексе Тунка, где проводились измерения. Так же были получены теоретические кривые эффективности преобразования Черенковского излучения **TMS-3Ph-TMS** для пленок различной толщины на различной атмосферной высоте. Черная кривая по центру соответствует условиям на станции Тунка.

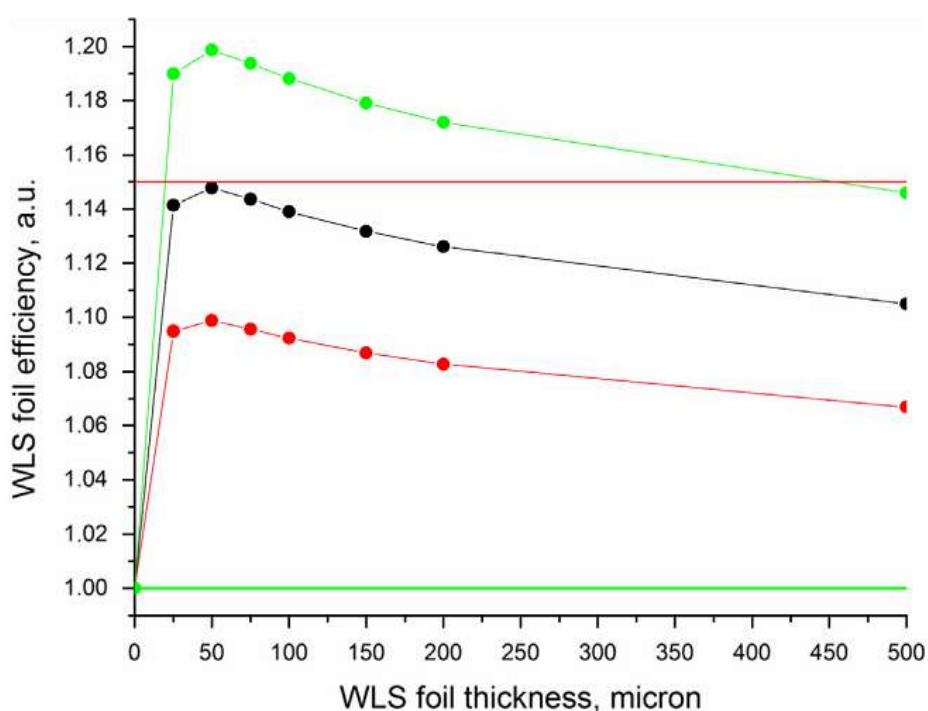


Рисунок 91. Расчетная эффективность сместителя спектра в зависимости от толщины. Кривые соответствуют атмосферной прозрачности на различной высоте. Прямые линии красная и зеленая – ФУЭ со сместителем спектра и без него соответственно

Таким образом, полученные измерения показывают прирост эффективности детектирования излучения Черенковского на 15% при использовании

спектрсмещающего покрытия на основе **TMS-3Ph-TMS** по сравнению с обычным ФЭУ. Экспериментальные данные хорошо согласуются с теоретическими расчетами. Новый сместитель спектра **TMS-3Ph-TMS** для детектирования Черенковского излучения показал хорошие результаты. В будущем, планируется оптимизировать процесс нанесения пленки на ФЭУ и тем самым получить еще больший прирост в эффективности.

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-оксазолил-2}фенил (**TMS-POPOP-TMS**) и его изомер 1,4-бис{2-[4-(триметилсилил)фенил]-1,3-оксазолил-5}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)**)_n, молекулы которых состоят из двух типов люминофоров, соединенных через атомы кремния, в центре которых находится акцепторный фрагмент **POPOP**, а на периферии – донорные терфенильные (**3Ph**) или 2,5-дифенилоксазольные (**PPO**) 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 2',4,5'-триметил-1,1':4',1''-терфенила (**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 псевдостоксового 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.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность:

научному руководителю д.х.н. чл.-кор. РАН Пономаренко С.А. за поддержку и помощь на всех этапах работы;

Борщеву О.В. (ИСПМ РАН) за содействие в получении отдельных соединений;

Сурина Н.М. (ИСПМ РАН) за регистрацию и помощь в интерпретации спектров поглощения и люминесценции;

Дмитрякову П.В (НИЦ Курчатовский институт) за регистрацию кривых ДСК и ТГА;

Перегудовой С.М. (ИНЭОС РАН) за измерение и помощь в интерпретации электрохимических свойств олигомеров;

Лыпенко Д.А. (ИФХЭ РАН) за электролюминесцентные измерения;

Лубсандоржиеву Б.К. (ИЯИ РАН) за исследования, связанные с регистрацией излучения Черенковского;

Плешковой А. П. (МГУ им. М. В. Ломоносова) за данные MALDI-TOF масс-спектроскопического анализа;

а также всему коллективу лаборатории за возможность работать в дружелюбной и теплой обстановке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

-
1. Mishra A. Functional Oligothiophenes: Molecular Design for Multidimensional Nanoarchitectures and Their Applications/ A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bauerle// Chem. Rev. – 2009. – 109. – 1141-1276.
 2. Facchetti A. π -Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell/ A. Facchetti// Applications Chem. Mater. – 2011. – 23(3). – 733-758.
 3. Advincula R. Review of Conjugated Polymer Synthesis: Methods and Reactions/ R. Advincula// J. Am. Chem. Soc. – 2011, – 133(14). – 5622-5622.
 - 4 Beaujuge P. M. Molecular Design and Ordering Effects in π -Functional Materials for Transistor and Solar Cell Applications/ P. M. Beaujuge, Jean M. J. Fréchet// J. Am. Chem. Soc. – 2011. – 133(50). – 20009-20029.
 - 5 Kim F.S. One-Dimensional Nanostructures of π -Conjugated Molecular Systems: Assembly, Properties, and Applications from Photovoltaics, Sensors, and Nanophotonics to Nanoelectronics/ F.S. Kim, G. Ren, S.A. Jenekhe// Chem. Mater. – 2011. – 23(3). – 682-732.
 - 6 Sun K. Review on application of PEDOTs and PEDOT:PSS in energy conversion and storage devices/ K. Sun, S. Zhang, P. Li, Y. Xia, X. Zhang, D. Du, F.H. Isikgor, J. Ouyang// J Mater Sci: Mater Electron. – 2015. – 26(7). – 4438-4462.
 - 7 Ziessel R. Artificial light-harvesting antennae: electronic energy transfer by way of molecular funnels/ R. Ziessel, A. Harriman// Chem. Commun. – 2011. – 47. – 611-631.
 - 8 Adronov A. Light-harvesting dendrimers/ A. Adronov, Jean M. J. Fréchet// Chem. Commun. – 2000. – 18. – 1701–1710.
 - 9 Пономаренко С.А. Люминесцентные дендримеры/ С.А. Пономаренко, О.В. Борщёв, Ю.Н. Лупоносов, А.М. Музафаров// Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2008. – 2. – 13-22.

