

ЯКИМАНСКИЙ
Антон Александрович

**СОПОЛИМЕРЫ ФЛУОРЕНА С ДИЦИАНО-ПРОИЗВОДНЫМИ СТИЛЬБЕНА И
ФЕНАНТРЕНА ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОННЫХ И ХЕМОСЕНСОРНЫХ УСТРОЙСТВ**

Специальность 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Гатчина
2026

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

Научный руководитель: **Чулкова Татьяна Геннадьевна,**
кандидат химических наук, доцент

**Официальные
оппоненты:** **Борцев Олег Валентинович,**
доктор химических наук, ведущий научный
сотрудник, заведующий лабораторией
функциональных материалов для
органической электроники и фотоники
федерального государственного бюджетного
учреждение науки Института синтетических
полимерных материалов имени
Н.С. Ениколопова Российской академии наук

Возняковский Александр Петрович,
доктор химических наук, заведующий сектором
федерального государственного бюджетного
учреждения «Ордена Ленина и ордена
Трудового Красного Знамени научно-
исследовательский институт синтетического
каучука имени академика С. В. Лебедева»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-Петербургский
государственный технологический институт
(технический университет)"

Защита диссертации состоится « 18 » июня 2026 г. в 11⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 75.1.082.01 на базе федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Большой пр. В. О., 31, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ (Ленинградская обл., г. Гатчина, мкр. Орлова роща, д. 1, тел.: +7 (84371) 460-44) и на сайте по адресу:
https://www.pnpi.nrcki.ru/images/nauka/dissovet/75108201/YakimanskiyAA/Диссертация_Якиманский.pdf

Отзывы на автореферат в одном экземпляре, заверенные печатью, просим отправлять по адресу:
188300, Россия, Ленинградская обл., г. Гатчина, мкр. Орлова роща, д. 1,
Диссертационный совет 75.1.082.01, e-mail: dissovet_macro@pnpi.nrcki.ru

Автореферат разослан « » _____ 2026 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук

Кононова Светлана Викторовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследований. Поли- и сополифлуорены (ПФ и СПФ) – одни из наиболее интересных и ярких представителей π -сопряженных полимерных систем. Они привлекают внимание исследователей своими выдающимися оптоэлектронными характеристиками и возможностью варьирования цветности люминесценции в широких пределах, в сочетании с химической и термической устойчивостью, а также хорошей пленкообразующей способностью и растворимостью в подходящих растворителях, что позволяет создавать качественные светоизлучающие слои (СИС) с помощью недорогого метода полива. Кроме того, для материалов на основе СПФ возможна тонкая настройка цветности и иных характеристик люминесценции благодаря введению дополнительных фрагментов в состав полимера как в 9-е положение флуоренового звена, так и в основную цепь.

Благодаря этому, флуорен-содержащие полимерные материалы находятся на лидирующих позициях в области создания полимерных СИС для оптоэлектронных устройств и, в первую очередь, полимерных органических светоизлучающих диодов (ОСИД). Введение в состав СПФ фрагментов, содержащих электроноакцепторные группы, приводит к формированию донорно-акцепторной структуры, что влияет на интенсивность и цветность люминесценции, а также увеличивает подвижность электронов в слое материала. Поиск новых сомономеров, вводимых в полифлуореновую цепь, выявление закономерностей изменения свойств получаемого материала в зависимости от их химической природы и непосредственно получение новых сополимеров флуорена, способных выступать в роли высокоэффективных материалов для ОСИД, является актуальной задачей. Сополифлуорены обладают фото- и электрофизическими свойствами, позволяющими использовать их и во многих других сферах. Удачные и перспективные примеры использования полимеров и сополимеров на основе флуорена можно встретить в работах, посвященных органическим лазерам, солнечным батареям, устройствам для хранения энергии, фотодиодам и электрохромным материалам.

Отдельного упоминания заслуживает разработка хемосенсорных устройств на основе ПФ и СПФ. В литературе присутствуют примеры селективного определения ионов тяжелых металлов, сложных биологических объектов, нитросодержащих взрывчатых соединений и др. Возможность синтеза широкого набора сополимеров, отличающихся как строением основной цепи, так и боковыми и концевыми фрагментами, в сочетании с высокой эффективностью люминесценции флуорен-содержащих сопряженных систем, позволяет рассчитывать на рост числа исследований в этой области в ближайшем будущем.

В частности, значительный интерес представляет создание хемосенсорных устройств, применимых в сфере здравоохранения. Подобные материалы могут способствовать решению ряда задач в такой глобальной медико-социальной проблеме, как диагностика туберкулеза. Во многих странах мира отмечается активное распространение туберкулеза и рост смертности от него. В повседневной практике врачи нередко испытывают затруднения в диагностике туберкулеза, в особенности, при наличии сопутствующих заболеваний. Важной задачей является диагностика заболевания без выделения микобактерий туберкулеза, что позволяет получать результат анализа быстро. При этом, необходимо добиться его высокой точности. Одна из актуальных задач данной работы – синтез сополимеров флуорена, фотофизические свойства которых меняются под действием β -лактамазы – фермента, выделяемого микобактериями.

Наиболее универсальным методом синтеза СПФ, позволяющим вводить в состав полимера сомомеры различной природы, является поликонденсация по Сузуки. Как правило, в качестве катализаторов этой реакции используют фосфиновые комплексы палладия, обладающие высокой каталитической активностью, но чувствительные к наличию в системе кислорода, поэтому синтез ведут исключительно в инертной атмосфере. В литературе имеются единичные примеры проведения поликонденсации по Сузуки с использованием в качестве катализатора соединений палладия(II), устойчивых к воздействию кислорода, например, ацетата палладия, но такие катализаторы уступают по своей каталитической активности фосфиновым комплексам палладия.

Таким образом, **актуальность работы** определяется необходимостью поиска высокоэффективных катализаторов поликонденсации по Сузуки, позволяющих проводить реакцию без использования инертной атмосферы, разработки новых высокоэффективных светоизлучающих полимерных материалов для органических светоизлучающих диодов, а также хемосенсорных материалов для диагностики туберкулеза.

Целью настоящей диссертационной работы является разработка метода синтеза и синтез сополимеров флуорена с дициано-производными стирбена и фенантрена, изучение их молекулярно-массовых, физико-химических, фото- и электрофизических характеристик и определение областей их возможного применения в различных оптоэлектронных и хемосенсорных устройствах.

Для достижения указанной цели были решены **следующие задачи**:

- Разработка методики проведения реакции поликонденсации по Сузуки на воздухе с применением в качестве катализатора ациклического диаминокарбенового комплекса палладия(II);
- Синтез новых сополимеров 9,9-диоктилфлуорена с различным содержанием дициано-производных стирбена и фенантрена и изучение их фотолюминесцентных свойств;
- Исследование возможности применения полученных сополимеров в роли излучающего слоя в органических светоизлучающих диодах, а также фотопроводящего слоя фотодиодных устройств;
- Модифицирование сополифлуоренов *клозо*-декаборатным кластером и исследование фото- и электролюминесцентных свойств, а также подвижностей носителей зарядов полученных полимеров;
- Синтез сополифлуоренов, содержащих цефалоспориновый фрагмент, и изучение возможности их применения в качестве материала, чувствительного к β -лактамазе.

Методы исследования: решение описанных задач осуществлялось при активном использовании современных методов синтеза и изучения полимеров. Синтез сополимеров проводился с помощью реакции поликонденсации по Сузуки. При этом, был использован не только современный метод синтеза, но и произведена его существенная модификация, позволившая получать качественные сополимеры флуорена без использования инертной атмосферы и с меньшими нагрузками катализатора по палладию. Для изучения физико-химических свойств полученных СПФ использовалось высокотехнологичное оборудование: спектрометр ЯМР, ИК спектрометр с приставкой НПВО, приборы для термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Фото- и электролюминесцентные свойства полученных материалов изучались с помощью

комплекса методов исследования, в число которых входили УФ-спектроскопия, флуориметрия, в том числе, с применением интегрирующей сферы для определения значений абсолютных квантовых выходов люминесценции. Для изучения энергий граничных орбиталей и подвижности носителей зарядов использовались соответственно методы циклической вольтамперометрии (ЦВА) и извлечения носителей заряда линейно возрастающим напряжением (CELIV). Поверхность полученных тонких слоев материала исследовалась с помощью методов атомно-силовой (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Научная новизна работы состоит в том, что:

1. Впервые проведена поликонденсация по Сузуки с применением диаминокарбенового комплекса палладия(II) в открытой системе в смеси этанол-вода.
2. Впервые проведена поликонденсация по Сузуки с применением диаминокарбенового комплекса палладия(II) на воздухе в двухфазной системе толуол-вода.
3. Синтезированы 20 новых сополимеров 9,9-диоктилфлуорена с дициано-производными стильбена и фенантрена и изучены их фотофизические и электролюминесцентные свойства.
4. Предложен один из первых примеров применения сополифлуоренов в роли фотоактивного слоя в фотодиодах.
5. Впервые для сополифлуоренов проведено модифицирование фрагмента сомономера с помощью *клозо*-декаборатного аниона. Изучены фото- и электролюминесцентные свойства полученных полимеров.
6. Синтезированы два сополифлуорена с концевым цефалоспориновым фрагментом, изучена возможность их применения в качестве материалов для хемосенсорных устройств на β -лактамазу.

Практическая значимость работы состоит в том, что:

- Предложена и оптимизирована новая методика синтеза сополимеров флуорена по реакции поликонденсации по Сузуки в открытой системе при помощи каталитической системы на основе ациклического диаминокарбенового комплекса палладия(II), требующая значительно меньшего количества катализатора по сравнению с классическим методом, в котором в качестве катализатора используется комплекс $(PPh_3)_4Pd(0)$;
- Установлено, что фото- и электролюминесцентные свойства полученных сополифлуоренов значительно превосходят свойства аналогичных полимеров, синтезированных классическим методом;
- Синтезированы сополифлуорены со сбалансированными и высокими подвижностями носителей заряда;
- Получены сополифлуорены, проявляющие близкую к белой высокоэффективную фото- и электролюминесценцию;
- Показана перспективность использования сополифлуоренов с дициано-производными стильбена и фенантрена в качестве фотопроводящего слоя в фотодиодах;
- Продемонстрирована возможность использования сополифлуоренов с цефалоспориновым фрагментом для обнаружения β -лактамазы.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Оптимизированные условия реакции поликонденсации по Сузуки с применением ациклического диаминокарбенового комплекса палладия(II) на воздухе

позволяют при использовании меньшего количества катализатора (0.2 мол.% или 0.1 мол.%) достичь бóльших или сравнимых степеней полимеризации сополимеров по отношению к классическому методу с применением 1 мол.% катализатора $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Полученные таким образом сополимеры демонстрируют лучшие квантовые выходы фотолюминесценции и электролюминесцентные свойства в роли светоизлучающих слоев органических светоизлучающих диодов.

