

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ПЕТЕРБУРГСКИЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ ИМ.
Б.П. КОНСТАНТИНОВА НАЦИОНАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО
ЦЕНТРА «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

На правах рукописи

ЯКИМАНСКИЙ

Антон Александрович

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

Специальность 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент

Чулкова Татьяна Геннадьевна

г. Гатчина

2026

Оглавление

Список сокращений	5
Введение	7
ЧАСТЬ 1. Обзор литературы	15
Глава 1.1. Применение полимеров на основе флуорена	15
1.1.1. Люминесценция и ее основные характеристики.....	15
1.1.2. Тушение люминесценции.....	19
1.1.3. Поли- и сополифлуорены в роли материалов для ОСИД	22
1.1.3.1. Флуоресценция полифлуоренов и сополифлуоренов.....	23
1.1.3.2. Сополифлуорены, проявляющие фосфоресценцию и термически активную замедленную флуоресценцию.....	34
1.1.4. Применение ПФ и СПФ в хемосенсорах	38
1.1.5. Другие области применения ПФ и СПФ.....	41
Глава 1.2. Методы синтеза поли- и сополифлуоренов	43
1.2.1. Окислительная полимеризация.....	43
1.2.2. Электрохимическая полимеризация.....	44
1.2.3. Полимеризация с прямым арилированием (DArP)	44
1.2.4. Сочетание по Ямомото	45
1.2.5. Сочетание по Стилле	46
1.2.6. Сочетание по Кумаде.....	47
1.2.7. Сочетание по Негиши	47
1.2.8. Поликонденсация по Сузуки.....	48
Заключение к обзору литературы.....	57
ЧАСТЬ 2. Экспериментальная часть.....	59
2.1. Исходные реагенты и вспомогательные вещества	59
2.2. Растворители.....	59
2.2.1. Подготовка растворителей для поликонденсации по Сузуки.....	59
2.3. Синтез исходных реагентов	60
2.4. Синтез ациклического диаминокарбенового комплекса палладия(II).....	61
2.5. Синтез полимеров	63
2.5.1. МЕТОД А: Поликонденсация по Сузуки с применением АДК комплекса палладия(II) в смеси этанол-вода на воздухе	63
2.5.2. МЕТОД Б: Поликонденсация по Сузуки с применением АДК комплекса палладия(II) в смеси толуол-вода на воздухе.....	64
2.5.3. МЕТОД В: Поликонденсация по Сузуки с применением [Pd(PPh ₃) ₄] в смеси толуол-вода в атмосфере аргона.....	65
2.5.4. Синтез поли-2,7-(9,9-бис(6-(диэтоксифосфорил)гексил)флуорена	67

2.5.5. Синтез сополимеров 9,9-диоктилфлуорена и 9,10-дицианофенантрена	67
2.5.6. Синтез сополимеров 9,9-диоктилфлуорена и фумародинитрила.....	67
2.5.7. Синтез полимеров, проявляющих белую люминесценцию	68
2.5.8. Синтез полимера 9,9-диоктилфлуорена с концевой группой 9,10-дицианофенантрена	68
2.5.9. Синтез сополифлуоренов с концевыми группами, содержащими цефалоспориновый фрагмент	68
2.5.10. Анализ данных ИК спектроскопии полученных СПФ.....	68
2.6. Модифицирование СПФ <i>клозо</i> -декаборатным анионом	68
2.6.1. Реакция нуклеофильного присоединения по активированной тройной CN связи	69
2.7. Снятие тетрагидропиранильной защиты с СПФ.....	70
2.8. Методы	70
2.8.1. Молекулярно-массовые характеристики	70
2.8.2. Атомно-силовая микроскопия	71
2.8.3. Циклическая вольтамперометрия.....	71
2.8.4. Формование пленок СПФ для изучения фотолюминесценции	72
2.8.5. Микроволновый реактор	72
2.8.6. Спектроскопия ЯМР ^1H и ^{13}C	72
2.8.7. Спектры поглощения и фотолюминесценции, квантовый выход фотолюминесценции	72
2.8.8. ИК спектроскопия	73
2.8.9. Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия.....	74
2.8.10. Сканирующая электронная микроскопия.....	74
2.8.11. Измерение подвижности носителей зарядов.....	74
2.8.12. Изготовление и изучение фотодиодных устройств	75
2.8.13. Изготовление и изучение ОСИД с СПФ в роли СИС.....	76
ЧАСТЬ 3. Результаты и обсуждение.....	78
Глава 3.1. Реакция поликонденсации по Сузуки на воздухе с участием ациклического диаминокарбенового комплекса палладия(II)	78
3.1.1. Поликонденсация по Сузуки в смеси этанол-вода	78
3.1.2. Поликонденсация по Сузуки в двухфазной системе толуол-вода	84
Глава 3.2. Синтез новых сополимеров 9,9-диоктилфлуорена с дициано-производными стильбена и фенантрена. Изучение их фото- и электрофизических свойств	94
3.2.1. Синтез сополимеров.....	95
3.2.2. Фотофизические свойства синтезированных СПФ	100
3.2.3. Электрофизические характеристики синтезированных СПФ	116
3.2.4. Синтез СПФ, проявляющих белую электролюминесценцию	121

Глава 3.3. Модифицирование сополимеров 9,9-диоктилфлуорена с дициано-производными стильбена и фенантрена <i>клозо</i> -декаборатным кластером.....	125
3.3.1 Реакция нуклеофильного присоединения по активированной тройной CN связи	134
Глава 3.4. Синтез сополифлуоренов с цефалоспориновым фрагментом и изучение возможности их применения в роли хемосенсорного материала	136
Список используемых литературных источников.....	143
Приложения.....	160
Приложение П1. ИК спектры полученных полимеров и соединений	160
Приложение П2. Спектры ЯМР полученных полимеров и соединений	170
Приложение П3. Данные поглощения и фотолюминесценции образцов, не вошедшие в основную часть обсуждения результатов	184
Приложение П4. Полный список публикаций по теме исследования	190
БЛАГОДАРНОСТИ.....	193

Список сокращений

27PDCN – 2,7-дибром-9,10-дицианофенантрен

36PDCN – 3,6-дибром-9,10-дицианофенантрен

3FDCN – 2,3-ди(3-бромфенил)фумародинитрил

4FDCN – 2,3-ди(4-бромфенил)фумародинитрил

SE_{max} , кд/А – максимальная токовая эффективность

CM – сомономер

CMX – сомономер, где X – номер по порядку среди приведенных в тексте структур

EQE_{max} , % - максимальная внешняя квантовая эффективность

FRET – перенос резонансной энергии по механизму Фёрстера

ISC – интеркомбинационная конверсия

IFE – эффект внутреннего фильтра

L_{max} , кд/м² – максимальная яркость

LE_{max} , кд/А – максимальная световая эффективность

NR – безызлучательная релаксация

M_n , M_w , г/моль – среднечисловая и средневзвешенная молекулярная масса

PX – полимер, где X – номер по порядку среди приведенных в тексте структур

PDI – полидисперсность

PET – фотоиндуцированный перенос электрона

RET – резонансный перенос энергии

PLQY, Φ_{fl} , – квантовый выход фотолюминесценции

RISC – обратная интеркомбинационная конверсия

TADF – термически активируемая замедленная флуоресценция

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ВЗМО (НОМО) – высшая занятая молекулярная орбиталь

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ММ – молекулярная масса

НСМО (LUMO) – низшая свободная молекулярная орбиталь

ОСИД – органический светоизлучающий диод

ПФ – полифлуорен

ПАВ – поверхностно-активное вещество

СИС – светоизлучающий слой

СПФ – сополифлуорен

СЭ – световая эффективность

ТЭ – токовая эффективность

ТГА – термогравиметрический анализ

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

ЭЛ – электролюминесценция

Введение

Сополифлуорены, благодаря своим оптоэлектронным свойствам, находят широкое применение в качестве материалов для органических светоизлучающих диодов (ОСИД), фотодиодов, хемосенсоров и других оптоэлектронных устройств [1].

Поли- и сополифлуорены (ПФ и СПФ) – одни из наиболее интересных и ярких представителей π -сопряженных полимерных систем. Они привлекают значительное 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 дешевого метода полива [1, 2, 3]. Кроме того, для материалов на основе СПФ возможна тонкая настройка цветности и других характеристик люминесценции благодаря введению дополнительных фрагментов как функционализацией флуоренового звена в 9-м положении, так и добавлением в реакционную смесь различных сомономеров [4, 5, 6].

Благодаря этому, флуорен-содержащие полимерные материалы находятся на лидирующих позициях в сфере создания полимерных СИС для оптоэлектронных устройств и, в первую очередь, полимерных органических светоизлучающих диодов [2, 3]. Поиск новых сомономеров, вводимых в флуореновую 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 [7, 8, 9, 10, 11, 12], солнечным батареям [13, 14, 15, 16], устройствам для хранения энергии [17, 18, 19, 20], фотодиодам [21, 22, 23, 24, 25] и электрохромным материалам [26, 27].

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.

Отдельного упоминания заслуживает разработка хемосенсорных устройств на основе ПФ и СПФ. В литературе присутствуют примеры селективного определения ионов тяжелых металлов [28, 29, 30, 31, 32], сложных биологических объектов [33, 34], нитросодержащих взрывчатых соединений [35, 36] и др. [37, 38]. 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 актуальной медико-социальной проблеме глобального масштаба, как диагностика туберкулеза [39, 40, 41, 42]. 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. Одной из важных задач является диагностика заболевания без выделения микобактерий туберкулеза, что позволяет получать результат анализа быстро и с высокой точностью [39, 40, 42]. 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 кислорода, поэтому синтез ведут исключительно в инертной атмосфере. Наличие следов кислорода в реакционной смеси приводит к ухудшению воспроизводимости молекулярно-массовых, фотофизических, электрооптических и других характеристик полимерных образцов. В литературе имеются 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 работы является разработка метода синтеза и синтез сополимеров флуорена с дициано-производными стильбена 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 реализации поставленной 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 стильбена 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 СПФ без использования инертной атмосферы и с меньшими загрузками 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 (PLQY). Для изучения энергии 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 дицианопроизводными 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.

На защиту выносятся следующие положения:

- Оптимизированные условия реакции поликонденсации по Сузуки с применением ациклического диаминокарбенового комплекса палладия(II) на воздухе позволяют при использовании меньшего количества катализатора (0.2 или 0.1 мол.%) достичь больших 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 дициано-стильбеновый и дициано-фенантреновый фрагменты. При этом, существенную роль играет положение углерод-углеродной связи между флуореновым звеном и соответствующим дициано-фрагментом. 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 дициано-стильбеновые и дициано-фенантреновые 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 результатов 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 международным участием) (Санкт-Петербург, 11–13 апреля 2023 г.); X Молодежная конференция Института органической химии РАН (Москва, 29–31 мая 2023 г.); XIX, XXI Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (п. Эльбрус, 3–8 июля 2023 г., 6–11 июля 2025 г.); Девятая Международная осенняя школа-конференция по органической электронике IFSOE 2023 (Москва, 15–19 октября 2023 г.); Всероссийская конференция с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 13–17 ноября 2023 г.); XXVII, XXVIII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 16–18 апреля 2024 г., 15–17 апреля 2025 г.); Всероссийская конференция по люминесценции LUMOS 2024 (Москва, 23–26 апреля 2024 г.); XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists «MENDELEEV 2024» (Saint-Petersburg, September 2–6, 2024); XI Всероссийский с международным участием Молодежный научный форум «Open Science 2024» (г. Гатчина, 13–15 ноября 2024 г.); XVI Международная конференция «Прикладная оптика-2024» (Санкт-Петербург,

17–18 декабря 2024 г.); Всероссийская конференция «Полимеры и композиты на их основе, прикладные и экологические решения» (Казань, 21–24 апреля 2025 г.); Всероссийская научная конференция с международным участием «Невская фотоника» (Санкт-Петербург, 13–18 октября 2025 г.); 17-я Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 27–30 октября 2025 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 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.

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.

Структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, **трех** глав, заключения, выводов, **четырёх** приложений и списка используемой литературы (202 наименования).

Работа изложена на 193 страницах и включает 30 таблиц и 102 рисунка.

ЧАСТЬ 1. Обзор литературы

Глава 1.1. Применение полимеров на основе флуорена

Благодаря высокой эффективности люминесценции, химической и термической устойчивости и хорошим пленкообразующим свойствам, поли- и сополифлуорены являются одними из наиболее перспективных материалов для светоизлучающего слоя ОСИД. Сами по себе ПФ люминесцируют в синей области спектра, и существенная часть работ, связанных с ПФ и СПФ, посвящена совершенствованию флуореновых полимерных материалов для получения чистого и долговечного синего свечения [3]. Однако создание полимеров, люминесцирующих в определенной области спектра, отличной от синей, является не менее интересной и актуальной задачей [3].

Для ее решения используют, в основном, два подхода: создание смесей, состоящих, как правило, из полимерного и низкомолекулярного материала, и синтез СПФ, содержащих в своем составе определенные люминофоры. При этом, второй подход имеет ряд преимуществ. За счет химического связывания полимерной матрицы и люминофора осуществляется более равномерное распределение последнего по материалу. Кроме того, отсутствие границы раздела между матрицей и люминофором уменьшает вероятность рассеяния света и положительно сказывается на оптической прозрачности материала. Таким образом, получение люминесцентных полимеров является основным методом данного исследования.

Прежде чем переходить к обсуждению различных люминесцентных полимеров, кратко рассмотрим процессы, происходящие во время поглощения и испускания света, а также некоторые важные характеристики этих процессов.

1.1.1. Люминесценция и ее основные характеристики.

Люминесценция – это процесс испускания света веществом, который протекает при переходе из возбужденного в основное электронное состояние [43]. Она может появляться в результате введения в систему энергии, приводящей к возбуждению

молекулы, и классифицируется по форме энергии возбуждения: фото-, электро-, радио-, хемиллюминесценция и др. В зависимости от природы возбужденного состояния, люминесценцию можно разделить на флуоресценцию и фосфоресценцию.

В случае *флуоресценции* эмиссия происходит из синглетного возбужденного состояния, при этом возбужденный электрон имеет спин, противоположный спину неспаренного электрона в основном состоянии. Испускание фотона приводит к разрешенному переходу в основное состояние. Время жизни флуоресценции – среднее время, которое возбужденные молекулы проживают перед возвращением в основное состояние. Для флуоресценции оно, как правило, составляет наносекунды. Флуоресценция часто имеет место в ароматических системах, к которым относятся и сопряженные сополимеры на основе флуорена.

Фосфоресценция – это эмиссия света из триплетного состояния, в котором спин возбужденного электрона совпадает со спином неспаренного электрона основного состояния [43]. Переход является запрещенным по спину и протекает медленно, время фосфоресценции характеризуется интервалом от миллисекунд до секунд. Процесс характерен, например, для различных комплексов переходных металлов.

Существует еще один вид излучения, который спектрально расположен в области флуоресценции, но имеет длительность, характерную для фосфоресценции. В отличие от обычной, быстрой флуоресценции, ее называют *замедленной флуоресценцией*, поскольку перед тем, как испустить квант света, молекула некоторое время находится в триплетном состоянии. Существует два вида замедленной флуоресценции, отличающихся механизмом перехода молекул из состояния T_1 в S_1 : типа Е или термически активированная (переход возникает за счет термической активации) и типа Р (за счет триплет-триплетной аннигиляции двух молекул в состоянии T_1 , одна из которых переходит в состояние S_1 , а другая в S_0).

Данные о люминесценции, как правило, представляют в виде спектра эмиссии, на котором выделяют полосы испускания отдельных групп и фрагментов, а также их максимумы. В некоторых случаях, как в представленном на рисунке 1.1, характерном для полифлуоренов спектре флуоресценции, наблюдается вибронная структура за

счет наличия колебательных уровней энергии основного электронного состояния люминофора.

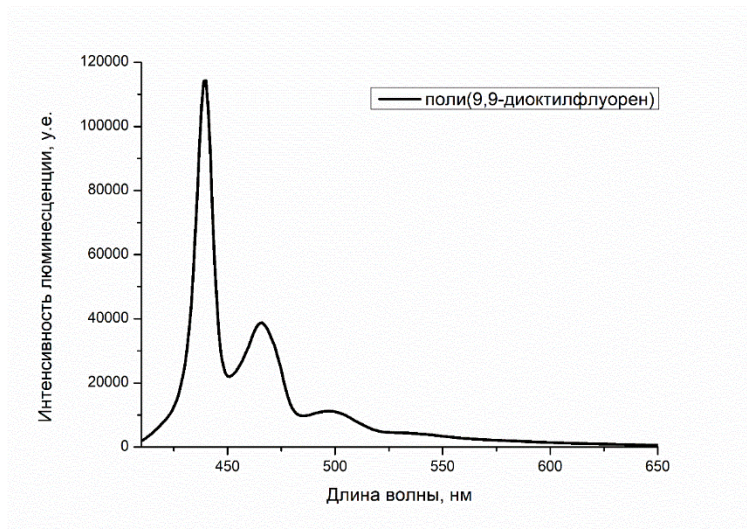


Рисунок 1.1 – Спектр фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 385 \text{ нм}$) поли(9,9-диоктилфлуорена)

Энергетические процессы, которые протекают после поглощения энергии и до ее испускания в виде света, отображают на диаграмме Яблонского (рисунок 1.2). S_0 , S_1 – основное и первое возбужденное синглетные состояния, T_1 – триплетное возбужденное состояние. Для наглядности, на рисунке не приведены процессы внутренней конверсии – безызлучательных внутримолекулярных переходов между различными электронными состояниями одинаковой мультиплетности. На каждом из уровней возможно наличие колебательных уровней энергии (более тонкие линии). После поглощения энергии света флуорофор обычно возбуждается до некоторого колебательного уровня S_1 или S_2 . Затем, как правило, возбужденная частица быстро релаксирует через внутреннюю конверсию (время 10^{-12} с и быстрее) на нулевой колебательный уровень состояния S_1 . Излучательный переход на один или несколько колебательных подуровней основного состояния S_0 происходит с низшего по энергии возбуждённого состояния (правило Каши) [43].

Переходы между состояниями с разной мультиплетностью запрещены, так как в соответствии с законами квантовой механики спин электрона при переходе меняться не должен. На практике это означает, что такие переходы имеют

значительно меньшую вероятность по сравнению с разрешёнными, но всё же происходят при определённых условиях.

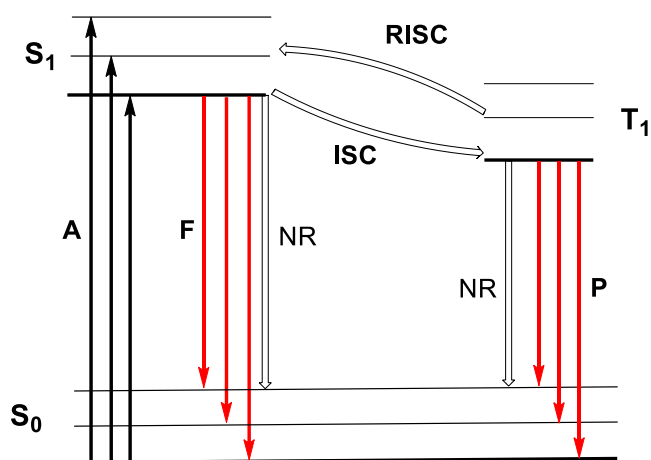


Рисунок 1.2 – Диаграмма Яблонского (A – поглощение, F – флуоресценция, P – фосфоресценция, NR – безызлучательная релаксация, ISC – интеркомбинационная конверсия, $RISC$ – обратная интеркомбинационная конверсия)

Безызлучательный переход между состояниями с разной мультиплетностью называется интеркомбинационной конверсией. Возможен переход электрона из S_1 в триплетное состояние T_1 , которое имеет меньшую энергию. Переход с уровня T_1 на уровень S_0 – фосфоресценция, которая обладает меньшей, чем флуоресценция, энергией, а значит, соответствующая полоса эмиссии находится в более длинноволновой области. Правило Каши применимо и к фосфоресценции. Триплетные состояния, лежащие по энергии выше, чем T_1 , быстро релаксируют до него в результате внутренней конверсии.

Одна из важных спектральных характеристик вещества – Стоксов сдвиг. Это разница между максимумами в спектрах поглощения и испускания, которую выражают в размерности энергии эВ, а также в см^{-1} и нм [43]. Такая разница объясняется наличием побочных процессов потери поглощенной энергии. Первая из причин наличия Стоксова сдвига заключается в том, что все переходы из состояния S_1 в S_0 , за исключением перехода на нулевой колебательный уровень состояния S_0 , имеют меньшую энергию, чем переходы, происходящие в процессе возбуждения. Вторая причина заключается во взаимодействии возбуждённых молекул с окружением. Когда молекула вещества находится в основном электронном

состоянии, окружающие её молекулы ориентируются по отношению к ней так, что суммарная энергия системы минимизируется. При возбуждении молекулы распределение электронной плотности в ней изменяется, и ориентация молекул окружения уже не является оптимальной. Скорость электронных переходов очень велика по сравнению со скоростями молекулярного движения, следовательно, в процессе электронного возбуждения изменения в относительной ориентации молекул произойти не успевают. Однако, после поглощения света молекула пребывает в возбуждённом состоянии достаточно долгое время для того, чтобы её окружение адаптировалось к новому распределению электронной плотности, минимизируя общую энергию системы. Новая ориентация молекул окружения оказывается уже не оптимальной для основного состояния, и после испускания кванта света молекула оказывается в состоянии с более высокой энергией по отношению к исходному, поэтому снова происходит переориентация молекул окружения. В результате, разница в энергиях начального и конечного состояний оказывается больше при поглощении, чем при испускании. При этом, при прочих равных условиях, полоса испускания сдвигается в длинноволновую область при увеличении разности дипольных моментов основного и возбуждённого состояний и величины ϵ растворителя.

Квантовый выход флуоресценции – одна из ключевых характеристик люминесцентного материала. Это отношение числа испускаемых фотонов к числу поглощенных фотонов, которое обычно выражается в процентах.

1.1.2. Тушение люминесценции

Тушение люминесценции – важная характеристика, которая указывает на наличие сторонних процессов, влияющих на ее интенсивность. Существует много механизмов тушения люминесценции и определение конкретного механизма может помочь в исследовании строения вещества, указывать на наличие специфических взаимодействий в растворе или в твердой фазе и др. [43].

Тушение может быть следствием столкновения возбужденной частицы с другой молекулой или частицей, протекания в возбужденном состоянии химических реакций, переноса энергии с возбужденной частицы, образования комплексов с ее участием и др.

Среди межмолекулярных процессов, в первую очередь выделяют возможность тушения люминесценции в растворе кислородом воздуха. По-видимому, парамагнитный кислород способствует интеркомбинационному переходу возбужденного синглетного состояния флуорофора в триплетное (рисунок 1.3). Относительно долго живущие в растворе триплеты не проявляют фосфоресценцию, т.к. энергия рассеивается безызлучательным способом. Аналогичное тушение люминесценции нередко происходит за счет таких тяжелых атомов как иод или бром, ароматических и алифатических аминов, оксидов азота и др. [43].

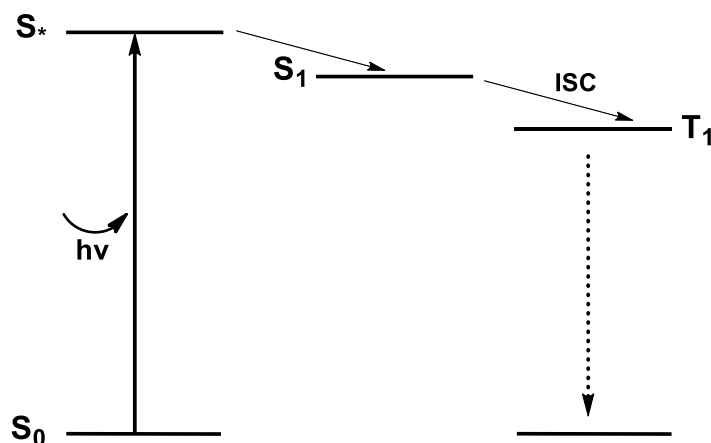


Рисунок 1.3 – Тушение люминесценции за счет внутренней конверсии возбужденного синглетного состояния в триплетное

Тушение люминесценции может быть результатом специфических взаимодействий. Например, флуорофор в возбужденном состоянии может образовывать комплекс с некоторой частицей и безызлучательно переходить в основное состояние.

К тушению люминесценции могут приводить и внутримолекулярные взаимодействия. Так, фотоиндуцированный перенос возбужденного электрона с ВЗМО донорного фрагмента флуорофора на НСМО акцепторного зачастую приводит

к тушению флуоресценции (рисунок 1.4). Направление переноса электрона в возбужденном состоянии зависит от окислительно-восстановительных потенциалов основного и возбужденного состояния. Здесь, донором называют частицу, которая отдает возбужденный электрон, независимо от ее свойств в основном состоянии.

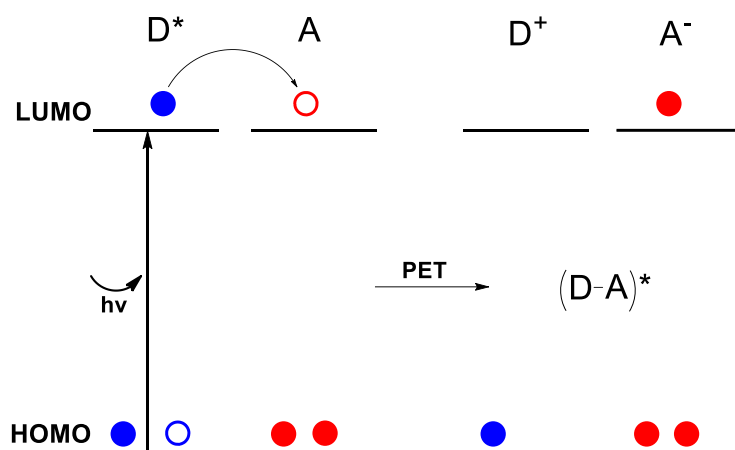


Рисунок 1.4 – Схема процесса фотоиндуцированного переноса электрона (PET)

Этот механизм используется в разработке флуоресцентных сенсоров [44, 45]. Например, в сенсоре на основе ароматического флуорофора, ковалентно связанного с алифатическим амином. При протонировании амина он перестает тушить люминесценцию флуорофора, что приводит к значительному усилению люминесцентного сигнала [44].

Важно различать тушение люминесценции, представляющее собой диссипацию поглощаемой энергии в форме тепла, и резонансный перенос энергии – процесс уменьшения интенсивности люминесценции возбужденного донорного фрагмента за счет переноса энергии на акцепторный.

При поглощении света один из электронов на ВЗМО молекулы флуорофора возбуждается и попадает на НСМО. В процессе резонансного переноса энергии (рисунок 1.5) одновременно происходят два события: возбужденный электрон донора возвращается в основное состояние, а электрон акцептора переходит в возбужденное состояние. При этом, последний может как привести к проявлению люминесценции, так и быть нелюминесцентным.

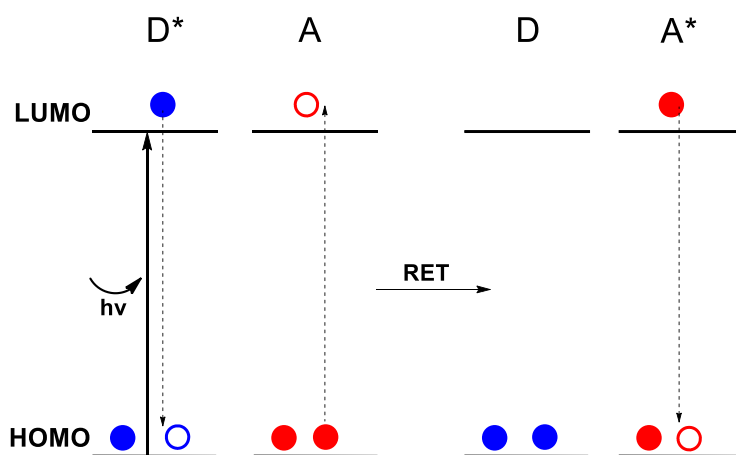


Рисунок 1.5 – Схема процесса резонансного переноса энергии (RET)

Тушение люминесценции, также называемое переносом энергии по Декстеру, может быть вызвано обменом электронами. При этом, возбужденный электрон с НСМО донора переходит на НСМО акцептора, а электрон с ВЗМО акцептора переходит на ВЗМО донора (рисунок 1.6). Эти два процесса переноса электронов могут идти как поэтапно, так и одновременно.

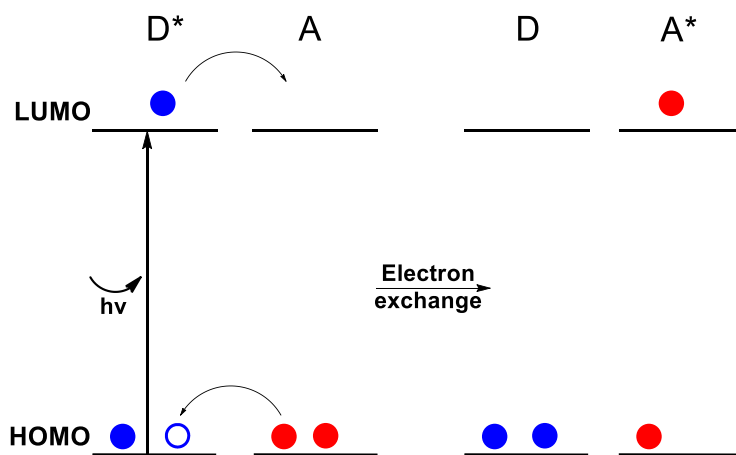


Рисунок 1.6 – Схема процесса электронного обмена

1.1.3. Поли- и сополифлуорены в роли материалов для ОСИД

В зависимости от природы вводимых в поликонденсацию сомономеров, возможно создание СПФ, проявляющих флуоресценцию, фосфоресценцию и термически активируемую замедленную флуоресценцию (TADF). ОСИД на основе этих люминесцентных материалов делятся на три поколения: 1 – флуоресцентные, 2 – фосфоресцентные и 3 – TADF.

1.1.3.1. Флуоресценция полифлуоренов и сополифлуоренов

Описано множество примеров флуоресцентных ПФ и СПФ. Остановимся на некоторых из них, проявляющих наиболее интересные электролюминесцентные характеристики.

Как уже было отмечено выше, для полимеров флуорена с различными заместителями в 9-м положении флуоренового фрагмента характерна синяя флуоресценция. Один из таких полифлуоренов (рисунок 1.7, **P1**) был использован в первых полимерных электролюминесцентных устройствах синей цветности [46].