10 Пономаренко С.А. Люминесцентные дендримеры/ С.А. Пономаренко, О.В. Борщёв, Ю.Н. Лупоносов, А.М. Музафаров// Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2008. – 3. – 36-45.

11 Борщев О.В. Олигоарилсилановые дендримеры: от фундаментальных исследований к практическому применению/ О.В. Борщев, Ю.Н. Лупоносов, А.М. Музафаров, С.А. Пономаренко, Н.М. Сурин// Вестник РФФИ. – 2011. – 4. – 38-47.

12 Гринев Б.В. Пластмассовые сцинтилляторы/ Б.В. Гринев, В.Г. Сенчишин. – Х.: Акта, 2003. – 324 с.

13 Розман И.М. Люминесценция пластмассовых сцинтилляторов/ И.М. Розман, С.Ф. Килин// Успехи физических наук. – 1959. – LXIX(3). – 459-482.

14 Пат. № 2380726 РФ. МПК G01T1/203. Пластмассовый сцинтиллятор с наноструктурированными люминофорами. Н.М. Сурин, С.А. Пономаренко, О.В. Борщёв, Ю.Н. Лупоносов, А.М. Музафаров. – заявл. 2008.12.12; опубл. 2010.01.27. – 6 с.

15 Ponomarenko S.A. Nanostructured organosilicon luminophores and their application in highly efficient plastic scintillators/ S.A. Ponomarenko, N.M. Surin, O.V. Borshchev, Y.N. Luponosov, D.Y. Akimov, I.S. Alexandrov, A.A. Burenkov, A.G. Kovalenko, V. N. Stekhanov, E.A. Kleymyuk, O.T. Gritsenko, G.V. Cherkaev, A.S. Kechek'yan, O.A. Serenko, A.M. Muzafarov// Sci. Rep. – 2014. – 4(6549). – 1-8.

16 Акимов Ю.К. Детекторы ядерных излучений на основе пластических сцинтилляторов/ Ю.К. Акимов// Физика элементарных частиц и атомного ядра. – 1994, – 25(2), –496-549,

17 TurchiId I.J. Oxazoie Chemistry. A Review of Recent advances/ I.J. TurchiId// Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. – 1981. – 20(1). – 32-76.

18 Джоуль Дж. Химия гетероциклических соединений 2-е переработанное издание/ Дж. Джоуль, К. Миллс; пер. с англ. Ф.В. Зайцева, А.В. Карчава. – 2-е переработан. изд. – М.: Мир, 2009. – 728 с.

19 Förster, T. Delocalized excitation and excitation transfer/ T. Förster// *Modern Quantum Chemistry*, ed. by O. Sinanoglu; Academic, New York. – 1965. – 93 с.

20 Ma C. FRET-Based Ratiometric Detection System for Mercury Ions in Water with Polymeric Particles as Scaffolds/ C. Ma, F. Zeng, L. Huang, and S. Wu// *J. Phys. Chem. B*. – 2011. – 115(5). – 874-882.

21 Clap A.R. Förster resonance energy transfer investigations using quantum-dot fluorophores/ A.R. Clap, I.L. Medintz, H. Mattoussi// *ChemPhysChem*. – 2006. – 7. – 47-57

22 Pons T. On the Quenching of Semiconductor Quantum Dot Photoluminescence by Proximal Gold Nanoparticles/ T. Pons, I.L. Medintz, K.E. Sapsford, S. Higashiya, A.F. Grimes, D.S. English, H. Mattoussi// *Nano Lett.* – 2007. 7(10). – 3157-3164.

23 Zhang X.L. A Ratiometric Fluorescent Probe Based on FRET for Imaging Hg^{2+} Ions in Living Cells/ X.L. Zhang, Y. Xiao, and X. H. Qian// *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – 47. – 8025-8029.

24 Ueyama H. A Novel Potassium Sensing in Aqueous Media with a Synthetic Oligonucleotide Derivative. Fluorescence Resonance Energy Transfer Associated with Guanine Quartet–Potassium Ion Complex Formation/ H. Ueyama, M. Takagi, S. Takenaka// *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – 124(48). – 14286-14287.

25 Dey D. Development of hard water sensor using Fluorescence Resonance Energy Transfer/ D. Dey, D. Bhattacharjee, S. Chakraborty, S.A. Hussain// *Sens. Actuat. B*. – 2016. – 184. – 268-273.

-
- 26 Bhattacharjee D. Development of a DNA sensor using a molecular logic gate/ D. Bhattacharjee, D. Dey, S. Chakraborty, S. A. Hussain, S. Sinha// J. Biol. Phys. – 2013. – 39(3). – 387-394.
- 27 Gengwen C. Fluorescent Nanosensors Based on Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET)/ C. Gengwen, S. Fengling, X. Xiaoqing, P. Xiaojun// Ind. Eng. Chem. Res. – 2013. – 52(33). – 11228-11245.
- 28 Sekar R.B. Fluorescence resonance energy transfer (FRET) microscopy imaging of live cell protein localizations/ R.B. Sekar, A. Periasamy// J Cell Biol. – 2003. – 160(5). – 629-633.
- 29 Sinha C. Förster resonance energy transfer - an approach to visualize the spatiotemporal regulation of macromolecular complex formation and compartmentalized cell signaling/ C. Sinha, K. Arora, C.S. Moon, S. Yarlagadda, K. Woodroffe, A.P. Naren// Biochim. Biophys. Acta. – 2014. – 1840(10). – 3067-3072.
- 30 Chen N. Recent Advances in Nanoparticle-Based Förster Resonance Energy Transfer for Biosensing, Molecular Imaging and Drug Release Profiling / N. Chen, S. Cheng, C. Liu, J.S. Souris, C. Chen, C. Mou, L. Lo// Int. J. Mol. Sci. – 2012. – 13. – 16598-16623.
- 31 Balzani V. Harvesting sunlight by artificial supramolecular antennae/ V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni, M. Venturi// Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 1995. – 38. – 159-173.
- 32 Alpha B. Antenna effect in luminescent lanthanide cryptates: a photophysical study/ B. Alpha, R. Ballardini, V. Balzani, J. M. Lehn, S. Perathoner, N. Sabbatini// Photochem. Photobiol. – 1990. – 52. – 299-306.
- 33 Jullien L. Multichromophoric Cyclodextrins. 4. Light Conversion by Antenna Effect/ L. Jullien, J. Canceill, B. Valeur, E. Bardez, J.-P. Lef`evre, J.-M. Lehn, V. Marchi-Artzner, R. Pansu// J. Am. Chem. Soc. – 1996. – 118. – 5432-5442.