- На фотолюминесцентные свойства исследуемых сополифлуоренов влияет степень переноса заряда с основной флуореновой цепи на дицианостильбеновый и дицианофенантреновый фрагменты. При этом, существенную роль играет положение углерод-углеродной связи между флуореновым звеном и соответствующим дицианофрагментом. С ростом количества вводимого сомономера растет эффективность переноса энергии возбуждения на фрагмент эмиттера и наблюдается батохромный сдвиг максимума полосы испускания.

- Новые сополифлуорены, полученные в работе, способны выступать в роли фотоактивного слоя в фотодиодных устройствах и показывать высокие значения (до $2.8 \cdot 10^3$) отношения светового тока к темновому.

- Сополимеры, содержащие дицианостильбеновые и дицианофенантреновые фрагменты, могут быть модифицированы с помощью кластеров бора. Такая модификация приводит к увеличению квантовых выходов фотолюминесценции и подвижностей носителей заряда в тонком слое сополимеров, а также приводит к активации тройной CN связи соответствующего фрагмента, что расширяет круг возможных превращений сополифлуоренов.

- По своим фотофизическим свойствам, сополифлуорены с включением цефалоспоринового фрагмента способны выступать в роли активного материала для создания хемосенсорного устройства на β -лактамазу.

Обоснованность и достоверность полученных данных и сформулированных на их основе выводов подтверждается хорошей воспроизводимостью результатов, логичным и трактуемым изменением свойств синтезированных сополимеров и согласованностью их основных характеристик и изменений этих характеристик в сериях, наблюдавшихся с применением независимых методов исследований.

Апробация работы: Основные результаты исследований в рамках диссертационной работы докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях: XIII Научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «НЕДЕЛЯ НАУКИ-2023» (с междунар. участием) (2023); X Молодежная конференция Института органической химии РАН (2023); XIX, XXI Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (2023, 2025); Девятая Международная осенняя школа-конференция по органической электронике IFSOE 2023 (2023); Всероссийская конференция с междунар. участием «Современные проблемы науки о полимерах» (2023); XXVII, XXVIII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с междунар. участием) (2024, 2025); Всероссийская конференция по люминесценции LUMOS 2024 (2024); XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists «MENDELEEV 2024» (2024); XI Всероссийский с международным участием Молодежный научный форум «Open Science 2024» (2024); XVI Международная конференция «Прикладная оптика-2024» (2024); Всероссийская конференция «Полимеры и композиты на их основе, прикладные и экологические решения» (2025); Всероссийская научная конференция с междунар. участием

«Невская фотоника» (2025); 17-я Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с междунар. участием «Современные проблемы науки о полимерах» (2025).

Работа выполнена в соответствии с планом НИР филиала НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС по госзаданию «Методы синтеза и структура полимеров сложного строения и архитектуры для оптоэлектроники и здоровьесбережения» № 1023031700043-2-1.4.4 в лаборатории №14 «Полимерных наноматериалов и композиций для оптических сред», а также в рамках проведения научно-исследовательских работ по гранту РФФИ, проект № 23-43-00060.

Публикации: по материалам диссертации опубликованы 5 статей в рецензируемых отечественных и международных журналах и тезисы 18-ти докладов.

Личный вклад автора состоял в проведении экспериментальной работы по разработке методики проведения реакции поликонденсации по Сузуки в открытой системе, синтезе и модификации полимеров; исследовании полученных полимеров методами ИК-спектроскопии, ТГА и ДСК; измерении спектров поглощения в УФ и видимой области, фотолюминесценции образцов и в непосредственном участии на всех этапах работы: постановке задач, анализе массива данных, полученного с использованием набора физико-химических методов, интерпретации и обобщении полученных результатов, подготовке докладов и публикаций. Исследования и синтетические эксперименты, которые проводились коллегами автора, отмечены соответствующим комментарием в экспериментальной части работы.

Структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, выводов, списка цитированной литературы (202 наименования) и четырех приложений. Работа изложена на 193 страницах и содержит 30 таблиц и 102 рисунка.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи работы, определена научная новизна и практическая значимость полученных результатов, изложены основные положения, выносимые на защиту.

ГЛАВА 1. Обзор литературы

Обзор содержит анализ современного состояния исследований в области синтеза и практического применения поли- и сополифлуоренов. Отдельно рассмотрены полимеры на основе флуорена в роли материалов органических светоизлучающих диодов и хемосенсорных устройств. Формулируются и обосновываются задачи диссертационной работы. Подробно описан метод получения СПФ с помощью реакции поликонденсации по Сузуки как наиболее универсальный и широко применяемый, проведен анализ используемых в ней каталитических систем.

ГЛАВА 2. Экспериментальная часть

В главе приведены характеристики исходных реагентов, описания методик проведения реакции поликонденсации по Сузуки, методы изучения синтезированных полимеров и их фото- и электрофизических свойств.

ГЛАВА 3. Результаты и обсуждение

3.1. Реакция поликонденсации по Сузуки на воздухе с участием ациклического диаминокарбенового комплекса палладия(II)

В работе предложен новый метод проведения поликонденсации по Сузуки в присутствии кислорода воздуха с использованием в качестве катализатора

диаминокарбенового комплекса палладия(II), позволяющий проводить реакцию как в смеси растворителей этанол-вода, так и в двухфазной системе толуол-вода. Таким образом, можно получить π -сопряженные полимеры, растворимые в протонных, а также в неполярных или слабополярных органических растворителях.

3.1.1. Поликонденсация по Сузуки в смеси растворителей этанол-вода

Поли-2,7-(9,9-бис(6-(диэтоксифосфорил)гексил))флуорен (**POEt**) был синтезирован с помощью поликонденсации по Сузуки в водном этаноле на воздухе с использованием диаминокарбенового комплекса **K1** в качестве катализатора под действием микроволнового излучения (Рисунок 1).

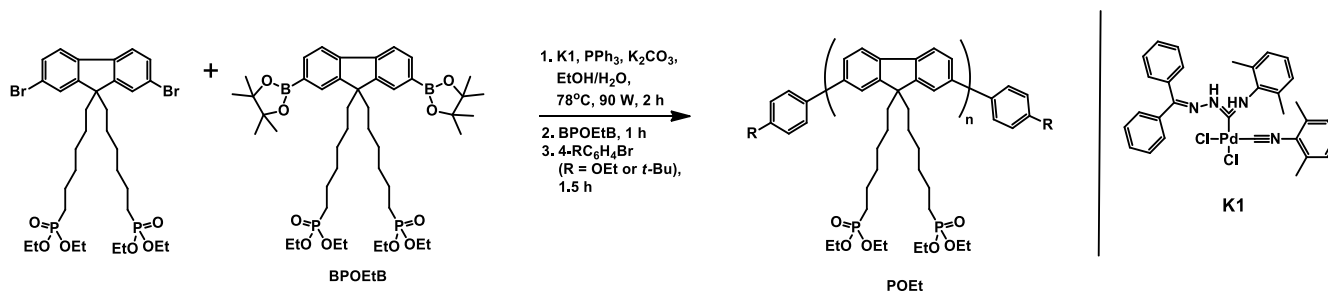


Рисунок 1 – Синтез **POEt** с помощью поликонденсации по Сузуки в смеси растворителей этанол-вода

Уменьшение количества катализатора с 1 мол.% до 0.2 мол.% приводит к увеличению молекулярной массы получающегося полимера (Таблица 1).

Таблица 1 – Молекулярно-массовые характеристики **POEt**, полученного с использованием разного количества катализатора, и данные по электролюминесценции ОСИД с транспортным слоем **POEt**

| № | K1, мол.% | $M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль | PDI | $U_{\text{вкл}}$, В | Макс. яркость, кд/м ² (13 В) | Макс. эфф-ть | |
|---|-----------|------------------------------|-----|----------------------|---|--------------|------------|
| | | | | | | ТЭ, кд/А | СЭ, люм/Вт |
| 1 | 1 | 5.3 | 2.0 | 3.96 | 4390 | 0.26 | 0.14 |
| 2 | 0.2 | 10.8 | 2.5 | 3.20 | 6135 | 0.41 | 0.20 |

M_n – среднечисловая молекулярная масса; PDI – индекс полидисперсности; $U_{\text{вкл}}$ – напряжение включения; ТЭ – токовая эффективность; СЭ – световая эффективность.

Полимеры **POEt** были использованы в качестве материала для электронного транспортного слоя в светоизлучающем устройстве следующей структуры: ITO/PEDOT-PSS (35 нм)/ *p*-TPD (30 нм)/ PVK (5 нм)/ **36PFCN5^I** (70-75 нм)/ **POEt**/ LiF (1 нм)/ Al (80 нм), где в роли дырочного транспортного слоя были использованы поли(*N,N'*-бис-4-бутилфенил-*N,N'*-бифенил)бензидин (*p*-TPD) и поли(9-винилкарбазол) (PVK). Светоизлучающий слой представлял собой СПФ **36PFCN5^I**, синтезированный в рамках данной работы по классическому методу поликонденсации, с использованием в качестве катализатора Pd(PPh₃)₄. Положения энергетических уровней граничных орбиталей в **36PFCN5^I** хорошо подходят для сочетания с соседними электронным и дырочным транспортными слоями (Рисунок 2).

ОСИД с транспортным слоем **POEt**, синтезированным с использованием 0.2 мол.% **K1**, обладает более высокими яркостью электролюминесценции, токовой и световой эффективностями (Таблица 1), что можно объяснить лучшими пленкообразующими свойствами используемого образца **POEt** с большим значением молекулярной массы.

Таким образом, на примере спирторастворимого полимера **POEt** показана возможность синтеза полифлуоренов с помощью поликонденсации по Сузуки с

использованием в качестве катализаторов диаминокарбеновых комплексов палладия(II) на воздухе в смеси растворителей этанол-вода (метод А).