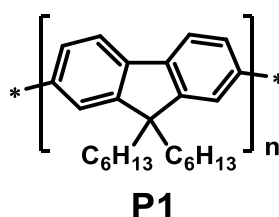


Рисунок 1.7 – Поли(9,9-дигексилфлуорен)

Основная задача исследований последних лет в этой области – получение чистого синего цвета люминесценции при максимально эффективной и стабильной работе светоизлучающего слоя. Для этого авторы, как правило, либо вводят сомономер (СМ) с определенными свойствами, либо заместители в 9-е положение флуоренового фрагмента. Некоторые успешные примеры ПФ и СПФ, проявляющих синюю люминесценцию, используемые ключевые СМ и электрофизические характеристики получаемых СИС приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Электрофизические характеристики избранных СПФ, проявляющих синюю люминесценцию

СПФ и СМ	Конфигурация Эл устройства	L_{\max} , кд/м ²	LE_{\max} , кд/А	EQE_{\max} , %	Источник
P2, СМ2	ITO/PEDOT:PSS/СИС/Ba/Al	6631	3.72	3.64	[47]
P3, СМ2	ITO/PEDOT:PSS/СИС/Ba/Al	4947	2.80	2.61	[47]
P4, СМ2	ITO/PEDOT:PSS/СИС/Ba/Al	4561	4.63	3.84	[47]
P5, СМ2	ITO/PEDOT:PSS/СИС/Ba/Al	5678	2.40	2.23	[47]

P6, CM2	ITO/PEDOT:PSS/СИС/CsF/Al	9064	3.30	3.21	[48]
P7, CM2	ITO/PEDOT:PSS/СИС/CsF/Al	11051	4.31	4.00	[48]
P8, CM2	ITO/PEDOT:PSS/СИС/CsF/Al	15097	7.10	6.34	[48]
P9, CM2	ITO/PEDOT:PSS/СИС/CsF/Al	13251	2.87	3.49	[49]
P10, CM2	ITO/PEDOT:PSS/СИС/CsF/Al	8742	4.45	5.20	[49]
P11, CM2	ITO/PEDOT:PSS/СИС/CsF/Al	7439	1.3	1.6	[50]
P12, CM2	ITO/PEDOT:PSS/СИС/CsF/Al	3929	2.6	2.6	[50]
P13, CM2	ITO/PEDOT:PSS/СИС/CsF/Al	8256	1.6	1.6	[50]
P14, CM2	ITO/PEDOT:PSS/СИС/CsF/Al	1872	0.5	0.5	[50]
P15, CM2	ITO/PEDOT:PSS/СИС/CsF/Al	11372	5.2	4.8	[50]
P16, CM2	ITO/PEDOT:PSS/СИС/CsF/Al	3393	1.4	1.4	[50]
P17, CM3	ITO/PEDOT:PSS/PVK/СИС/CsF/Al	11144	8.16	5.85	[51]
P18, CM3	ITO/PEDOT:PSS/PVK/СИС/CsF/Al	10885	7.87	5.09	[51]
P19, CM3	ITO/PEDOT:PSS/PVK/СИС/CsF/Al	11245	9.15	5.31	[51]
P20, CM4	ITO/PEDOT:PSS/СИС/CsF/Al	4094	2.00	3.76	[52]
P21, CM4	ITO/PEDOT:PSS/СИС/CsF/Al	3489	2.09	3.34	[52]
P22, CM5	ITO/PEDOT:PSS/СИС/CsF/Al	4835	1.94	2.80	[53]
P23, CM5	ITO/PEDOT:PSS/СИС/CsF/Al	3735	1.30	2.73	[53]
P24, CM6	ITO/PEDOT:PSS/СИС/CsF/Al	7975	1.83	2.10	[54]
P25, CM6	ITO/PEDOT:PSS/СИС/CsF/Al	10085	3.70	3.50	[54]
P26, CM7	ITO/PEDOT:PSS/СИС/CsF/Al	13565	4.11	3.37	[55]
P27, CM7	ITO/PEDOT:PSS/СИС/CsF/Al	16719	6.36	5.03	[55]
P28, CM7	ITO/PEDOT:PSS/СИС/CsF/Al	9870	4.62	3.40	[55]
P29, CM8	ITO/PEDOT:PSS/СИС/Ba/Al	5481	1.96		[56]
P30, CM9	ITO/PEDOT:PSS/СИС/CsF/Al	1495	0.6		[57]

P31	ITO/PEDOT:PSS/СИС/CsF/Al	2487	1.10	0.53	[58]
P32	ITO/PEDOT:PSS/СИС/CsF/Al	3484	0.67	0.64	[58]
P33	ITO/PEDOT:PSS/СИС/CsF/Al	3375	0.81	0.65	[58]
P34	ITO/PEDOT:PSS/СИС/TPBi/LiF/Al	1212		0.81	[59]
P35	ITO/PEDOT:PSS/СИС/TPBi/LiF/Al	3467			[60]

Флуореновый фрагмент обладает выраженными электронодонорными свойствами, поэтому чаще в синие СПФ вводят фрагменты с электроноакцепторными свойствами. Один из хорошо изученных примеров такого фрагмента, влияющего на электронное строение сопряженной системы, но не на цветность люминесценции, – арилсульфоновый.

В основной цепи он представлен в виде дифенилсульфонового **CM1** [61], дибензотиофен-S,S-диоксидного **CM2,3** [47, 48, 49, 50, 51] (**P2–16** и **P17–19**) и тиоксантен-S,S-диоксидного фрагментов **CM4,5** [52, 53] (**P20, P21** и **P22, P23**) (рисунок 1.8).

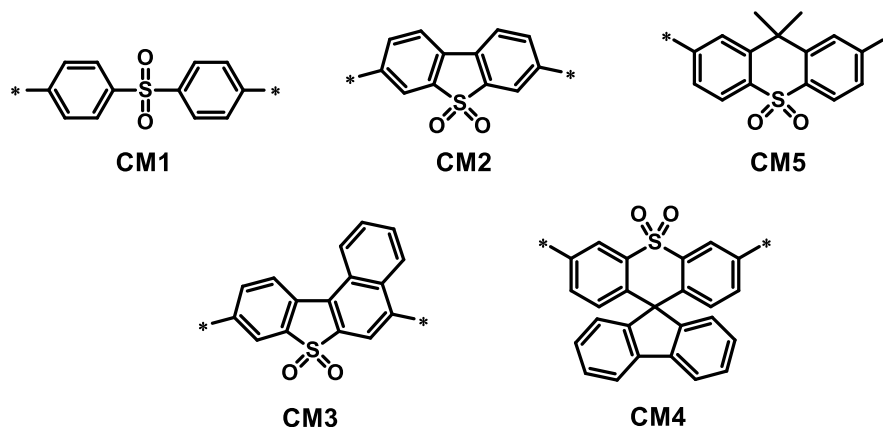


Рисунок 1.8 – Примеры арилсульфоновых фрагментов в основной цепи СПФ

Сравнение электролюминесцентных свойств гомополимеров 9,9-диоктилфлуорена и его сополимеров с **CM2** показывает рост внешней квантовой эффективности (EQE) в несколько раз с десятых процента (0.52 % для ПФ [62], $M_n = 24 \cdot 10^3$ г/моль) до 2 % – 4 % (например, 3.64 % для **P2** [47]). Яркость люминесценции устройства также значительно растет – с сотен (551 кд/м² в [62]) до тысяч единиц (6631 кд/м² для **P2**). Электроноакцепторный дибензотиофен-S,S-

диоксидный фрагмент способствует внутримолекулярному переносу заряда по полифлуореновому остову, что увеличивает спектральную стабильность материала [47]. Кроме того, он понижает энергетический уровень НСМО (в среднем, на 30 %, или 0.7 эВ) и способствует балансу между переносом электронов и дырок в материале, что также повышает эффективность устройства.

СПФ **P24** и **P25** [54], содержащие дибензотиофен-S,S-диоксидный фрагмент **CM6** в основной цепи (рисунок 1.9), а также **P26–28** [55], имеющие в своем составе сомономер **CM7** (рисунок 1.9), обладают высокой яркостью электролюминесценции и высокими значениями EQE (5.03 % для **P27** [55]). Оба этих сомомера представляют собой конденсированные ароматические структуры, содержащие одновременно электронодонорные и электроноакцепторные фрагменты (рисунок 1.9). Аналогичная идея для флуоренового **CM8** (**P29**) и карбазольного **CM9** (**P30**) мономеров реализована в [56] и [57] соответственно, однако в цепь сомономер входит только через флуореновый и карбазольный фрагменты конденсированной системы.

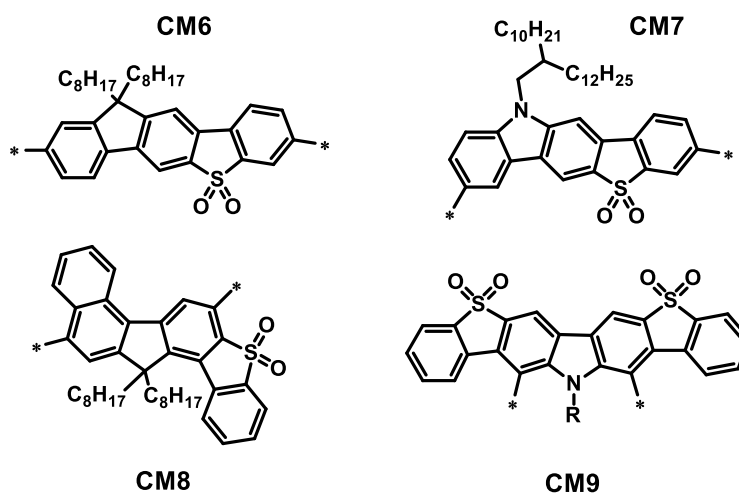


Рисунок 1.9 – Конденсированные донорно-акцепторные мономеры

Наибольший интерес представляют примеры введения дибензотиофен-S,S-диоксидного фрагмента как в основную, так и в боковую цепь СПФ [52, 63]. Лучшие результаты показал первый путь (см. таблицу 1.1, можно выделить **P6–9** из работ [48] и [49]). На некоторых сериях полимеров появляется возможность отслеживать

тенденции в изменении их свойств за счет добавления в систему дополнительных сомономеров, изменения концевых групп и модификации основной цепи.

Так, введение функционализированных карбазольными и трифениламиновыми фрагментами флуореновых звеньев (рисунок 1.10) в количестве 5 % значительно улучшило дырочную проводимость сопряженного полимера, что позволило добиться высокого значения внешней квантовой эффективности электролюминесценции в 4.00 % и 6.34 %, а также максимальной яркости 11051 кд/м² и 15097 кд/м² соответственно для СПФ **P7** и **P8** [48].

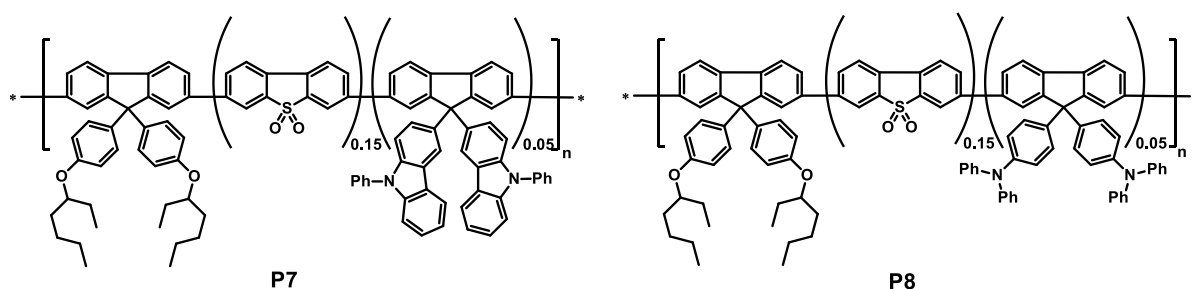


Рисунок 1.10 – Пример СПФ с дибензотиофен-*S,S*-диоксидным фрагментом

Количество вводимого сомомера, несущего определенную функцию в сополимере, может оказывать существенное влияние на характеристики СПФ. При этом, необходимо искать оптимальное соотношение сомономеров. Так, при фиксированном содержании дибензотиофен-*S,S*-диоксидного **CM2** (5 % и 15 %) наилучшие характеристики сополимера показаны для 10 % вводимого электронодонорного карбазольного фрагмента **CM10** в **P12** и **P15** [50] (рисунок 1.11). Отсутствие донорного сомомера и его избыток в 20 % дают близкие по характеристикам СИС (таблица 1.2). В этом же ряду проявляется еще одно важное влияние сомономеров на свойства СПФ – их молекулярные массы в несколько раз выше, когда в системе сомономеров присутствует *N*-алкилзамещенный 2,7-дибромкарбазол. Последний, благодаря объемному алкильному заместителю, вероятно, препятствует агрегации молекул полимера в растворе, что увеличивает доступность реакционных центров для продолжения роста цепи, и, как следствие, увеличивает степень полимеризации конечного продукта. Ранее такое влияние на склонность к агрегации было показано для 3,6-дибромкарбазола [64]. Стоит отметить,

что в случае добавления 20 % **СМ10** в мономерную смесь, молекулярная масса получаемого СПФ значительно уменьшается. Это может быть связано с более сильно загибающейся геометрией растущей цепи, меньшей реакционной способностью дибромкарбазола по сравнению с другими дибромидными сомономерами, изменением растворимости растущей цепи из-за уменьшения количества входящего в нее алкилфлуоренового фрагмента.

Таблица 1.2 – Характеристики СПФ серий **P11–16** [50]

СПФ	СМ2, СМ10 (x, y) мол. %	Ф _{фл.} , %	M _n · 10 ³ , г/моль	LE _{max} , кд/А	EQE _{max} , %	L _{max} , кд/м ²
P11	5, 0	50	47	1.3	1.6	7439
P12	5, 10	65	431	2.6	2.6	3929
P13	5, 20	51	275	1.6	1.6	8256
P14	15, 0	34	57	0.5	0.5	1872
P15	15, 10	73	215	5.2	4.8	11372
P16	15, 20	55	61	1.4	1.4	3393

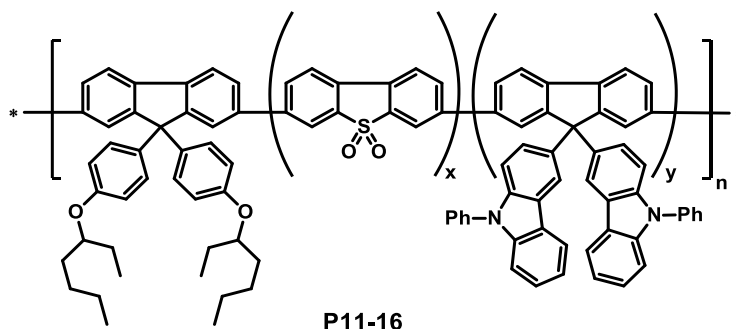


Рисунок 1.11 – Общий вид серий СПФ **P11–16** [50]

Модифицирование флуоренового фрагмента может значительно повлиять на электролюминесцентные характеристики полимера. Введение спирибифлуоренового, арилдиаренового или иного объемного фрагмента (рисунок 1.12) меняет геометрию сополимера и предотвращает агрегацию цепи, снижающую эффективность люминесценции [58, 59, 60, 65, 66]. Кроме того, подобные заместители в 9-м положении флуоренового фрагмента уменьшают вероятность образования

флуореновых звеньев в процессе синтеза полимера и во время работы ОСИД с его участием. Зеленое свечение флуоренового фрагмента ($\lambda_{\text{макс}} = 530\text{-}35 \text{ нм}$) считается одной из основных причин образования т.н. зеленых дефектов люминесценции флуореновых полимеров [47, 67].

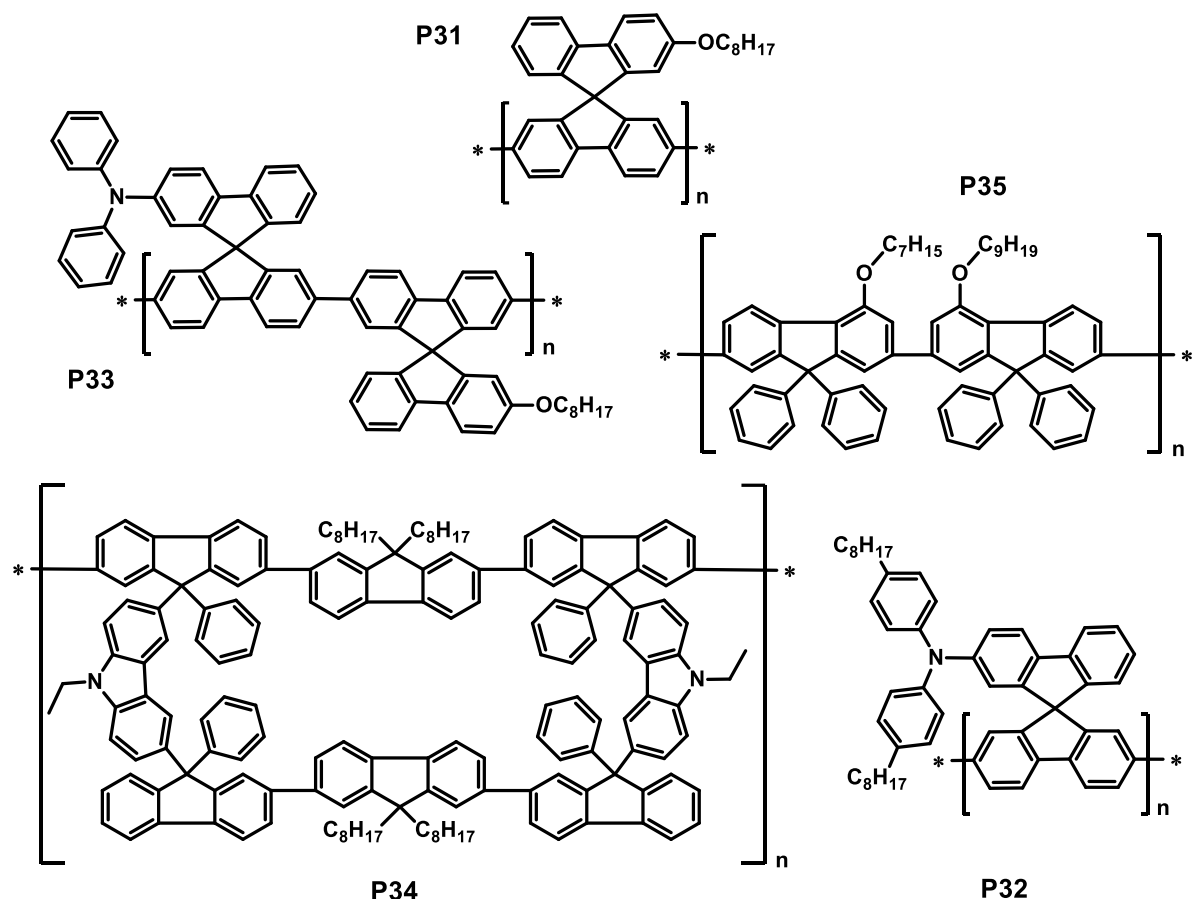


Рисунок 1.12 – ПФ **P31–35** с модифицированными флуореновыми звеньями

Для получения иной, чем синяя, цветности люминесценции, в СПФ необходимо ввести эмиттеры, люминесцирующие в заданном диапазоне длин волн. Одновременное введение в структуру сополимера нескольких эмиттеров, люминесцирующих в разных областях спектра, – путь к белой люминесценции сопряженного полимера.

СПФ с зеленой люминесценцией встречаются не очень часто. Основной фокус работ по ПФ и СПФ относится к синим и белым СИС. Однако можно найти несколько примеров вводимых сомономеров **СМ11–13**, позволяющих добиться зеленой

электролюминесценции (рисунок 1.13) [68, 69, 70, 71]. Часто в роли зеленого эмиттера выступает 2,1,3-бензотиадиазол **СМ13**.

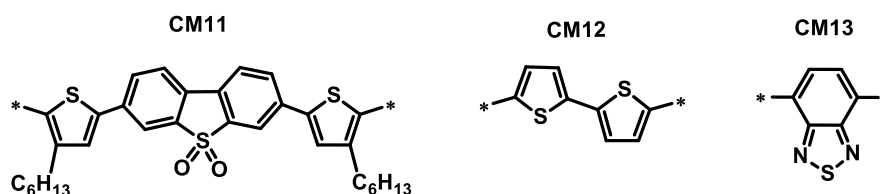


Рисунок 1.13 – Вводимые в СПФ зеленые флуорофоры

В работе [68] авторы вводили в основную флуореновую цепь от 5 % до 20 % 3,7-бис(4-гексилтиофен-2-ил)дibenзо[b,d]тиофен-S,S-диоксидного фрагмента **СМ11**, содержащего активно используемый в синих СПФ дibenзотиофен-S,S-диоксидный фрагмент в сочетании с донорными алкилтиофеновыми фрагментами. Целью этого было сбалансировать инжекцию и подвижность зарядов в слое, увеличив эффективность сопряжения в системе. Устройства на основе данных СПФ показали высокие значения эффективности люминесценции, внешнего квантового выхода и максимальной яркости (таблица 1.3). При этом, с ростом содержания СМ с 5 % до 15 % (**Р36–38**), наблюдается существенное улучшение характеристик устройства, затем на 20 % для **Р39** его показатели снижаются. Это хорошо укладывается в концепцию необходимости поиска оптимального содержания вводимых реакцию сомономеров, чтобы они могли максимально эффективно проявить свои свойства в полученном материале.

Достаточно мало представлено примеров СПФ, проявляющих красную электролюминесценцию (таблица 1.3). Это объясняется тем, что флуорен имеет полосу поглощения в районе 380 нм, а максимум испускания – в районе 400 нм – 420 нм, из-за чего эффективный перенос энергии на красный эмиттер выглядит затруднительным. Тем не менее, возможно достаточное для красной люминесценции СПФ перекрытие полосы испускания флуореновой системы в ПФ и поглощения вводимых красных эмиттеров (**СМ14** и **СМ15**, рисунок 1.14) [72]. Вид СПФ в подобных случаях имеет достаточно сложную структуру, в том числе, благодаря введению зеленого эмиттера, который служит посредником для переноса заряда

между флуореном и красным эмиттером, что, однако, приводит к потерям в эффективности люминесценции [73].

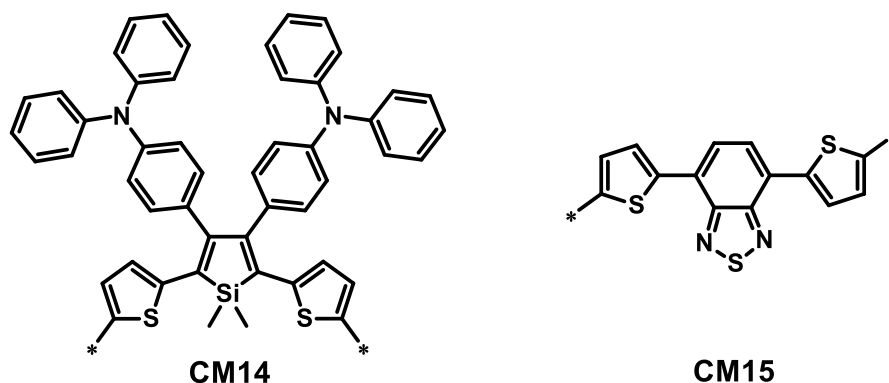


Рисунок 1.14 – Примеры вводимых в СПФ красных флуорофоров

Таблица 1.3 – Основные электрофизические характеристики избранных ОСИД с зеленой и красной люминесценцией СПФ

СПФ, СМ	Конфигурация устройства	ЭЛ	L_{\max} , кд/м ²	LE_{\max} , кд/А	EQE_{\max} , %	Источник
P36, СМ11	ITO/PEDOT:PSS/СИС/CsF/Al		11926	5.2	2.2	[68]
P37, СМ11	ITO/PEDOT:PSS/СИС/CsF/Al		13175	6.0	2.8	[68]
P38, СМ11	ITO/PEDOT:PSS/СИС/CsF/Al		17148	10.8	4.4	[68]
P39, СМ11	ITO/PEDOT:PSS/СИС/CsF/Al		12858	7.7	3.2	[68]
P40, СМ14	ITO/PEDOT/СИС/TPBI/CsF/Al		270	1.06	0.9	[72]

Создание СПФ, проявляющих белую люминесценцию – важная задача, позволяющая получать ОСИД белого цвета с использованием всего одного полимера в роли СИС. Для этого, авторы вводят различные эмиттеры, балансируя состав и строение сополимера так, чтобы либо избежать переноса энергии по цепи (в этом случае получают набор отдельных люминофорных групп в одном полимере), либо подобрать соотношение вводимых эмиттеров и добиться необходимого переноса энергии между ними и их относительной интенсивности люминесценции.

Наиболее изученный путь – введение в СПФ красного и зеленого эмиттеров. Один из удачных и красивых примеров – получение звездообразных СПФ **P41**, **P42** с

N-фенилкарбазольным центральным фрагментом (рисунок 1.15), за которым следует красный эмиттер **СМ15**, а затем фрагмент СПФ, полученного из смеси **СМ13** в роли зеленого эмиттера и 9,9-дигексилфлуорена [74].

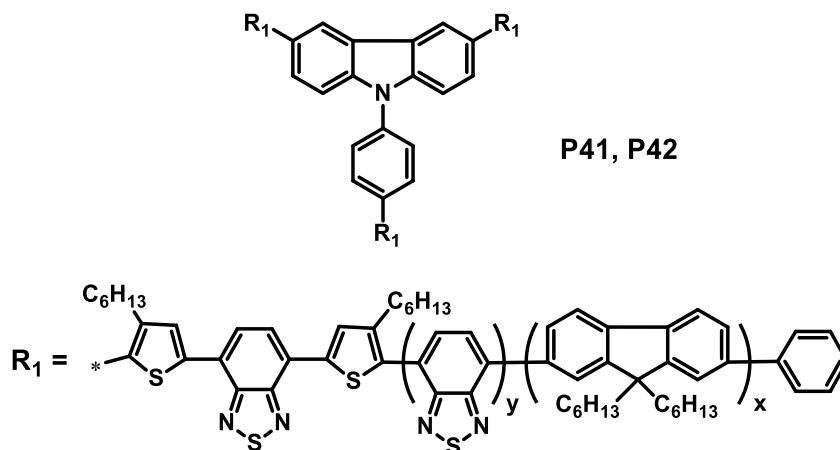


Рисунок 1.15 – Звездообразный СПФ, проявляющий белую люминесценцию

В работе Носовой Г.И. и коллег синтезированы несколько линейных СПФ, обладающих белой электролюминесценцией, например **P43**, представленный на рисунке 1.16. Здесь, в роли красного эмиттера выступало производное красителя Нильского Красного, а зеленые фрагменты представляли собой 4-пирролидино- и 4-диэтиламино-1,8-нафталимиды [75].

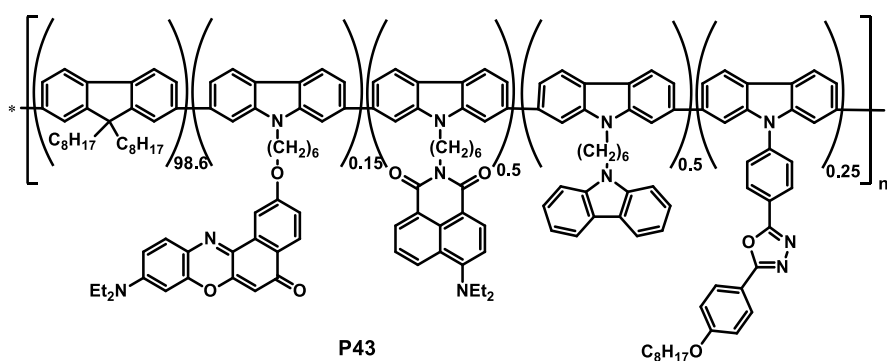


Рисунок 1.16 – СПФ с фрагментом производного Нильского Красного

Таблица 1.4 – Основные электрофизические характеристики избранных ОСИД с белой люминесценцией СПФ

СПФ	Конфигурация ЭЛ устройства	L_{\max} , кд/м ²	LE_{\max} , кд/А	EQE_{\max} , %	Источник
P41	ITO/PEDOT:PSS/СИС/ТВР/LiF/Al	3487		0.75	[74]

P42	ITO/PEDOT:PSS/СИС/ТВРП/LiF/Al	2170		1.08	[74]
P43	ITO/PEDOT:PSS/СИС/Ca/Al	3278	1.86		[75]
P44	ITO/PEDOT:PSS/СИС/PF-EP/LiF/Al	2650	1.98		[76]
P45	ITO/PEDOT:PSS/СИС/PF-EP/LiF/Al	40900	6.04		[76]
P46	ITO/PEDOT:PSS/СИС/ТВРП/LiF/Al	2378	8.77	2.93	[77]
P47	ITO/PEDOT:PSS/СИС/ТВРП/LiF/Al	2762	4.55	1.93	[77]
P48	ITO/PEDOT:PSS/СИС/ТВРП/LiF/Al	9244	10.3	5.1	[77]

Выдающиеся электролюминесцентные характеристики показал и СПФ, содержащий в качестве красного эмиттера 4,7-ди-2-тиенил-2,1,3-бензотиадиазол **CM15**, существенно влияющий на электронную проводимость слоя, а в роли зеленых – 2,1,3-бензотиадиазол **CM13** и сомомеры с нафталимидным фрагментом [76]. Максимальная яркость, достигнутая в этой серии для **P45** (рисунок 1.17), – 40900 кд/м². Такой результат достигается за счет улучшения транспортных свойств слоя благодаря вводу концевых групп и флуоренового мономера, содержащего в боковой цепи оксадиазольный фрагмент.

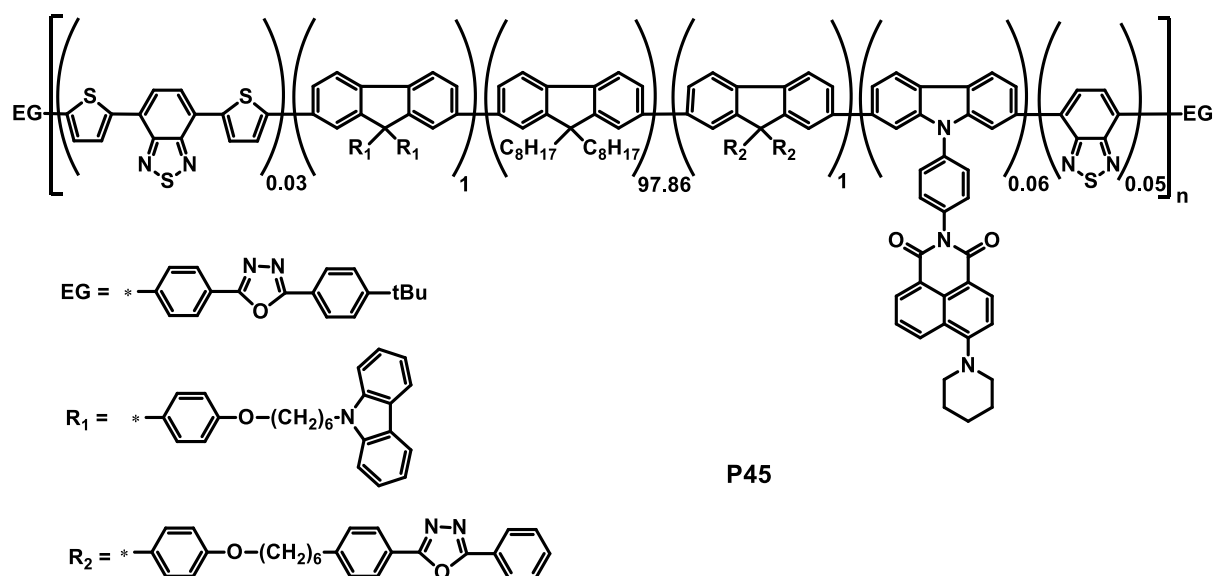


Рисунок 1.17 – СПФ **P45** с белой электролюминесценцией

Белой электролюминесценции полифлуорена можно добиться и введением эмиттера в боковую цепь. Пример подобной работы рассматривает введение дитиенил- и дифенилмалеимидов (рисунок 1.18) в 9-е положение флуорена через алкильный фрагмент [77]. Авторы провели сравнение нескольких серий СПФ: полимеров с включением малеимидного фрагмента в основную цепь, в боковую цепь через гексильный мостик (**P46**, **P47**), а также в ядро звездообразного полифлуорена **P48**. Наилучшие результаты показал именно последний способ (таблица 1.3). Авторы объясняют это наиболее выгодной конфигурацией сополимера, которая препятствует нежелательным межмолекулярным взаимодействиям.