-
34. Croce R. Natural strategies for photosynthetic light harvesting/ R. Croce, H. van Amerongen // *Nat. Chem. Biol.* – 2014. – 10. – 492-501.
- 35 Olson J.M. Chlorophyll organization in green photosynthetic bacteria/ J.M. Olson// *Biochim. Biophys. Acta.* – 1980. – 594. – 33-51.
- 36 Sauer K. Bioenergetics of Photosynthesis/ K. Sauer; ed. by Govindjee. – New York: Academic Press. – 1975. – 698 c.
- 37 Demchenko A.P. Introduction to Fluorescence Sensing/ A.P. Demchenko. – Springer Science + Business Media B.V. – 2009. – 605 c.
- 38 Sapsford K.E. Materials for Fluorescence Resonance Energy Transfer Analysis: Beyond Traditional Donor–Acceptor Combinations/ K.E. Sapsford, L. Berti, I.L. Medintz// *Angew. Chem.* –2006. – 45. – 4562-4589.
- 39 Förster T. Transfer mechanisms of electronic excitation/ T. Förster// *Discuss. Farady Soc.* – 1959. – 27. – 7-17.
- 40 Clegg R.M. Ch.1 Vol. 33 Förster resonance energy transfer—FRET what is it, why do it, and how it's done/ R.M. Clegg; ed. by Gadella T.W.J. – Elsevier B.V. – 2009. – 57 c.
- 41 Qian J. Fluorescence resonance energy transfer detection methods: Sensitized emission and acceptor bleaching/ J. Qian, B. Yao, C. Wu// *Exp. Ther. Med.* – 2014. – 8(5). – 1375-1380.
- 42 Lakowicz J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy/ J.R. Lakowicz. – 3rd Edition. – Springer Science + Business Media, LCC. – 2006. – 938 c.
- 43 A Quencher-Tether-Ligand Probe and Its Application in Biosensor Based on Conjugated Polymer/ D. Zhao, J. Du, Y. Chen, X. Ji, Z. He, W. Chan// *Macromolecules.* – 2008. – 41(14). – 5373-5378.

44 Tang G. Detection of melamine based on the fluorescence resonance energy transfer between CdTe QDs and Rhodamine B/ G. Tang, L. Du, X. Su // Food Chem. – 2013. – 141. – 4060–4065.

45 Loudet A. BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties / A. Loudet, K. Burgess// Chem. Rev. – 2007. – 107(11). – 4891-4932.

46 Kowada T. BODIPY-based probes for the fluorescence imaging of biomolecules in living cells/ T. Kowada, H. Maeda, K. Kikuchi// Chem. Soc. Rev. – 2015. – 44. – 4953-4972.

47 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// Inorg. Chem. – 2012. – 51(24) – 13114-13122.

48 Ulrich G. Synthesis of Bisisoindolomethene Dyes Bearing Anisole or Ethylthiophene Residues for Red and Near-IR Fluorescence/ G. Ulrich, S. Goeb, A. De Nicola, P. Retailleau, R. Ziessel// Synlett. – 2007. – 10. – 1517-1520.

49 Barin G. Boradiazaindacene (Bodipy)-based building blocks for the construction of energy transfer cassettes/ G. Barin, M.D. Yilmaz, E.U. Akkaya// Tetrahedron Lett. – 2009. – 50. – 1738-1740.

50 Goeb S. Synthesis of novel tetrachromophoric cascade-type Bodipy dyes/ S. Goeb, R. Ziessel// Tetrahedron Lett. – 2008. – 49. – 2569-2574.

51 Ziessel R. An Artificial Light-Harvesting Array Constructed from Multiple Bodipy Dyes/ R. Ziessel, G. Ulrich, A. Haefele, A. Harriman// J. Am. Chem. Soc. – 2013. – 135(30). – 11330-11344.

52 Yeo H. Effective Light-Harvesting Antennae Based on BODIPY-Tethered Carbo Polyfluorenes via Rapid Energy Transferring and Low Concentration Quenching/ H. Yeo, K. Tanaka, Y. Chujo// Macromolecules. – 2013. – 46(7). – 2599-2605.

53 Kamkaew A. BODIPY dyes in photodynamic therapy/ A. Kamkaew, S.H. Lim, H.B. Lee, L.V. Kiew, L.Y. Chung, K. Burgess// *Chem. Soc. Rev.* 2013. – 42. – 77-88.

54 Zhao J. The triplet excited state of Bodipy: formation, modulation and application/ J. Zhao, K. Xu, W. Yang, Z. Wang, F. Zhong// *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – 44. – 8904-8939.

55 Fang M. Emission Spectra of σ - π -Conjugated Organosilicon Copolymers Consisting of Alternating Dimethylsilylene and Aromatic Units/ M. Fang, A. Watanabe, M. Matsuda// *Macromolecules.* – 1996. – 29(21). – 6807-6813.

56 Moreau C. Third-Order Nonlinear Optical Properties in the Excited State of Well-Defined Thiophene-Dimethylsilyl Co-oligomers/ C. Moreau, F. Serein-Spirau, Jean F. Létard, R. Lapouyade, G. Jonusauskas, C. Rullière// *J. Phys. Chem. B.* – 1988. – 102(9). – 1487-1497.