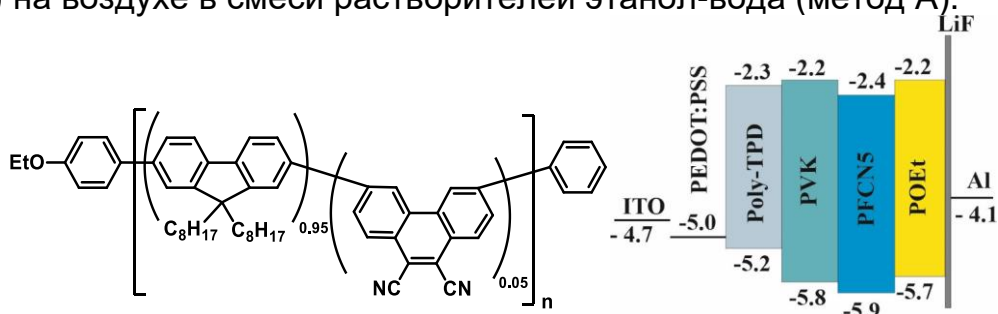


Рисунок 2 – Структура СПФ **36PFCN5**¹ и схема энергетических уровней ОСИД

3.1.2. Поликонденсация по Сузуки в двухфазной системе толуол-вода

Большинство π-сопряженных полимеров растворимы в неполярных или слабополярных органических растворителях, поэтому для их синтеза часто используется двухфазная система толуол-вода. Эти растворители были выбраны для разработки методики поликонденсации по Сузуки на воздухе с применением диаминокарбенового катализатора **K1** (Метод Б, Рисунок 3). Реакцию проводили в присутствии катализатора межфазного переноса, хлорида метилтриоктиламмония (Aliquat® 336), под действием микроволнового излучения.

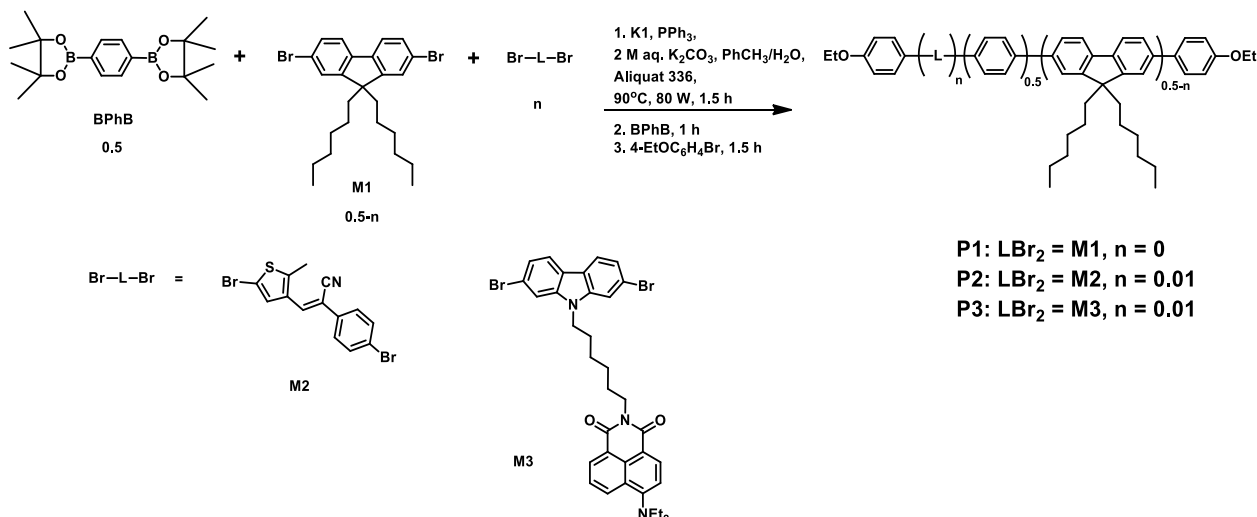


Рисунок 3 – Синтез СПФ с помощью поликонденсации по Сузуки в двухфазной системе толуол-вода

СПФ синтезировали с использованием 2,7-дибром-9,9-дигексилфлуорена (**M1**), сомономера **M2**, содержащего электроноакцепторную циано-группу, а также сомономера **M3** с электронодонорным карбазольным фрагментом. При использовании 1 мол.% катализатора **K1** сополимер **P2-1**, содержащий звенья сомономера **M2**, был получен с наибольшей молекулярной массой (Таблица 2). Этот результат хорошо согласуется с представлениями о реакционной способности арилгалогенидов в реакции Сузуки, так как известно, что арилгалогениды с акцепторными заместителями легче вступают в реакции кросс-сочетания. Однако сополифлуорен **P3-1**, в составе которого есть электронодонорные карбазольные звенья, имеет бóльшую молекулярную массу, чем полимер **P1-1**, что, возможно, связано с лучшей растворимостью мономера **M3** и меньшей агрегацией цепей сополифлуорена **P3-1**.

Поликонденсация по Сузуки с использованием 1 мол.% **K1** на воздухе приводит к получению СПФ с меньшими молекулярными массами (**P1-1**, **P2-1** и **P3-1**), чем

поликонденсация, катализируемая 1 мол.% Pd(PPh₃)₄ в инертной атмосфере (**P1-0**, **P2-0** и **P3-0**; метод В), однако была показана принципиальная возможность синтеза полимеров из сомономеров различной природы с использованием диаминокарбенового комплекса палладия(II) в качестве катализатора на воздухе в двухфазной системе толуол-вода.

Таблица 2 – Условия проведения поликонденсации по Сузуки в системе толуол-вода и молекулярно-массовые характеристики полученных СПФ

| СПФ | Катализатор | [Pd], мол.% | [Pd]:PPh ₃ , моль | M _n ·10 ⁻³ , г/моль | M _w ·10 ⁻³ , г/моль | PDI |
|-------------|------------------------------------|----------------|---------------------------------|--|--|-----|
| P1-0 | Pd(PPh ₃) ₄ | 1 | 1:4 | 14.3 | 39.2 | 2.7 |
| P1-1 | K1 | 1 | 1:4 | 2.2 | 4.0 | 1.8 |
| P2-0 | Pd(PPh ₃) ₄ | 1 | 1:4 | 22.0 | 54.7 | 2.5 |
| P2-1 | K1 | 1 | 1:4 | 7.8 | 18.9 | 2.4 |
| P3-0 | Pd(PPh ₃) ₄ | 1 | 1:4 | 16.1 | 44.1 | 2.6 |
| P3-1 | K1 | 1 | 1:4 | 6.2 | 16.0 | 2.7 |
| P3-2 | K1 ^{а)} | 0.2 | 1:20 | - | - | - |
| P3-3 | K1 ^{б)} | 0.2 | 1:20 | 21.9 | 60.1 | 2.7 |
| P3-4 | K1 ^{б)} | 0.1 | 1:40 | 7.3 | 19.7 | 2.7 |
| P3-5 | K1 ^{в)} | 0.1 | 1:40 | 3.9 | 7.6 | 1.9 |
| P3-6 | K1 ^{б)} | 0.1 | 1:15 | 16.7 | 51.5 | 3.1 |
| P3-7 | K1 ^{б)} | 0.1 | 1:0 | - | - | - |

Добавлен раствор в ^{а)} хлороформе; ^{б)} толуоле; ^{в)} дихлорметане, после чего дихлорметан был удален.

M_w – средневесовая молекулярная масса.

Сополимер **P3** был выбран для дальнейшей оптимизации условий поликонденсации на воздухе. В ходе оптимизации условий синтеза варьировалось количество катализатора и трифенилфосфина, а также изменялся способ добавления катализатора. Данные серии экспериментов **P3** приведены в Таблице 2.

Для эксперимента **P3-3** (0.2 мол.% катализатора) был получен продукт с наибольшей молекулярной массой. Выделено 96 % вещества по массе от теоретической после всех стадий очистки.

Относительно низкие молекулярные массы продуктов **P3-4** и **P3-5** можно объяснить влиянием на процесс изменения соотношения количеств катализатора и трифенилфосфина в системе. Так, в синтезе **P3-1** соотношение [PPh₃]:[Pd] равно 4:1, для **P3-3** это 20:1, а в двух последующих синтезах – уже 40:1. Избыток лиганда, склонного к координации к металлуцентру, способен оказывать существенное влияние на его участие в разных стадиях каталитического цикла и активность, поэтому для эксперимента **P3-6** содержание трифенилфосфина уменьшили до 15:1. В результате получена наибольшая (для синтеза с 0.1 мол.% катализатора **K1**) молекулярная масса продукта. Это значение близко к молекулярной массе продукта, полученного по методу В (**P3-0**).

Эксперимент **P3-7** был проведен в отсутствие трифенилфосфина, в этом случае из реакционной смеси не удалось выделить полимерный продукт. Следовательно, для успешного протекания поликонденсации на воздухе в системе необходим лиганд-восстановитель, однако его количество должно быть сбалансированным.

Спектры поглощения в УФ и видимой области для **P1**, **P2** и **P3** идентичны вне зависимости от метода синтеза. Похожи между собой и спектры фотолюминесценции в соответствующих парах: **P1-0** и **P1-1**, **P2-0** и **P2-1**, **P3-0** и **P3-1**. Спектры поглощения и испускания для образцов **P3-3** и **P3-6**, синтезированных на воздухе, практически

идентичны спектру образца сравнения **P3-0**, полученному по методу В в инертной атмосфере (Рисунок 4). Из спектров фотолюминесценции образцов **P3** видно, что происходит эффективный перенос энергии возбуждения на 4-диэтиламино-1,8-нафталимидный фрагмент с полосой испускания при 484 нм.

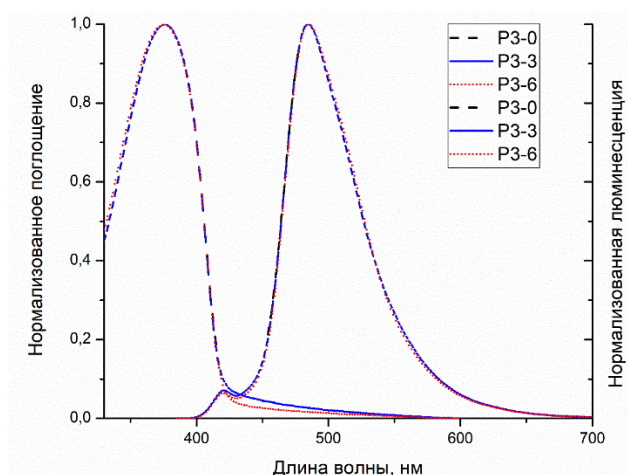


Рисунок 4 – Сравнение спектров поглощения и люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 375$ нм) для пленок образцов **P3-0**, **P3-3** и **P3-6**

При этом, абсолютный квантовый выход фотолюминесценции, измеренный для пленок образцов **P3-3** и **P3-6**, равен соответственно 42 % и 50 %. Это существенно превышает значение в 30 %, полученное для образца **P3-0**.