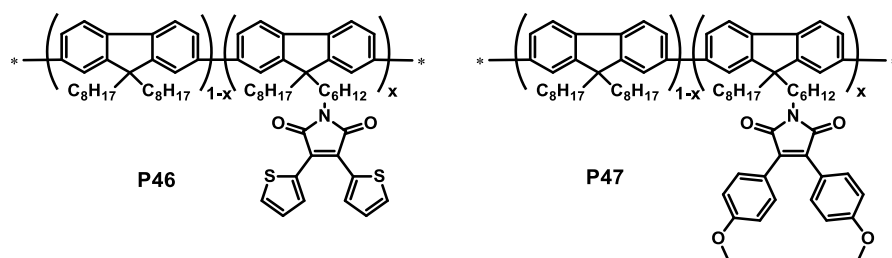


Рисунок 1.18 – СПФ **P46** и **P47** с малеимидными фрагментами в боковой цепи

1.1.3.2. Сополифлуорены, проявляющие фосфоресценцию и термически активируемую замедленную флуоресценцию

Сополимеры флуорена способны проявлять фосфоресценцию за счет введения сомономера, содержащего эмиттер – комплекс переходного или редкоземельного металла. Чаще других в литературе встречаются примеры с комплексами иридия(III), который можно включать в состав полимера разными способами (рисунок 1.19).

В работе [78] описаны синтез и свойства красных фосфоресцентных полимерных материалов. Иридиевый комплекс находится в боковой цепи и отделен от полифлуорена алкильным мостиком. Идея включения комплекса иридия в боковую цепь встречается и в других работах [79, 80]. Наилучшими характеристиками обладал **P51** (таблица 1.5).

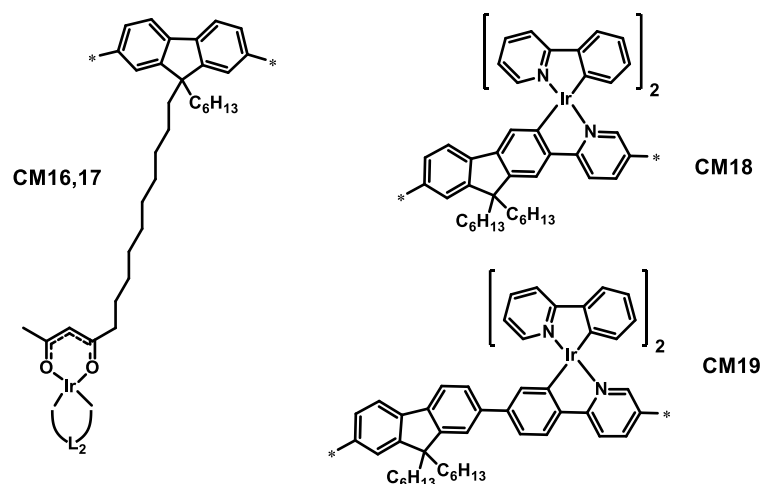


Рисунок 1.19 – Способы включения комплексов иридия(III) в СПФ

Другой способ введения фосфоресцентного фрагмента – координация иона иридия непосредственно к фрагменту полимерной цепи, что было реализовано с получением красной и желто-зеленой электролюминесценции [81, 82] и в целой серии работ [83, 84, 85, 86]. В работе [81] на примере СПФ **P54** показано влияние строения светоизлучающего устройства на его характеристики (таблица 1.5). Промежуточный слой TPVI (1,3,5-трис(N-фенилбензимидазол-2-ил)бензол) способствует инжекции электронов и балансирует электрон-дырочный транспорт в системе. Стоит отметить, токовые характеристики устройств с СПФ из данных работ не достигали высоких значений.

В [87] авторы получили полиядерный комплекс иридия(III), где два лиганда при иридии представляют собой π -сопряженную цепь, введя в поликонденсацию по Сузуки комплекс иридия с бромидными группами на двух разных лигандах (рисунок 1.20).

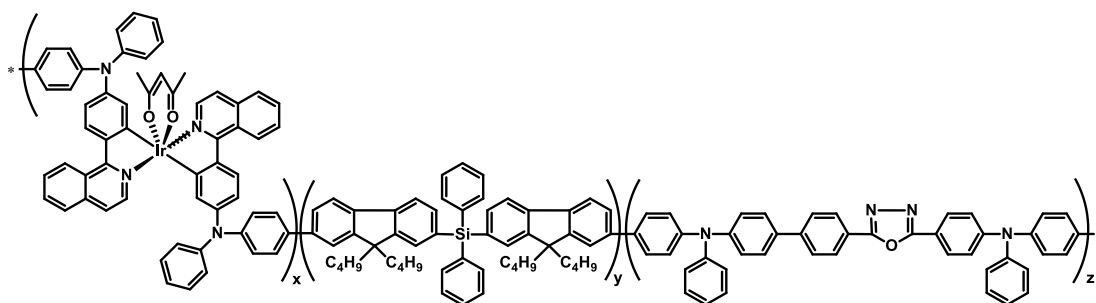


Рисунок 1.20 – Полиядерный комплекс Ir(III)

Встречаются и другие примеры СПФ сложного строения с участием комплексов иридия, в которых фосфоресцентный фрагмент является мостиком между двумя [88, 89] или тремя ПФ/СПФ фрагментами [90, 91, 92], или оказывается концевым фрагментом [93, 94, 95].

В литературе описаны примеры фосфоресцентных СПФ с участием комплексов Pt(II), включенных в основную цепь [96, 97, 98, 99] или координированных к фрагменту цепи СПФ [100, 101], а также Pr(III) [102] (рисунок 1.21). Они проявляют красную или зеленую фосфоресценцию.

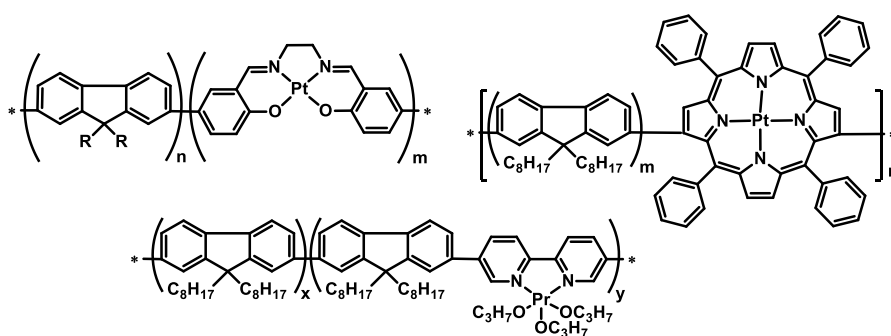


Рисунок 1.21 – Включение комплексов платины(II) и празеодима(III) в СПФ

Впервые ОСИД 3-го поколения были описаны в работе Адачи и др. в 2009 году [103]. С тех пор создано значительное количество TADF эмиттеров разной природы и строения, в основном малых молекул [104, 105, 106]. Однако, включение TADF фрагмента в сопряженную полимерную цепь упрощает создание СИС, улучшает проводимость слоя и способствует стабильности материала [107]. В литературе акцент делается на введение TADF-эмиттера, содержащего донорный и акцепторный фрагменты в основную цепь СПФ и создания на его основе «разбавленного» TADF-слоя введением его в низкомолекулярную матрицу (рисунок 1.22) [108, 109, 110].

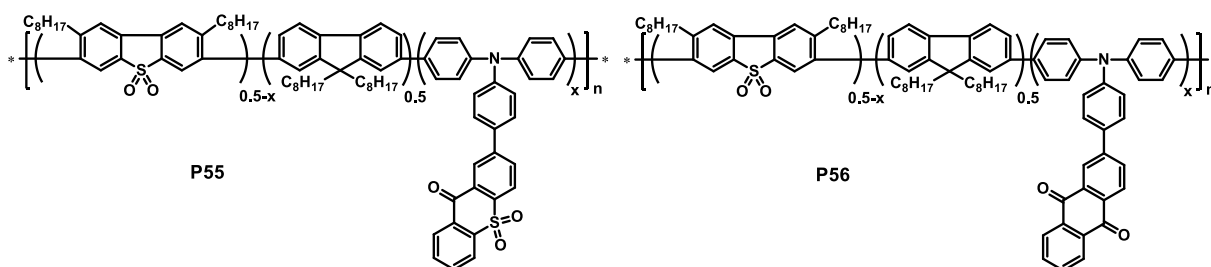


Рисунок 1.22 – TADF СПФ с белой (**P55**) и красной (**P56**) люминесценцией

Таблица 1.5 – Основные электрофизические характеристики избранных ОСИД с СИС СПФ 2-го и 3-го поколений

СПФ	Конфигурация ЭЛ устройства	L_{\max} , кд/м ²	SE_{\max} , кд/А (LE_{\max})	EQE_{\max} , %	Ссылка
P49	ITO/PEDOT:PSS/СИС/Au/Al	4321	2.8	1.59	[78]
P50	ITO/PEDOT:PSS/СИС/CsF/Al	1479	0.88	0.57	[78]
P51	ITO/PEDOT:PSS/СПФ+PBD/Ba/Al	6409	LE: 7.20	3.60	[80]
P52	ITO/PEDOT:PSS/СПФ+PBD/Ba/Al	5680	LE: 6.48	3.24	[80]
P53	ITO/PEDOT:PSS/СПФ+PBD/Ba/Al	4333	LE: 2.84	1.42	[80]
P54	ITO/PEDOT:PSS/СИС/CsF/Al	1289	LE: 2.69	0.84	[81]
P54	ITO/PEDOT:PSS/СИС//ТВPI/CsF/Al	4541	LE: 4.11	1.29	[81]
P55	ITO/PEDOT:PSS/СИС/TmPyPB/LiF/Al	1447	0.88	1.54	[108]
P55	ITO/PEDOT:PSS/СПФ+95% mCP/TmPyPB/LiF/Al	7008	9.72	5.10	[108]
P56	ITO/PEDOT/СПФ/TmPyPB/CsF/Al	3771	8.1	4.8	[109]
P56	ITO/PEDOT:PSS/СПФ+95% mCP/TmPyPB/LiF/Al	9033	23.5	9.9	[109]
P56	ITO/PEDOT:PSS/СПФ+60% mCP/TmPyPB/LiF/Al	15410	42.4	19.4	[109]
P57	ITO/PEDOT:PSS/СИС/SPPO13/Liq/Al	2107	12.9	8.8	[110]

Химия сополимеров флуорена, демонстрирующих фосфоресцентные и TADF свойства, – развивающаяся область исследований. Однако, введение фрагмента, содержащего переходные металлы, сильно удорожает стоимость материала, при этом люминофор нередко оказывается неустойчив к внешним воздействиям. СПФ материалы третьего поколения встречаются крайне редко и требуют использования органической матрицы. Вместе с тем, прекрасно проявляя себя в недорогих устройствах первого флуоресцентного поколения, материалы на основе СПФ

показывают хорошую стабильность люминесценции, а также химическую и термическую устойчивость. При этом, незначительные и легко осуществляемые изменения в цепи СПФ могут приводить к существенным изменениям в цветности и эффективности люминесценции. Возможна тонкая настройка системы сопряжения с целью частичного или полного переноса энергии возбуждения на эмиттер или систему эмиттеров. Все это позволяет рассчитывать на получение новых СПФ первого поколения для решения широкого спектра научно-практических задач и внедрения их в производство.

1.1.4. Применение ПФ и СПФ в хемосенсорах

Флуореновые полимеры успешно проявляют себя в роли сенсорного люминесцентного материала. С помощью сополимеров флуорена определяли меченую красителем ДНК [33], бычий сывороточный альбумин [34], пары метамфетамина [37], кислоты и основания [38, 111], следы взрывчатых нитросоединений [35, 36] и пирофосфаты [112]. Больше всего в научных работах описано примеров, связанных с определением катионов металлов – в первую очередь меди(I), меди(II) [29, 111, 112] и железа(III) [28, 111, 113]. Встречаются и другие катионы, например, Cr^{3+} [30], Pd^{2+} [32] и UO_2^{2+} [31].

В подавляющем большинстве примеров механизм работы сенсора основан на тушении люминесценции сополифлуоренового материала при взаимодействии с аналитом. Не все исследования включают детали механизма процесса в связи с необходимостью проводить для его понимания целый ряд экспериментов. Тем не менее, можно выделить работы, где этот вопрос в той или иной степени раскрывается.

Возможен перенос энергии по механизму Фёрстера (FRET) при условии перекрывания полос люминесценции флуоренового полимера с полосой поглощения нелюминесцентного аналита или комплекса полимера с аналитом [32, 33].

Тушение люминесценции может наблюдаться при фотоиндуцированном переносе электрона (PET) с люминофора на молекулу аналита, как в работе, посвященной определению уранил-катиона [31]. К уранилу координируется

амидоксимный фрагмент сополифлуорена, в результате, вместо фотолюминесценции сополифлуорена **P61**, происходит перенос возбужденного электрона с флуоренового фрагмента на не проявляющий люминесценцию уранил-катион (рисунок 1.23).

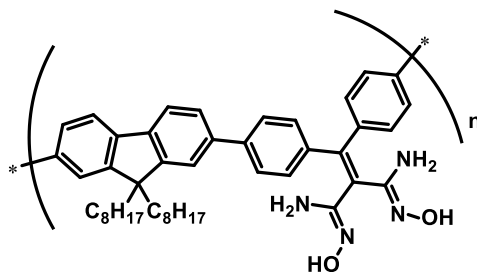


Рисунок 1.23 – **P61** с амидоксимным фрагментом

Также, тушение люминесценции может достигаться благодаря эффекту внутреннего фильтра (IFE). В этом случае, при значительном перекрытии полос поглощения аналита и сополифлуорена, аналит не позволяет последнему эффективно поглощать энергию [35].

Отдельного упоминания заслуживает пример, в котором наблюдается обратный эффект – значительного усиления люминесцентного сигнала при взаимодействии с определяемым ионом. В работе [30] к Cr^{3+} координируются функциональные группы фрагментов полимерной цепи (рисунок 1.24), что приводит к перераспределению электронной плотности, изменению геометрии этих фрагментов и значительному снижению тушения люминесценции, наблюдавшейся в исходном **P60**.

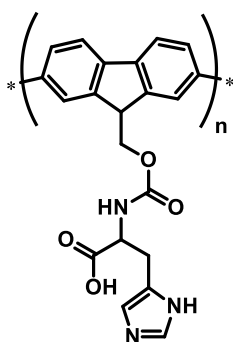


Рисунок 1.24 – ПФ **P60**, чувствительный к ионам Cr^{3+}

Другой функцией флуоренового фрагмента в сенсорном материале стала его растворимость в воде – за счет введения заместителей в 9-е положение флуоренового кольца [29, 33, 34, 112].

В таблице 1.6 приведены литературные данные о свойствах некоторых рассматриваемых в этом разделе СПФ.

Таблица 1.6 – Сводка по характеристикам избранных хемосенсорных систем на основе СПФ

СПФ	Краткое описание СПФ	Аналит	Изученный интервал/предел обнаружения, М	Комментарий	Ссылка
P58	Водорастворимый поли(9-аминофлуорен), синтезирован электрополимеризацией. Тушение люминесценции при определении железа, обратный процесс при обнаружении фосфатов.	Fe(III) Неорг. фосфаты	$5.0 \cdot 10^{-12}$ – $7.7 \cdot 10^{-6}$ $1.2 \cdot 10^{-9}$ – $7.7 \cdot 10^{-6}$ Предел обн.-я: $3.7 \cdot 10^{-12}$	В т. ч. в биологических объектах. Фосфаты определяются при помощи комплекса СПФ+железо(III).	[28]
P59	Водорастворимый ПФ, получен поликонденсацией по Сузуки, содержит карбоксилатные группы. Гидролизован до натриевой соли. Тушение люминесценции.	Cu ⁺ Cu ²⁺	$2.5 \cdot 10^{-7}$ – $7.5 \cdot 10^{-6}$ $2.5 \cdot 10^{-7}$ – $5 \cdot 10^{-6}$		[29]
P60	Водорастворимый поли(N-(9-флуоренилметоксикарбонил)-L-гистидин), синтезирован электрополимеризацией. Катион хрома препятствует тушению люминесценции.	Cr ³⁺	$5.1 \cdot 10^{-9}$ – $2.5 \cdot 10^{-5}$ Предел обн.-я: $1.7 \cdot 10^{-9}$	Хелатирование иона хрома. В смеси этанол-вода.	[30]
P61	Альтернантный сополимер 9,9-диоктилфлуорена и бензофенона, синтезирован поликонденсацией по Сузуки. Бензофеноновый фрагмент модифицирован до двух амидоксимных групп.	UO ₂ ²⁺	$1 \cdot 10^{-8}$ – $2 \cdot 10^{-7}$ Предел обн.-я: $7.4 \cdot 10^{-9}$	В смеси ДМА/вода 20/80.	[31]
P62	Альтернантный 9,9-дизамещенный полифлуорен (6-N ₁ -цитозингексил- и монометилгексаэтиленгликоль-), получен	Cu ⁺ Cu ²⁺ Pd ²⁺	$1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-5}$	В воде.	[32]

	поликонденсацией по Сузуки. Тушение люминесценции.				
P63	Альтернативный сополимер 9,9-ди(N-гексилкарбазола) и бенз[с][1,2,5]селендиазола. Получен поликонденсацией по Сузуки. Тушение люминесценции.	пикриновая кислота	$1 \cdot 10^{-6} - 1.6 \cdot 10^{-4}$ Предел обн.-я: 0.27 м.д.	Сенсор на бумажной основе, на который наносится раствор, либо он вносится в пары аналита.	[36]
P64	Поли(9-флуоренкарбоксихлорид), синтезирована электрохимически. Тушение люминесценции.	Fe^{3+}	$1 \cdot 10^{-9} - 8 \cdot 10^{-3}$ Предел обн.-я: $0.611 \cdot 10^{-9}$	Спирторастворимый полимер.	[113]

Таким образом, применимость флуореновых материалов в качестве люминесцентных сенсоров основана на значительном и детектируемом изменении их люминесцентных свойств за счет селективного взаимодействия определяемой частицы с элементами полимерной цепи. Это воздействие может иметь разную природу, однако наиболее перспективным и наименее изученным выглядит селективное химическое взаимодействие с фрагментами, включенными в единую цепь сопряжения с основной флуореновой цепью. В этом случае откликом может стать не изменение интенсивности люминесценции за счет ее тушения, но изменение ее цветности люминесценции сенсорного материала за счет перераспределения электронной плотности в его фрагментах.

1.1.5. Другие области применения ПФ и СПФ

Среди других областей возможного применения флуорен-содержащих полимеров можно выделить несколько: органические лазеры, солнечные батареи, устройства для хранения энергии, электрохромные материалы и фотодиоды.

Поли- и сополифлуорены являются прекрасными материалами для активной среды органических лазеров [11, 12]. Они обладают высокой растворимостью, важной для создания пленок, и люминесценцией во всем видимом спектре [7, 8, 10].

Кроме этого, применение ПФ и СПФ позволяет термически или при помощи заместителей и концевых групп контролировать морфологию материала [12].

Альтернативные донорно-акцепторные СПФ в сочетании с фуллереновыми акцепторными материалами дают многообещающие материалы для органических солнечных батарей. Применение СПФ существенно увеличивает диапазон оптического поглощения материала [13].

Растворимые в воде и спирте поли- и сополифлуорены подходят в качестве прикатодного слоя для органических солнечных батарей. Благодаря своим транспортным свойствам, они переносят заряд от активного слоя к металлическому электроду [16]. Разнообразие вводимых в СПФ заместителей позволяет менять свойства прикатодного слоя, например, наличие аминогрупп улучшает фотоэлектрические характеристики устройства.

Полимеры с флуореновыми фрагментами встречаются и в материалах устройств для хранения энергии. Они могут быть использованы в качестве связующего вещества для улучшения проводимости активного анодного материала [19] или же выполнять функцию электродного материала [18].

Флуореновый фрагмент в электрохромных полимерах может быть включен как звено в основную полимерную цепь, а также как функциональная группа или мостик между полимерными цепочками [27].

ПФ и СПФ используются в фотодетекторах, в основном, в роли транспортного, прикатодного слоя [21, 22, 24] и в роли фотоактивного слоя (рисунок 1.25) [23].

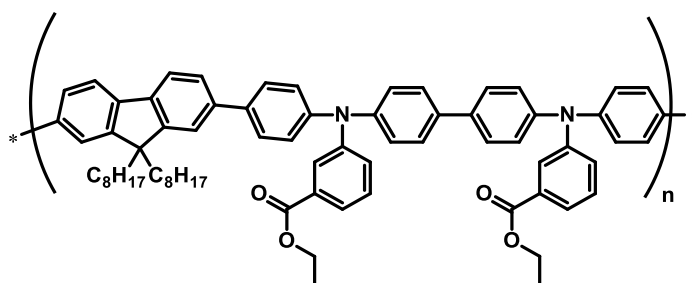


Рисунок 1.25 – СПФ, опробованный в роли фотоактивного материала

Роль ПФ или СПФ в этих примерах может сильно отличаться в зависимости от области применения, тем не менее, перспективные проводящие и фотофизические

свойства позволяют им выступать как в качестве основного активного слоя, так и в различных вспомогательных ролях.

Глава 1.2. Методы синтеза поли- и сополифлуоренов

Полифлуорены можно получить следующими методами: электро- [28, 113] и окислительной полимеризацией [46, 114, 115, 116, 117], сочетанием по Ямомото с применением соединений никеля [75, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124] и с помощью реакций кросс-сочетания, таких как реакции Сузуки [4, 5], Стилле [123], Кумады [125], Негиши [126, 127, 128] и др.

1.2.1. Окислительная полимеризация

Окислительная полимеризация – один из первых описанных в литературе методов синтеза полифлуоренов. Флуорен сначала модифицируют по 9-му положению, например, вводя один или два алкильных заместителя, а затем проводят окислительную полимеризацию при помощи хлорида железа(III) (рисунок 1.26). Именно так были получены первые поли(9,9-диалкилфлуорены) [46, 114].

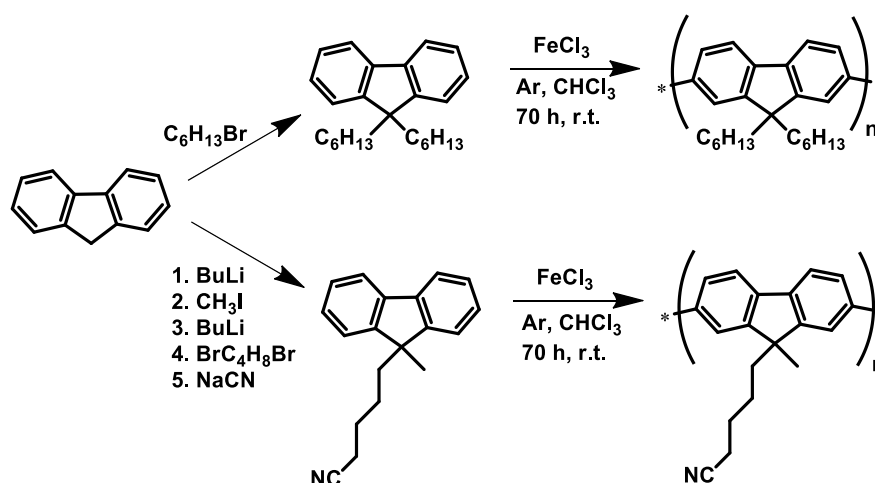


Рисунок 1.26 – Получение ПФ методом окислительной полимеризации

Рост цепи идет в основном по 2-му и 7-му положению флуореновой системы и приводит к образованию линейного гомополимера. Несмотря на относительную синтетическую простоту, такой метод приводит к достаточно низким молекулярным массам ($\sim 5 \cdot 10^3$ г/моль) продуктов и материалам, загрязненным примесями вследствие

протекания реакции не по основному пути, а в иные, кроме 2-го и 7-го положений флуорена. Окислительную полимеризацию целесообразно проводить для мономеров, структура которых не позволяет использовать поликонденсацию по Сузуки или Ямомото, например, для получения полимера 9-метил-9-(4-цианобутил)флуорена, полимеризация которого затруднена из-за координации частиц палладия к нитрильным фрагментам мономера [115]. Примеры синтеза ПФ или СПФ окислительной полимеризацией по-прежнему встречаются в литературе, но достаточно редки [116, 117].

1.2.2. Электрохимическая полимеризация

Ряд полифлуоренов был получен с помощью электрохимической полимеризации, один из примеров представлен на рисунке 1.27 [28, 113].

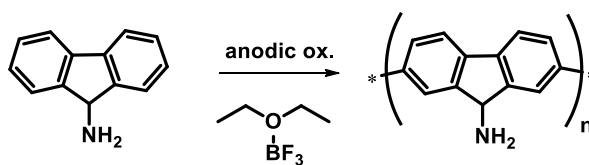


Рисунок 1.27 – Пример ПФ, полученного электрохимически

Недостатком этого метода, в первую очередь, является получение продукта исключительно в виде пленки, осажденной на электрод. Это значительно сужает спектр применения получаемых материалов. Молекулярно-массовые характеристики продуктов электрохимической полимеризации, как правило, не оцениваются.

1.2.3. Полимеризация с прямым арилированием (DArP)

Отдельного упоминания заслуживает DArP, или полимеризация с прямым арилированием, набирающая популярность среди научных групп в последние годы. Для данной палладий-катализируемой реакции требуется арилгалогенид и нефункционализированное ароматическое или гетероароматическое соединение [129, 130]. Катализаторами могут выступать различные металлокомплексные соединения, в том числе, соли и комплексы палладия(0) и палладия(II), которые используются в количестве 1 мол.% – 15 мол.%. В качестве примера можно привести

работу Озавы и коллег 2013-го года [131], в которой был получен альтернатный СПФ с $M_n = 347 \cdot 10^3$ г/моль (рисунок 1.28).

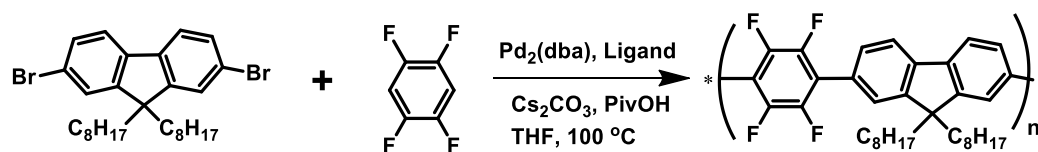


Рисунок 1.28 – Пример поликонденсации методом DAfP

Однако, при всем потенциале, метод DAfP лимитирован созданием гомо- и альтернатных полимеров, а его механизмы требуют подробного изучения. Кроме того, ограничен круг возможных мономеров – для избежания протекания побочных реакций в них необходимо минимизировать число незамещенных положений.

1.2.4. Сочетание по Ямомото

Реакция Ямомото – сочетание ароматических дигалогенпроизводных в присутствии комплексов Ni(0). Впервые поликонденсация по Ямомото была проведена для получения полифениленов в 1978 году, и изначально в ней использовался магний в стехиометрических количествах (рисунок 1.29), в то время как соединения никеля и других переходных металлов – в роли катализаторов [118].

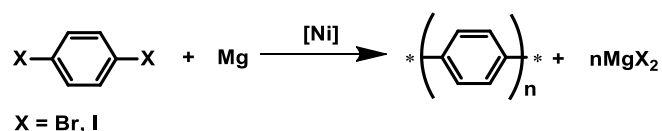


Рисунок 1.29 – Первая версия реакции Ямомото, 1978 год

Этим методом были получены несколько полифлуоренов [119, 120]. В дальнейшем, реакцию поликонденсации по Ямомото стали проводить уже без добавления магния, с использованием стехиометрических количеств соединений никеля [75, 121, 122, 123, 124], так, в [123] был получен гомополимер с флуореновым фрагментом с $M_n = 26.9 \cdot 10^3$ г/моль и PDI = 2.02 (рисунок 1.30).

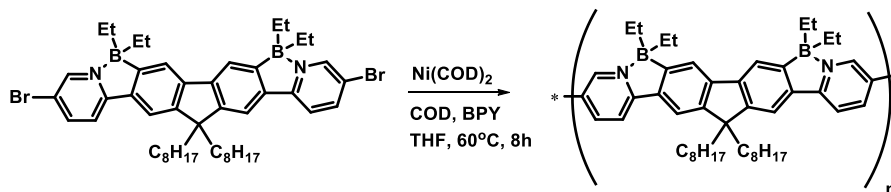


Рисунок 1.30 – Пример синтеза по Ямомото

Отметим, что в реакцию вводятся только дигалогенпроизводные, а значит, распределение фрагментов сомономеров в цепи является статистическим, что ограничивает синтетические возможности этого метода. В частности, он не подходит для синтеза альтернативных донорно-акцепторных сополимеров, которые часто используются в оптоэлектронике.

1.2.5. Сочетание по Стилле

Сочетание по Стилле [132] – это реакция между органостаннанами и различными электрофилами, в роли которых наиболее часто используют ароматические галогениды. Реакция катализируется комплексами палладия [133]. Существуют успешные примеры синтеза полимеров, содержащих флуореновый фрагмент, при помощи реакции Стилле (рисунок 1.31, $M_n = 42.7 \cdot 10^3$, PDI = 2.67) [123], в то же время проще найти подобные реакции с участием карбазольных мономеров [2].

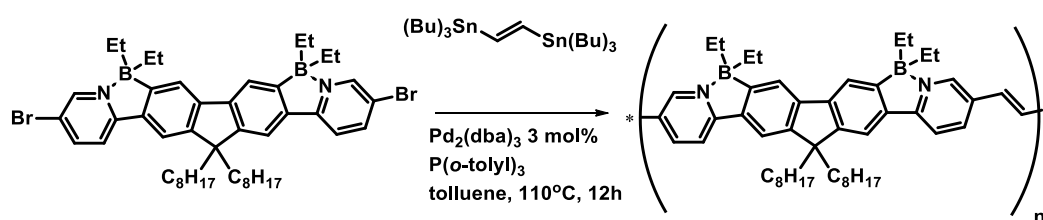


Рисунок 1.31 – Пример синтеза полимеров по Стилле

Органостаннаны – весьма токсичные соединения, а некоторые из них пожароопасны. Кроме того, они чувствительны к кислороду воздуха и воде, что затрудняет их активное использование в поликонденсации. При этом, реакция Стилле находит широкое применение в синтезе малых молекул для оптоэлектроники [134].

1.2.6. Сочетание по Кумаде

Реакция Кумады представляет собой сочетание магнийорганических соединений и органических галогенидов [135]. Она катализируется комплексами палладия или никеля и используется в поликонденсации различных ароматических соединений [136]. В качестве наглядного примера можно выделить работу 2008 года, в которой был получен поли-9,9-диоктилфлуорен (рисунок 1.32) [137].

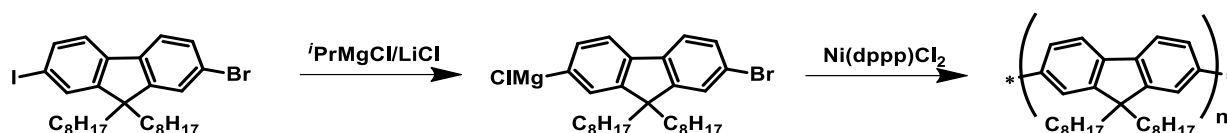


Рисунок 1.32 – Схема проведения поликонденсации по Кумаде

Используемые в данной реакции магнийорганические соединения чувствительны к наличию протон-содержащих групп: гидроксильной, карбонильной и аминогруппам, карбоксильной, сложноэфирной, имино- и нитрогруппе. Кроме того, поликонденсация по Кумаде требует инертной атмосферы и апротонных обезвоженных растворителей [138].