57 Kwak G. Poly(silyleneethynylene) and Poly(silylene-phenyleneethynylene): Synthesis and Photophysical Properties Related to Charge Transfer/ G. Kwak, T. Masuda// *Macromolecules.* – 2002. – 35. – 4138-4142.

58 Ponomarenko S.A. Bithiophenesilane-Based Dendronized Polymers: Facile Synthesis and Properties of Novel Highly Branched Organosilicon Macromolecular Structures/ S.A. Ponomarenko, N.N. Rasulova, Y.N. Luponosov, N.M. Surin, M.I. Buzin, I.Leshchiner, S.M. Peregudova, A.M. Muzafarov// *Macromolecules.* – 2012. – 45. – 2014-2024.

59 Borshchev O.V. Bithiophenesilane Dendrimers: Synthesis and Thermal and Optical Properties/ O.V. Borshchev, S.A. Ponomarenko, N.M. Surin, M.M. Kaptyug, M.I. Buzin, A.P. Pleshkova, N.V. Demchenko, V.D. Myakushev, A.M. Muzafarov// *Organometallics.* – 2007. – 26(21). – 5165-5173.

60 Shumilkina E.A. Synthesis and optical properties of linear and branched bithienylsilanes/ E.A. Shumilkina, O.V. Borshchev, S.A. Ponomarenko, N.M. Surin, A.P. Pleshkova, A.M. Muzafarov// *Mendeleev Commun.* – 2007. – 17(1). – 34-36.

61 Сурин Н.М. Спектрально-люминесцентные свойства олиготиофенсилановых дендритных макромолекул/ Н.М. Сурин, О.В. Борщев, Ю.Н. Лупоносов, С.А. Пономаренко, А.М. Музафаров// *Журнал Физической Химии.* – 2010. – 84(11). – 2168-2174.

62 Luponosov Y.N. First Organosilicon Molecular Antennas/ Y.N. Luponosov, S.A. Ponomarenko, N.M. Surin, O.V. Borshchev, E.A. Shumilkina, A.M. Muzafarov// *Chem. Mater.* – 2009. – 21. – 447-455.

63 Борщёв О.В. Разветвленные олиготиофенсиланы с эффективным безызлучательным переносом энергии между фрагментами/ О.В. Борщёв, С.А. Пономаренко, Е.А. Клеймюк, Ю.Н. Лупоносов, Н.М. Сурин, А.М. Музафаров// *Известия Академии Наук Серия Химическая.* – 2010. – 4. – 781-789.

64 Luponosov Y.N. Nanostructured Organosilicon Luminophores for Effective Light Conversion in Organic Light Emitting Diodes/ Y.N. Luponosov, N.M. Surin, D.K. Susarova, M.I. Buzin, D.V. Anokhin, D.A. Ivanov, P.A. Troshin, S.A. Ponomarenko// *Org. Photonics Photovolt.* – 2015. – 3(1). – 148-155.

65 Polinskaya M.S. Synthesis and properties of a new luminescent oligoarylsilane dendrime/ M.S. Polinskaya, O.V. Borshchev, Y.N. Luponosov, N.M. Surin, A.M. Muzafarov, S.A. Ponomarenko/ *Mendeleev Commun.* – 2011. – 21(2). – 89-91.

66 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, V.A. Belov, O.V. Borshchev, A.A. Burenkov, M.V. Danilov, A.G. Kovalenko, Y.N. Luponosov, S.A. Ponomarenko, V.N. Stekhanov, N.M. Surin, S.A. Zav'yalov, M.Y. Yablokov// *Nucl. Instrum. Meth. A.* – 2012. – 695. – 403-406.

67 Ponomarenko S.A. Nanostructured organosilicon luminophores as a new concept of nanomaterials for highly efficient down-conversion of light/ S.A. Ponomarenko, N.M. Surin, O.V. Borshchev, M.S. Skorotetsky, A.M. Muzafarov// Proc. SPIE. – 2015. – 9545(954509).

68 Ли Дж.Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций/ Дж.Дж.Ли; пер. с англ. В.М. Демьянович. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2006. – 456 с.

69 Анаников В.П. Развитие методологии современного селективного органического синтеза: получение функционализированных молекул с атомарной точностью/ В.П. Анаников, Л.Л. Хемчян, Ю.В. Иванова, В.И. Бухтияров, А.М. Сорокин, И.П. Просвирин, С.З. Вацадзе, А.В. Медведько, В.Н. Нуриев, А.Д. Дильман, В.В. Левин, И.В. Коптюг, К.В. Ковтунов, В.В. Живонитко, В.А. Лихолобов, А.В. Романенко, П.А. Симонов, В.Г. Ненайденко, О.И. Шматова, В.М. Музалевский, М.С. Нечаев, А.Ф. Асаченко, О.С. Морозов, П.Б. Джеваков, С.Н. Осипов, Д.В. Воробьева, М.А. Топчий, М.А. Зотова, С.А. Пономаренко, О.В. Борщев, Ю.Н. Лупоносов, А.А. Ремпель, А.А. Валеева, А.Ю. Стахеев, О.В. Турова, И.С. Машковский, С.В. Сысолятин, В.В. Малыхин, Г.А. Бухтиярова, А.О. Терентьев, И.Б. Крылов// Успехи химии. – 2014. – 83(10). – 885-985.

70 Ijadi-Maghsoodi S. Synthesis and study of silylene-diacetylene polymers/ S. Ijadi-Maghsoodi, T.J. Barton// Macromolecules. – 1990. – 23. – 4485-4486.

71 Luh T. Alternating divinylarene–silylene copolymers/ T. Luh, Y. Chenga// Chem. Commun. – 2006. – 4669-4678.

72 Yeh M. Thorpe–Ingold Effect on Photoinduced Electron Transfer of Dialkylsilylene-Spaced Divinylarene Copolymers Having Alternating Donor and Acceptor Chromophores/ M. Yeh, H. Lin, T. Lim, S. Lee, C. Chen, W. Fann, T. Luh// Macromolecules. – 2007. – 40. – 9238-9243 .

73 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// J. Phys. Chem. A. – 2015. – 119(27). – 6937-6948.

74 Kakiage K. Highly_efficient dye_sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl_anchor and carboxy_anchor dyes/ K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J. Fujisawab, M. Hanaya// Chem. Commun. – 2015. – 51. – 15894-15897.