Образцы **P3-0**, **P3-3** и **P3-6** использовались в качестве материалов для СИС в ОСИД следующего вида: ITO/ PEDOT-PSS (35 нм)/ *p*-TPD (30 нм)/ PVK (5 нм)/ СИС (70-75 нм)/ **POEt** (20 нм)/ LiF (1 нм)/ Al (80 нм). Синтезированные на воздухе СПФ значительно превзошли **P3-0** в этой роли.

При практически идентичной цветности люминесценции максимальная яркость для **P3-3** в 3.5 раза выше, чем для **P3-0**, а максимальная токовая эффективность отличается в два раза. Для образца **P3-6**, полученного с использованием 0.1 мол.% катализатора **K1**, значение яркости увеличивается еще в два раза, а эффективности по току – в полтора раза (Таблица 3).

Таблица 3 – Электролюминесцентные свойства ОСИД с СПФ в роли СИС

| СПФ | $U_{\text{вкл}}$, В | Макс. яркость, кд/м ² (при 13 В) | Макс. эфф-ть | | CIE 1931 | $\lambda_{\text{макс}}$, нм |
|-------------|----------------------|---|--------------|------------|--------------|------------------------------|
| | | | ТЭ, кд/А | СЭ, люм/Вт | | |
| P3-0 | 7.4 | 2450 | 0.95 | 0.27 | [0.23, 0.43] | 486 |
| P3-3 | 7.7 | 8970 | 1.87 | 0.70 | [0.23, 0.45] | 494 |
| P3-6 | 6.0 | 18766 | 2.80 | 1.06 | [0.22, 0.48] | 501 |

$\lambda_{\text{макс}}$ – длина волны максимума испускания

Таким образом, полимеры серии **P3**, синтезированные в двухфазной системе толуол-вода на воздухе с использованием диаминокарбенового катализатора **K1**, существенно превосходят по фото- и электролюминесцентным характеристикам аналогичные полимеры, полученные классическим методом с применением Pd(PPh₃)₄.

Это можно объяснить совокупностью нескольких факторов. Во-первых, в разработанном методе поликонденсации используется в 5–10 раз меньшее количество катализатора, что приводит к уменьшению остаточного палладия в получаемом полимерном материале. Кроме этого, возможно изменение в распределении фрагментов эмиттера по полимерной цепи. Дибромидные мономеры,

Список синтезированных СПФ с различным содержанием дициано-сомономеров и их молекулярно-массовые характеристики представлены в Таблице 4.

Таблица 4 – Молекулярно-массовые характеристики серий СПФ

| СПФ | $M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль | PDI | СПФ | $M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль | PDI | СПФ | $M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль | PDI |
|-----------------|---------------------------------|-----|------------------------------|---------------------------------|-----|------------------|---------------------------------|-----|
| 3FFCN2.5 | 10.6 | 2.2 | 36PFCN0.5 | 34.9 | 2.1 | 27PFCN1 | 15.1 | 1.9 |
| 3FFCN5 | 6.0 | 2.1 | 36PFCN1 | 24.5 | 2.1 | 27PFCN2.5 | 28.4 | 2.5 |
| 4FFCN0.5 | 22.6 | 2.1 | 36PFCN2.5¹ | 12.4 | 1.7 | 27PFCN5 | 23.8 | 2.9 |
| 4FFCN1 | 24.1 | 2.0 | 36PFCN2.5² | 17.1 | 2.1 | 27PFCN10 | 19.1 | 2.7 |
| 4FFCN2.5 | 14.9 | 2.1 | 36PFCN5^I | 14.9 | 2.0 | W1 | 39.9 | 2.2 |
| PF-PCNBr | 46.4 | 2.4 | 36PFCN5^{II} | 11.7 | 2.3 | W2 | 28.1 | 3.0 |

Кроме этого, в Таблице 4 приведены молекулярно-массовые характеристики полученного по методу В полифлуорена **PF-PCNBr** с концевым фрагментом 5-бром-9,10-дицианофенантрен-2-ил.

Спектры ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) всех СПФ содержат интенсивные сигналы ароматических протонов флуорена при 7.70–7.74 (м, 4H) м.д. и 7.86–7.88 (м, 2H) м.д., а также протонов октильных групп при 0.83–0.86 (м, 6H, CH_3) м.д., 1.17–1.25 (м, 24H, CH_2) м.д., и 1.75–2.50 (м, 4H, CH_2) м.д. Сигналы ароматических протонов дицианостильбенового и дицианофенантренового фрагментов в области 7.60–8.12 м.д. малоинтенсивны и частично перекрываются с флуореновыми сигналами, поэтому плохо поддаются количественному анализу. В ИК спектрах образцов можно выделить сильные полосы поглощения валентных колебаний C–H связей при 2920 и 2850 cm^{-1} и полосы валентных колебаний $\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}}$ при 1450 cm^{-1} . Полосу валентных колебаний тройной CN связи, за исключением СПФ **27PFCN10** (2228 cm^{-1}), выделить сложно из-за относительно низкого содержания сомономеров в цепи.

Для СПФ, содержащих 2.5 мол.% сомономеров, были определены температуры начала разложения (T_d) методом ТГА в атмосфере азота. Для **3FFCN2.5** и **4FFCN2.5** они составили 426 °C и 421 °C, а для **36PFCN2.5** и **27PFCN2.5** – 407 °C и 419 °C соответственно.

3.2.2. Фотофизические свойства синтезированных СПФ

Были изучены фотофизические свойства тонкого слоя пленок СПФ, полученных из раствора в толуоле с концентрацией 10 мг/мл. Значения максимумов поглощения образцов близки и находятся в диапазоне 379 – 393 нм.

В спектрах фотолюминесценции рассматриваемых образцов наблюдаются полосы испускания в области 430 – 495 нм, характерные для колебательной структуры флуоренового фрагмента, и полоса в более длинноволновой области, соответствующая фрагменту дициано-содержащего эмиттера.

Для серии **3FFCNx** в спектрах доминирует группа полос испускания флуоренового фрагмента при 435, 460 и 493 нм. Полоса испускания дицианостильбена в этом случае находится около 525 – 530 нм. В серии **4FFCNx** наблюдается значительный перенос поглощаемой энергии на фрагмент дицианостильбена уже при введении 0.5 мол.% дицианостильбенового сомономера (Рисунок 7). Намного более эффективный перенос энергии для серии **4FFCNx**, по сравнению с серией **3FFCNx**, можно объяснить наличием прямого полярного сопряжения флуореновых фрагментов с циано-группами дицианостильбена в **4FFCNx**. В результате, образцы серии **3FFCNx** обладают голубым и зеленовато-

голубым свечением, в то время как образцы в серии **4FFCNx** при увеличении доли дицианостильбенового сомономера излучают свет от зеленого до ярко-желтого (Рисунок 8).

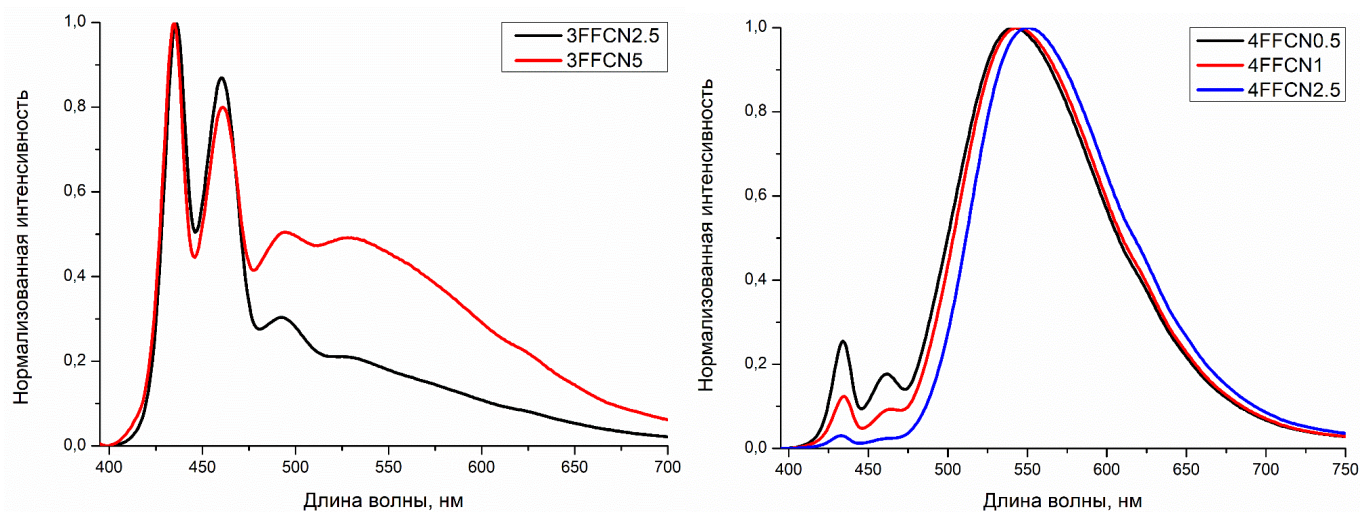


Рисунок 7 – Спектры люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 385 \text{ нм}$) для серий СПФ **3FFCNx** (слева) и **4FFCNx** (справа)

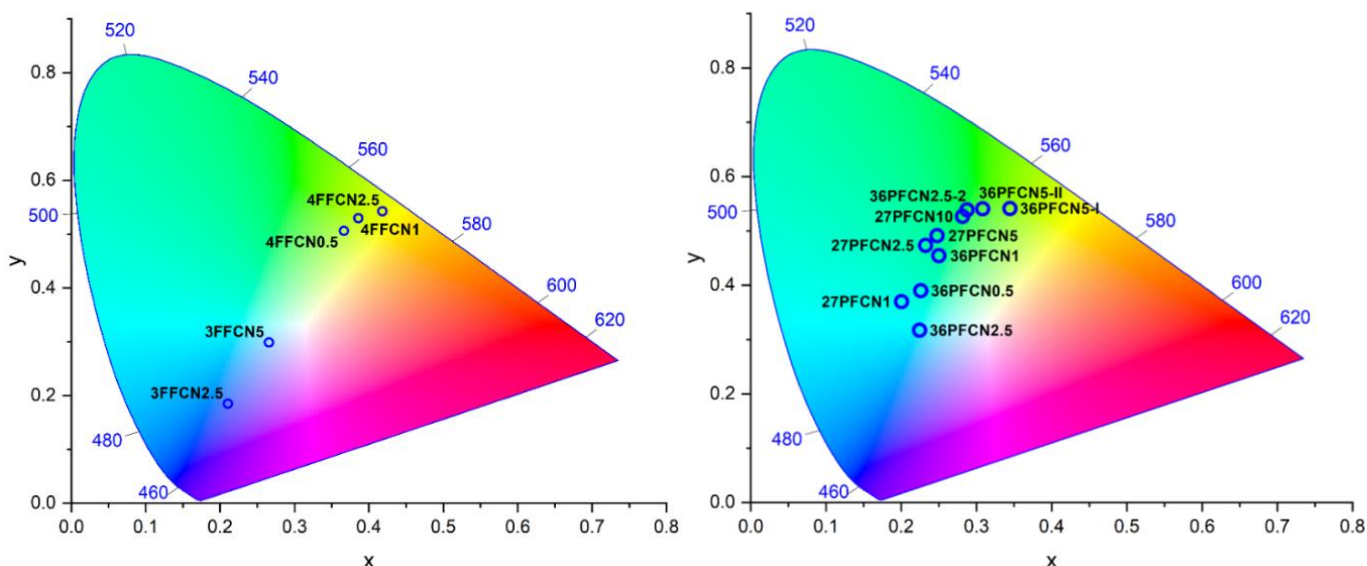


Рисунок 8 – Диаграммы цветности для серий СПФ с дицианостильбеновым (слева) и дицианофенантреновым (справа) фрагментами