1.2.7. Сочетание по Негиши

В реакцию сочетания по Негиши вступают органические соединения цинка [139]. Описано значительное количество примеров применения поликонденсации по Негиши для синтеза различных полимерных материалов для микроэлектроники [126, 127]. На рисунке 1.33 представлен пример получения гомополифлуорена с применением реакции Негиши. Интересно отметить, что получение цинкорганического мономера происходит через образование промежуточного магнийорганического соединения [140].

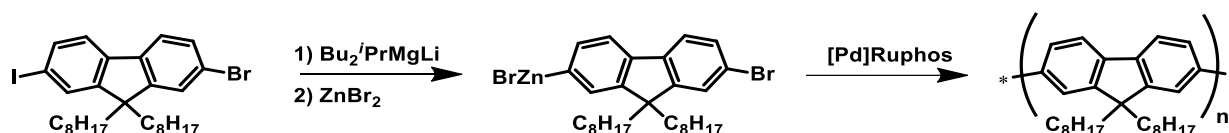


Рисунок 1.33 – Схема синтеза полифлуорена поликонденсацией по Негиши

1.2.8. Поликонденсация по Сузуки

Поликонденсация по Сузуки [141] требует наличия двух типов функциональных групп: галогенидной (реже трифлатной) и борной. Чаще всего, в роли последней используют боронаты, например, пинаколатоборонаты. Данная реакция более универсальна по сравнению с поликонденсацией по Кумаде, Стилле и Негиши, так как при ее проведении могут быть использованы сомомеры с широким набором заместителей. Для получения полифлуоренов поликонденсацией по Сузуки можно использовать два принципиальных подхода (рисунок 1.34) [2].

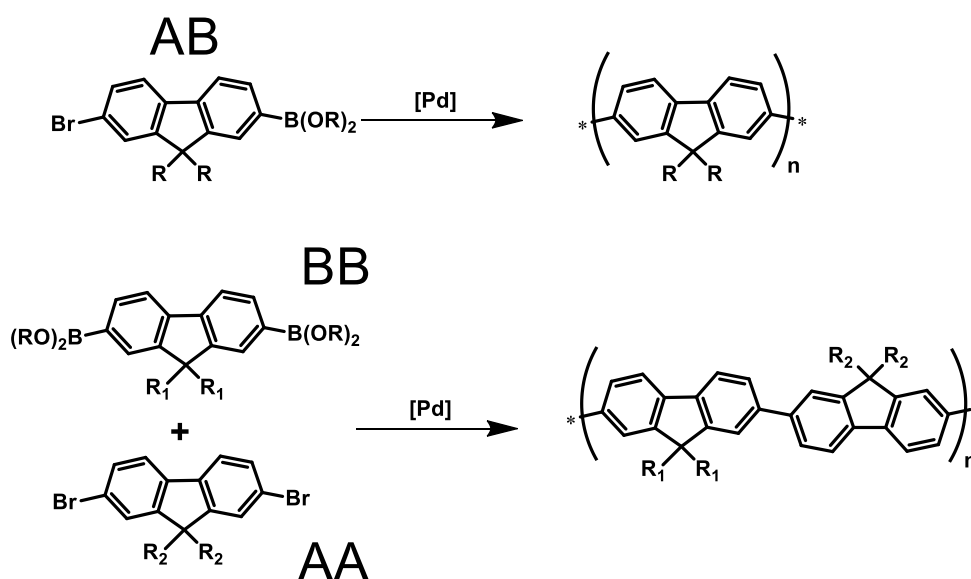


Рисунок 1.34 – Варианты проведения поликонденсации по Сузуки

Первый из них – реакция АВ типа, в которой принимает участие бифункциональный мономер с одним галогенидом и одним боронатным фрагментом. Данный тип реакции относится к поликонденсации с переносом катализатора и проходит по механизму роста цепи [142]. Преимущество этого метода, в первую очередь, в относительно узком молекулярно-массовом распределении получаемого полимера. Так, для ступенчатой ААВВ поликонденсации характерна полидисперсность продуктов в диапазоне 2.0 – 3.0, в то время как для АВ поликонденсации обычно получают значения в районе 1.2 – 1.5 [138]. Однако, этим способом, в основном, получают гомополимеры, что снижает вариативность метода. Несмотря на то, что синтез статистических сополимеров возможен, синтез набора

мономеров АВ типа представляет собой, как правило, более сложную задачу, чем двух отдельных мономеров АА и ВВ в случае ААВВ поликонденсации.

Поликонденсация ААВВ типа идет по механизму ступенчатой полимеризации. Для ее протекания необходимы два мономера: один, содержащий две боролановые функциональные группы и другой, с двумя галогенидными (чаще всего бромидными) или трифлатными заместителями. Диборолановые производные флуорена получают, как правило, из дибромидных по реакции Мияуры (рисунок 1.35).

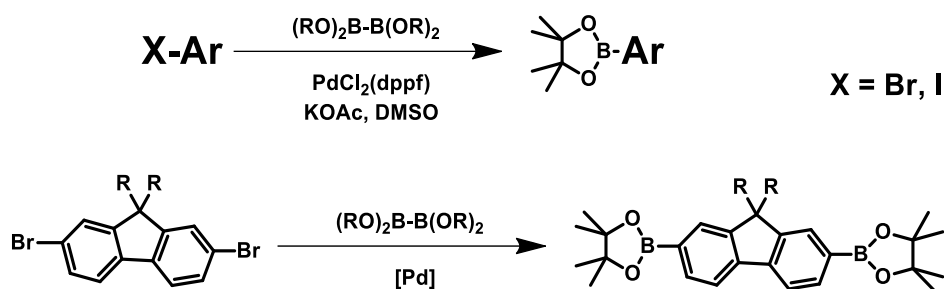


Рисунок 1.35 – Реакция Мияуры [143] и схема синтеза флуореновых мономеров

Получение статистических сополимеров с наличием различных по свойствам ароматических фрагментов (донорных, акцепторных, транспортных и др.) позволяет настраивать свойства получаемых сопряженных полимеров под конкретные применения в оптоэлектронных устройствах.

В случае ААВВ поликонденсации крайне важна стехиометрия вводимых сомономеров. Диборолановые и дибромидные производные должны быть в соотношениях максимально близких к 1:1, в противном случае, невозможно достичь высокой степени полимеризации и высоких молекулярных масс продуктов [6].

Поликонденсация по Сузуки, помимо СПФ, позволяет получать разнообразные полифенилены, поликарбазолы, политиофены и другие сопряженные полимеры для различных применений в оптоэлектронных устройствах [5, 6]. На рисунке 1.36 представлены основные типы ароматических систем, вводимых в сополимеры данным методом.

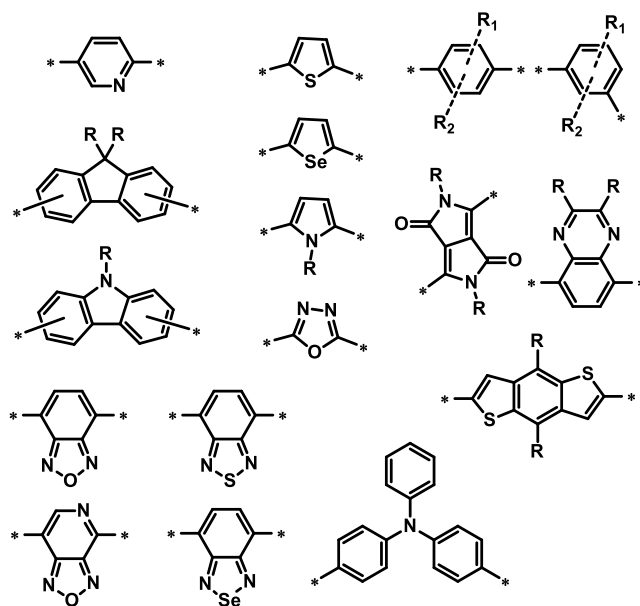


Рисунок 1.36 – Вводимые в поликонденсацию по Сузуки ароматические фрагменты

Каталитический цикл реакции Сузуки состоит из четырех стадий: окислительного присоединения, обмена лигандами, трансметаллирования и восстановительного элиминирования (рисунок 1.37). В качестве примера на рисунке изображен классический каталитический цикл с участием частицы $L_nPd(0)$, что соответствует, например, применению катализатора $Pd(PPh_3)_4$.

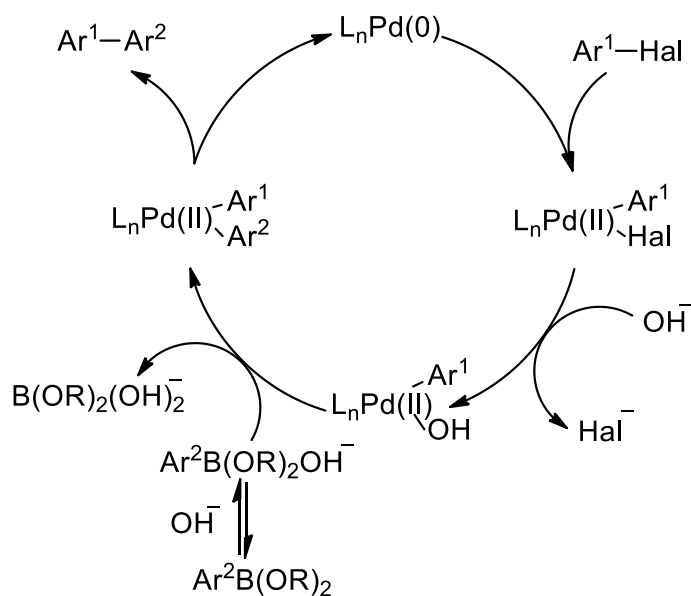


Рисунок 1.38 – Механизм реакции Сузуки

На первой стадии происходит присоединение арилгалогенида к металлоцентру, степень окисления которого увеличивается на 2. Электронодонорные лиганды в

катализаторе повышают нуклеофильность металлоцентра и, тем самым, облегчают прохождение этой стадии каталитического цикла. Наличие электроноакцепторных заместителей в арилгалогениде приводит к росту электрофильности реагента и ускоряет стадию окислительного присоединения, в то время как введение сильных доноров электронов в ароматическую систему замедляет процесс. Реакционная способность арилгалогенидов растет в ряду $\text{Ar-Cl} < \text{Ar-Br} < \text{Ar-I}$ с уменьшением энергии связи Ar-Hal . Увеличение объема заместителей как в арилгалогениде, так и в катализаторе приводит к замедлению стадии окислительного присоединения, поскольку координационное число металлоцентра в ходе этой стадии увеличивается на два.

На второй стадии происходит взаимодействие основания с продуктом окислительного присоединения арилгалогенида к палладиевому катализатору. Наличие основного лиганда, источником которого является присутствующее в системе основание, в составе палладиевого интермедиата ($\text{L}_n\text{Pd}(\text{OH})\text{Ar}^1$) способствует прохождению следующей стадии трансметаллирования.

Помимо взаимодействия с комплексом палладия, основание также вступает в реакцию с арилборной кислотой, в результате чего образуется боратный анион $\text{Ar}_2\text{B}(\text{OR})_2\text{OH}^-$, обладающий повышенной нуклеофильностью, который участвует в реакции на стадии трансметаллирования [6].

За стадией трансметаллирования следует стадия восстановительного элиминирования. На этой стадии происходит отщепление продукта с восстановлением $\text{Pd}(\text{II})$ до $\text{Pd}(0)$ (регенерирование катализатора) и уменьшением координационного числа на два. Соответственно, в реакцию восстановительного элиминирования легче всего вступают комплексы палладия с объемными, а также π -акцепторными лигандами.

Таким образом, важное влияние на эффективность катализа оказывает лигандное окружение палладия, причем оба фактора: электронные свойства и объем лигандов, действуют в противоположных направлениях на первой и последней стадиях каталитического цикла. В связи с этим, как правило, используются

комплексы с электронодонорными (для облегчения прохождения стадии окислительного присоединения за счёт повышения на металле электронной плотности) и объёмными (для ускорения восстановительного элиминирования за счёт снятия стерического напряжения при понижении координационного числа) лигандами.

Чаще всего в поликонденсации по Сузуки применяют комплексы палладия(0) с различными фосфиновыми лигандами в атмосфере инертного газа. Фосфиновые лиганды хорошо стабилизируют каталитически активные частицы Pd(0), не позволяя им агломерировать в менее активную палладиевую чернь. Как правило, вводится 1 мол.% – 5 мол.%, реже до 10 мол.% – 15 мол.% палладия [6]. Несмотря на то, что фосфиновые комплексы Pd(0) – отличные катализаторы реакции Сузуки, у них есть серьезный недостаток, они чувствительны к наличию кислорода и могут окисляться при хранении и в процессе реакции, поэтому все действия с ними должны производиться в инертной атмосфере.

В качестве пре-катализатора могут быть использованы соединения Pd(II), более устойчивые к кислороду воздуха, которые восстанавливаются до Pd(0) *in situ* в ходе реакции. Это облегчает хранение соединений палладия, используемых для проведения реакции Сузуки, хотя сама реакция проводится в инертной атмосфере.

Системы, содержащие соли палладия(II) (дихлорид и диацетат палладия), вводят в реакцию вместе с фосфиновыми лигандами, последние, согласно общепринятым рассуждениям, способствуют получению каталитически активных частиц Pd(0) в результате восстановления Pd(II). Реакция протекает в инертной атмосфере.

В роли среды для проведения поликонденсации по Сузуки, как правило, используют двухфазную систему органический растворитель-вода. В водной фазе находится основание, принимающее активное участие в процессе на стадии трансметаллирования. В роли основания могут выступать как неорганические соли (K_2CO_3 , K_3PO_4 , CS_2CO_3 и др.), так и органические соединения, например, триэтиламин или *трет*-бутилат калия. В роли органического растворителя чаще всего выступает

толуол, ксилолы или диоксан. В систему также добавляют межфазный агент, например, четвертичную аммонийную соль, N-метил-N,N,N-триоктиламмоний хлорид, известную под торговым названием Aliquat 336 (рисунок 1.39).

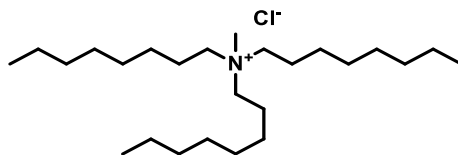


Рисунок 1.39 – N-метил-N,N,N-триоктиламмоний хлорид

В последнее время исследуется поликонденсация по Сузуки в условиях воздействия микроволнового излучения, использование которого позволяет значительно ускорить процесс – с (2–3) суток до нескольких часов [6, 70, 75, 76, 117].

В литературе можно отыскать лишь несколько примеров получения сопряженных сополимеров поликонденсацией по Сузуки в открытой системе за более чем 30-летнюю историю метода. Группа ученых из Австралии [144] использовала в качестве катализатора раствор, представляющий смесь ацетата палладия(II) с натриевой солью 2-амино-4,6-дигидроксипиримидина (рисунок 1.40).

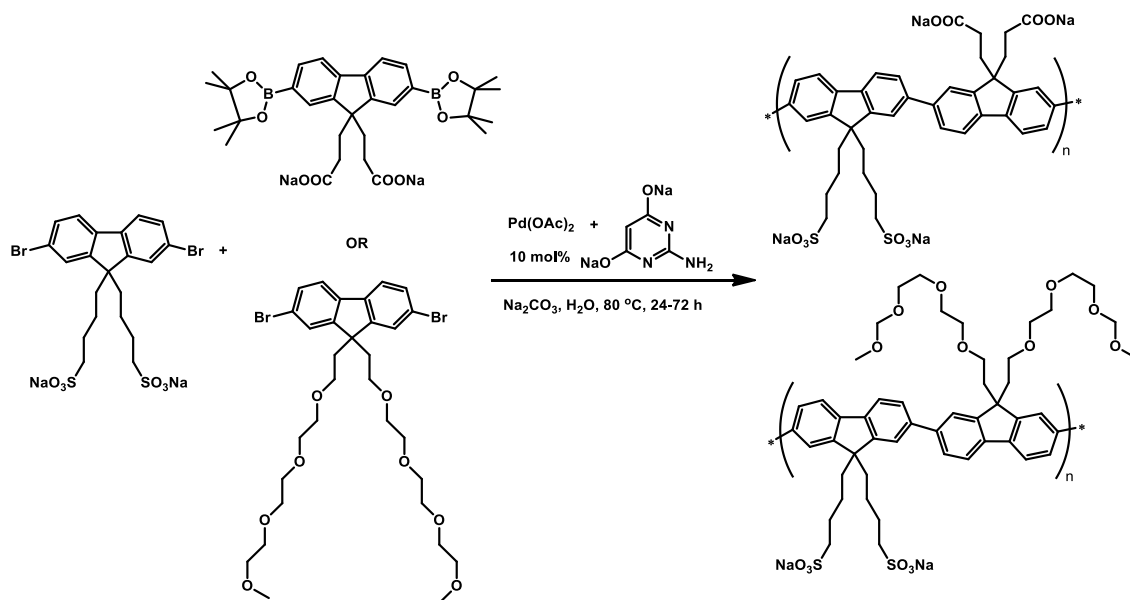


Рисунок 1.40 – Пример проведения поликонденсации по Сузуки на воздухе

Эта каталитическая система в количестве 10 мол.% по палладию была использована в воде для проведения поликонденсации с участием 2,7-дибром-9,9-бис(4-бутилсульфанат-динатрий)флуореном и парой водорастворимых диборонатов,

также имеющих в основе флуореновое звено. Таким образом, были получены водорастворимые сопряженные полиэлектролиты с $M_n = 10.6 \cdot 10^3$ и $93.0 \cdot 10^3$ г/моль соответственно.

Также поликонденсацией по Сузуки механохимическим способом с использованием в качестве катализатора ацетата палладия был получен ряд линейных и разветвленных полифениленов [145]. В этом случае использовалось от 2 до 15 мол.% ацетата палладия(II) с наибольшей степенью полимеризации для линейного полифенилена 164 для 9 мол.% катализатора (рисунок 1.41), оценка производилась на основании данных ИК-спектроскопии ввиду низкой растворимости полимера.

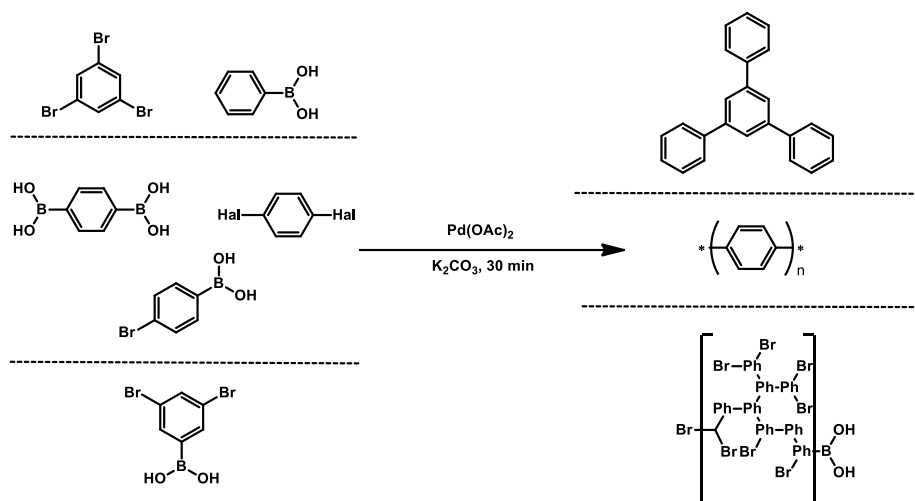


Рисунок 1.41 – Схема механохимической поликонденсации [145]

Поликонденсацией по Сузуки на воздухе с применением в роли катализатора 1,1'-бис(ди(*трет*-бутил)фосфин)ферроценового комплекса дихлорида палладия $\text{Pd}(\text{II})(\text{dtbpf})\text{Cl}_2$ в системе толуол-вода был осуществлен синтез двух люминесцентных альтернатных сополифлуоренов: поли(9,9-диоктилфлуорен-альт-2,2'-битиофена) (PF8T2) с M_n до $25.2 \cdot 10^3$ г/моль и поли(9,9-диоктилфлуорен-альт-бензо(с)[1,2,5]тиадиазола) (PF8BT) с M_n до $26.9 \cdot 10^3$ г/моль (рисунок 1.42) [146]. В роли межфазного агента применялся ПАВ Kolliphor EL.

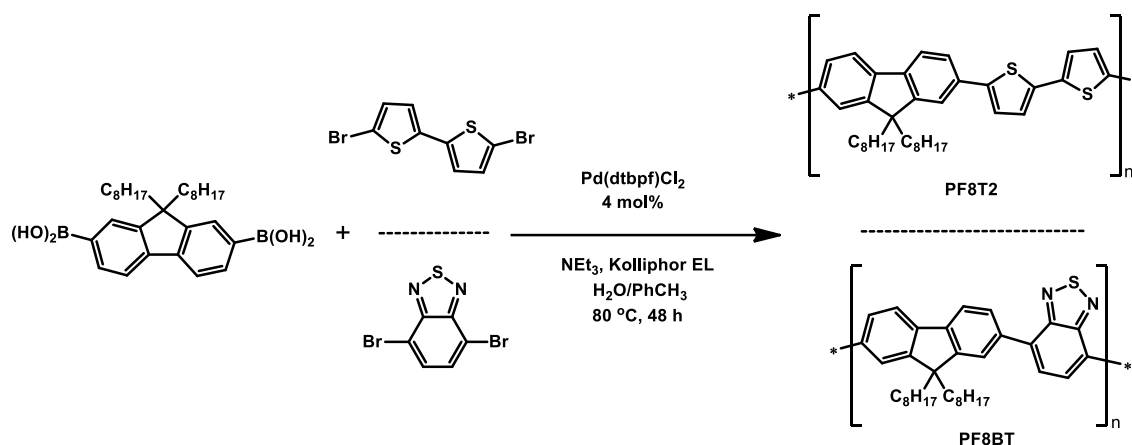


Рисунок 1.42 – Поликонденсации по Сузуки на воздухе в системе толуол-вода

Наличие всего трех описанных примеров поликонденсации по Сузуки на воздухе говорит о недостаточной изученности вопроса. Поиск новых эффективных каталитических систем, значительно упрощающих синтез сопряженных полимеров, является важной задачей. Стоит также отметить и высокое (1 мол.% – 15 мол.%) содержание палладия в реакционной смеси. Остаточный палладий, от которого достаточно сложно избавиться, приводит к значительному ухудшению люминесцентных и проводящих свойств полимерного материала [147].

В то же время, получение люминесцентного материала с заданными характеристиками может представлять собой сложную задачу и приводит к необходимости введения в поликонденсацию большого числа сомономеров (рисунок 1.43) [76].

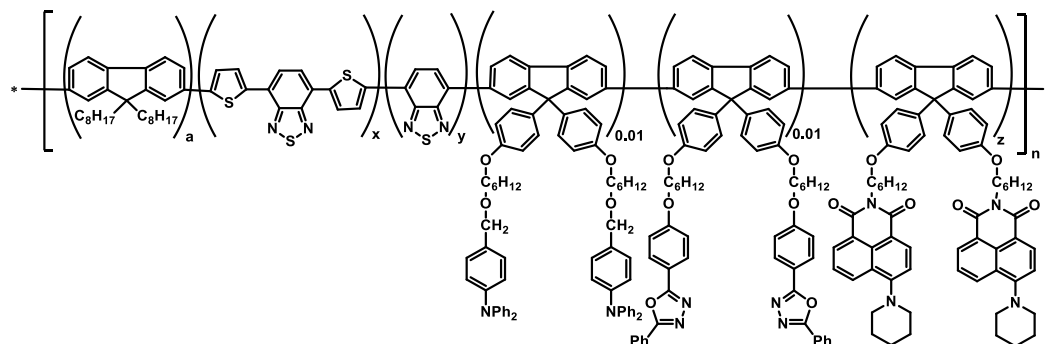


Рисунок 1.43 – СПФ сложного строения

В структуре сополимера, представленного на рисунке 1.43, присутствуют красный и зеленый люминофоры. За синий цвет отвечает основная флуореновая цепь, также введены транспортные группы, например, фрагмент трифениламина. Такая

сложная структура требует очень хорошей воспроизводимости метода, контролируемого синтеза и тщательной очистки полученного полимера от следов палладия. Однако даже незначительное попадание кислорода в систему при проведении синтеза с использованием в качестве катализаторов фосфиновых комплексов палладия(0) сильно влияет на степень полимеризации и другие характеристики получаемых полимеров [75, 76, 148, 149, 150, 151, 152], в частности, на их электролюминесценцию, т. к. качество отливаемого из раствора полимера слоя критично для характеристик получаемого светоизлучающего слоя [122].

Часть этих затруднений могла бы решить каталитическая система, способная работать в условиях открытого сосуда.

Диаминокарбеновые комплексы палладия – прекрасно зарекомендовавший себя в роли катализаторов самых различных реакций современной синтетической химии класс металлорганических соединений [153, 154].

И действительно, ациклические диаминокарбеновые комплексы палладия(II) показали высокую каталитическую активность в модельных реакциях кросс-сочетания Сузуки, в том числе, в присутствии воды и кислорода воздуха [154, 155, 156].

Одна из наиболее эффективных серий катализаторов была разработана в 2009-м году (рисунок 1.44) [155].

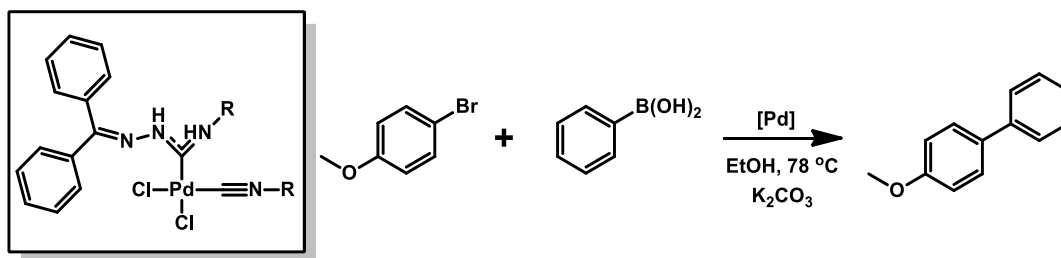


Рисунок 1.44 – Высокоэффективный катализатор реакции кросс-сочетания Сузуки

Ациклический диаминокарбеновый комплекс палладия с бензофенонгидразоновым фрагментом из этой работы продемонстрировал высочайшую каталитическую активность с числом оборотов катализатора 10^5 в этаноле. Катализатор вводился в систему в количестве всего 0.001 мол. %.

Тем не менее, в литературе до сих пор отсутствуют примеры исследования подобных каталитических систем в поликонденсации по Сузуки. Более того, с трудом можно найти и примеры использования иных карбеновых систем (N-гетероциклических комплексов или лигандов) в реакции поликонденсации, особенно, в слабополярных растворителях, например, в толуоле, удобных для синтеза нерастворимых в воде светоизлучающих материалов [157, 158, 159].

Заключение к обзору литературы

Поли- и сополифлуорены представляют собой класс сопряженных полимеров, который находит широкий спектр практического применения. Наиболее широко изучается их использование в роли светоизлучающего слоя органических светоизлучающих диодов. Тем не менее, поиск новых структур СПФ, показывающих хорошие люминесцентные характеристики и высокую и сбалансированную подвижность носителей заряда в сочетании с настраиваемой цветностью электролюминесценции остается актуальной задачей.

Также большой интерес представляет использование флуореновых материалов в качестве люминесцентных сенсоров. Перспективным выглядит детектирование соединений по изменению спектра флуоресценции сополифлуорена, в состав которого включены группы, находящиеся в сопряжении с полимерной цепью и способные взаимодействовать с аналитом. При этом можно ожидать сохранение яркого и легко детектируемого сигнала вместе с изменением цветности сенсорного материала за счет перераспределения электронной плотности и существенного изменения спектра его люминесценции.

Наиболее универсальным способом синтеза поли- и сополифлуоренов можно смело назвать поликонденсацию по Сузуки с применением различных комплексов Pd(0) и Pd(II) в сочетании с фосфиновыми лигандами в атмосфере инертного газа. Однако необходимость вести синтез в инертной атмосфере и использование достаточно больших количеств катализатора (1 мол.% – 10 мол.%) обуславливает поиск новых каталитических систем, упрощающих методы синтеза, что

представляется интересной и важной задачей. Особенно, если при этом возможно улучшить характеристики получаемых материалов, в том числе за счет значительного уменьшения количества используемого катализатора.

ЧАСТЬ 2. Экспериментальная часть

2.1. Исходные реагенты и вспомогательные вещества

9,9-диоктил-2,7-дибромфлуорен (97 %), трифенилфосфин (99 %), триоктилметиламмоний хлорид (Aliquat® 336), пинаколовый эфир фенилбороновой кислоты (97 %), тетраakis(трифенилфосфин)палладий ($\text{Pd}[(\text{PPh}_3)_4]$ 99.99 %), 1-бром-4-этоксibenзол (98 %), бензофенон (98 %), 1,4-бензендибороновой кислоты (бис)пинаколят (97 %), 9,9-дигексил-2,7-дибромфлуорен (97 %), 1-бром-4-трет-бутил бензол (97 %) (все – Aldrich) были закуплены у коммерческих источников и использовались без предварительной очистки.

Сульфат натрия безводный (Na_2SO_4), серная кислота (H_2SO_4), соляная кислота (HCl), гидроксид натрия (NaOH), хлорид натрия (NaCl), металлический натрий, все – ХЧ, Вектон, использовались без предварительной обработки.

K_2CO_3 прокаливали для удаления влаги при 105 °C – 110°C [160].

Клозо-декаборатные кластеры $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]$ и $\text{Ph}_4\text{P}[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]$ были синтезированы в лаборатории Химии бора и гидридов Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по известной методике [161].

2.2. Растворители

Этилацетат, хлороформ, диэтиловый эфир, петролейный эфир, хлористый метилен, этанол, метанол, гексан («Вектон») использовали без предварительной очистки.

Хлористый метилен и 1,2-дихлорэтан для проведения модифицирования СПФ борными кластерами очищали согласно общепринятым методикам и перегоняли над безводным хлоридом кальция [162].

2.2.1. Подготовка растворителей для поликонденсации по Сузуки

Толуол дважды перегоняли: сначала в атмосфере воздуха над натрием, а затем под аргоном также над натрием с добавлением бензофенона [162].

N-метилпирролидон перегоняли при пониженном давлении над гидридом кальция.

Бидистиллированную воду получали с использованием бидистиллятора RiOsDI® 3 Millipore. Затем бидистиллят прогоняли через деионизатор Simplicity UV Millipore и хранили под аргоном. Перед синтезом по методике В воду очищали от растворенного кислорода воздуха барботированием аргона в течение 1 ч.

2.3. Синтез исходных реагентов

Бензофенон гидразон был синтезирован из бензофенона согласно описанной ранее методике [163]. ИК спектр полученного соединения представлен в Приложении П1.

2,7-дибром-9,9-бис(6-(диэтоксифосфорил)гексил)флуорен и 9,9-бис(6-(диэтоксифосфорил)гексил)флуорен-2,7-дихлорид были синтезированы согласно опубликованной ранее методике [164]. Продукты очищали колоночной хроматографией (неподвижная фаза – силикагель 60 Å, 0.063-0.200 мм (Macherey-Nagel); элюент – этилацетат).

(Z)-3-(5-бром-3-метилтиен-2-ил)-2-(4-бромфенил)акрилонитрил получали из 4-бромфенилацетонитрила и 5-бром-3-метилтиофен-2-карбальдегида согласно описанной в [165] методике.

N-[6-(2,7-дибромкарбазол-9-ил)гексил]-4-(N,N-диэтиламино)-1,8-нафталимид был получен в лаб. №14 филиала НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС согласно методике, описанной в [148]. Реагент был исследован на чистоту с помощью ЯМР ¹H (см. Приложение П2) и использован без дополнительной очистки.