75 Amadelli R. Design of antenna-sensitizer polynuclear complexes. Sensitization of titanium dioxide with $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]_2\text{Ru}(\text{bpy}(\text{COO})_2)_2^{2-}$ / R. Amadelli, R. Argazzi, C.A. Bignozzi, F. Scandola// J. Am. Chem. Soc. – 1990. – 112. – 7099-7103.

76 Odobel F. Preparations and Characterizations of Bichromophoric Systems Composed of a Ruthenium Polypyridine Complex Connected to a Difluoroborazaindacene or a Zinc Phthalocyanine Chromophore/ F. Odobel, H. Zabri// Inorg. Chem. – 2005. – 44. – 5600-5611.

77 Siegers C. A Dyadic Sensitizer for Dye Solar Cells with High Energy-Transfer Efficiency in the Device/ C. Siegers, J. Hohl-Ebinger, B. Zimmermann, U. Wurfel, R. Muelhaupt, A. Hinsch, R. Haag// ChemPhysChem. – 2007. – 8. – 1548-1556.

78 Siegers C. Overcoming Kinetic Limitations of Electron Injection in the Dye Solar Cell via Coadsorption and FRET/ C. Siegers, U. Wurfel, M. Zistler, H. Gores, J. Hohl-Ebinger, A. Hinsch, R. Haag// ChemPhysChem. – 2008. – 9. – 793-798.

79 Yella A. Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)–Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency/ A. Yella, H.-W. Lee, H.N. Tsao, C. Yi, A.K. Chandiran, M.K. Nazeeruddin, E.W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S.M. Zakeeruddin, M. Gratzel// Science. – 2011. – 334. – 629-634.

80 Yeon L.C. Dye Sensitized Solar Cells: TiO₂ Sensitization with a Bodipy-Porphyrin Antenna System/ L.C. Yeon, T.H. Joseph// *Langmuir*. – 2010. – 26. – 3760-3765.

81 Chen G. Squaraine dyes for organic photovoltaic cells/ G. Chen, H. Sasabe, T. Igarashi, Z. Hong, J. Kido// *J. Mater. Chem. A*. – 2015. – 3. – 14517-14534.

82 Warnan J. Panchromatic Trichromophoric Sensitizer for Dye-Sensitized Solar Cells Using Antenna Effect/ J. Warnan, F. Buchet, Y. Pellegrin, E. Blart, F. Odobel// *Org. Lett.* – 2011. – 13. – 3944-3947.

83 Parussulo A.L.A. Sevenfold enhancement on porphyrin dye efficiency by coordination of ruthenium polypyridine complexes/ A.L.A. Parussulo, B.A. Iglesias, H.E. Toma, K. Araki// *Chem. Commun.* – 2012. – 48. – 6939-6941.

84 Warnan J. Supramolecular light harvesting antennas to enhance absorption cross-section in dye-sensitized solar cells/ J. Warnan, Y. Pellegrin, E. Blart, F. Odobel// *Chem. Commun.* – 2012. – 48. – 675-677.

85 Rawling T. Ruthenium Phthalocyanine-Bipyridyl Dyads as Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells: Dye Coverage versus Molecular Efficiency/ T. Rawling, C. Austin, F. Buchholz, S.B. Colbran, A. M. McDonagh// *Inorg. Chem.* – 2009. – 48. – 3215-3227.

86 Kamat P.V. Boosting the Efficiency of Quantum Dot Sensitized Solar Cells through Modulation of Interfacial Charge Transfer/ P.V. Kamat// *Acc. Chem. Res.* – 2012. – 45. – 1906-1915.

87 Choi H. Synchronized Energy and Electron Transfer Processes in Covalently Linked CdSe–Squaraine Dye–TiO₂ Light Harvesting Assembly/ H. Choi, P.K. Santra, P.V. Kamat// *ACS Nano*. – 2012. – 6. – 5718-5726.

88 Etgar L. Enhancing the efficiency of a dye sensitized solar cell due to the energy transfer between CdSe quantum dots and a designed squaraine dye/ L. Etgar, J.

Park, C. Barolo, V. Lesnyak, S.K. Panda, P. Quagliotto, S.G. Hickey, M.K. Nazeeruddin, A. Eychmuller, G. Viscardi, M. Gratzel// RSC Adv. – 2012. – 2. – 2748-2752.

89 Buhbut S. Built-in Quantum Dot Antennas in Dye-Sensitized Solar Cells/ S. Buhbut, S. Itzhakov, E. Tauber, M. Shalom, I. Hod, T. Geiger, Y. Garini, D. Oron, A. Zaban// ACS Nano. – 2010. – 4. – 1293-1298.

90 Shankar K. Enhanced Harvesting of Red Photons in Nanowire Solar Cells: Evidence of Resonance Energy Transfer/ K. Shankar, X. Feng and C. A. Grimes// ACS Nano. – 2009. – 3. – 788-794.

91 Cai C. Photovoltaic performance of a N719 dye based dye-sensitized solar cell with transparent macroporous anti-ultraviolet photonic crystal coatings/ C. Cai, S. Tseng, M. Kuo, K.A. Lin, H. Yang, R. Lee// RSC Adv. – 2015. – 5. – 102803-102810.

92 Hardin B.E. Increased light harvesting in dye-sensitized solar cells with energy relay dyes/ B.E. Hardin, E.T. Hoke, P.B. Armstrong, J.-H. Yum, P. Comte, T. Torres, J.M.J. Frechet, M.K. Nazeeruddin, M. Gratzel, M.D. McGehee// Nat. Photonics. – 2009. – 3. – 406-411.

93 Qian J. P3HT as hole transport material and assistant light absorber in CdS quantum dots-sensitized solid-state solar cells/ J. Qian, Q.-S. Liu, G. Li, K.-J. Jiang, L.-M. Yang, Y. Song// Chem. Commun. – 2011. – 47. – 6461-6463.

94 Liu Y. Using Resonance Energy Transfer to Improve Exciton Harvesting in Organic-Inorganic Hybrid Photovoltaic Cells/ Y. Liu, M.A. Summers, C. Edder, J.M.J. Frechet, M.D. McGehee// Adv. Mater. – 2005, – 17, – 2960-2964.