Образцы серии **36PFCNx** показывают схожую картину переноса энергии поглощения на эмиттер вплоть до практически полного переноса при введении 5 % дицианофенантренового сомономера (Рисунок 9). При этом, максимум полосы испускания фенантрен-содержащего фрагмента сдвигается от 499 нм для **36PFCN0.5** до 533 нм для **36PFCN5**¹. Пленки полимеров серии **36PFCNx** демонстрируют свечение от ярко-голубого для 0.5 % до желтого с небольшой долей зеленого цвета для 5 % вводимого сомономера (Рисунок 8).

Спектры фотолюминесценции для серии **27PFCNx** представлены на Рисунке 9. В этой серии наблюдается практически полный перенос энергии возбуждения на фенантреновый фрагмент для 2.5 мол.% вводимого сомономера. Максимум полосы постепенно сдвигается в длинноволновую область с увеличением содержания сомономера, составляя 503, 508, 510 и 517 нм для **27PFCN1**, **27PFCN2.5**, **27PFCN5** и **27PFCN10** соответственно. Цветность люминесценции – зелено-голубая, с

переходом в более зеленую область при росте количества вводимого в цепь сомономера (Рисунок 8).

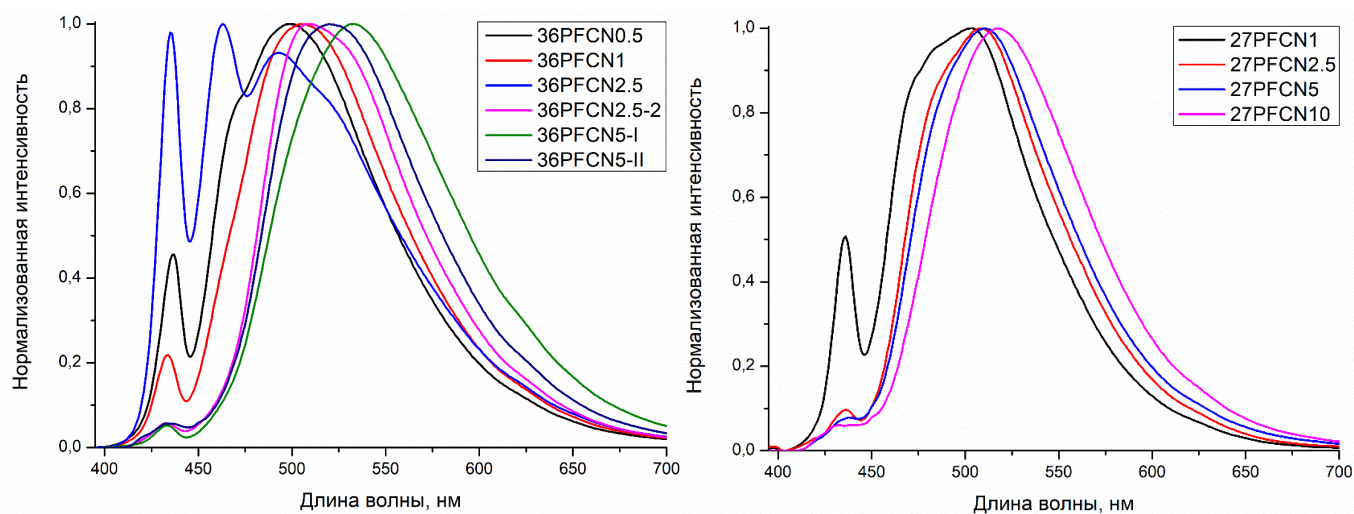


Рисунок 9 – Спектры люминесценции образцов ($\lambda_{\text{возб}} = 385 \text{ нм}$) серий СПФ **36PFCNx** (слева) и **27PFCNx** (справа)

Для четырех образцов полученных СПФ были измерены абсолютные квантовые выходы фотолюминесценции. Их значения для СПФ **3FFCN2.5**, **36PFCN2.5¹** и **27PFCN2.5** достаточно близки и составляют 10, 11 и 15 % соответственно. Наибольший результат был получен для образца **4FFCN2.5** – 32 %.

3.2.3. Электрофизические характеристики синтезированных СПФ

Электролюминесцентные характеристики СПФ (Таблица 5) были изучены на примере ОСИД следующей конфигурации: ITO/ PEDOT-PSS (35 нм)/ *p*-TPD (30 нм)/ PVK (5 нм)/ СИС (70–75 нм)/ **POEt** (20 нм)/ LiF (1 нм)/ Al (80 нм) (Рисунок 2).

Таблица 5 – Электрофизические характеристики ОСИД с СПФ в роли СИС

| СПФ | $U_{\text{вкл}}, \text{ В}$ | Макс. яркость, кд/м^2 | Макс. эфф-ть | | СIE 1931 | $\lambda_{\text{макс}}, \text{ нм}$ |
|------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-------------------|---------------------|--------------|-------------------------------------|
| | | | ТЭ, кд/А | СЭ, люм/Вт | | |
| 3FFCN2.5 | 4.1 | 4564 | 0.45 | 0.21 | [0.24, 0.38] | 433, 465, 492, 517 |
| 4FFCN0.5 | 4.4 | 4210 | 3.67 | 2.33 | [0.40, 0.53] | 436, 462, 554 |
| 4FFCN1 | 6.0 | 5750 | 1.63 | 0.62 | [0.42, 0.53] | 437, 562 |
| 4FFCN2.5 | 4.2 | 4370 | 0.97 | 0.61 | [0.42, 0.55] | 435, 553 |
| 36PFCN0.5 | 4.4 | 4120 | 1.96 | 1.24 | [0.23, 0.42] | 438, 472, 514 |
| 36PFCN1 | 5.1 | 4880 | 1.48 | 0.54 | [0.27, 0.50] | 436, 520 |
| 36PFCN2.5¹ | 4.0 | 9230 | 3.33 | 1.33 | [0.27, 0.46] | 436, 470, 523 |
| 36PFCN2.5² | 5.0 | 2290 | 0.33 | 0.11 | [0.30, 0.55] | 436, 532 |
| 36PFCN5^I | 4.0 | 4160 | 0.28 | 0.14 | [0.34, 0.57] | 433, 539 |
| 36PFCN5^{II} | 4.0 | 4800 | 0.31 | 0.08 | [0.29, 0.54] | 438, 522 |
| 27PFCN1 | 3.1 | 10857 | 0.80 | 0.53 | [0.22, 0.41] | 438, 497 |
| 27PFCN2.5 | 3.3 | 5791 | 0.37 | 0.22 | [0.27, 0.48] | 436, 509 |
| 27PFCN5 | 4.9 | 5056 | 0.34 | 0.15 | [0.27, 0.55] | 438, 522 |
| W1 | 8.0 | 886 | 0.34 | 0.10 | [0.30, 0.32] | 437, 464, 501, 535, 600 |
| W2 | 4.9 | 10602 | 1.59 | 0.80 | [0.32, 0.33] | 443, 471, 514, 609 |

Энергетические уровни ВЗМО и НСМО изученных с помощью метода ЦВА образцов пленок СПФ изменяются незначительно как при изменении содержания

вводимого сомономера с циано-группами, так и при варьировании его структуры, и находятся в диапазонах (–5.93/–5.99) эВ и (–2.38/–2.44) эВ соответственно.

Наибольшей максимальной яркостью внутри серий обладают образцы **4FFCN1**, **36PFCN2.5¹**, **27PFCN1**, а эффективностью по току – **4FFCN0.5**, **36PFCN2.5¹**, **27PFCN1**.

С помощью метода CELIV было показано, что полученные образцы СПФ имеют относительно высокие и сбалансированные значения подвижностей носителей зарядов (Таблица 6).

Таблица 6 – Подвижность носителей заряда для образцов СПФ

| СПФ | μ^e , см ² /В·с | μ^h , см ² /В·с | СПФ | μ^e , см ² /В·с | μ^h , см ² /В·с |
|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|--------------------------------|--------------------------------|
| 3FFCN2.5 | $2.8 \cdot 10^{-6}$ | $2.8 \cdot 10^{-6}$ | 3FFCN2.5+B₁₀H₁₁[*] | $7.1 \cdot 10^{-6}$ | $9.0 \cdot 10^{-6}$ |
| 4FFCN0.5 | $4.4 \cdot 10^{-6}$ | $5.7 \cdot 10^{-6}$ | 4FFCN0.5+B₁₀H₁₁[*] | $7.1 \cdot 10^{-6}$ | $8.5 \cdot 10^{-6}$ |
| 4FFCN1 | $7.3 \cdot 10^{-6}$ | $6.7 \cdot 10^{-6}$ | 4FFCN1+B₁₀H₁₁[*] | $9.0 \cdot 10^{-6}$ | $5.5 \cdot 10^{-6}$ |
| 4FFCN2.5 | $1.7 \cdot 10^{-6}$ | $2.3 \cdot 10^{-6}$ | 4FFCN2.5+B₁₀H₁₁[*] | $13.3 \cdot 10^{-6}$ | $19.5 \cdot 10^{-6}$ |
| 36PFCN0.5 | $3.6 \cdot 10^{-6}$ | $0.8 \cdot 10^{-6}$ | 27PFCN1 | $2.6 \cdot 10^{-5}$ | $4.2 \cdot 10^{-5}$ |
| 36PFCN1 | $5.1 \cdot 10^{-7}$ | $4.2 \cdot 10^{-7}$ | 27PFCN2.5 | $5.2 \cdot 10^{-5}$ | $2.1 \cdot 10^{-5}$ |
| 36PFCN2.5¹ | $1.6 \cdot 10^{-6}$ | $2.6 \cdot 10^{-6}$ | 27PFCN5 | $3.5 \cdot 10^{-6}$ | $3.5 \cdot 10^{-6}$ |

μ^e – подвижность электронов; μ^h – подвижность дырок.