2,3-ди(3-бромфенил)фумародинитрил (3FDCN), 2,3-ди(4-бромфенил)фумародинитрил (4FDCN), 3,6-дибромфенантрен-9,10-дикарбонитрил (36PDCN), 2,7-дибромфенантрен-9,10-дикарбонитрил (27PDCN) и 2,5-дибромфенантрен-9,10-дикарбонитрил (PCNBr) синтезировали согласно ранее описанным процедурам [166, 167, 168]. Продукты синтеза были очищены методом

колоночной хроматографии на силикагеле, элюирующая смесь – хлористый метилен:гексан 7:3 (по объему).

Бис((2,6-диметилфенил)изоцианид)палладия(II) дихлорид ($\text{PdCl}_2(\text{XylNC})_2$) был синтезирован по методике из [169]. Мелкодисперсный желто-бежевый порошок был дополнительно очищен перед использованием. Для этого, порошок растворяли в небольшом количестве хлороформа, фильтровали, растворитель из фильтрата отгоняли на ротационном испарителе при пониженном давлении, продукт дважды промывали диэтиловым эфиром.

Все описанные в разделе вещества были синтезированы в лаборатории №14 филиала НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС, их структуры подтверждались методами спектроскопии ЯМР ^1H и ИК.

2.4. Синтез ациклического диаминокарбенового комплекса палладия(II)

АДК палладия(II) получали по описанной ранее методике [155] с несколькими модификациями (рисунок 2.1.).

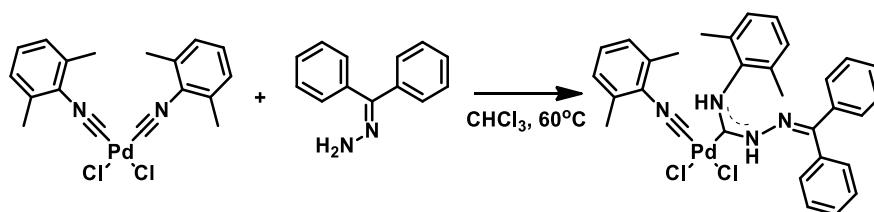


Рисунок 2.1 – Схема синтеза АДК комплекса палладия(II)

Бензофенон гидразон $\text{H}_2\text{N}-\text{N}=\text{CPh}_2$ брали в небольшом избытке (1.05 к 1 моль изоцианидного комплекса палладия). Раствор $\text{H}_2\text{N}-\text{N}=\text{CPh}_2$ (0.21 ммоль, 41 мг) в хлороформе (5 мл) медленно добавляли в суспензию $\text{PdCl}_2(\text{CNXyl})_2$ (0.2 ммоль, 88 мг) в хлороформе при комнатной температуре (10 мл), а затем смесь постепенно нагревали до 60 °С, после чего прозрачный раствор оставляли перемешиваться в течение ночи (16 часов). Растворитель отгоняли на ротационном испарителе, полученный порошок промывали холодным диэтиловым эфиром, затем осадок растворяли в дихлорметане и осаждали в виде светло-бежевого кристаллического порошка избытком гексана.

ИК (НПВО, избранные полосы, см⁻¹), рисунок 2.2: 3236-3061 ушир., слаб., $\nu(\text{N-H})$; 2951 средн., 2920 средн. $\nu(\text{C-H})$; 2197 сильн. $\nu(\text{CN})$; 1520 сильн., 1476 сильн. $\nu(\text{N-Скарбеновый}, \text{N}=\text{CPh}_2)$; 762-702 средн. $\delta(\text{C-H}, \text{Ar})$.

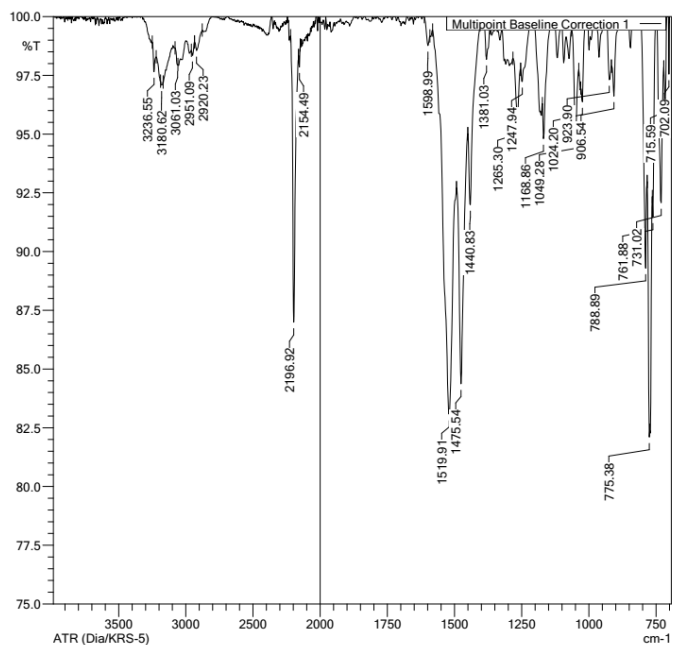


Рисунок 2.2 – ИК спектр для комплекса К1

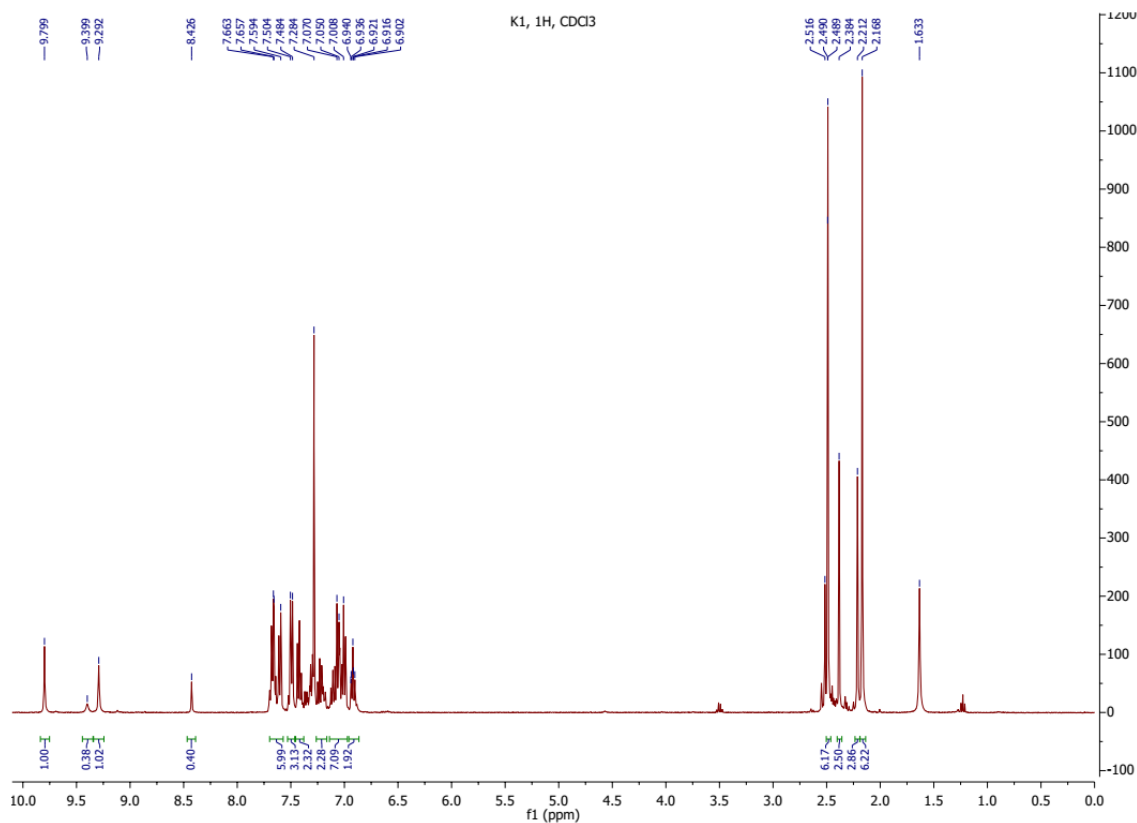


Рисунок 2.3 – Спектр ЯМР ¹Н для комплекса К1

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ), рисунок 2.3: наблюдались две серии сигналов с интегральной интенсивностью 1:0.4, более интенсивный набор сигналов: 9.80 (с., 1H, $\text{C}_{\text{карбен}}\text{-NH}$), 9.29 (с., 1H, $\text{C}=\text{NHN}$), 7.74-6.85 (м., 16H, арильные), 2.49 (с., 6H, CH_3), 2.17 (с., 6H, CH_3); менее интенсивный набор сигналов: 9.40 (с., 1H, $\text{C}_{\text{карбен}}\text{-NH}$), 8.43 (с., 1H, $\text{C}=\text{NHN}$), 7.74-6.85 (м., 16H, арильные), 2.38 (с., 6H, CH_3), 2.21 (с., 6H, CH_3).

2.5. Синтез полимеров

2.5.1. МЕТОД А: Поликонденсация по Сузуки с применением АДК комплекса палладия(II) в смеси этанол-вода на воздухе

Тетраэтил ((2,7-бис(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-9H-флуорен-9,9-диил)бис(гексан-6,1-диил))бис(фосфонат) (107.8 мг, 0.1256 ммоль), тетраэтил ((2,7-дибромо-9H-флуорен-9,9-диил)бис(гексан-6,1-диил))бис(фосфонат) (95.6 мг, 0.1250 ммоль) и трифенилфосфин (5.0 мг, 0.019 ммоль) поместили в реакционный сосуд, предназначенный для микроволнового синтеза, вместе с якорем магнитной мешалки. Диаминокарбеновый комплекс палладия(II) (1.6 мг для 1 мол.% и 0.32 мг для 0.2 мол.% катализатора на одну группу галогенида) растворили в 0.5 мл этанола и добавили в реакционную смесь. Затем туда же добавили суспензию K_2CO_3 (276 мг, 2.0 ммоль) в смеси этанол-вода (2:1 мл). Реакционный сосуд, снабженный обратным холодильником, помещали в микроволновый реактор. Реакционная смесь интенсивно перемешивалась под действием микроволнового излучения (мощность: 90 Вт) при 78 °C в течение 2 часов. Затем в смесь добавили 8.6 мг (0.01 моль) тетраэтил ((2,7-бис(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-9H-флуорен-9,9-диил)бис(гексан-6,1-диил))бис(фосфонат)а в 1 мл этанола. После нагрева в течение 1 часа, добавили 1-бром-4-(*трет*-бутил)бензол в количестве 3.5 мкл в 1 мл этанола (избыток). Перемешивание и нагрев после добавления реагента для закрытия концевых групп продолжались еще 1.5 часа, полученную двухфазную смесь охладил до комнатной температуры и добавили в нее 10 мл насыщенного водного раствора NaCl . Органическую фазу экстрагировали тремя порциями CHCl_3 по 15 мл, фильтровали сквозь 3 см – 5 см оксида алюминия и оставляли на ночь в холодильнике

над безводным сульфатом натрия. Затем раствор пропускали 1–2 раза через маленькую колонку с металл-захватывающим силикагелем и осаждали в ледяной гексан. Осадок растворяли в CHCl_3 , фильтровали через насадку на шприц Chromafil® Xtra PET-45/25 и переосаждали в гексане.

2.5.2. МЕТОД Б: Поликонденсация по Сузуки с применением АДК комплекса палладия(II) в смеси толуол-вода на воздухе

Для полимеров **P2-1**, **P3-1**: 1,4-бенздибороновой кислоты бис(пинаколат) (84.6 мг, 0.2562 ммоль), 2,7-дибром-9,9-дигексил-9H-флуорен (123 мг, 0.25 ммоль), (Z)-3-(5-бром-3-метилтиен-2-ил)-2-(4-бромфенил)акрилонитрил (2.0 мг, 0.005 ммоль) (либо N-[6-(2,7-дибромкарбазол-9-ил)гексил]-4-(N',N'-диэтиламино)-1,8-нафталимид (3.4 мг, 0.005 ммоль)) и соответствующее количество трифенилфосфина (1.9 мг, 0.007 ммоль) помещали в реакционный сосуд. Соответствующее количество диаимнокарбенового комплекса палладия(II) (1 мол.% на одну галогенидную группу) растворяли в 1.5 мл толуола и добавляли в реакционную смесь. Затем в сосуд добавляли метилтриоктиламмоний хлорид (Aliquat® 336) (10 мг, 0.019 ммоль) в 1 мл толуола, еще 2 мл толуола и 2 мл 2M водного раствора K_2CO_3 . Реакционный сосуд, снабженный обратным холодильником, помещали в микроволновый реактор и нагревали до 92 °C (мощность 80 Вт) с интенсивным перемешиванием в течение 1.5 часов. Затем в сосуд добавляли 1,4-бенздибороновой кислоты бис(пинаколат) (10.3 мг в 1 мл толуола, 0.0625 ммоль), грели смесь еще 1 час и добавляли реагент для закрытия концевых групп – 1-бром-4-этоксibenзол (15 мкл в 1 мл толуола, 0.1 ммоль). Перемешивание и нагрев поддерживался еще 1.5 часа, затем двухфазную смесь охлаждали и выливали в избыток холодного метанола. Выпавшие волокна полимера отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали последовательно водой и метанолом. Высушенный продукт растворяли в CHCl_3 и полученный раствор пропускали 1–2 раза через небольшую колонку с металл-захватывающим силикагелем и осаждали в холодный метанол. Затем осадок вновь растворяли в хлороформе и фильтровали через насадку

на шприц Chromafil® Xtra PET-45/25 и осаждали в холодный метанол. Если осадок не выпадал при выливании изначальной реакционной смеси в метанол, то в метанол добавляли 10 мл – 20 мл насыщенного водного раствора NaCl, раствор частично упаривали на ротационном испарителе, а продукт экстрагировали тремя порциями по 15 мл CHCl₃. Полученный раствор в CHCl₃ в этом случае фильтровали через 5 см оксид алюминия и оставляли на ночь над безводным сульфатом натрия. Раствор затем пропускали 1–2 раза через небольшую колонку с металл-захватывающим силикагелем и осаждали в холодный метанол. Затем осадок вновь растворяли в хлороформе и фильтровали через насадку на шприц Chromafil® Xtra PET-45/25 и осаждали в холодный метанол. ИК спектры и спектры ЯМР ¹H синтезированных СПФ представлены в приложениях П1 и П2 соответственно. По аналогичной процедуре получали полимеры **P1-1** и **P3-2–7**.

Для синтеза сополимеров 9,9-диоктилфлуорена с дицианопроизводными стильбена и фенантрена по данной методике в качестве исходных мономеров и концевых бифункционального боролана использовались соответственно 2,7-диборон(бис)пинаколат-9,9-диоктил-9Н-флуорен вместо 1,4-бензендибороновой кислоты бис(пинаколат) и 2,7-дибром-9,9-диоктил-9Н-флуорен вместо 2,7-дибром-9,9-дигексил-9Н-флуорена.

2.5.3. МЕТОД В: Поликонденсация по Сузуки с применением [Pd(PPh₃)₄] в смеси толуол-вода в атмосфере аргона

Метод В представляет собой адаптированную под текущую работу методику, использованную ранее в работах для синтеза полимеров и сополимеров флуорена [148, 170]. Далее подробно описан синтез трех модельных полимеров по данной методике: P1–P3.

Биспинаколат 1,4-бензендибороновой кислоты (84.6 мг, 0.2562 ммоль), 2,7-дибром-9,9-дигексил-9Н-флуорен (123 мг, 0.25 ммоль) (или 2,7-дибром-9,9-дигексил-9Н-флуорен (120.6 мг, 0.245 ммоль) и (Z)-3-(5-бром-3-метилтиен-2-ил)-2-(4-бромфенил)акрилонитрил (2.0 мг, 0.005 ммоль); или 2,7-дибром-9,9-дигексил-9Н-

флуорен (120.6 мг, 0.245 ммоль) и N-[6-(2,7-дибромкарбазол-9-ил)гексил]-4-(N',N'-диэтиламмоний)-1,8-нафталимид (3.4 мг, 0.005 ммоль)) и трифенилфосфин (5.0 мг, 0.019 ммоль) помещали в реакционный сосуд. Кислород удаляли из системы и добавляли катализатор ($[Pd(PPh_3)_4]$) (6.0 мг, 0.005 ммоль, 1 мол.%) в перчаточном боксе в атмосфере аргона. Затем систему снова откачивали и трижды промывали аргоном. После этого, в сосуд добавляли 2.5 мл толуола, 2 мл 2М водного раствора K_2CO_3 и метилтриоктиламмоний хлорид (Aliquat® 336) (10 мг, 0.019 ммоль) в 1 мл толуола (все три раствора предварительно барботировали умеренным потоком аргона в течение часа) через обратный холодильник. Сосуд помещали в микроволновый реактор и нагревали смесь до 92 °С (мощность 80 Вт) при интенсивном перемешивании в течение 1.5 часов. Затем в смесь, также через обратный холодильник и в токе аргона, добавляли биспинаколат 1,4-бензендибороновой кислоты (10.3 мг в 1 мл толуола, 0.0625 ммоль); затем, через 1 час нагревания – 1-бром-4-этоксibenзол (15 мкл в 1 мл толуола, 0.1 ммоль). Нагрев и перемешивание продолжали еще 1.5 часа, двухфазную смесь охлаждали под проточной водой и выливали в избыток холодного метанола. Полученный осадок фильтровали и промывали водой и метанолом на фильтре Шотта, высушивали и перерастворяли в $CHCl_3$, пропускали раствор 1–2 раза через маленькую колонку с металл-захватывающим силикагелем и пересаждали в метанол. Низкомолекулярные фракции частично удаляли ацетоном на аппарате Сокслета в течение 10–12 часов. Осадок растворяли в хлороформе и фильтровали через насадку на шприц Chromafil® Xtra PET-45/25, затем осаждали в холодный метанол.

Для синтеза сополимеров 9,9-диоктилфлуорена с дицианопроизводными стильбена и фенантрена по данной методике в качестве исходных мономеров флуорена использовались соответственно биспинаколат 9,9-диоктил-9Н-флуорен-2,7-дибороновой кислоты вместо биспинаколата 1,4-бензендибороновой кислоты и 2,7-дибром-9,9-диоктил-9Н-флуорен вместо 2,7-дибром-9,9-дигексил-9Н-флуорена. В качестве реагентов для закрытия концевых групп использовали пинаколат фенилбороновой кислоты и 1-бром-4-этоксibenзол.

Для синтеза сополимеров 4FFCN2.5-Spyr, 4FFCN2.5-Csp, 27PFCN2.5-Spyr и 27PFCN2.5-Csp использовали соответственно следующие реагенты для закрытия концевых групп: 2-((4-бромфенил)тио)тетрагидро-2H-пиран (-Spyr) и (6R,7R)-7-амино-3-[[4-(4-бромфенил)тио]метил]-8-оксо-5-тиа-1-азабицикло[4.2.0]окт-2-ен-2-карбоновую кислоту (-Csp, рисунок 2.4).

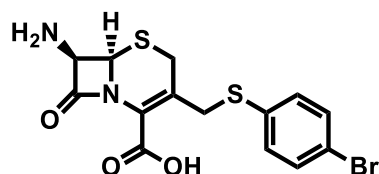


Рисунок 2.4 – Концевой бромид, содержащий цефалоспориновый фрагмент

2.5.4. Синтез поли-2,7-(9,9-бис(6-(диэтоксифосфорил)гексил))флуорена

Синтез ПФ РОEt-1, РОEt-2, РОEt-3, РОEt-4 осуществлялся с помощью реакции поликонденсации по Сузуки по методу А. Для ПФ РОEt-4 в качестве концевой группы использовали 1-бром-4-(*трет*-бутил)бензол. Для ПФ РОEt-1–3 в качестве концевой группы использовали 1-бром-4-этоксibenзол.

Выход получаемых веществ по массе составил 55 %, 65 % и 42 % для РОEt-1, РОEt-2, РОEt-3 соответственно и 81 % для РОEt-4. Спектр ЯМР ^1H спирторастворимого полифлуорена представлен в приложении П2.

2.5.5. Синтез сополимеров 9,9-диоктилфлуорена и 9,10-дицианофенантрена

Синтез сополимеров 36PFCN0.5, 36PFCN1, 36PFCN2.5¹, 36PFCN2.5², 36PFCN5¹, 27PFCN1 и 27PFCN2.5 осуществлялся с помощью реакции поликонденсации по Сузуки по методу В.

Синтез сополимеров 36PFCN5^{II}, 27PFCN5 и 27PFCN10 осуществлялся с помощью реакции поликонденсации по Сузуки по методу Б.

2.5.6. Синтез сополимеров 9,9-диоктилфлуорена и фумародинитрила

Синтез сополимеров 3FFCN2.5, 3FFCN5, 4FFCN0.5, 4FFCN1 и 4FFCN2.5 осуществлялся с помощью реакции поликонденсации по Сузуки по методу В.

2.5.7. Синтез полимеров, проявляющих белую люминесценцию

Синтез полимера W1 осуществлялся с помощью реакции поликонденсации по Сузуки по методу В.

Синтез полимера W2 осуществлялся с помощью реакции поликонденсации по Сузуки по методу Б.

2.5.8. Синтез полимера 9,9-диоктилфлуорена с концевой группой 9,10-дицианофенантрена

Синтез полимера PF-PCNBг осуществлялся с помощью реакции поликонденсации по Сузуки по методу В.

2.5.9. Синтез сополифлуоренов с концевыми группами, содержащими цефалоспориновый фрагмент

Синтез сополимеров 4FFCN2.5-Csp и 27PFCN2.5-Csp осуществлялся с помощью реакции поликонденсации по Сузуки по методу В. Реагент для закрытия концевой группы, содержащий цефалоспориновый фрагмент, добавлялся в реакционную смесь в 1 мл N-метилпирролидона.

2.5.10. Анализ данных ИК спектроскопии полученных СПФ

Синтезированные СПФ были исследованы методом ИК спектроскопии в режиме НПВО. Избранные спектры представлены в приложении П1. В них можно выделить полосы поглощения валентных колебаний C–H связей при 2920 и 2850 см^{-1} и полосы колебаний фрагмента C=C_{Ar} при 1450 см^{-1} . В спектрах сложно выделить полосу валентных колебаний тройной CN связи из-за сочетания ее невысокой интенсивности и низкого содержания сомономеров в цепи. В некоторых случаях, например, для 5 % вводимого сомономера в 27PFCN5, 27PFCN10 или 36PFCN5^I (36PFCN5^{II}) ее можно наблюдать в области 2225–2230 см^{-1} .

2.6. Модифицирование СПФ клозо-декаборатным анионом

Метод 1: СПФ 36PFCN_x и 27PFCN_x (20–30 мг) и (NBu₄)[B₁₀H₁₁] в небольшом избытке 1.1 экв. по отношению к циано-группам СПФ растворяли в 3 мл безводного

дихлорэтана, продували аргоном в течение 15 минут. Пробирку с реакционной смесью закрывали и нагревали в течение 6 часов при 80 °С и интенсивном перемешивании. Растворитель упаривали досуха, получившийся светло-желтый осадок хранили в сушильной камере. ИК (НПВО) и ЯМР ^1H спектры синтезированных соединений представлены в приложениях П1 и П2 соответственно.

Метод 2: 36PFCN2.5 (7 мг) и $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]$ (5 мг, 0.01 ммоль) поместили пробирку и добавили 3 мл безводного дихлорметана. Смесью продували аргоном в течение 15 минут. Затем пробирку закрывали и нагревали в течение 4 часов при 45 °С. Растворитель удаляли на ротационном испарителе, продукт экстрагировали в небольшое количество толуола, затем высушивали под вакуумом. ИК (НПВО) и ЯМР ^1H , $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ спектры синтезированного соединения представлены в приложении П1 и П2 соответственно.

Метод 3. СПФ 3FFCNx, 4FFCNx (20–30 мг) и $(\text{NBu}_4)[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]$ в небольшом избытке 1.1 экв. по отношению к циано-группам СПФ растворяли в 3 мл безводного дихлорметана, продували аргоном в течение 15 минут. Пробирку с реакционной смесью закрывали и нагревали в течение 6 часов при 45 °С и интенсивном перемешивании. Растворитель удаляли на ротационном испарителе, продукт экстрагировали в небольшое количество толуола, затем высушивали под вакуумом. ИК (НПВО) и ЯМР ^1H спектры синтезированных соединений представлены в приложении П1 и П2 соответственно.

2.6.1. Реакция нуклеофильного присоединения по активированной тройной CN связи

СПФ 36PFCN5 (20–30 мг) и $(\text{NBu}_4)[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]$ в небольшом избытке 1.1 экв. по отношению к циано-группам СПФ растворяли в 3 мл безводного дихлорэтана, продували аргоном в течение 15 минут. Пробирку с реакционной смесью закрывали и нагревали в течение 16 часов при 80 °С и интенсивном перемешивании. Затем реакционную смесь охлаждали до 40 °С и добавляли в нее в избытке 1.2 экв. к борному кластеру в 2 мл дихлорэтана. Смесью нагревали в течение 16 часов при 80 °С

и интенсивном перемешивании. Растворитель упаривали досуха, получившийся светло-желтый осадок промывали небольшим количеством гексана и высушивали под вакуумом.

2.7. Снятие тетрагидропиранильной защиты с СПФ

10 мг полимера 4FFCN2.5-Spug или 27PFCN2.5-Spug с защищенными концевыми группами растворяли в смеси 1.5 мл ТГФ и 0.2 мл метанола. Раствор нагревали до 60 °С, после чего добавляли 50 мкл 12М HCl. Реакцию проводили в течение 6 часов. По окончании реакции раствор концентрировали, твердый осадок растворяли в небольшом количестве ТГФ и осаждали метанолом. Полимер сушили в вакуумной сушилке при 50 °С.

В случае СПФ 27PFCN2.5-Spug использовали 3 мл ТГФ, что было вызвано его худшей растворимостью в данной системе растворителей.

2.8. Методы

2.8.1. Молекулярно-массовые характеристики

Определение молекулярно-массовых характеристик синтезированных полимеров проводилось методом гелепроникающей хроматографии (ГПХ). Для этого был использован хроматографический комплекс Agilent-1260 Infinity, оборудованный следующими детекторами: дифференциального показателя преломления (RID), светорассеивающим (LS) и вискозиметрическим (VS), а также двумя колонками Agilent PLgel MIXED-C (7.5×300 мм, 5 мкм) и колонкой PLgel (7.5×50 мм, 5 мкм). Для спирторастворимых полимеров (POEt-x) в качестве элюента использовали 0.1 М LiBr в ДМФ при скорости потока 1.0 мл/мин температуре колонки 50 °С. В роли стандарта для спирторастворимых серий использовали полиметилметакрилат. Для остальных серий сополимеров в роли подвижной фазы использовали свежеперегнанный над КОН ТГФ, стабилизированный добавкой 2,6-ди(*трет*-бутил)-4-гидрокситолуола (0.02 %), при скорости потока 1.0 мл/мин и температуре колонки 40 °С. Калибровка производилась по полистирольным стандартам. Полученные данные

анализировались с помощью программного обеспечения Agilent GPC/SEC Software версии 1.2.

Измерения и обработка данных с помощью встроенного ПО проводились сотрудниками лаб. №14 филиала НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС, с.н.с., к.х.н. Кашиной А.В. и н.с., к.х.н. Литвиновой Л.С.

2.8.2. Атомно-силовая микроскопия

Особенности поверхности пленок СПФ были изучены с помощью атомно-силового микроскопа EnviroScope с контроллером Nanoscope-V (Veeco). Константы упругости стандартных кантилеверов находились в диапазоне 5 Н/м – 40 Н/м, а резонансные частоты – в диапазоне (150 – 350) кГц. Сканирование образцов проводилось при малых амплитудах колебаний кантилевера в диапазоне 2–10 нм. Малые амплитуды сканирования и радиус кривизны зондов обеспечивали малое воздействие зонда на поверхность.

Измерения и обработка данных проводились сотрудниками лаб. Электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

2.8.3. Циклическая вольтамперометрия

Значения энергий ВЗМО и НСМО в тонких слоях СПФ были определены методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в 0.2 М растворе гексафторфосфата тетрабутиламмония в ацетонитриле при скорости сканирования 20 мВ/с [171]. Псевдо-электрод сравнения Ag/AgNO_3 калибровали с помощью ферроцен/ферроцениевой пары в ацетонитриле (энергетический уровень -4.988 эВ [172]).

Измерения и обработка данных проводились сотрудниками лаб. Электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

2.8.4. Формование пленок СПФ для изучения фотолюминесценции

Полимерные пленки были получены на спин-коутере Ossila и высушивались и/или прогревались в сушильном шкафу UT-4620. Формование пленок происходило из раствора в толуоле методом нанесения 200–220 мкл на вращающуюся подложку из предварительно очищенного предметного стекла. Концентрация раствора СПФ в толуоле составляла 10 мг/мл для всех изученных образцов.

Подготовка растворов, формование пленок и подготовка их к измерению осуществлялась соискателем.

2.8.5. Микроволновый реактор

Реакции поликонденсации в условиях микроволнового излучения проводились в микроволновом реакторе CEM Discover LabMate (CEM Corporation, Matthews, NC, USA) при частоте излучения 2.45 ГГц и максимальной мощности генератора 300 Вт. Температура внутри реакционного сосуда контролировалась при помощи инфракрасного датчика, помещенного под сосудом. Параметры реакции (температура, мощность, время, интенсивность перемешивания) задавались вручную и описаны в методиках синтеза.

Настройка параметров реакции и проведение синтезов осуществлялось соискателем.

2.8.6. Спектроскопия ЯМР ^1H и ^{13}C

Спектры ЯМР были записаны на спектрометре Bruker AVANCE-400 SB (400 MHz) при комнатной температуре сотрудниками лаб. №21 Спектроскопии полимеров филиала НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС.

Анализ данных ЯМР осуществлялся соискателем.

2.8.7. Спектры поглощения и фотолюминесценции, квантовый выход фотолюминесценции

Спектры поглощения в УФ и видимой области были записаны на спектрофотометре Shimadzu UV-1900. Спектры фотолюминесценции образцов были получены на спектрофлюориметре RF-6000 Shimadzu и Fluorolog-3 модульном

спектрофлюориметре Horiba Jobin Yvon с интегрирующей сферой Quanta-j с волоконной оптикой для прямого измерения квантового выхода фотолюминесценции.

Спектры поглощения и фотолюминесценции пленок измерялись через 15 минут просушивания в сушильном шкафу при 60 °С и умеренной вентиляции, а также после выдерживания в течение 4-х часов в сушильном шкафу при 80 °С и интенсивной вентиляции. Образцы облучались на длине волны, равной максимуму поглощения, запись спектра испускания осуществлялась в диапазоне (395–700) нм с шагом 1 нм. Скорость сканирования составляла 200 нм/мин. Ширина щели возбуждения: 1.5 нм, ширина щели эмиссии: 3.0 нм, чувствительность прибора – автоматическая.

Спектры поглощения и фотолюминесценции для образцов, растворенных в хлороформе, измеряли при температуре 22 °С. Концентрации растворов варьировались в диапазоне (0.062–0.068) мг/мл. Концентрация подбиралась так, чтобы максимум самой интенсивной полосы в спектре поглощения попадал в диапазон (0.5–0.7) единиц оптической плотности. Растворы готовили из навески СПФ в (3.1–3.4) мг последовательным разведением в 50 раз.

Запись спектров фотолюминесценции пленок и растворов СПФ, обработка и анализ данных проводились соискателем.

Работа на приборе Fluorolog-3 и анализ данных по абсолютным квантовым выходам образцов осуществлялась сотрудником центра Оптических и лазерных методов исследования вещества Санкт-Петербургского государственного университета, д.ф.-м.н. Колесниковым И.Е.