95 Kudo N. Improvement of charge injection efficiency in organic-inorganic hybrid solar cells by chemical modification of metal oxides with organic molecules/ N. Kudo, S. Honda, Y. Shimazaki, H. Ohkita, S. Ito, H. Benten// Appl. Phys. Lett. – 2007. – 90(183513).

96 Correia S. High-efficiency luminescent solar concentrators for flexible waveguiding photovoltaics/ S. Correia, P.P. Lima, P.S. André, M.R. Sá Ferreira, L.A. Dias Carlos// Sol. Energ. Mat. Sol. C. – 2015. – 138. – 51-57.

97 Huang X. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters/ X. Huang, S. Han, W. Huang, X. Liu// Chem. Soc. Rev. – 2013. – 42. – 173-201.

98 Uekert T. Nanostructured organosilicon luminophores in highly efficient luminescent down-shifting layers for thin film photovoltaics/ T. Uekert, A. Solodovnyk, S.A. Ponomarenko, A. Osvet, I. Levchuk, J. Gast, M. Batentschuk, K. Forberich, E. Stern, H.-J. Egelhaaf, C.J. Brabec// Sol. Energ. Mat. Sol. C. – 2016. – 155. – 1-8.

99 Cornforth J.W. Heterocyclic Compounds/ J.W. Cornforth; ed. by R.C. Elderfield. – Wiley. New York. – 1956 – Vol. 5.

100 Robinson R. A new synthesis of oxazole derivatives/ R. Robinson// J. Chem. Soc., Trans. – 1909. – 95. – 2167-2174.

101 Hall L.J.H. Syntheses and photophysical properties of some 5(2)-aryl-2(5)-(4-pyridyl)oxazoles and related oxadiazoles and furans/ L.J.H. Hall, J.Y. Chien, J.M. Kauffman, P.T. Litak, J.K. Adams, R.A. Henry, R.A. Hollins// J. Heterocyclic Chem. – 1992. – 29(5). – 1245-1273.

102 Красовицкий Б.М. Препаративная химия органических люминофоров/ Б.М. Красовицкий, Л.М. Афанасиadi. – Харьков: Фолио, 1997. – 208 с.

103 Красовицкий Б.М. Органические люминофоры/ Б.М. Красовицкий, В.М. Болотин. – 2-е изд. перераб. – М.: Химия, 1984, – 336 с,

104 Wan C. Simple and Efficient Preparation of 2,5-Disubstituted Oxazoles via a Metal-Free-Catalyzed Cascade Cyclization/ C. Wan, L. Gao, Q. Wang, J. Zhang, Z. Wang// Org. Lett. – 2010. – 12(17). – 3902-3905.

105 Jiang H. TBHP/I₂-Mediated Domino Oxidative Cyclization for One-Pot Synthesis of Polysubstituted Oxazoles/ H. Jiang, H. Huang, H. Cao, C. Qi// *Org. Lett.* – 2010. – 12(23). – 5561-5563.

106 Oxazoles: synthesis, reactions, and spectroscopy, part A/ ed. by D.C. Palmer. – Wiley-Interscience: Hoboken NJ. – 2003. – 656 c.

107 Evans, D.L. Nickel peroxide dehydrogenation of oxygen-, sulfur-, and nitrogen-containing heterocycles/ D.L. Evans, D.K. Minster, U. Jordis, S.M. Hecht, A.Jr. Mazzu, A.I. Meyers// *J. Org. Chem.* – 1979. – 44(4). – 497-501.

108 Meguro K. Studies on antidiabetic agents. VII. Synthesis and hypoglycemic activity of 4-oxazoleacetic acid derivatives/ K. Meguro, H. Tawada, Y. Sugiyama, T. Fujita, Y. Kawamatsu// *Chem. Pharm. Bull.* – 1986. – 34(7). – 2840-2851.

109 Liu L. 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone Catalyzed Reactions Employing MnO₂ as a Stoichiometric Oxidant/ L. Liu, P.E. Floreancig// *Org. Lett.* – 2010. – 12(20). – 4686-4689.

110 Schollkopf U. 2-Unsubstituted Oxazoles from α -Metalated Isocyanides and Acylating Agents/ U. Schollkopf, R. Schroder// *Angew. Chem. internat. Edit.* – 1971. – 10(5). – 333.

111 Synthesen mit α -metallierten Isocyaniden, XX : α -lithiierte isocyanmethyl-arylsulfide, und ihre umsetzung mit einigen carbonylverbindungen/ U. Schollkopf, E. Blume// *Tetrahedron Lett.* – 1973. – 14(9). – 629-632.

112 Wiley R.H. The chemistry of the oxazoles/ R.H. Wiley// *Chem. Rev.* – 1945. – 37. – 401-442.

113 van Leusen A.M. Synthesis of Oxazoles, Imidazoles and Pyrroles with the Use of Mono-substituted Tosylmethyl Isocyanides /A.M. van Leusen, O. Possel// *Heterocycles.* – 1977. – 7(1). – 77-80.

114 van Leusen A.M. Preparation of thiomethylisocyanides and their use in Heterocyclic syntheses/ A.M. van Leusen, H.E. van Gennepe// Tetrahedron Lett. – 1973. – 14(9). – 627-628.

115 van Leusen D. Synthetic Uses of Tosylmethyl Isocyanide (TosMIC)/ D. van Leusen, A.M. van Leusen// Org. React. – 2003. – 57. – 1-94.

116 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 Lett. – 1972. – 23. – 2369-2372.

117 Burke A.J. Catalytic Arylation Methods: From the Academic Lab to Industrial Processes/ A.J. Burke, C.S. Marques. – Wiley-VCH (Verlag). – 2014. – 528 c.

118 New Trends in Cross-Coupling: Theory and Applications/ ed. by T. Colacot. – Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK. – 2014. – 912 c.

119 Modern Arylation Methods/ ed. by L. Ackermann. – John Wiley & Sons. – 2009. – 561 c.

120 Dondoni A. Synthesis and carbodemetalation reactions of 4-methyl- and 5-aryl-2-(trimethylsilyl)oxazoles. Carbon-carbon bond formation at C-2 of the oxazole ring/ A. Dondoni, G. Fantin, M. Fogagnolo, A. Medici, P. Pedrini// J. Org. Chem. – 1987. – 52(15). – 3413-3420.