* - СПФ, модифицированные кластером [B₁₀H₁₁]⁻.

Из данных Таблицы 6 видно, что полученные СПФ не уступают по электронной проводимости полифлуорену **POEt**, применяемому в качестве электронного транспортного слоя и имеющему подвижность электронов $\mu_e = 3 \cdot 10^{-7}$ см²/В·с, а самые высокие значения (для **27PFCN2.5**) превышают это значение более чем на два порядка.

Ряд образцов был опробован в роли активного слоя в фотодетекторах следующей архитектуры: ITO/ PEDOT-PSS (30 нм)/ СПФ (80 нм)/ PTCDI (30 нм)/ C₆₀ (20 нм)/ 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин (7.5 нм)/ Al (80 нм). Слой N,N'-ди(2-этилгексил)-3,4,9,10-перилендикарбоксимид (PTCDI) был использован, поскольку его низколежащая НСМО (–3.9 эВ) хорошо сочетается с электроноакцепторным слоем C₆₀. В результате, комбинация слоев СПФ и PTCDI дает наибольшие значения отношения светового тока I_{св} к темновому I_т (Таблица 7).

Таблица 7 – СПФ в роли фотоактивного слоя в фотодиодах

| Фотопроводящий слой | I _{св} /I _т | | |
|------------------------------------|---------------------------------|--------------------------|------------------------|
| | $\lambda_{обл} = 405$ нм | $\lambda_{обл} = 500$ нм | Облучение белым светом |
| 3FFCN2.5 | 41 | - | 262 |
| 4FFCN2.5 | 40 | - | 512 |
| 36PFCN2.5¹ | 45 | - | 1178 |
| 27PFCN2.5 | 17 | - | 271 |
| 27PFCN5 | 2 | - | 18 |
| 4FFCN2.5/PTCDI | 80 | 45 | 1629 |
| 36PFCN2.5¹/PTCDI | 82 | 52 | 1736 |
| 3FFCN2.5/PTCDI | 32 | 4 | 312 |
| 27PFCN2.5/PTCDI | 34 | 5 | 477 |
| 27PFCN5/PTCDI | 35 | 9 | 566 |

$\lambda_{обл}$ – длина волны облучения.

3.2.4. Синтез СПФ, проявляющих белую электролюминесценцию

В работе были получены СПФ, обладающие белой люминесценцией. Для подбора оптимального состава сомономеров была изучена цветность люминесценции смесей ПФ и СПФ с зеленым (дицианостильбен) и красным (4,7-бис(тиен-2-ил)бензо[с][1,2,5]тиадиазол) эмиттерами. Основываясь на полученных данных о смеси полимеров, поликонденсацией по Сузуки в инертной атмосфере по методу В был синтезирован СПФ **W1**, содержащий в качестве люминофоров 9,9-диоктилфлуореновый (синяя люминесценция), дицианостильбеновый (желто-зеленая люминесценция) и 4,7-бис(тиен-2-ил)бензо[с][1,2,5]тиадиазольный (красная люминесценция) фрагменты (Рисунок 10).

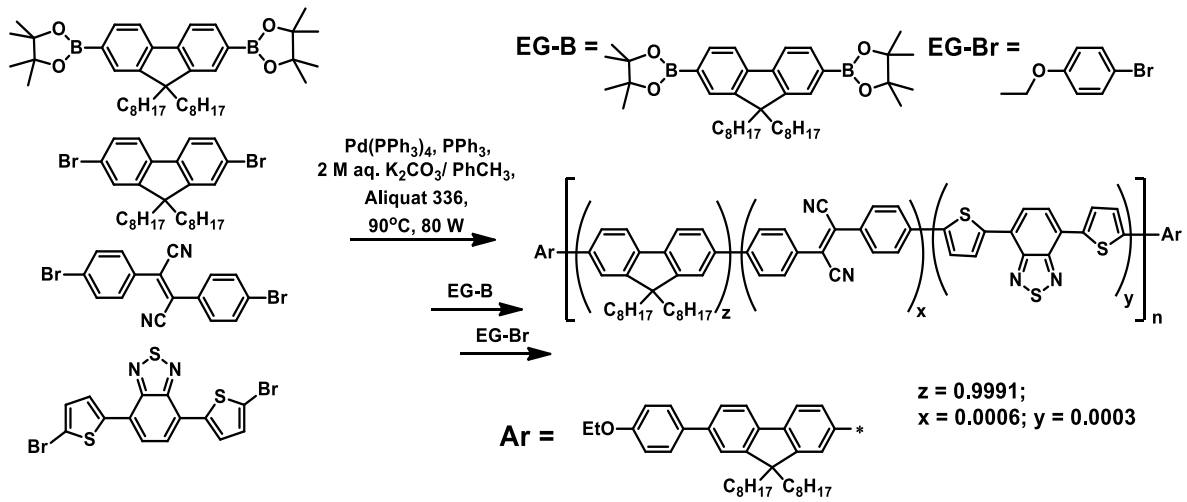


Рисунок 10 – Синтез СПФ **W1** поликонденсацией по Сузуки

Молекулярно-массовые характеристики СПФ **W1** представлены в Таблице 4. Координаты цветности электролюминесценции для пленки **W1** даны в Таблице 5.

Для улучшения электролюминесцентных характеристик СИС, в дополнение к имеющимся сомономерам, в состав полимерной цепи был введен дибензотиофен-*S,S*-диоксид для увеличения подвижности электронов, а также в качестве концевой группы был использован 4-(*N,N*-дифениламино)фенил для сбалансированной дырочной подвижности. Схема синтеза СПФ **W2** с помощью поликонденсации по Сузуки на воздухе по методу Б представлена на Рисунке 11.

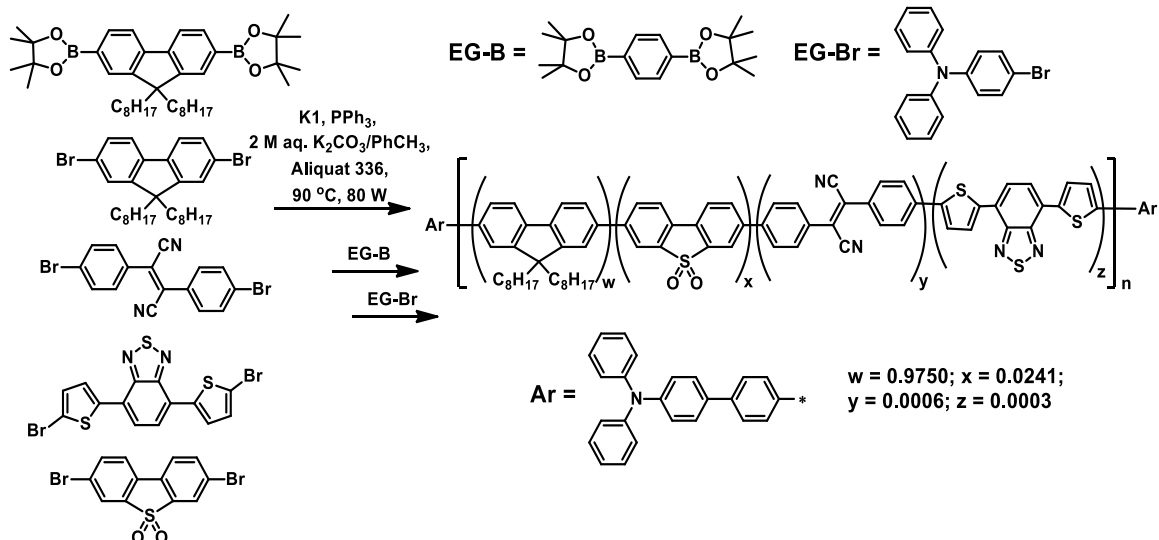


Рисунок 11 – Синтез СПФ **W2** поликонденсацией по Сузуки на воздухе

Молекулярно-массовые характеристики СПФ **W2** приведены в Таблице 4. Вид спектра фотолюминесценции образца **W2** незначительно отличается от спектра **W1**. Цветность электролюминесценции образца **W2** – белая (Таблица 5). Для образца **W2**, по сравнению с **W1**, значение максимальной яркости выросло более чем на порядок, а также значительно увеличились токовая и световая эффективности (Таблица 5).

3.3. Модифицирование сополимеров 9,9-диоктилфлуорена с дициано-производными стильбена и фенантрена *клозо*-декаборатным кластером

Клозо-декаборатные кластеры обладают высокой устойчивостью и уникальной трехмерной ароматической структурой. Анионные кластеры бора $[B_{10}H_{11}]^-$ и $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ малотоксичны, поэтому их соединения находят применение в биомедицине. Благодаря своему электронному строению, кластеры бора могут быть использованы в люминесцентных материалах.

Один из хорошо изученных способов получения производных *клозо*-декаборатных кластеров – реакция между кластером бора и органическими нитрилами вида RCN, приводящая к образованию нитрильных производных общего вида $[B_{10}H_9NCR]^-$. Кластеры бора интересны как электронодефицитный фрагмент, способный усилить акцепторные свойства дициано-производных и активировать тройную C≡N связь сомономера для последующего нуклеофильного присоединения.

Реакцию между СПФ, содержащими циано-группы, и *клозо*-декаборатным анионом проводили в безводном дихлорметане или дихлорэтано в инертной атмосфере при температуре 45 °С (для СПФ с дицианостильбеновыми звеньями) или 80 °С (для СПФ с дицианофенантреновыми звеньями) в течение 6-16 ч. Для полного протекания реакции по CN-группам был использован избыток *клозо*-декаборатного аниона по отношению к СПФ (Рисунок 12).