2.8.8. ИК спектроскопия

Спектры ИК были получены на спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S с использованием приставка Quest single-reflection ATR (Specac), призма KRS-5, с рабочим диапазоном $4000\text{ см}^{-1} - 400\text{ см}^{-1}$.

Подготовка образцов, проведение измерений и анализ полученных данных осуществлялись соискателем.

2.8.9. Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия

Термогравиметрический анализ (ТГА) производился с помощью системы для термического анализа TG 209 F1 Libra (Netzsch) в потоке N_2 со скоростью нагревания $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) проводилась на приборе DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch) в потоке N_2 со скоростью нагревания $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Исследования ТГА и ДСК проводились под руководством сотрудников лаб. №14 филиала НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС Краснопеевой Е.Л. и к.х.н. Каскевич К.И.

2.8.10. Сканирующая электронная микроскопия

Изображения СЭМ были получены на приборе JEOL JSM 6490 LV. Энергия первичных электронов составляла 10 кэВ, ток варьировался в диапазоне (2–40) пА. Фокусное расстояние электронного пучка варьировалось в диапазоне от 9 мм до 14 мм. Ускоряющее напряжение устанавливалось на значении 20 кВ.

Морфологию образцов определяли в режиме обратного рассеяния электронов в низковакуумных условиях. Для элементного микроанализа поверхности образцов использовалась система EX-54 175 JMN (JEOL). Образцы помещали на проводящую ленту и закрепляли их с ее помощью на держателе образцов. Для обеспечения электропроводности напылялся слой золота.

Измерения и обработка результатов проведены ассоциированным профессором Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, химический факультет., д.х.н. Савиловым С.В.

2.8.11. Измерение подвижности носителей зарядов

Подвижность носителей заряда была измерена методом извлечения заряда с помощью линейно возрастающего напряжения (CELIV) в режиме MIS-CELIV, который позволяет регистрировать переходный ток униполярных носителей зарядов. На подложку ИТО/стекло методом магнетронного распыления был нанесен слой SiO_2

толщиной 70 нм (слой SiO₂ предотвращает инжекцию носителей заряда противоположного знака в исследуемую пленку). Затем был нанесен слой сополимера. Поверх тестового слоя наносили либо Al-электрод, либо слой MoO₃ толщиной 10 нм и Al-электрод для создания электронных или дырочных устройств. Экспериментальная установка включала в себя USB-осциллограф (DL-Analog Discovery, Digilent Co.), который генерировал задающий импульс и регистрировал переходный ток [171, 173]. Подвижность μ рассчитывали по следующему выражению:

$$\mu = 2d^2 / (3A \cdot t_{\max}^2),$$

где d – толщина слоя сополимера, A – скорость нарастания напряжения, t_{\max} – время регистрации максимального тока проводимости.

Измерения и обработка данных проводились сотрудниками лаб. Электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

2.8.12. Изготовление и изучение фотодиодных устройств

Фотопроводящие свойства СПФ изучались на диодах двух различных структур. Структура I: ITO/ PEDOT:PSS (30 нм)/ СПФ (80 нм)/ C₆₀ (20 нм)/ BCP (7.5 нм)/ Al (80 нм); структура II: ITO/ PEDOT:PSS (30 нм)/ СПФ (80 нм)/ PTCDI (30 нм)/ C₆₀ (20 нм)/ BCP (7.5 нм)/ Al (80 нм). Слой PEDOT:PSS (Clevios™ P VP Al 4083, Heraeus), выполняющий функцию дырочного транспорта, наносили на вращающуюся подложку ITO/стекло из водного раствора на воздухе и высушивали ее при 110 °C в течение 20 мин. Подложка была предварительно промыта органическими растворителями и обработана кислородной плазмой. Фотопроводящий слой наносили на вращающуюся подложку из раствора СПФ в толуоле (10 мг/мл) при вращении 2500 об/мин в инертной атмосфере перчаточного бокса. Затем образец сушили при 80 °C 4 часа. Последующие слои наносили в вакуумной камере термическим вакуумным напылением с остаточным давлением 2×10^{-6} мбар. Слой PTCDI толщиной 30 нм наносили со скоростью 0.3 Å/сек. Затем, последовательно наносились электрон-транспортные слои C₆₀ (20 нм, 0.1 Å/сек) и 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-

фенантролин (BCP) (7 нм, 0.4 Å/сек). Алюминиевый катодный слой наносили по шаблону. Активная площадь поверхности каждого пикселя составляла 0.08 см².

Вольтамперные характеристики образцов регистрировали как в темноте, так и при УФ-освещении со скоростью сканирования 0.05 В/с, с помощью источника-измерителя Keithley 2401. В качестве источника света использовалась ксеноновая лампа 437В (Newport 67005); для монохроматизации излучения использовались интерференционные фильтры. Интенсивность светового излучения измеряли с помощью измерителя мощности PE25-SH (Oriel). Все электрические измерения проводили в перчаточном боксе MBraun в атмосфере аргона при остаточных концентрациях воды и кислорода менее 1 м.д. Относительная погрешность измерений составила 5 %.

Фотодиодные устройства были созданы и исследованы сотрудниками лаб. Электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

2.8.13. Изготовление и изучение ОСИД с СПФ в роли СИС

Изучение электролюминесцентных характеристик пленок СПФ проводилось на устройстве следующего строения: ITO/ PEDOT:PSS (35 нм)/ *p*-TPD (30 нм)/ PVK (5 нм)/ СИС (70–75 нм)/ PF-PO(POEt) (20 нм)/ LiF (1 нм)/ Al (80 нм).

Очищенная органическими растворителями подложка ITO была обработана кислородной плазмой. На нее нанесли слой PEDOT:PSS (Clevios™ PVP Al 4083, Heraeus) из водного раствора методом нанесения на вращающуюся подложку. Пластинку сушили при 110 °С в течение 20 минут. Следующие два слоя, *p*-TPD (раствор в хлорбензоле, 8 мг/мл) и PVK (раствор в *m*-ксилоле, 1.5 мг/мл) наносили при скорости вращения 2000 об/мин, после чего высушивали пластинку еще 2 мин при 110 °С и 140 °С соответственно. СИС формировали из раствора СПФ в толуоле (10 мг/мл) при скорости вращения подложки 2500 об/мин. Затем пластинки выдерживали 4 часа при 80 °С. Следующий, электронный транспортный слой POEt, наносили из раствора в этаноле (5 мг/мл) при скорости вращения 1500 об/мин и

высушивали пластинку в атмосфере аргона при 60 °С в течение 3-х часов. Наконец, электропроводящий слой LiF и алюминиевый катод осаждали на пластинку методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-6}$ мбар). Спектры электролюминесценции ОСИД записывались на оптоволоконном спектрофлюориметре Avantes 2048 (Apeldoorn, Netherlands). Вольтамперные и вольтяркостные характеристики определяли с помощью Keithley 2601 SourceMeter (Tektronix, Beaverton, OR, USA), Keithley 485 пикоамперметра, и люксметра/измерителя яркости ТКА-04/3 (Научно-техническое предприятие ТКА, Санкт-Петербург, Россия). Подготовка ОСИД и измерение их спектральных и оптоэлектронных характеристик проводили при комнатной температуре в атмосфере аргона. Остаточные концентрации воды и кислорода в боксе не превышали 10 м.д.

Электролюминесцентные устройства были созданы и исследованы сотрудниками лаборатории электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

ЧАСТЬ 3. Результаты и обсуждение

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

Как показывает анализ литературных данных, поликонденсация по Сузуки является основным методом получения полимерных сопряженных π -систем. В основном, в опубликованных работах в качестве катализатора используется тетраakis(трифенилфосфин) палладий(0), а синтез проводится в инертной атмосфере. Для ускорения процесса в некоторых исследованиях авторы используют микроволновый реактор [70], в частности, в работах, проведенных в Институте высокомолекулярных соединений [3, 75, 174].

Несмотря на тридцатилетнюю синтетическую историю, у классического метода поликонденсации по Сузуки есть ряд недостатков. Во-первых, используется значительное количество дорогостоящего катализатора (1 мол.% – 10 мол.%), а большую часть синтетических процедур, в том числе добавление реагентов в процессе синтеза, необходимо производить в инертной атмосфере, что значительно усложняет процедуру и требует существенного времени на его подготовку. Кроме того, попадание воздуха в реакционную смесь приводит к неконтролируемому результату, в ряде случаев не удастся выделить продукты поликонденсации, либо их ММ характеристики не удастся воспроизвести. В качестве примера последнего случая можно привести сравнение молекулярных масс и свойств для двух идентичных по составу полимеров из этой работы – **36PFCN2.5¹** и **36PFCN2.5²**. Для них поликонденсация проводилась в одинаковых условиях, но при этом величины M_w продуктов отличаются почти в два раза. Как будет показано ниже, значительно отличаются и фотолюминесцентные свойства этих СПФ.

3.1.1. Поликонденсация по Сузуки в смеси этанол-вода

Известно, что диаминокарбеновые комплексы палладия(II) отлично проявляют себя в модельных реакциях кросс-сочетания по Сузуки в спирте как в инертной атмосфере, так и на воздухе [154, 156]. В частности, использование 0.001 мол.%

диаминокарбенового комплекса **K1** в качестве катализатора реакции сочетания фенолбороновой кислоты и 1-бром-4-метоксибензола в аэробных условиях в этаноле при кипячении приводит к 97 % выходу продукта (рисунок 3.1, таблица 3.1) [155]. Таким образом, применение диаминокарбеновых комплексов палладия в качестве катализаторов реакции Сузуки значительно упрощает и ускоряет синтез.

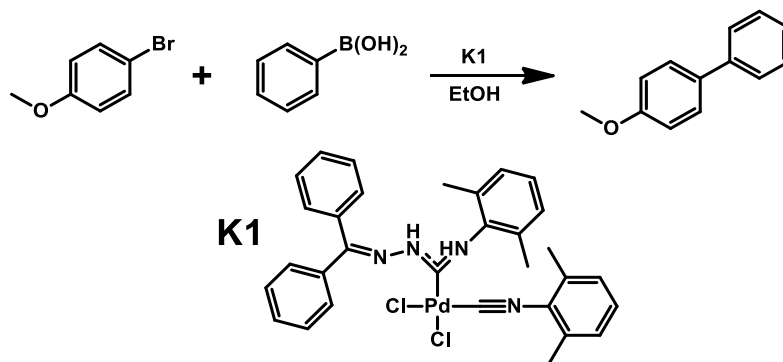


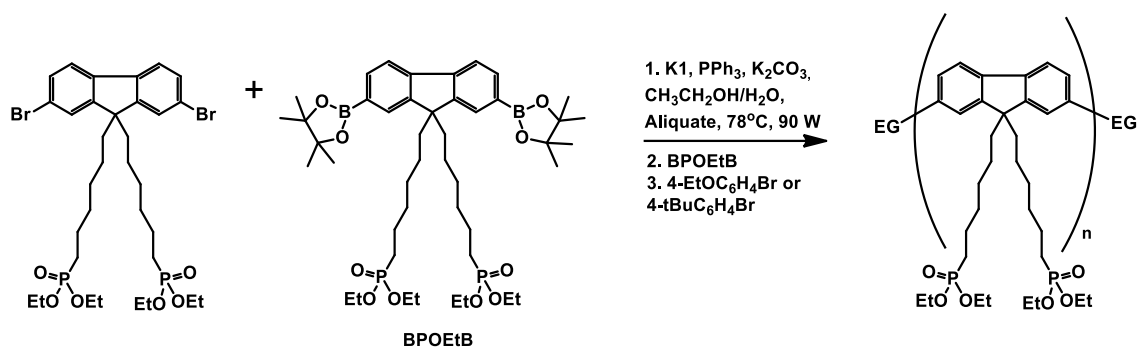
Рисунок 3.1 – Модельная реакция Сузуки в этиловом спирте

Таблица 3.1 – Каталитическая активность **K1** в модельной реакции в этаноле [155]

Атмосфера	[Pd], мол.%	Выход, %	TON
N ₂	0.01	97	9.7·10 ³
N ₂	0.001	98	9.8·10 ⁴
N ₂	0.0001	88	8.8·10 ⁵
воздух	0.001	97	9.7·10 ⁴

С учетом этих данных, 1 мол.% и 0.2 мол.% **K1** был применен в поликонденсации по Сузуки в водном этаноле на воздухе (рисунок 3.2) для получения спирторастворимого полифлуорена **POEt** (Таблица 3.2).

Для 1 мол.% **K1** были получены хорошо воспроизводимые результаты. Среднее значение M_w для ПФ **POEt-1-3** составляет $11.6 \cdot 10^{-3}$ г/моль, отклонение значений M_w от среднего для каждого из ПФ составляет не более 8.6 % (для **POEt-3**). После очистки реакционной смеси нами было выделено 42 % – 62 % продуктов реакции по массе от теоретического.

Рисунок 3.2 – Схема синтеза спирторастворимого ПФ **POEt-x**Таблица 3.2 – Условия синтеза **POEt-x** и молекулярно-массовые характеристики полученных ПФ

ПФ	Количество катализатора, мол. %	$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	PDI
POEt-1	1	5.5	12.1	2.2
POEt-2	1	6.3	11.9	1.9
POEt-3	1	5.3	10.9	2.0
POEt-4	0.2	10.8	26.9	2.5

При использовании 0.2 мол.% катализатора **K1**, наблюдается рост M_w до $26.9 \cdot 10^{-3}$ г/моль, и после очистки реакционной смеси было выделено 81 % продукта по массе. Стоит отметить, что ранее наблюдался рост выхода модельной реакции кросс-сочетания Сузуки примерно в два раза при уменьшении количества добавленного диаминокарбенового катализатора от 2 мол.% до 0.5 мол.% [175].

Все четыре полимера серии были опробованы в качестве 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-x**/ 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 по классическому методу поликонденсации. Включение 5 %

дициано-фенатренового фрагмента в смесь мономеров способствует увеличению подвижности электронов в слое СПФ [176]. Положения энергетических уровней граничных орбиталей в **36PFCN5^I** были определены с помощью ЦВА, и их характеристики хорошо подходят для сочетания с соседними электронным и дырочным транспортными слоями (рисунок 3.3).

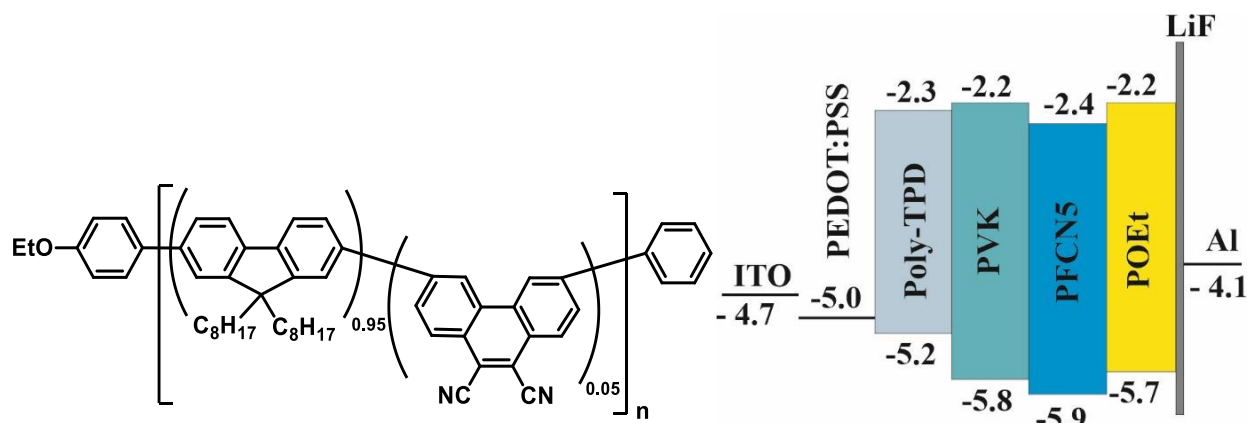


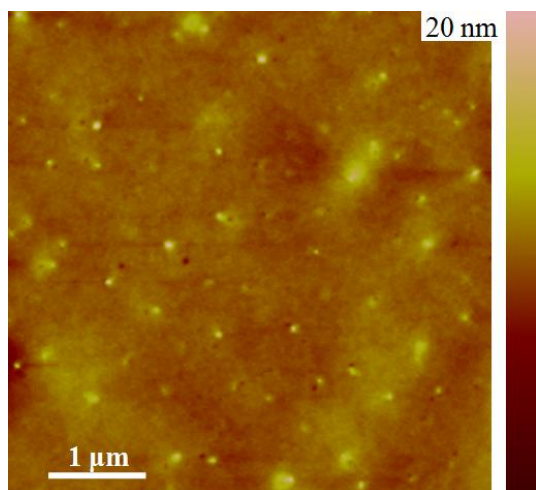
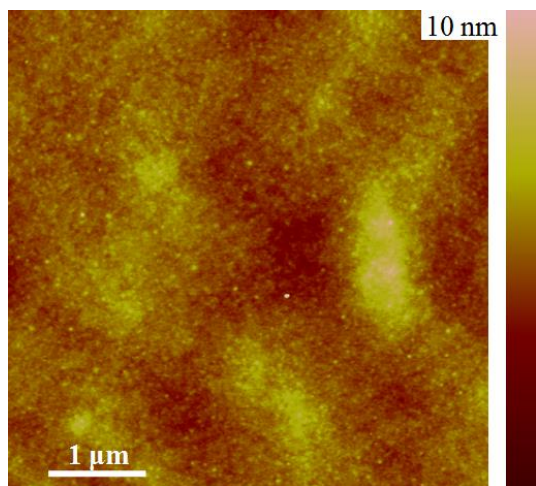
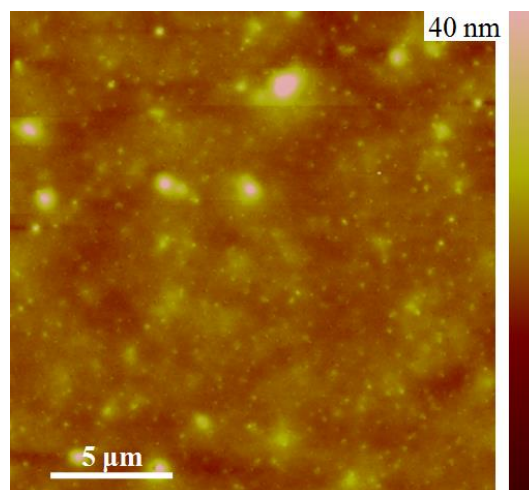
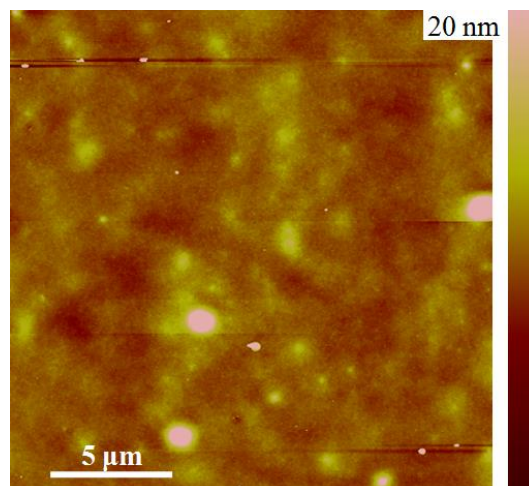
Рисунок 3.3 – Структура СПФ **36PFCN5^I** и схема энергетических уровней изучаемого ОСИД

ОСИД с СИС **36PFCN5^I**, имеющие в своем составе транспортный слой **POEt-1–4**, излучают желто-зеленый свет, обладают схожими спектрами электролюминесценции и практически идентичны по координатам цветности CIE 1931 (Таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Данные электролюминесценции ОСИД с транспортным слоем **POEt-x**

ПФ	U _{вкл} , В	Макс. ярк., кд/м ² (13 В)	Макс. эфф.-ть		CIE	λ _{max}
			ТЭ, кд/А	СЭ, люм/Вт		
POEt-1	3.99	1800	0.22	0.12	0.37, 0.54	433, 549
POEt-2	3.93	3100	0.24	0.11	0.38, 0.54	433, 549
POEt-3	3.96	4390	0.26	0.14	0.34, 0.57	433, 539
POEt-4	3.20	6135	0.41	0.20	0.36, 0.55	433, 547

В ряду ОСИД со слоями **POEt-1–3** незначительно уменьшается напряжение включения, близки максимальная токовая и световая эффективности, что соответствует схожим условиям синтеза и полученным молекулярным массам полимеров и говорит о воспроизводимости эксперимента. Больше отличаются между собой значения максимальной яркости. Это можно объяснить наличием дефектов в пленках.

**POEt-1****POEt-2**

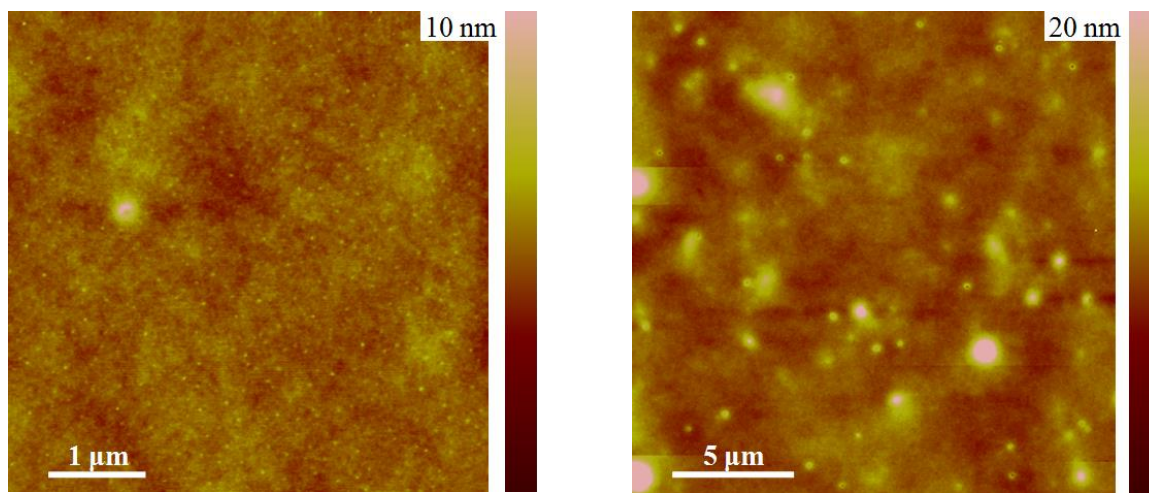
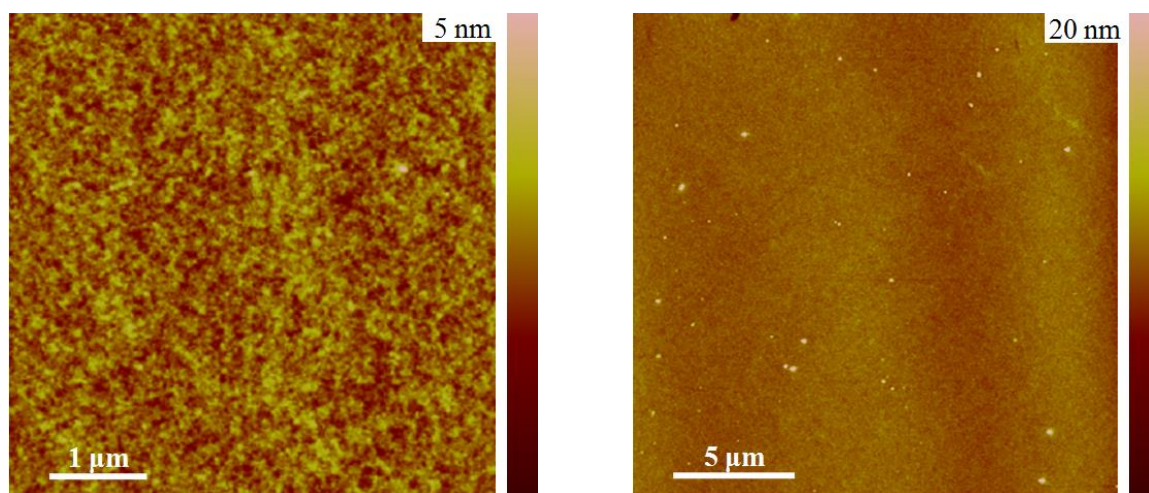
**POEt-3****POEt-4**

Рисунок 3.4 – АСМ изображения пленок **POEt-1–4** с различным разрешением

Выше (рисунок 3.4) представлены изображения АСМ с двумя разными разрешениями. При площади сканирования в 5×5 мкм все пленки имеют достаточно гладкую поверхность с небольшими (до 10 нм) выступающими неровностями. При сканировании на 20×20 мкм наблюдаются крупные неупорядоченные объекты высотой 20 нм – 30 нм – возникающие при отливании пленки. Пленка, сформированная из полимера **POEt-4**, существенно отличается от аналогов **POEt-1–3** и имеет наименьшее число дефектов на единицу площади. При этом, при сканировании 20×20 мкм наблюдается лишь небольшое количество неровностей высотой 10 нм – 20 нм. Это можно объяснить большей молекулярной массой образца

полимера **POEt-4** ($M_n = 10.8 \cdot 10^3$ г/моль), что приводит к его лучшим, в сравнении с **POEt-1–3**, плёнкообразующим свойствам.

Это приводит к значительному улучшению электролюминесцентных характеристик ОСИД со слоем **POEt-4**. Максимальная яркость составляет 6135 кд/м² (при 13 В), максимальная токовая и световая эффективности достигают максимума в серии.

Таким образом, показана возможность синтеза ПФ на воздухе в смеси вода-этанол на примере спирторастворимого полимера **POEt**. Оптимизированная методика синтеза и выделения продуктов реакции описана в экспериментальной части работы (Метод А, раздел 2.6.1.1).

3.1.2. Поликонденсация по Сузуки в двухфазной системе толуол-вода

Большинство π -сопряженных полимеров растворимы в неполярных или слабополярных органических растворителях, поэтому их получают поликонденсацией по Сузуки в двухфазной системе толуол-вода [1, 5, 6]. Именно эта система использована для проведения поликонденсации по Сузуки на воздухе с применением диаминокарбенового катализатора **K1** (Метод Б, раздел 2.6.1.2).

Для этого были выбраны три дибромидных сомомера различной природы (рисунок 3.5): 9,9-дигексилзамещенный флуорен **M1**, содержащий электрон-дефицитную структуру **M2** и **M3** с электронодонорным карбазольным фрагментом.

Наличие циано-группы, сильного акцептора электронной плотности, должно увеличивать активность дибромидного сомомера в реакции поликонденсации по Сузуки, в то время как электронодонорные заместители, наоборот, уменьшают его активность в реакции кросс-сочетания.

СПФ **P1**, **P2** и **P3** синтезировали в двухфазной системе толуол-вода, используя по 1 мол.% палладиевого катализатора в инертной атмосфере и на воздухе соответственно для классического $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (**P1-0**, **P2-0** и **P3-0**) и диаминокарбенового комплекса **K1** (**P1-1**, **P2-1** и **P3-1**). В таблице 3.4 представлены молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров.

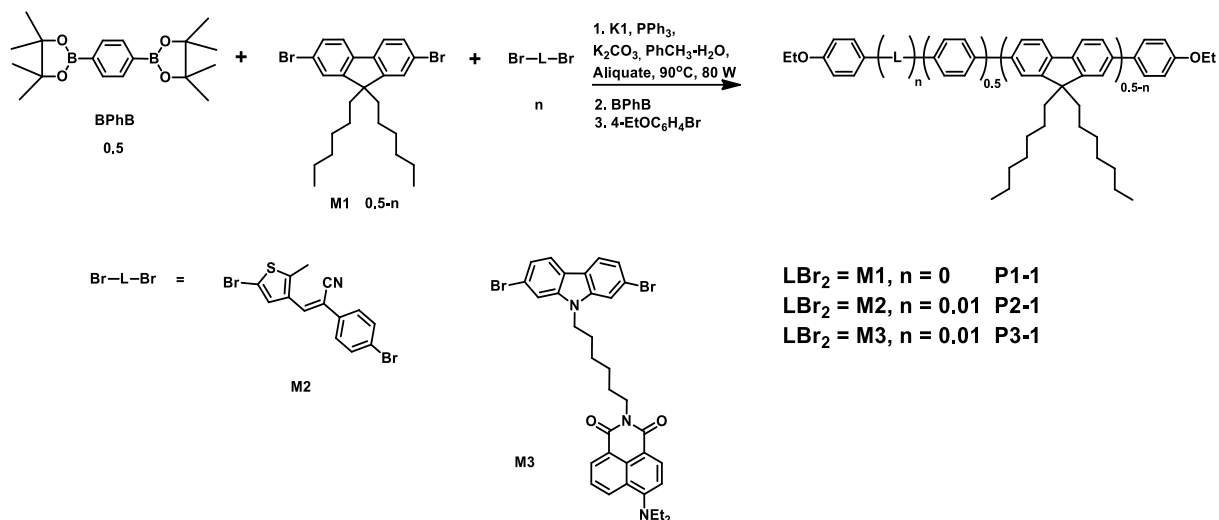


Рисунок 3.5 – Схема синтеза трех серий СПФ **P1-P3** для каталитической системы с участием АДК **K1**

Ожидаемо, наибольшие молекулярные массы среди полимеров были получены в обоих случаях для СПФ **P2** с включением электронодефицитного мономера **M2**. Однако, для электронодонорного карбазольного мономера **M3** получены достаточно близкие к **P2** значения масс, при этом они значительно выше, чем в случае **P1**. Такое поведение системы с **M3** можно объяснить лучшей растворимостью сомономера **M3** и, вероятно, меньшей агрегацией цепи, содержащей карбазольный фрагмент, во время стадии роста цепи.

Таблица 3.4 – Сравнение классического катализатора и **K1** в реакции поликонденсации по Сузуки для 1 мол.% [Pd]

Полимер	Катализатор	$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	PDI
P1-0	Pd(0)(PPh ₃) ₄	14.3	39.2	2.7
P1-1	K1, Pd(II)	2.2	4.0	1.8
P2-0	Pd(0)(PPh ₃) ₄	22.0	54.7	2.5
P2-1	K1, Pd(II)	7.8	18.9	2.4
P3-0	Pd(0)(PPh ₃) ₄	16.1	44.1	2.6
P3-1	K1, Pd(II)	6.2	16.0	2.7

Для 1 мол.% катализатора система на открытом воздухе уступает классическому методу с точки зрения ММ продуктов, однако наблюдаемый результат доказывает принципиальную работоспособность метода. А именно, показана возможность синтеза на воздухе полимерных структур для сомономеров различной природы с аналогичными классическому методу тенденциями роста цепи. Стоит отметить также, что после очистки реакционной смеси было выделено 60 % – 92 % и 70 % – 93 % продуктов по массе соответственно для катализатора Pd(0) и для катализатора **К1**. Наиболее полно, с точки зрения выделенных СПФ, реакция протекала для мономера **М3**, он и был выбран для дальнейшей оптимизации условий поликонденсации на воздухе. Данные серии экспериментов **Р3** приведены в таблице 3.5. Первая строка таблицы соответствует эксперименту сравнения, проведенному по классическому методу в инертной атмосфере, **Р3-0**.