121 Reeder M.R. An Improved Method for the Palladium Cross-Coupling Reaction of Oxazol-2-ylzinc Derivatives with Aryl Bromides/ M.R. Reeder, H.E. Gleaves, S.A. Hoover, R.J. Imbordino, J.J. Pangborn// J. Org. Process Res. Dev. – 2003. – 7(5). – 696-699.

122 Bayh, O. Deprotonation of Benzoxazole and Oxazole Using Lithium Magnesates/ O. Bayh, H. Awad, F. Mongin, C. Hoarau, L. Bischoff, F. Trécourt, G.

Quéguiner, F. Marsais, F. Blanco, B. Abarca, R. Ballesteros// *J. Org. Chem.* – 2005. – 70(13). – 5190-5196.

123 Ohta A. Palladium-catalyze Arylation of Furan, Thiophene, Benzo[b]furan and Benzo[b]thiophene/ A. Ohta, Y. Akita, T. Ohkuwa, M. Chiba, R. Fukunaga, A. Miyafuji, T. Nakata, N. Tani, Y. Aoyagi// *Heterocycles.* – 1990. – 31(11). – 1951-1958.

124 Aoyagi Y. Palladium-catalyzed Cross-coupling Ractions of Chloropyrazines with Aromatic Heterocycles/ Y. Aoyagi, A. Inoue, I. Koizumi, R. Hashimoto, K. Tokunaga, K. Gohma, J. Komatsu, K. Sekine, A. Miyafuji, J. Kunoh, R. Honma, Y. Akita, A. Ohta// *Heterocycles.* – 1992. – 33(1). – 257-272.

125 Pivsa-Art S. Palladium-Catalyzed Arylation of Azole Compounds with Aryl Halides in the Presence of Alkali Metal Carbonates and the Use of Copper Iodide in the Reaction/ S. Pivsa-Art, T. Satoh, Y. Kawamura, M. Miura, M. Nomura// *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1998. – 71(2). – 467-473.

126 Do H.-Q. Copper-Catalyzed Arylation of Heterocycle C–H Bonds/ H.-Q. Do, O. Daugulis// *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – 129(41). – 12404-12405.

127 Strotman N. A. Highly Regioselective Palladium-Catalyzed Direct Arylation of Oxazole at C-2 or C-5 with Aryl Bromides, Chlorides, and Triflates/ N.A. Strotman, H.R. Chobanian, Y. Guo, J. He, J.E. Wilson// *Org. Lett.* – 2010. – 12(16). – 3578-3581.

128 Théveau L. Mechanism Selection for Regiocontrol in Base-Assisted, Palladium-Catalysed Direct C-H Coupling with Halides: First Approach for Oxazole- and Thiazole-4-Carboxylates/ L. Thveau, C. Verrier, P. Lassalas, T. Martin, G. Dupas, O. Querolle, L. van Hijfte, F. Marsais, C. Hoarau// *Chem. Eur. J.* – 2011. – 17(51). 14450 – 14463.

129 Yokooji A. Palladium-Catalyzed Direct Arylation of Thiazoles with Aryl Bromides/ A. Yokooji, T. Okazawa, T. Satoh, M. Miura, M. Nomura// *Tetrahedron.* – 2003. – 59(30). – 5685-5689.

130 Liegault B. Establishment of Broadly Applicable Reaction Conditions for the Palladium-Catalyzed Direct Arylation of Heteroatom-Containing Aromatic Compounds/ B. Liégault, D. Lapointe, L. Caron, A. Vlassova, K. Fagnou// *J. Org. Chem.* – 2009. – 74(5). – 1826-1834.

131 Ohnmacht S.A. Direct arylations on water: synthesis of 2,5-disubstituted oxazoles balsoxin and texaline/ S.A. Ohnmacht, P. Mamone, A.J. Culshaw, M.F. Greaney// *Chem. Commun.* – 2008. – 10. – 1241-1243.

132 Turner G.L. Direct Arylation of Thiazoles on Water/ G.L. Turner, J.A. Morris, M.F. Greaney// *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – 46(42). – 7996-8000.

133 Rastogi N. Antimycobacterial activity of chemically defined natural substances from the Caribbean flora in Guadeloupe/ N. Rastogi, J. Abaul, K.S. Goh, A. Devallois, E. Philogène, P. Bourgeois// *FEMS Immunol. Med. Microbiol.* – 1998. – 20(4). – 267-273.

134 Besselièvre F. C-H Bond Activation: A Versatile Protocol for the Direct Arylation and Alkenylation of Oxazoles/ F. Besselièvre, S. Lebrequierb, F. Mahuteau-Betzerb, S. Piguel// *Synthesis.* – 2009. – 20. – 3511-3518.

135 Bellina F. Development and Application of Effective Protocols for the Synthesis of Arylheteroarenes and Biheteroaryls, Including Bioactive Derivatives, by Highly Regioselective Transition Metal Catalyzed Direct Intermolecular Arylation Reactions of Five-Membered Heteroarenes with (Hetero)aryl Halides/ F. Bellina, S. Cauteruccio, R. Rossi// *Curr. Org. Chem.* – 2008. – 12(9). – 774-790.

136 Gorelsky S.I. Analysis of the Concerted Metalation-Deprotonation Mechanism in Palladium-Catalyzed Direct Arylation Across a Broad Range of Aromatic Substrates/ S.I. Gorelsky, D. Lapointe, K. Fagnou// *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – 130(33). – 10848-10849.

137 Kotha S. Synthesis of Bis- and Trisoxazole Derivatives via Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction and van Leusen Oxazole Synthesis/ S. Kotha, V.R. Shah// Synthesis-Stuttgart. – 2007. – 23. – 3653–3658.

138 Dai Y. Enhancement in the gas permeabilities of novel polysulfones with pendant 4-trimethylsilyl- α -hydroxybenzyl substituents/ Y. Dai, M.D. Guiver, G.P. Robertson, Y.S. Kang, K.J. Lee// Macromolecules. – 2003. – 36(18). – 6807–6816.

139 Wang D. Tetrahedral silicon-centered imidazolyl derivatives: Promising candidates for OLEDs and fluorescence response of Ag (I) ion/ D. Wang, Y. Niu, Y. Wang, J. Han, S. Feng// J. Organomet. Chem. – 2010. – 695(21). – 2329-2337.