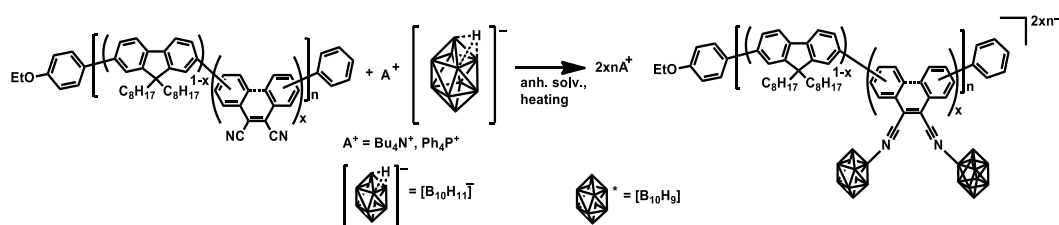


Рисунок 12 – Схема реакции модифицирования СПФ кластером бора

Протекание реакции контролировали с помощью спектроскопии ЯМР 1H и ИК спектроскопии. Последняя позволила наблюдать валентные колебания B–N связей ($2400–2600\text{ см}^{-1}$) в продукте. Эти значения согласуются с данными, полученными для присоединения борных кластеров к низкомолекулярным нитрилам.

Для серий образцов модифицированных СПФ были изучены спектры поглощения и фотолюминесценции пленок. Общий вид спектров поглощения для модифицированных образцов слабо отличается от спектров немодифицированных СПФ. Положение полос в спектрах флуоресценции практически не меняется, однако, как правило, интенсивности флуореновых полос увеличиваются относительно полосы дикарбонитрильного звена. Это может быть связано с наличием отрицательного заряда на кластере бора, что должно препятствовать стягиванию электронной плотности с флуореновых звеньев на карбонитрильный фрагмент.

Сравнение абсолютного квантового выхода фотолюминесценции пленок образцов до и после модифицирования *клозо*-декаборатным анионом показало его рост для всех изученных образцов. Это влияние больше всего проявляется для

образца **3FFCN2.5**, модифицирование которого кластером $[B_{10}H_{11}]^-$ привело к увеличению квантового выхода с 10 % до 22%.

Данные о подвижности носителей зарядов, полученные методом CELIV, также говорят об изменении свойств СПФ после модифицирования. Некоторые примеры приведены в Таблице 6 для дицианостильбен-содержащих СПФ. Значения растут практически для всех образцов, наибольший относительный рост наблюдается для **4FFCN2.5** – почти на порядок.

Для ряда модифицированных сополимеров были изучены их электролюминесцентные свойства в роли СИС в многослойных ОСИД, имеющих следующую структуру: ITO/ PEDOT-PSS (30 нм)/ *p*-TPD(35 нм)/ PVK (5 нм)/ СИС (70–75 нм)/ **POEt** (20 нм)/ LiF (1 нм)/ Al (80 нм).

Наибольший интерес представляет сравнение электролюминесцентных характеристик между образцом СПФ **3FFCN2.5** и его модифицированной кластером бора версией. Яркость последнего уменьшилась примерно на 25 % (3478 кд/м²), однако заметно выросла эффективность по току (с 0.45 до 0.74 кд/А). Это может быть связано со значительным увеличением подвижности носителей зарядов при модифицировании дицианостильбенового фрагмента.

3.4. Синтез сополифлуоренов с цефалоспориновым фрагментом и изучение возможности их применения в роли хемосенсорного материала

Одной из задач работы является синтез сополимеров, фотофизические свойства которых способны изменяться под действием β -лактамазы – фермента, выделяемого микобактериями туберкулеза.

С этой целью были синтезированы СПФ, содержащие концевые группы с цефалоспориновым фрагментом (Рисунок 13), так как известно, что β -лактамаза, выделяемая микобактериями туберкулеза, реагирует с цефалоспорином.

Помимо пары СПФ с концевыми цефалоспориновыми группами, были получены аналогичные СПФ с концевыми тиофенольными группами (Рисунок 13), т.к. такие полимеры должны получаться в ходе взаимодействия β -лактамазы с цефалоспориновыми фрагментами.

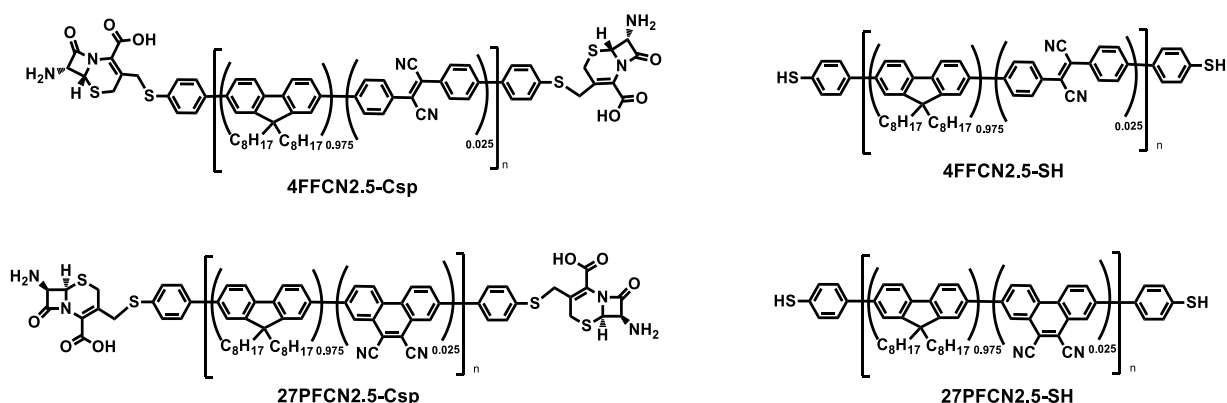


Рисунок 13 – Структуры синтезированных СПФ с концевыми цефалоспориновыми и тиофенольными группами

Проведено сравнение фотолюминесцентных свойств пленок для двух серий СПФ: **27PFCN2.5-SH**, **27PFCN2.5-Csp** и **4FFCN2.5-SH**, **4FFCN2.5-Csp**.

Для серии на основе **27PFCN2.5** принципиальных отличий в спектрах поглощения и фотолюминесценции не обнаружено, значения координат цветности получаются близкими. Вероятно, совокупность почти полного переноса энергии

возбуждения на эмиттер и линейности его вхождения в основную цепь снижает влияние концевых групп на фотолюминесцентные свойства.

Серия на основе **4FFCN2.5** показала перспективные результаты. Картина фотолюминесценции образцов отличается достаточно сильно (Рисунок 14). Наблюдается не только различие в эффективности переноса энергии возбуждения с основной флуореновой цепи на эмиттер, но и длинноволновый сдвиг максимума поглощения, соответствующего последнему, на 6 нм для **4FFCN2.5-SH**.

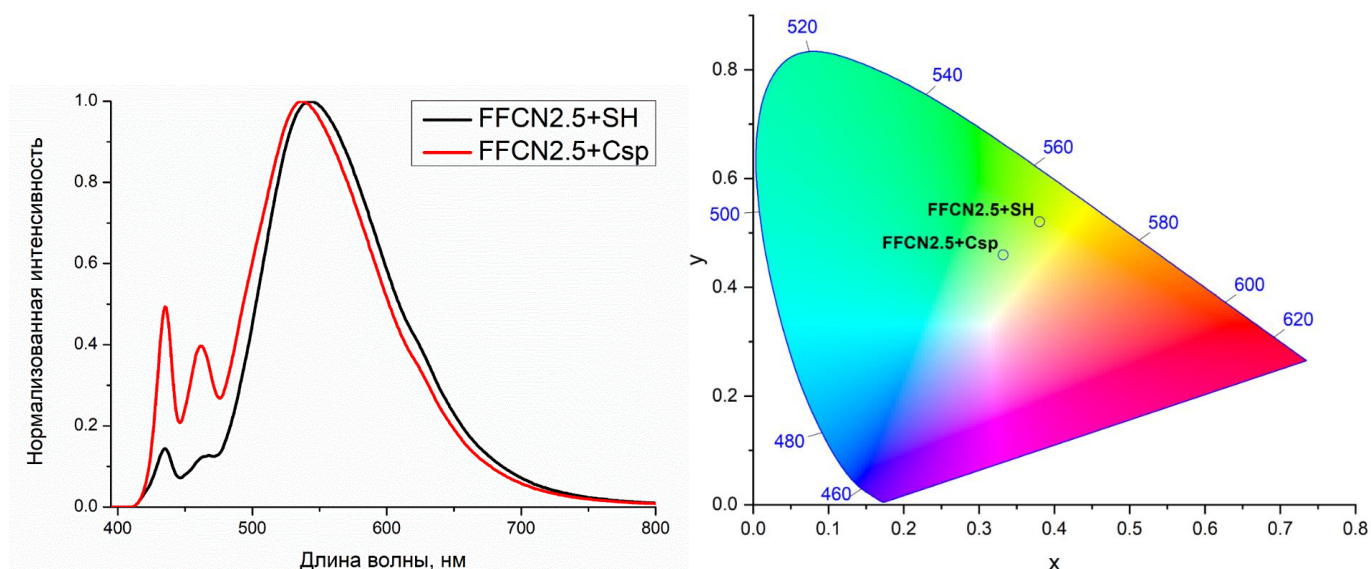


Рисунок 14 – Сравнение спектров фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 385$ нм) и ее цветности для СПФ **4FFCN2.5-Csp** и **4FFCN2.5-SH**

В результате, цветность люминесценции заметно отличается: для **4FFCN2.5-Csp** координаты цветности [0.33, 0.46], а для **4FFCN2.5-SH** – [0.38, 0.52].

В **Приложениях** представлены ИК спектры полученных полимеров и соединений (П1), спектры ЯМР полученных полимеров и соединений (П2), спектры поглощения и фотолюминесценции образцов, не вошедшие в основную часть обсуждения результатов (П3), а также полный список публикаций по теме исследования (П4).

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведена поликонденсация по Сузуки с применением диаминокарбеновых комплексов палладия(II) в присутствии кислорода воздуха в смеси этанол-вода и в двухфазной системе толуол-вода, причем разработанный метод позволяет использовать меньшее количество катализатора в сравнении с классической методикой, требующей проведения реакции в инертной атмосфере.
2. В спектрах фотолюминесценции синтезированных сополимеров 9,9-диоктилфлуорена с дициано-производными стильбена и фенантрена наблюдается эффективный перенос энергии возбуждения на дициано-фрагмент и батохромный сдвиг полосы испускания дициано-производного с ростом его содержания в сополимере.
3. Синтезированные сополифлуорены показали высокие электрофизические характеристики в роли светоизлучающего слоя светодиодов, яркость которых достигает 11000 кд/м². Показано, что включение в цепь сополифлуорена дицианостильбенового сомономера в качестве зеленого люминофора позволяет получить полимер, проявляющий белую электролюминесценцию с высокими яркостью и эффективностью по току.