Таблица 3.5. – Оптимизация условий проведения поликонденсации по Сузуки для **М3**

СПФ	Катализатор	[Pd], мол.%	[Pd]:PPh ₃ , моль	M _n ·10 ⁻³ , г/моль	M _w ·10 ⁻³ , г/моль	PDI
Р3-0	Pd(0)(PPh ₃) ₄	1	1:4	16.1	44.1	2.6
Р3-1	К1	1	1:4	6.2	16.0	2.7
Р3-2	К1, раствор в CHCl ₃	0.2	1:20	-	-	-
Р3-3	К1, раствор в толуоле	0.2	1:20	21.9	60.1	2.7
Р3-4	К1, раствор в толуоле	0.1	1:40	7.3	19.7	2.7
Р3-5	К1, добавлен раствор в CH ₂ Cl ₂ , после	0.1	1:40	3.9	7.6	1.9

	чего CH_2Cl_2 был удален					
P3-6	K1, раствор в толуоле	0.1	1:15	16.7	51.5	3.1
P3-7	K1, раствор в толуоле	0.1	1:0	-	-	-

В случае **P3-2** катализатор был добавлен в реакционную смесь в виде раствора в 0.4 мл хлороформа. Вероятно, это повлияло на распределение реагентов по системе и помешало процессу поликонденсации. В результате, в этом эксперименте не удалось получить продукт при осаждении в метаноле.

Для эксперимента **P3-3** был получен продукт с наибольшей в серии молекулярной массой. Было выделено 96 % вещества по массе от теоретической после всех стадий очистки. СПФ представляет собой светлые желтовато-зеленоватые волокна и порошок. Катализатор **K1** был предварительно растворен в избытке дихлорметана, отобрана аликвота, содержащая необходимое количество комплекса, растворитель выпарен на воздухе в течение нескольких часов. Полученная навеска катализатора растворена в избытке толуола.

Для эксперимента **P3-4** с использованием 0.1 мол.% **K1** получена неплохую молекулярная масса продукта, однако при этом был выделен небольшой его объем.

Для эксперимента **P3-5** была изменена схема добавления катализатора в систему. Аликвоту раствора в дихлорметане добавляли непосредственно в реакционный сосуд и растворитель был упарен из него. Этот способ дал отличный результат по объему выделенного продукта, но самые низкие в серии значения ММ полимера. Можно предположить, что это связано с оседанием частиц катализатора на стенках реакционной колбы.

Относительно низкие ММ продуктов экспериментов **P3-4** и **P3-5** можно объяснить влиянием на процесс поликонденсации изменения соотношения количеств используемого в системе катализатора и трифенилфосфина. Так, в синтезе **P3-1**

соотношение $[\text{PPh}_3]:[\text{Pd}]$ равно 4:1, в однозначно успешном опыте **P3-3** – 20:1, а в двух последующих – уже 40:1. Избыток лиганда, склонного к координации к палладиевому металлоцентру, как для Pd(0), так и для Pd(II) способен оказывать существенное влияние на участие частицы в разных стадиях каталитического цикла и его активность, поэтому для эксперимента **P3-6** содержание трифенилфосфина уменьшили до 15:1. В результате получены наибольшие для 0.1 мол.% катализатора **K1** ММ выделенного (94 %) продукта. Это значение ММ близко к полученному по классическому методу продукту **P3-0**.

Седьмой эксперимент серии **P3-7**, контрольный, был проведен в отсутствие трифенилфосфина. Из реакционной смеси в осадитель удалось выделить лишь взвесь (т.н. «молоко»). Вероятно, это означает, что для успешного протекания поликонденсации на воздухе в системе необходимо наличие восстановителя, однако его количество должно быть сбалансированным.

Для СПФ **P2** и **P3** были определены температуры начала разложения (T_d) методом ТГА в атмосфере азота, которые составили 427 °С и 421 °С соответственно, вне зависимости от метода их получения. Температура разложения для **P1** по литературным данным составляет 398 °С [177]. Температура стеклования (T_g) данных СПФ не наблюдалась, что согласуется с литературными данными [177].

Были изучены фотофизические свойства пленок полученных сополимеров в сериях **P1**, **P2** и **P3** (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Максимумы поглощения ($\lambda_{\text{погл}}$), испускания ($\lambda_{\text{исп}}$) для **P1-P3** в пленках

СПФ	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	$\lambda_{\text{исп}}$, нм*	$\lambda_{\text{исп}} - \lambda_{\text{погл}}$ нм
P1-0	377	421 , 440, 504	44
P1-1	352	416 , 439, 502	64
P2-0	375	419, 439, 536	161

P2-1	370	417, 438, 537	167
P3-0	375	421, 484	109
P3-1	370	419, 488	118

* выделен максимум самой интенсивной полосы

Спектры поглощения в УФ и видимой области для этих сополимеров идентичны вне зависимости от метода синтеза. Полоса максимума поглощения, соответствующая фенил-флуореновым фрагментам, находится в районе 375 нм. Похожи между собой и спектры фотолюминесценции в соответствующих парах. В случае **P1** в спектре имеются четыре выраженных максимума при 416, 440, 470 и 505 нм, которые соответствуют картине люминесценции флуореновых фрагментов (рисунок 3.6).

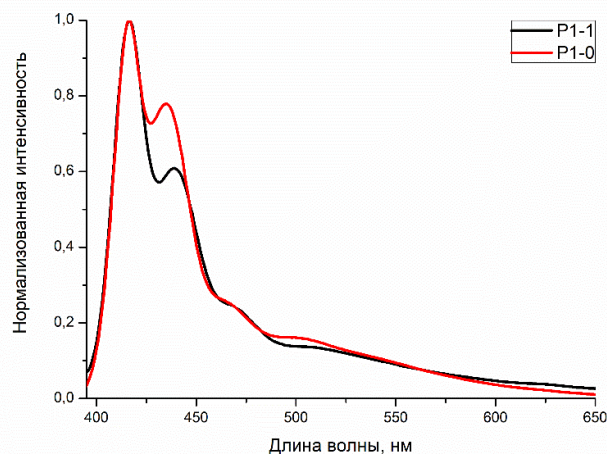


Рисунок 3.6 – Спектр фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}}=376$ нм) пленок **P1**

В случае **P2** имеет место эффективный перенос поглощаемой флуореновыми фрагментами энергии возбуждения на (Z)-3-(3-метилтиен-2-ил)-2-фенил-акрилонитрильный фрагмент, вследствие чего в спектре при 536 нм наблюдается наиболее интенсивная полоса испускания последнего (рисунок 3.7).

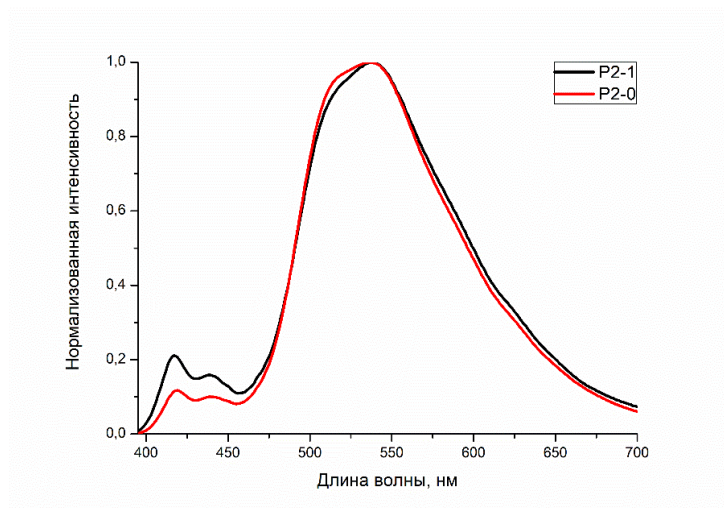


Рисунок 3.7 – Спектр фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}}=373$ нм) пленок **P2**

Для **P3** происходит перенос энергии на 4-диэтиламино-1,8-нафталимидный фрагмент – основная полоса испускания находится при 484 нм (рисунок 3.8).

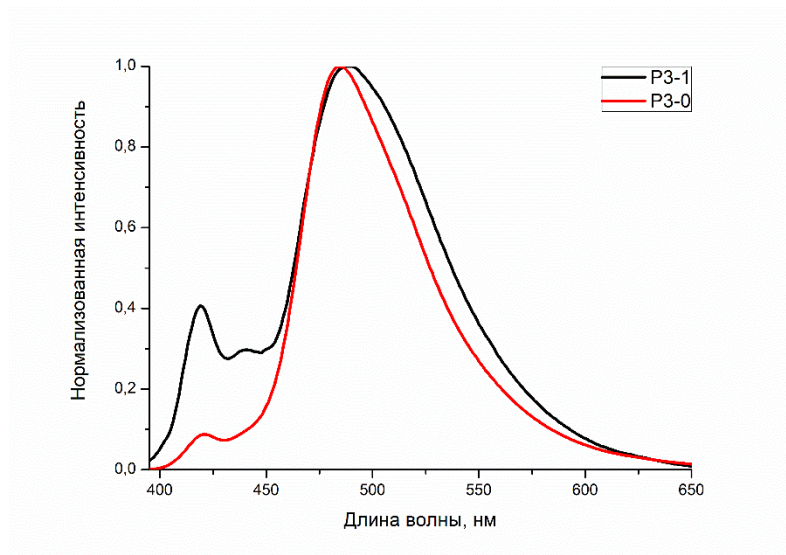


Рисунок 3.8 – Спектр фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}}=375$ нм) пленок **P3**

Спектры поглощения и испускания для образцов **P3-3** и **P3-6**, синтезированных на воздухе, практически идентичны спектру образца сравнения **P3-0**, полученному по классической методике в инертной атмосфере (рисунок 3.9).

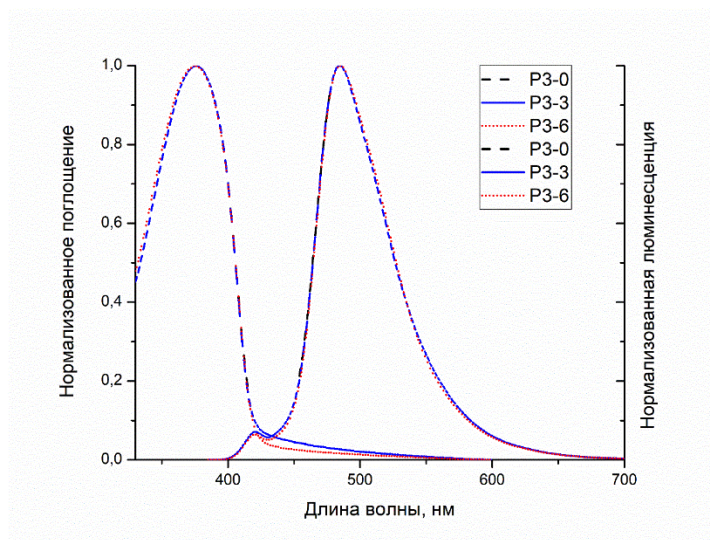


Рисунок 3.9 – Сравнение спектров поглощения и люминесценции ($\lambda_{\text{возб}}=375$ нм) пленок **P3-0**, **P3-3** и **P3-6**

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**. Таким образом, использование диаминокарбенового катализатора **K1** позволило при меньшей загрузке палладия не только получить схожие по молекулярно-массовым характеристикам СПФ, но и увеличить квантовый выход фотолюминесценции образца.

Полимер **P2-1** (синтезирован на воздухе по методу В с загрузкой 1 мол.% [Pd] катализатора) и образцы **P3-0** и **P3-3** использовались в качестве материалов для СИС в ОСИД следующего вида: ИТО/ PEDOT-PSS (35 нм)/ p-TPD (30 нм)/ PVK (5 нм)/ СИС (70-75 нм)/ **POEt-4**/ LiF (1 нм)/ Al (80 нм).

P2-1 показал желто-зеленое свечение с максимумом эмиссии при 544 нм, с небольшим длинноволновым сдвигом по сравнению со спектром фотолюминесценции. Все три СПФ имеют близкие по значению энергии ВЗМО и НСМО, подходящие для сбалансированного переноса заряда с близлежащих транспортных слоев (Таблица 3.7).

Таблица 3.7 – Энергии граничных орбиталей и подвижности носителей зарядов, для синтезированных СПФ

СПФ	НСМО, эВ	ВЗМО, эВ	$\mu_e, \text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$\mu_h, \text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
P3-0	-2.46	-5.90	$4.54 \cdot 10^{-6}$	$3.64 \cdot 10^{-6}$
P3-3	-2.44	-5.96	$3.64 \cdot 10^{-6}$	$3.65 \cdot 10^{-6}$
P2-1	-2.47	-5.97	$4.64 \cdot 10^{-5}$	$3.17 \cdot 10^{-6}$

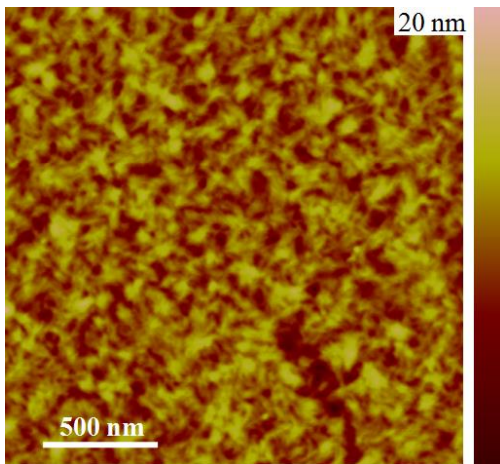
Очень близкие значения подвижностей носителей электронов и дырок для **P3-3** приводят к существенному улучшению его электролюминесцентных характеристик в сравнении с **P3-0** (Таблица 3.8). Так, при практически идентичной цветности люминесценции максимальная яркость в 3.5 раза выше и составляет 8970 кд/м^2 , а максимальная токовая эффективность отличается в два раза и достигает 1.87 кд/А . 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.

Таблица 3.8 – Электролюминесцентные свойства **P3-0**, **P3-3**, **P3-6** и **P2-1**

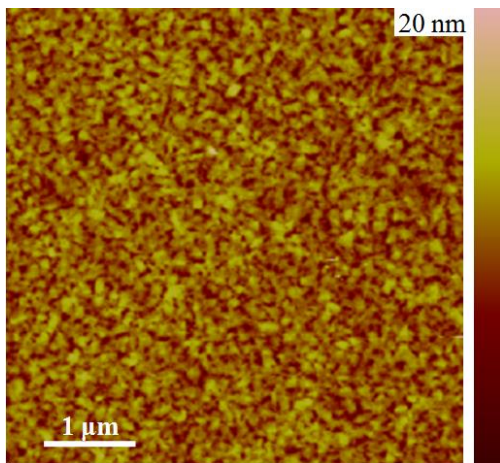
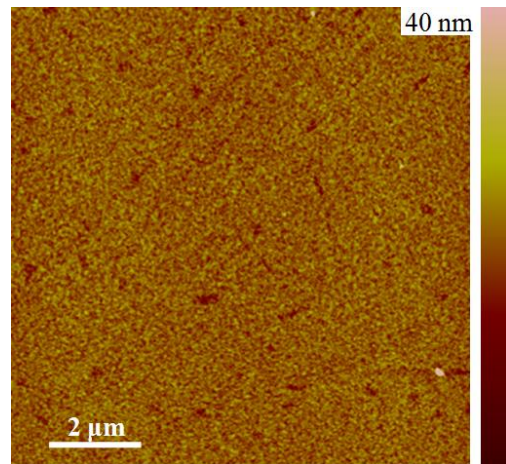
СПФ	$U_{\text{вкл}}, \text{В}$	Макс. яркость, кд/м^2 (при 13 В)	Макс. эфф.-ть		СИЕ 1931	$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$
			ТЭ, кд/А	СЭ, люм/Вт		
P3-0	7.4	2450	0.95	0.27	[0.23, 0.43]	486
P3-3	7.7	8970	1.87	0.70	[0.23, 0.45]	494
P3-6	6.0	18766	2.80	1.06	[0.22, 0.48]	501
P2-1	10	2543	0.76	0.23	[0.40, 0.53]	544

Согласно данным АСМ, **P2-1** имеет ровную поверхность без заметных дефектов. Поверхности **P3-0** и **P3-3** достаточно похожи, однако в первом случае обнаруживаются частицы высотой 30 нм – 150 нм, которые существенно влияют на работоспособность ОСИД. В случае **P3-3** размер подобных частиц не превышает

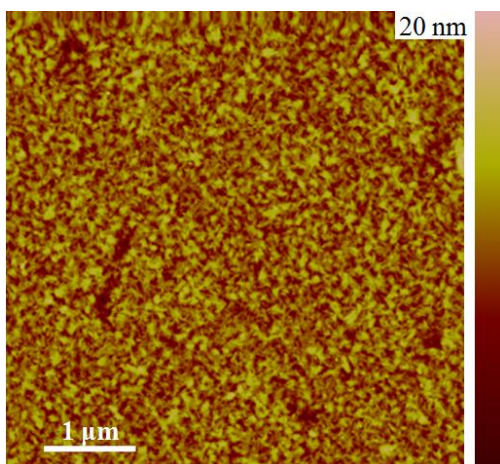
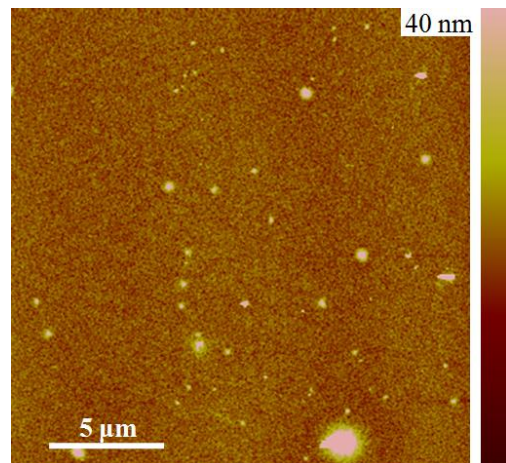
20 нм – 40 нм, что приводит к намного более высоким электролюминесцентным показателям ОСИД с данным СИС.



P2-1



P3-0



P3-3

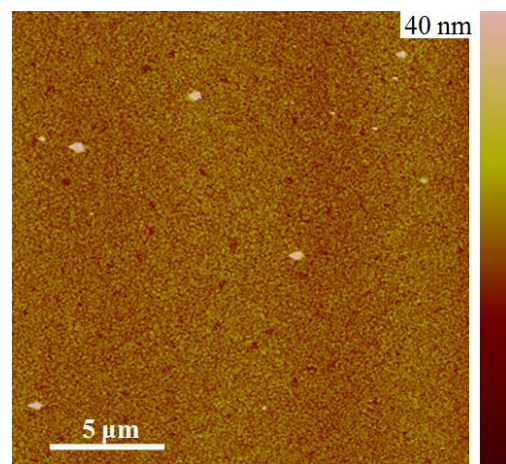


Рисунок 3.10 – АСМ изображения для пленок СПФ **P3-0**, **P3-3** и **P2-1**

Таким образом, согласно данным серии СПФ **Р3**, синтезированным в двухфазной системе толуол-вода на воздухе с использованием диаминокарбенового катализатора **К1** (метод Б), фото- и электролюминесцентные характеристики ОСИД существенно превосходят аналогичные результаты для материалов, синтезированных классическим методом (метод В) с применением $[Pd(PPh_3)_4]$.

Это можно объяснить совокупностью нескольких факторов. Во-первых, в разработанном методе поликонденсации используется в 5–10 раз меньшее количество катализатора. Это приводит к уменьшению количества следов остаточного палладия в получаемом полимерном материале. Кроме этого, возможно изменение в распределении мономерных звеньев эмиттера по цепи. Дибромидные мономеры, содержащие разные по природе электронодонорные и электроноакцепторные группы, обладают различной реакционной способностью в реакции образования углерод-углеродной связи. За счет намного более высокой каталитической активности диаминокарбенового комплекса может нивелироваться разница в реакционной способности мономеров, что приводит к более равномерному распределению эмиттера по цепи полимера и соответственному улучшению фото- и электролюминесцентных свойств материала.

Глава 3.2. Синтез новых сополимеров 9,9-диоктилфлуорена с дициано-производными стильбена и фенантрена. Изучение их фото- и электрофизических свойств

Как было упомянуто ранее, сополифлуорены выделяются среди π -сопряженных полимеров благодаря своим фото- и электролюминесцентным свойствам и стабильности. Известно, что в основную цепь полимера можно включать фрагменты с донорными, акцепторными, или транспортными свойствами, и создавать системы с заданными параметрами для ОСИД и хемосенсоров. Дикарбонитрильные производные стильбена и фенантрена интересны в этой роли и ранее проявили себя как люминофоры со значительным потенциалом, в частности, они обладают высокими квантовыми выходами люминесценции в виде индивидуальных веществ

[166, 168, 178, 179, 180, 181, 182]. Кроме этого, наличие сильного акцептора электронной плотности в случае полимера может позволить добиться частичного или полного переноса заряда на электроноакцепторный фрагмент. В литературе описан пример включения монокарбонитрильного стильбенового фрагмента в СПФ на основе 9,9-ди(2-этилгексил)флуорена с использованием в качестве сомономера 4,4'-дибром- α -цианостильбена (рисунок 3.11) [183].

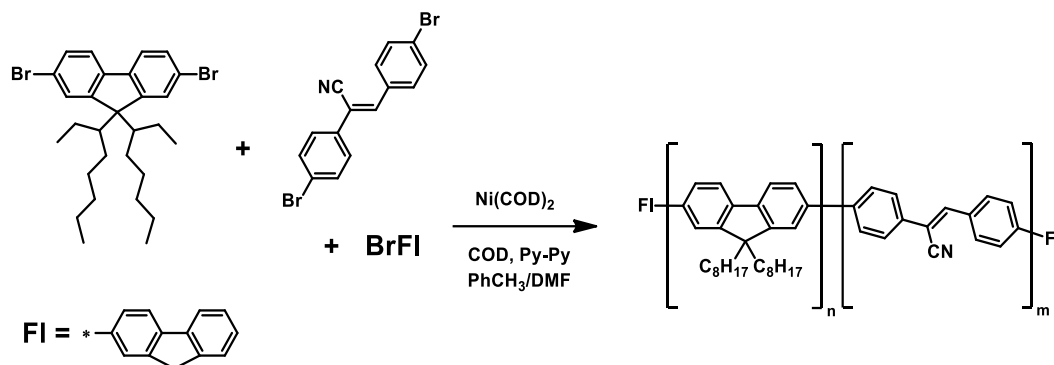


Рисунок 3.11 – Схема синтеза СПФ с цианостильбеновым фрагментом

В работе отсутствуют количественные данные по фотолюминесценции СПФ, однако качественно показан эффективный перенос поглощаемой флуореновыми звеньями энергии на фрагмент стильбенового эмиттера в пленке СПФ.

Согласно литературным данным, наличие сильного электроноакцепторного фрагмента в цепи ПФ положительно сказывается на характеристиках полимера в роли СИС. Это обусловлено тем, что флуореновый фрагмент имеет выраженные электронодонорные свойства и, как следствие, цепь ПФ обладает несбалансированной подвижностью носителей зарядов. Введение акцепторного СМ в цепь может приводить к улучшению ее электротранспортных свойств, балансу между носителями дырок и электронов и, как следствие, улучшенным электрофизическим свойствам материала. Это будет показано далее в работе.

3.2.1. Синтез сополимеров

Таким образом, была поставлена задача синтеза 4-х серий СПФ с включением от 0.5 % до 5 % сомономеров с ярко выраженными электроноакцепторными свойствами за счет двух циано-групп, сопряженных с ароматическими фрагментами.

Для этого, были использованы следующие сомомеры: 2,3-ди(4-бромфенил)фумародинитрил (**4FDCN**) и 2,3-ди(3-бромфенил)фумародинитрил (**3FDCN**), которые отличаются положением вхождения в цепь СПФ – 4-е и 3-е положение бензольных колец соответственно. С этими СМ получены серии СПФ **4FFCN_x** и **3FFCN_x**, где *x* – мольный процент вводимого в реакционную смесь фумародинитрила. Также в качестве сомомеров были выбраны 3,6-дибромфенантрен-9,10-дикарбонитрил (**36PDCN**) и 2,7-дибромфенантрен-9,10-дикарбонитрил (**27PDCN**), полученные из соответствующих фумародинитрилов. Они отличаются положением включения в цепь СПФ – 3,6- и 2,7- положения фенантреновой системы. С этими СМ получены серии сополимеров **36PFCN_x** и **27PFCN_x**, где *x* – мольный процент вводимого в реакционную смесь дицианофенантрена.

С помощью классического метода поликонденсации по Сузуки с применением катализатора Pd(PPh₃)₄ было синтезировано, в общей сложности, 12 СПФ в 4-х сериях (рисунки 3.12 и 3.13).

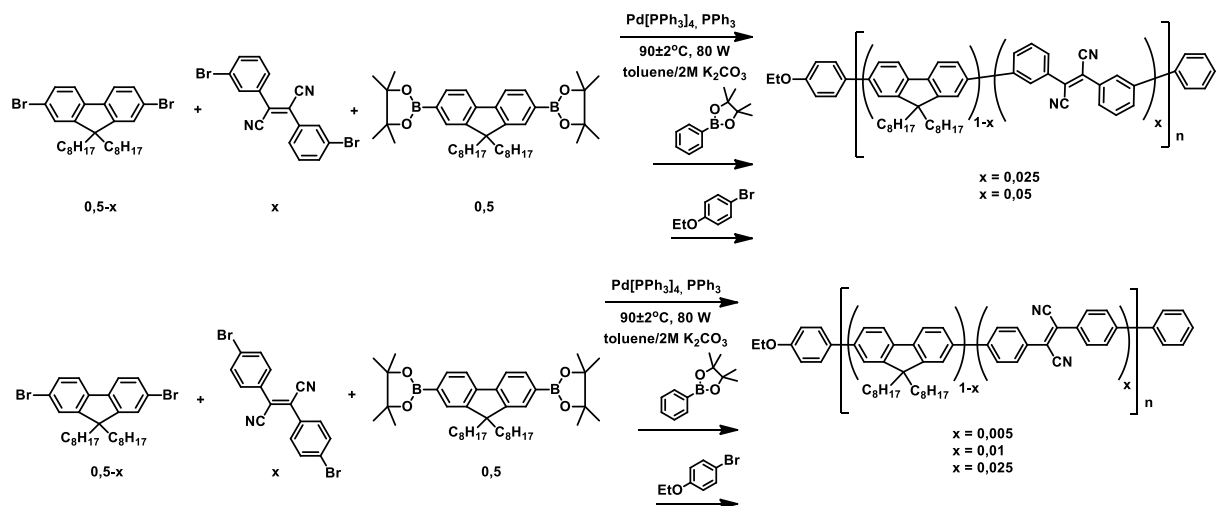


Рисунок 3.12 – Схема синтеза СПФ с включением дициано-стильбенового фрагмента в инертной атмосфере (метод В)

Синтезированные СПФ с различным содержанием сомономеров и их молекулярно-массовые характеристики представлены в таблице 3.9. Сополимеры также исследовались методами ЯМР ¹H и ИК НПВО спектроскопии.

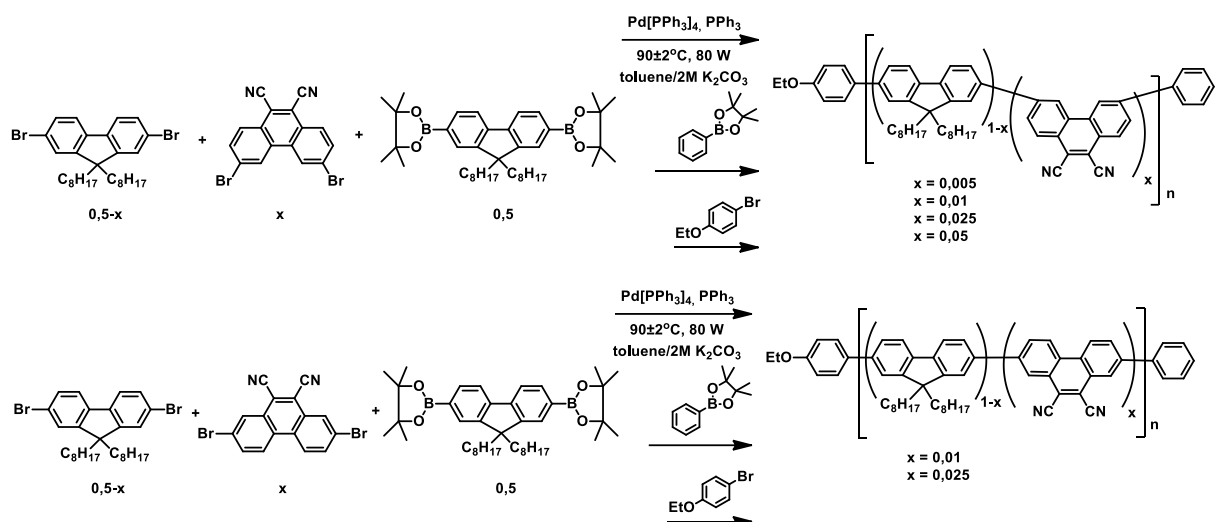


Рисунок 3.13 – Схема синтеза СПФ с включением фенантрен-9,10-дикарбонитрильного фрагмента в инертной атмосфере (метод В)

После подтверждения преимуществ новой методики над классическим методом синтеза, была проведена поликонденсация по Сузуки на воздухе с использованием в качестве сомономеров 3,6-дибромфенантрен-9,10-дикарбонитрила, либо 2,7-дибромфенантрен-9,10-дикарбонитрила. В результате были получены СПФ **36PFCN5^{II}**, **27PFCN5** и **27PFCN10** (рисунок 3.14). Для проведения реакции использовали 0.2 мол.% **K1**. Молекулярно-массовые характеристики полученных СПФ представлены в таблице 3.9.

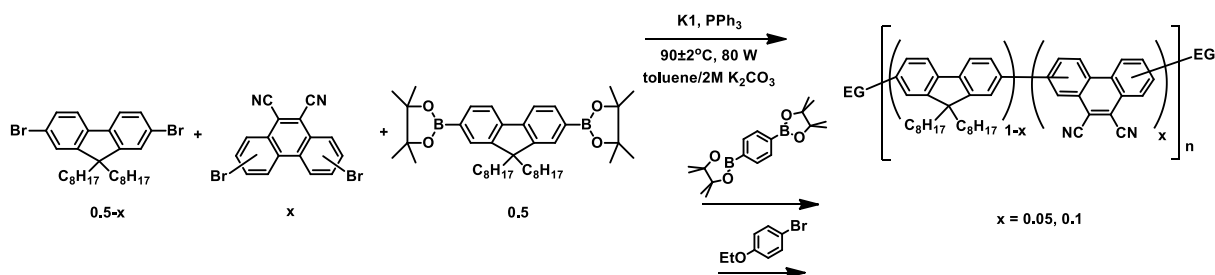


Рисунок 3.14 – Схема синтеза СПФ с включением фенантрен-9,10-дикарбонитрильного фрагмента в открытой системе (метод Б)

Таким образом, поликонденсация по Сузуки на воздухе с использованием в качестве катализатора диаминокарбенового комплекса палладия(II) применима и дает хорошие результаты и в случае синтеза СПФ с включением СМ с ярко выраженными электроноакцепторными свойствами. Далее, фото- и электролюминесцентные

свойства синтезированных СПФ рассматриваются без разделения их по методам синтеза.