140 Yu H. Microporous Cyanate Resins: Synthesis, Porous Structure, and Correlations with Gas and Vapor Adsorptions/ H. Yu, C. Shen, M. Tian, J. Qu, Z. Wang// Macromolecules. – 2012. 45(12). – 5140–5150.

141 Пакет программ А.А. Granovsky «Firefly» версии 8.0/8.0.1. – <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html> – проверено 11.08.2016.

142 Hertwig R.H. On the parameterization of the local correlation functional. What is Becke-3-LYP?/ R.H. Hertwig, W. Koch// Chem. Phys. Lett. – 1997. – 268(5-6). – 345-351.

143 Пакет программ V.Dyadkin «SNBL Tool Box» версии 2012-1. – Swiss Norwegian Beam Lines at ESRF: Grenoble, France, 2012.

144 Пакет программ «CrysAlisPro Software System» версии 171.36.24. – Agilent Technologies UK Ltd.: Oxford, UK. – 2012.

145 Пакет программ G.M. Sheldrick «SHELXL97». – University of Gottingen: Germany. – 1997.

146. Toshikazu I. The Acid Catalyzed Decomposition of Diazo Compounds. I. Synthesis of Oxazoles in the BF₃ Catalyzed Reaction of Diazo Carbonyl Compounds

with Nitriles/ I. Toshikazu; S. Ryohei// B. Chem. Soc. Jpn. – 1979. – 52(12). – 3597-3600.

147 Starikova T.Y. A Novel Highly Efficient Nanostructured Organosilicon Luminophore with Unusually Fast Photoluminescence/ T.Y. Starikova, N.M. Surin, O.V. Borshchev, S.A. Pisarev, E.A. Svidchenko, Yu.V. Fedorovd, S.A. Ponomarenko// J. Mater. Chem. C. – 2016. – 4(8). – 4699-4708.

148 Kitahara M. Copper-Mediated Intermolecular Direct Biaryl Coupling/ M. Kitahara, N. Umeda, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura// J. Am. Chem. Soc. – 2011. – 133(7). – 2160–2162.

149 Susarova D. K. ESR spectroscopy as a powerful tool for probing the quality of conjugated polymers designed for photovoltaic applications/ D. K. Susarova, N. P. Piven, A. V. Akkuratov, L. A. Frolova, M. S. Polinskaya, S. A. Ponomarenko, S. D. Babenkob, P. A. Troshin// Chem. Commun. -2015. -51. - 2239-2241.

150 Е.А. Клеймюк/ Синтез и свойства олигоарилсиланов на основе производных 2,5-тиофена и 1,4-фенилена// Дис. уч. ст. канд. хим. наук. - М., - 2011.

151 Ponomarenko S.A. Decyl-End-Capped Thiophene–Phenylene Oligomers as Organic Semiconducting Materials with Improved Oxidation Stability/ S.A. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, A. Elschner, N.M. Alpatova M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid// Chem. Mater. – 2006. – 18(2) – 579-586.

152 Ponomarenko S.A. Star-Shaped Oligothiophenes for Solution-Processible Organic Electronics: Flexible Aliphatic Spacers Approach/ S.A. Ponomarenko, E.A. Tatarinova, A.M. Muzafarov, S. Kirchmeyer, L. Brassat, A. Mourran, M. Moeller, S. Setayesh, D. de Leeuw// Chem. Mater. – 2006. – 18(17). – 4101–4108.

153 Yevlampieva N.P. Mechanisms of Molecular Polarization of Bithiophenesilane Dendrimers in Solutions/ N.P. Yevlampieva, A.P. Khurchak, O.V. Borshchev, Yu.N. Luponosov, E.A. Kleimiyuk, S.A. Ponomarenko, E.I. Ryumtsev// *Polym. Sci., Ser. A*. – 2011. – 53. – 569-577.

154 Surin N. M. Luminescence Spectral Properties of Dendritic Oligothiophenesilane Macromolecules/ N. M. Surin, O. V. Borshchev, Yu. N. Luponosov, S. A. Ponomarenko, A. M. Muzafarov// Russ. J. Phys. Chem. A. – 2010. – **84**. – 1979-1985.

155 Skorotetcky M.S. Novel Cross-Linked Luminescent Silicone Composites Based on Reactive Nanostructured Organosilicon Luminophores/ M.S. Skorotetcky, O.V. Borshchev, N.M. Surin, I.B. Meshkov, A.M. Muzafarov, S.A. Ponomarenko// Silicon. – 2015. – **7**. – 191-200.

156 Grimsdale A.C. Synthesis of Light-Emitting Conjugated Polymers for Applications in Electroluminescent Devices/ A.C. Grimsdale, K.L. Chan, R.E. Martin, P.G. Jokisz, A.B. Holmes// Chem. Chem. Rev. – 2009. – **109**. – 897-1091.

157 Zhang Y. Polymers with Carbazole-Oxadiazole Side Chains as Ambipolar Hosts for Phosphorescent Light-Emitting Diodes/ Y. Zhang, C. Zuniga, S.-J. Kim, D. Cai, S. Barlow, S. Salman, V. Coropceanu, J.-L. Bredas, B. Kippelen, S. Marder// Chem. Mater. – 2011. – **23**. – 4002-4015.

158 Kunga Y.-C. Novel luminescent and electrochromic polyhydrazides and polyoxadiazoles bearing pyrenylamine moieties/ Y.-C. Kunga, S.-H. Hsiao// Polym. Chem. – 2011. – **2**. – 1720-1727.

159 Kulkarni A.P. Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes/ A.P. Kulkarni, C.J. Tonzola, A. Babel, S.A. Jenekhe// Chem. Mater. – 2004. – **16**. – 4556-4573.

160 Kim J.J Synthesis and properties of photoluminescent polymers bearing electron-facilitating oxadiazole derivative side groups/ J.J. Kim, K.S. Kim, S. Baek, H.C. Kim, M.J. Ree// Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 2002. – **40**. – 1173-1183.

161 Surin N. Novel wavelength shifters to improve sensitivity of vacuum photodetectors to Cherenkov light/ N. Surin, O. Borshchev, S. Ponomarenko, M.

Skorotetcky, B. Lubsandorzhiev// Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2014. – 766. – 160-162.