4. Показано, что полученные сополифлуорены характеризуются высокими и сбалансированными подвижностями носителей заряда, что обуславливает перспективность их применения в качестве фотоактивного материала в фотодиодных устройствах.

5. Установлено, что при присоединении *клозо*-декаборатных кластеров к циано-группам синтезированных сополифлуоренов происходит увеличение подвижности носителей зарядов в слое модифицированных образцов, а также рост квантового выхода фотолюминесценции пленок.

6. Продемонстрирована принципиальная возможность использования дicyаностильбен-содержащих сополифлуоренов с концевым цефалоспориновым фрагментом в качестве хемосенсора на β -лактамазу, выделяемую микобактериями у больных туберкулезом.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи:

1. **Yakimanskiy, A.** Synthesis, Photo- and Electroluminescence of New Polyfluorene Copolymers Containing Dicyanostilbene and 9,10-Dicyanophenanthrene in the Main Chain / **A. Yakimanskiy**, K. Kaskevich, E. Zhukova, I. Berezin, L. Litvinova, T. Chulkova, D. Lypenko, A. Dmitriev, S. Pozin, N. Nekrasova, F. Tomilin, D. Ivanova, A.V. Yakimansky // *Materials*. – 2023. – V. 16. – № 16. – P. 5592.
2. **Yakimanskiy, A.** Effect of Complexation with Closo-Decaborate Anion on Photophysical Properties of Copolyfluorenes Containing Dicyanophenanthrene Units in the Main Chain / **A. Yakimanskiy**, K. Kaskevich, T. Chulkova, E. Krasnopeeveva, S. Savilov, V. Voinova, N. Neumolotov, A. Zhdanov, A. Rogova, F. Tomilin, K. Zhizhin, A.V. Yakimansky // *Micro*. – 2023. – V. 3. – № 4. – P. 930–940.
3. **Yakimanskiy, A.** Fluorene-based π -conjugated polymers for OLEDs: advances, opportunities, and challenges / **A. Yakimanskiy**, M. Mitroshin, T. Chulkova, S. Miltsov, A.V. Yakimansky // *Mendeleev Communications*. – 2024. – V. 34. – № 5. – P. 609–629.
4. Lypenko, D. Photocurrent in the Polyfluorene Copolymer/PTCDI Heterojunction Enhanced by Reabsorption of Fluorescence Emission / D. Lypenko, A. Aleksandrov, A. Dmitriev, **A. Yakimanskiy**, E. Kolesnikov, T. Chulkova, A.V. Yakimansky, A. Tameev // *Chinese Journal of Polymer Science*. – 2024. – V. 42. – № 12. – P. 1941–1947.
5. **Yakimanskiy, A.** Diaminocarbene Palladium(II) Catalyzed Suzuki Polycondensation as a Simple and Efficient Way for Synthesis of π -Conjugated Polymers / **A. Yakimanskiy**, E. Zhukova, A. Kashina, E. Krasnopeeveva, I. Kolesnikov, A. Dmitriev, S. Pozin, N. Nekrasova, A. Alexandrov, D. Lypenko, T. Chulkova, A.V. Yakimansky // *Chinese Journal of Polymer Science*. – 2025. – V. 43. – № 12. – P. 2222–2230.

По материалам диссертации опубликованы тезисы 18 докладов на научных конференциях и симпозиумах.

Тезисы конференций:

1. **Якиманский, А.А.** Сополимеры флуорена и дикарбонитрильных производных стильбена и фенантрена: синтез и фотолюминесцентные свойства / **А.А. Якиманский**, К.И. Каскевич, Т.Г. Чулкова, А.В. Якиманский // XIII-я Научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «НЕДЕЛЯ НАУКИ-2023» (с междунар. участием). Санкт-Петербург. – 2023. – С. 116.
2. Каскевич, К.И. Синтез и фотолюминесцентные свойства сополимеров флуорена и 9,10-дикарбонитрильных производных фенантрена / К.И. Каскевич, **А.А. Якиманский**, Л.С. Литвинова, Т.Г. Чулкова, А.В. Якиманский //

- XXVI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с междунар. участием). Нижний Новгород. – 2023. – С. 189.
3. **Якиманский, А.А.** Каталитическая активность диаминокарбеновых комплексов палладия(II) в поликонденсации по Сузуки / **А.А. Якиманский**, Т.Г. Чулкова, А.В. Якиманский // X Молодежная конференция ИОХ РАН. Москва. – 2023. – С. 274.
 4. Каскевич, К.И. Синтез и свойства сополифлуоренов с дицианопроизводными стильбена и фенантрена / К.И. Каскевич, **А.А. Якиманский**, Е.В. Жукова, Л.С. Литвинова, Д.А. Лыпенко, Т.Г. Чулкова, А.В. Якиманский // XIX Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». п. Эльбрус. – Россия. – 2023. – С. 188.
 5. **Якиманский, А.А.** Синтез, модификация и люминесцентные свойства дицианопроизводных стильбена и фенантрена / **А.А. Якиманский**, К.И. Каскевич, Т.Г. Чулкова, Н.К. Неумолотов, В.В. Воинова, А.С. Баженов, А.П. Жданов, А.В. Якиманский // XIX Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». п. Эльбрус. – Россия. – 2023. – С. 469.
 6. **Yakimanskiy, A.A.** Photo- and electroluminescent properties of novel polyfluorene copolymers containing dicyanostilbene and 9,10-dicyanophenanthrene in the main chain / **A.A. Yakimanskiy**, K.I. Kaskevich, T.G. Chulkova, D.A. Lypenko, F.N. Tomilin, A.P. Zhdanov, A.V. Yakimansky // 9th international fall school on organic electronics IFSOE 2023. Moscow. – Russia. – 2023. – P. 41.
 7. **Якиманский, А.А.** Сополимеры флуорена и дикарбонитрильных производных стильбена и фенантрена, их фото- и электролюминесцентные свойства / **А.А. Якиманский**, К.И. Каскевич, Т.Г. Чулкова, А.П. Жданов, Д.А. Лыпенко, А.В. Якиманский // Всероссийская конференция с междунар. участием «Современные проблемы науки о полимерах». Санкт-Петербург. – 2023. – С. 89.
 8. **Якиманский, А.А.** Фото- и электролюминесцентные свойства новых сополимеров флуорена и дикарбонитрильных производных фенантрена и стильбена / **А.А. Якиманский**, К.И. Каскевич, А.В. Кашина, Т.Г. Чулкова, Д.А. Лыпенко, А.В. Якиманский // XXVII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с междунар. участием). Нижний Новгород. – 2024. – С. 349.
 9. Чулкова, Т.Г. Синтез и люминесцентные свойства нитрильных производных клозо-декаборатного аниона и сополифлуоренов, содержащих циано-группы / Т.Г. Чулкова, **А.А. Якиманский**, В.В. Воинова, А.П. Жданов, А.В. Якиманский // Всероссийская конференция по люминесценции LUMOS 2024. Москва. – 2024. – С. 122.
 10. **Якиманский, А.А.** Диаминокарбеновые комплексы палладия(II) как катализаторы поликонденсации по Сузуки / **А.А. Якиманский**, Е.В. Жукова, А.В. Кашина, Т.Г. Чулкова, А.В. Якиманский // Девятая всероссийская Каргинская конференция «Полимеры 2024». Москва. – 2024. – С. 563.
 11. **Yakimanskiy, A.A.** Acyclic diaminocarbene palladium(II) complexes as Suzuki polycondensation catalysts / **A.A. Yakimanskiy**, E.V. Zhukova, A.V. Kashina, T.G. Chulkova, A.V. Yakimansky // XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists “MENDELEEV 2024”. Saint Petersburg. – Russia. – 2024. – P. 268.
 12. **Якиманский, А.А.** Фото- и электролюминесцентные свойства сополимеров флуорена и дикарбонитрильных производных фенантрена и стильбена / **А.А. Якиманский**, Е.В. Жукова, А.В. Кашина, Т.Г. Чулкова, Д.А. Лыпенко,

- А.В. Якиманский // XI Всероссийский с междунар. участием Молодежный научный форум «Open Science 2024». Гатчина. – 2024. – С. 155.
13. **Якиманский, А.А.** Сополимеры флуорена и дикарбонитрильных производных стильбена и фенантрена – материалы для полимерных органических диодов и фотодиодов / **А.А. Якиманский**, Т.Г. Чулкова, Д.А. Лыпенко, А.В. Якиманский // XVI Международная конференция «Прикладная оптика-2024». Санкт-Петербург. – Россия. – 2024. – С. 75.
 14. **Якиманский, А.А.** Ациклические диаминокарбеновые комплексы палладия(II) – эффективные катализаторы поликонденсации по Судзуки в аэробных условиях для синтеза фото- и электролюминесцентных сополимеров / **А.А. Якиманский**, Е.В. Жукова, А.В. Кашина, Т.Г. Чулкова, А.В. Якиманский // XXVIII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с междунар. участием). Нижний Новгород. – 2025. – С. 310.
 15. Якиманский, А.В. Функционализированные полифлуорены для применения в оптоэлектронике и хемосенсорике / А.В. Якиманский, Т.Г. Чулкова, **А.А. Якиманский**, Д.А. Лыпенко // Всероссийская конференция «Полимеры и композиты на их основе: прикладные и экологические решения». Казань. – 2025. – С. 8.
 16. Якиманский, А.А. Сополимеры флуорена и дикарбонитрильных производных стильбена и фенантрена – материалы для оптоэлектронных и хемосенсорных устройств / **А.А. Якиманский**, Т.Г. Чулкова, Д.А. Лыпенко, А.Р. Тамеев, А.В. Якиманский // XXI Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». п. Эльбрус. – Россия. – 2025. – С. 333.
 17. Чулкова, Т.Г. Синтез и применение сополифлуоренов в оптоэлектронике и хемосенсорике / Т.Г. Чулкова, **А.А. Якиманский**, К.И. Ильина, А.М. Митрошин, Е.В. Жукова, С.А. Мильцов, А.П. Жданов, Д.А. Лыпенко, А.Р. Тамеев, А.В. Якиманский // Всероссийская научная конференция с междунар. участием «Невская фотоника-2025». Санкт-Петербург. – 2025. – С. 147.
 18. Каскевич, К.И. Сополифлуорены с цефалоспориновыми фрагментами как перспективные материалы для хемосенсоров на туберкулез / К.И. Каскевич, Е.В. Жукова, **А.А. Якиманский**, А.В. Кашина, Т.Г. Чулкова, А.В. Якиманский // 17-я Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с междунар. участием «Современные проблемы науки о полимерах». Санкт-Петербург. – 2025. – С. 74.