Таблица 3.9 – Молекулярно-массовые характеристики синтезированных в работе серий сополифлуоренов

СПФ	СМ	Доля СМ, мол. %	$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$ г/моль	PDI
3FFCN2.5	3FDCN	2.5	10.6	23.8	2.2
3FFCN5	3FDCN	5	6.0	12.4	2.1
4FFCN0.5	4FDCN	0.5	22.6	46.4	2.1
4FFCN1	4FDCN	1	24.1	47.9	2.0
4FFCN2.5	4FDCN	2.5	14.9	27.9	2.1
36PFCN0.5	36PDCN	0.5	34.9	74.6	2.1
36PFCN1	36PDCN	1	24.5	50.0	2.05
36PFCN2.5^I	36PDCN	2.5	12.4	21.0	1.7
36PFCN2.5²	36PDCN	2.5	17.1	36.7	2.1
36PFCN5^I	36PDCN	5	14.9	29.9	2.0
36PFCN5^{II}	36PDCN	5	11.7	26.5	2.3
27PFCN1	27PDCN	1	15.1	28.9	1.9
27PFCN2.5	27PDCN	2.5	28.4	72.0	2.5
27PFCN5	27PDCN	5	23.8	66.1	2.9
27PFCN10	27PDCN	10	19.1	51.6	2.7

Кроме этого, был получен полифлуорен с концевым моно-бромзамещенным дициано-фенантроновым фрагментом **PF-PCNBr**. Он представляет собой бледно-зеленоватые волокна, $M_n = 46.4 \cdot 10^3$ г/моль, $M_w = 111.0 \cdot 10^3$ г/моль, PDI = 2.4.

Молекулярные массы полученных сополимеров зависят от количества вводимого дициано-сомономера, его природы и позиций его вхождения в полимерную цепь. Для серии **3FFCNx** получены самые низкие M_n : $10.6 \cdot 10^3$ и $6.0 \cdot 10^3$ г/моль для 2.5 мол.% и 5 мол.% вводимого сомономера соответственно. В серии **4FFCNx** для 0.5 мол.% и 1 мол.% сомономера ММ близки, далее, с ростом содержания сомономера ММ сополимеров значительно уменьшается. Схожая тенденция наблюдается и для серии **36PFCNx**, за исключением выбивающегося из общей картины **36PFCN2.5**¹.

При переходе от 1 мол.% к 2.5 мол.% сомономера в серии **27PFCN2.5**, напротив, наблюдается заметный рост ММ, и небольшое снижение при переходе к 5 мол.% и 10 мол.% сомономера. Стоит, однако, иметь в виду, что **27PFCN5** и **27PFCN10** были синтезированы по новой методике на воздухе, поэтому полноценно сравнивать их с двумя предыдущими СПФ серии затруднительно.

Получение СПФ с меньшими ММ для **3FFCNx** и **36PFCNx**, по сравнению с **4FFCNx** и **27PFCNx**, соответственно может объясняться двумя факторами: включение дициано-сомономеров **3FDCN** и **36PDCN** изгибает растущую цепь и делает реакционные центры менее доступными, в то же время, присутствие значительного количества циано-фрагментов в системе может деактивировать каталитические частицы, координируясь к Pd [6]. Возможно также влияние растворимости растущей цепи в толуоле, которая снижается при уменьшении содержания флуореновых фрагментов с октильными заместителями.

Спектры ЯМР ^1H и ИК для некоторых из полученных СПФ приведены в Приложении П1 и П2. Спектры ЯМР ^1H всех полученных 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. и 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 дициано-стильбенового и дициано-фенантренового фрагментов в области 7.60–8.12 м.д. мало интенсивны и частично перекрываются с флуореновыми сигналами, поэтому плохо поддаются количественному анализу. В ИК спектрах

образцов можно выделить сильные полосы поглощения валентных колебаний С–Н связей при 2920 и 2850 см⁻¹ и полосы валентных колебаний фрагмента С=C_{Ar} при 1450 см⁻¹. В спектрах сложно выделить полосу валентных колебаний тройной CN связи из-за относительно низкого содержания сомономеров в цепи.

Для СПФ, содержащих 2.5 мол.% дициано- стильбенового или фенантренового сомономеров, были определены температуры начала разложения (T_d) методом ТГА в атмосфере азота. Для **3FFCN2.5** и **4FFCN2.5** они составили 426 °С и 421 °С, а для **36PFCN2.5** и **27PFCN2.5** – 407 °С и 419 °С соответственно. Эти значения превышают температуру начала разложения для поли-9,9-диоктилфлуорена (M_n = 24·10³ г/моль), составляющую 385 °С [62] и сравнимы с соответствующими температурами для сополимеров 9,9-диоктилфлуорена и дитиофен-S,S-диоксида (3 мол.% и 5 мол.%), которые находятся в диапазоне 405–407 °С [47].

3.2.2. Фотофизические свойства синтезированных СПФ

Спектры поглощения в УФ и видимой области и спектры фотолюминесценции СПФ в растворе хлороформа были изучены для образцов с введением 2.5 мол.% дициано-сомономера. Данные максимумов поглощения и фотолюминесценции для всех четырех растворов СПФ приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Фотофизические свойства растворов СПФ в хлороформе

СПФ	λ погл, нм	$\lambda_{\text{исп}}$, нм* ($\lambda_{\text{возб}} = 385$ нм)	$\lambda_{\text{исп}} - \lambda$ погл, нм	СІЕ 1931
3FFCN2.5	386	416 , 440, 471, –	141	[0.12, 0.04]
4FFCN2.5	385	416 , 440, 471, 645	260	[0.17, 0.045]
36PFCN2.5²	386	416 , 440, 471, 545	159	[0.24, 0.21]
27PFCN2.5	389	416 , 440, 471, 514	125	[0.20, 0.14]

* выделен максимум самой интенсивной полосы

Максимум поглощения в растворе находится в интервале 385 нм – 389 нм (рисунок 3.15), что сравнимо с максимумом поглощения полифлуорена и можно отнести к π - π^* переходу в флуореновом фрагменте [152, 183].

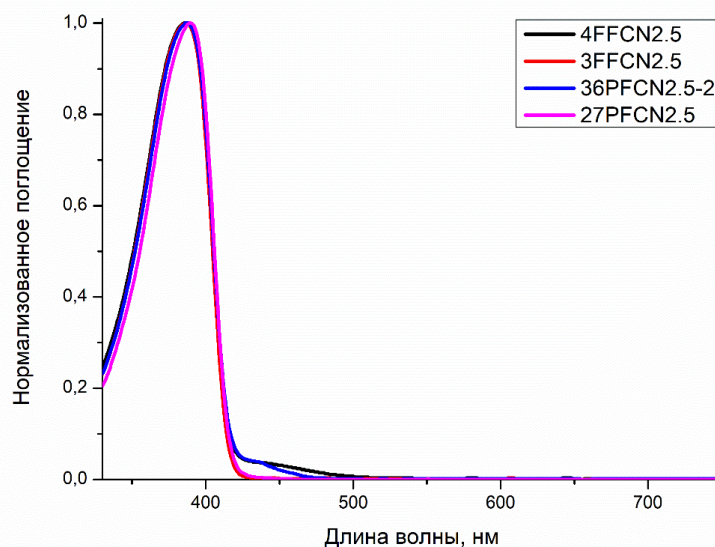


Рисунок 3.15. – Спектры поглощения в УФ и видимой области для СПФ с содержанием сомономера 2.5 мол.% в растворе хлороформа

Для **4FFCN2.5** и **36PFCN2.5²** наблюдается дополнительное плечо в области 440 нм и 450 нм соответственно (рисунок 3.16).

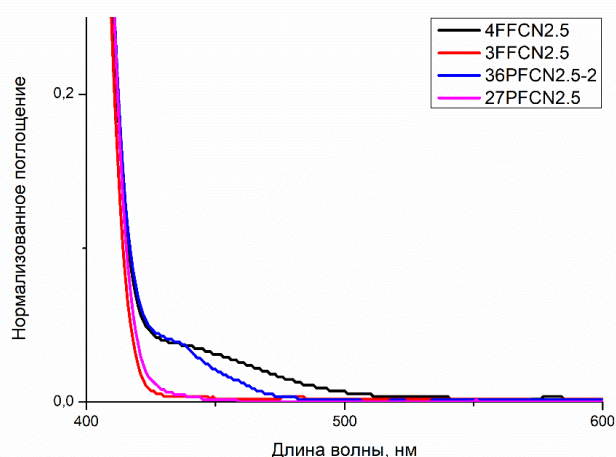


Рисунок 3.16 – Область 400 нм – 600 нм для спектров поглощения растворов в хлороформе образцов с содержанием сомономера 2.5 мол.%

Спектры фотолюминесценции СПФ показывают хорошо разрешенную вибронную структуру флуоренового фрагмента с полосами при 416 нм, 440 нм и плечо при 471 нм, которые можно отнести к 0–0, 0–1 и 0–2 переходам [183, 184]. В длинноволновой области наблюдаются дополнительные полосы для **27PFCN2.5** и **36PFCN2.5** при 514 нм и 545 нм соответственно (рисунок 3.17), а для **4FFCN2.5** – при 645 нм. При этом для **3FFCN2.5** подобная полоса не наблюдается (рисунок 3.18).

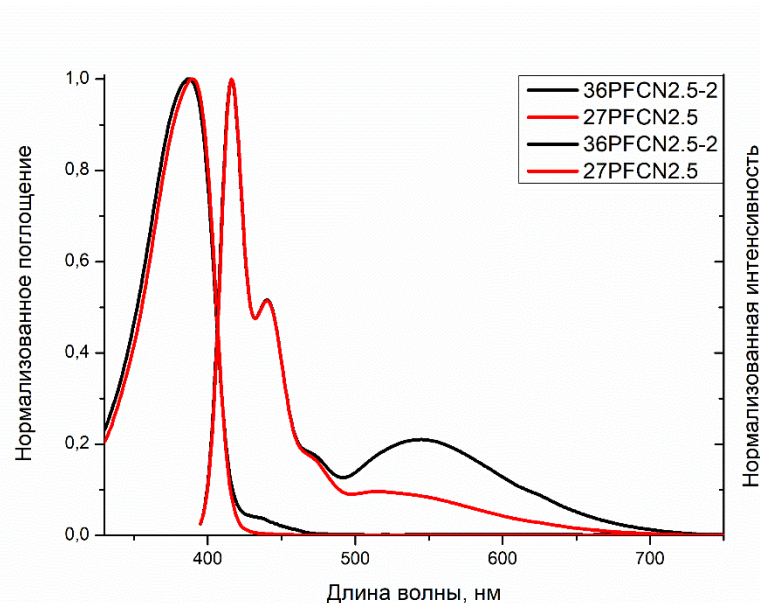


Рисунок 3.17 – Спектры поглощения и фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 385$ нм) СПФ **36PFCN2.5**² и **27PFCN2.5** в растворе в хлороформе

В приложении ПЗ приведено сравнение интенсивностей поглощения и фотолюминесценции изученных растворов, а также общий вид спектров с наложением данных для всех четырех СПФ. Цветность люминесценции изученных растворов представлена на рисунке 3.19.

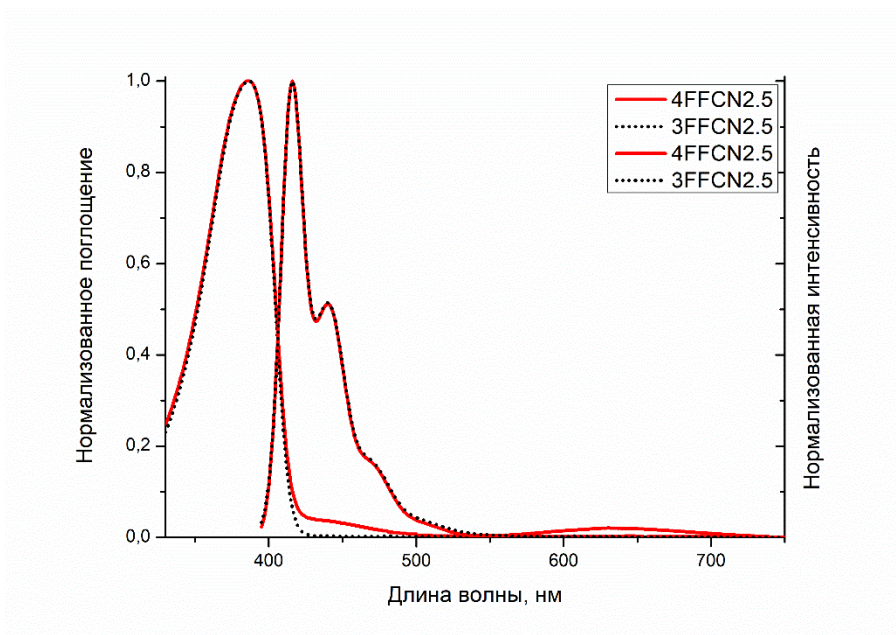


Рисунок 3.18 – Спектры поглощения и фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 385 \text{ нм}$) растворов в хлороформе для СПФ **3FFCN2.5** и **4FFCN2.5**

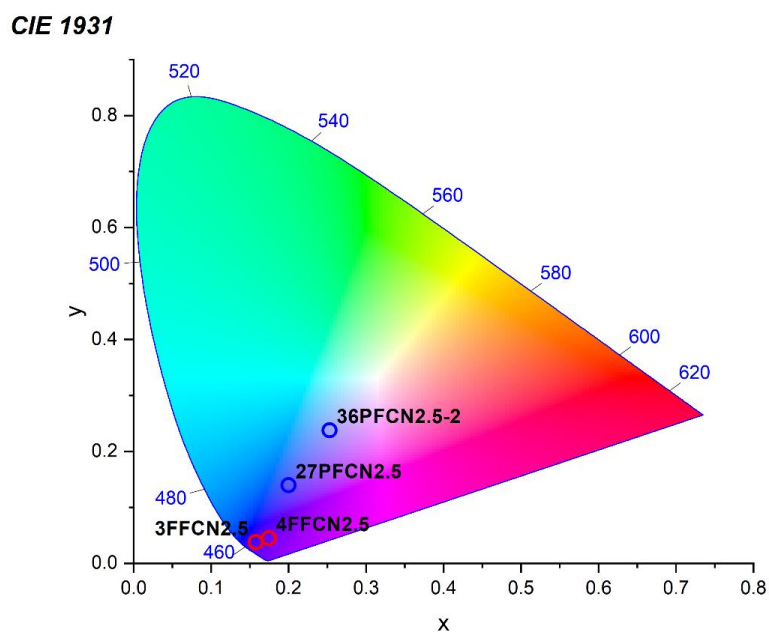


Рисунок 3.19 – Цветность люминесценции растворов в хлороформе образцов с содержанием сомономера 2.5 мол.%

Также было проведено сравнение фотофизических свойств для образцов **36PFCN5^I** и **36PFCN5^{II}**, полученных по классическому методу В и методу Б с использованием **К1** на воздухе, в растворе хлороформа (рисунок 3.20).

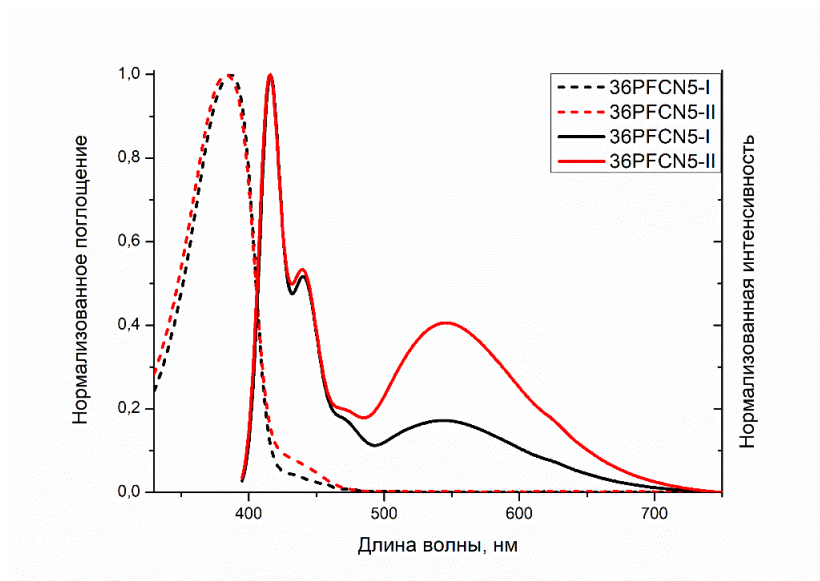


Рисунок 3.20 – Спектры поглощения и фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}}=385$ нм) растворов в хлороформе для СПФ **36PFCN5^I** и **36PFCN5^{II}**

Для СПФ **36PFCN5^{II}** в спектре фотолюминесценции наблюдается существенный относительный рост интенсивности полосы при 545 нм. Плечо поглощения около 440 нм для этого образца также выше, чем у **36PFCN5^I**. Это приводит к изменению цветности люминесценции (рисунок 3.21). Раствор **36PFCN5^I** демонстрирует люминесценцию с координатами цветности CIE 1931 [0.242, 0.214], а **36PFCN5^{II}** – близкую к белой люминесценцию CIE 1931 [0.292, 0.320].

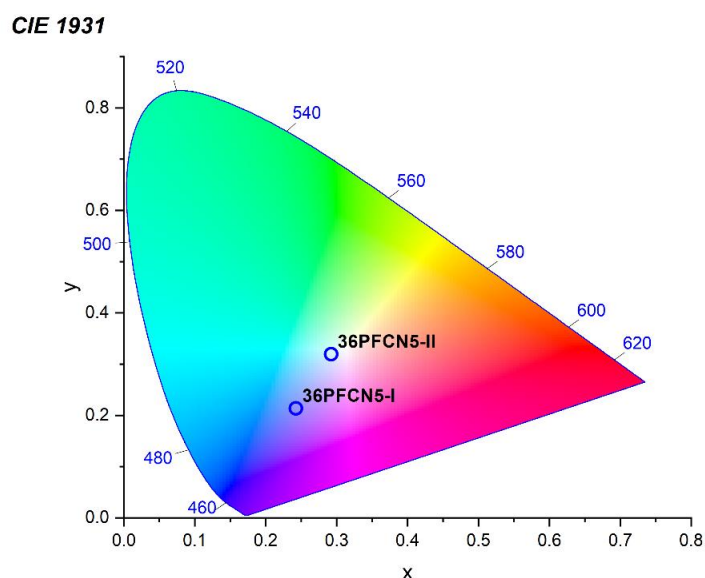


Рисунок 3.21 – Цветность люминесценции СПФ **36PFCN5^I** и **36PFCN5^{II}** в растворе в хлороформе

Данные отличия могут быть объяснены использованием разных методов синтеза. Для различных каталитических систем возможно разное вхождение в основную цепь СПФ и распределение по ней сомомера. Некоторый вклад оказывает и использование различных концевых групп в методах Б и В.

Для всех СПФ были изучены фотофизические свойства тонкого слоя пленок, полученных из раствора в толуоле концентрацией 10 мг/мл. Для формирования пленки использовался метод полива на вращающуюся стеклянную подложку, объем раствора колебался от 190 до 220 мкл. Для каждого образца были получены спектры поглощения и фотолюминесценции после просушивания пленки в течение 15 минут при температуре 60 °С и среднем обдуве, также через 4 часа выдерживания при 80 °С и интенсивном обдуве. Если в тексте не оговорено иначе, обсуждаемые данные относятся к пленкам после четырехчасовой сушки.

Значения максимумов поглощения для всех рассматриваемых СПФ достаточно близки и находятся в диапазоне 379 нм – 393 нм (таблица 3.11).

Таблица 3.11 – Фотофизические свойства пленок СПФ

СПФ	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	$\lambda_{\text{исп}}$, нм* ($\lambda_{\text{возб}} = 385$ нм)	$\lambda_{\text{исп}} - \lambda_{\text{погл}}$, нм	СІЕ 1931
3FFCN2.5	384	436 , 460, 493, 525	141	[0.21, 0.19]
3FFCN5	379	435 , 461, 495, 530	151	[0.27, 0.30]
4FFCN0.5	384	434, 462, 540	156	[0.37, 0.52]
4FFCN1	389	435, 464, 545	156	[0.39, 0.54]
4FFCN2.5	387	433, 463, 554	167	[0.425, 0.54]
36PFCN0.5	383	437, 474, 499	116	[0.23, 0.39]
36PFCN1	389	434, 505	116	[0.25, 0.455]
36PFCN2.5¹	388	435 , 463, 493	105	[0.22, 0.32]

36PFCN2.5²	391	433, 510	119	[0.29, 0.54]
36PFCN5^I	381	433, 533	152	[0.34, 0.54]
36PFCN5^{II}	379	433, 450, 520	141	[0.31, 0.54]
27PFCN1	392	436, 473, 503	111	[0.20, 0.37]
27PFCN2.5	393	436, 508	115	[0.23, 0.47]
27PFCN5	390	438, 510	120	[0.25, 0.49]
27PFCN10	385	433, 517	132	[0.28, 0.53]

*выделен максимум самой интенсивной полосы

В большинстве случаев можно наблюдать уширенную полосу в результате наложения двух близких полос поглощения с разницей в максимумах около 10 нм. В ряде случаев после прогревания пленок при 80 °С наблюдается плечо при ~ 420 нм, объясняемое формированием β -фазы [152, 184, 185].

Для серий **3FFCNx** (рисунок 3.22) и **4FFCNx** (рисунок 3.23) β -фаза наблюдается во всех спектрах поглощения и имеет близкую интенсивность внутри серий.

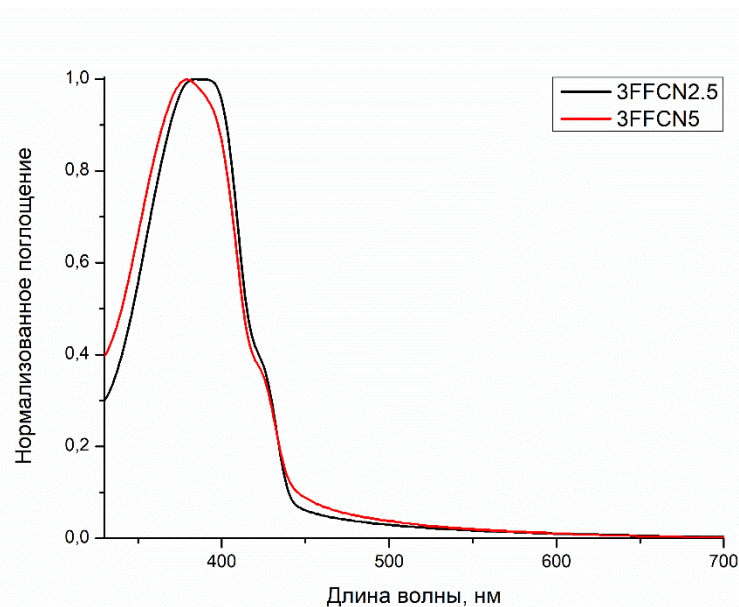


Рисунок 3.22 – Спектры поглощения пленок для серии **3FFCNx**

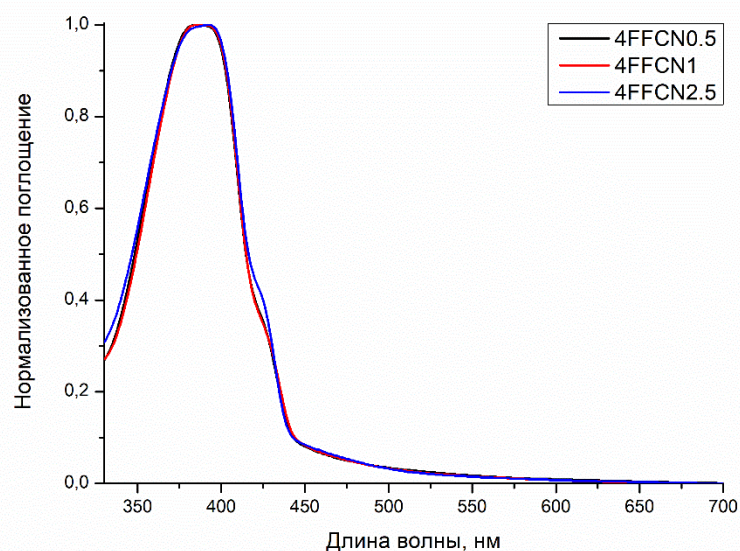


Рисунок 3.23 – Спектры поглощения пленок для серии **4FFCNx**

Для серии **36PFCNx** в пленках (рисунок 3.24) спектры поглощения имеют сходный вид. Две полосы поглощения близкой интенсивности находятся в области 379 нм – 389 нм, также наблюдается плечо при ~ 420 нм, соответствующее β -фазе.

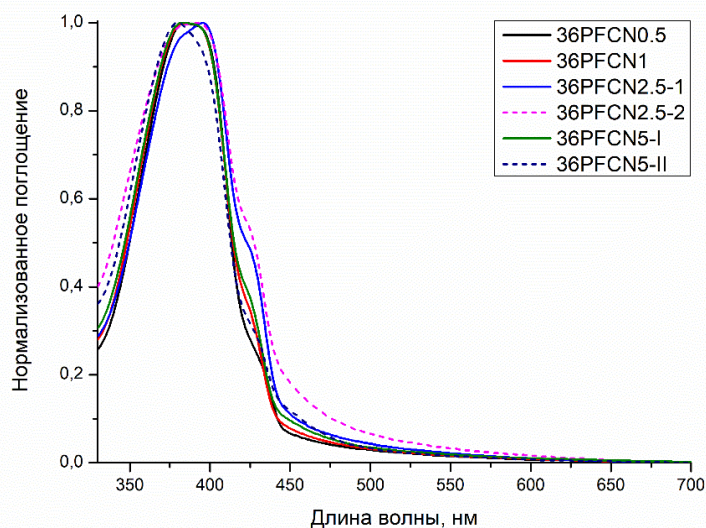


Рисунок 3.24 – Спектры поглощения пленок для серии **36PFCNx**

Попарное сравнение образцов **36PFCN2.5^I** и **36PFCN2.5^{II}** (рисунок 3.25) не выявило принципиальных отличий в спектре поглощения. В спектре образцов **36PFCN5^I**, синтезированного по классической методике и **36PFCN5^{II}**, полученного

на воздухе, наблюдается плечо β -фазы, а также еще одно небольшое плечо при 455 нм (рисунок 3.26).

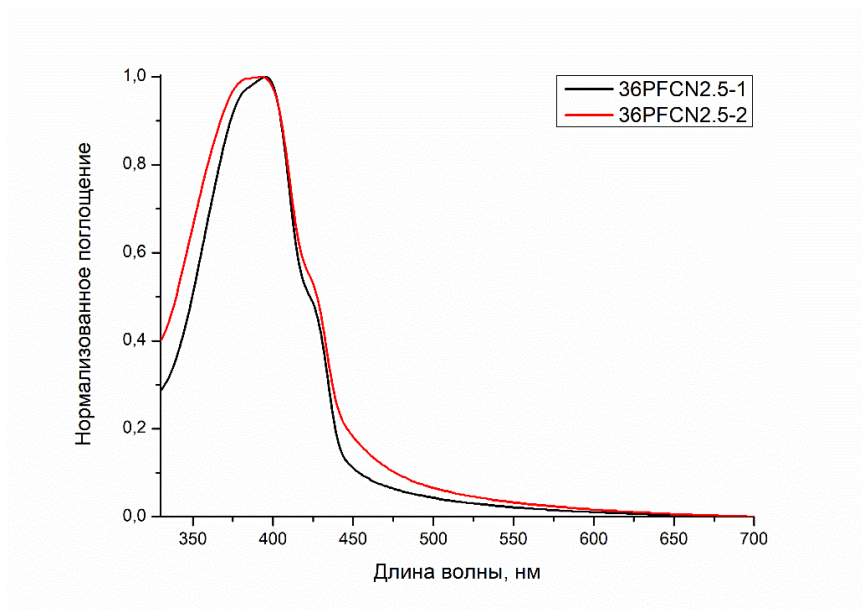


Рисунок 3.25 – Спектры поглощения пленок для двух образцов **36PFCN2.5^x**, синтезированных с использованием $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$

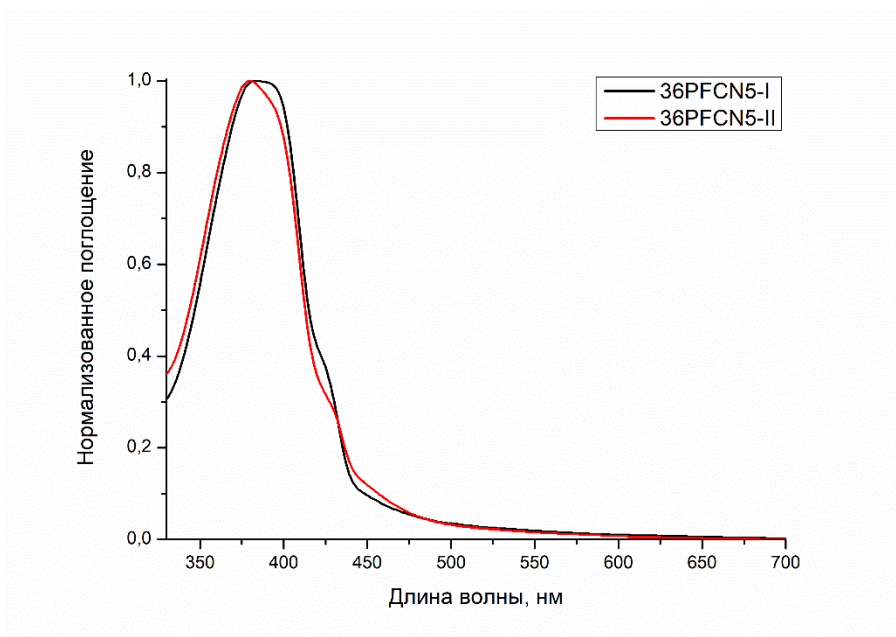


Рисунок 3.26 – Спектры поглощения пленок образцов **36PFCN5^x**, синтезированных с в инертной атмосфере (**36PFCN5^I**) и на воздухе (**36PFCN5^{II}**)

В спектрах поглощения серии **27PFCN^x** (рисунок 3.27) отличия между образцами с разным содержанием вводимого сомономера минимальны. Это можно

объяснить линейностью вхождения в цепь последнего и его минимальным влиянием на геометрию основной флуореновой цепи.

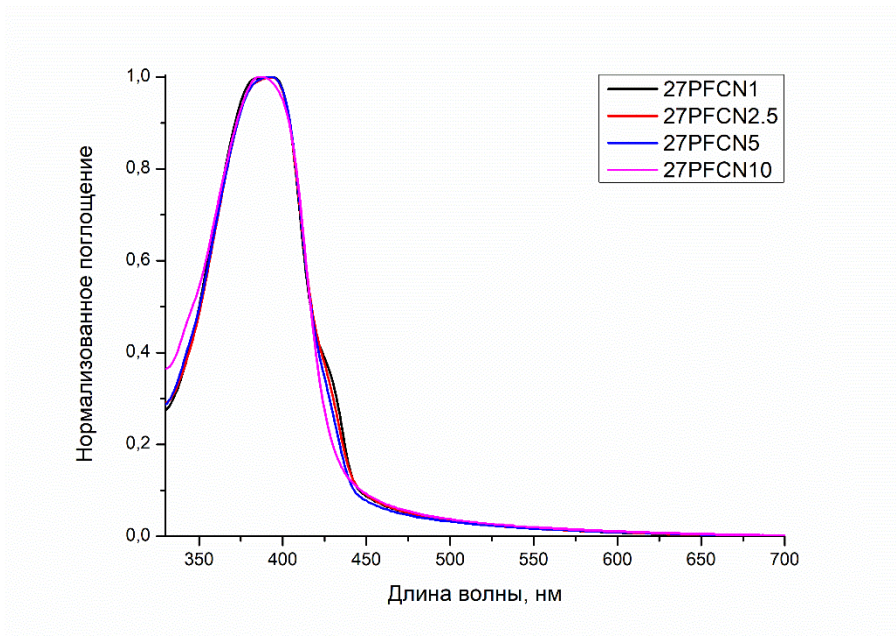


Рисунок 3.27 – Спектры поглощения пленок для серии **27PFCN_x**

В спектрах фотолюминесценции рассматриваемых образцов, в зависимости от серии и количества вводимого сомономера, наблюдается набор из трех разных по относительной интенсивности полос испускания, характерный для колебательной структуры флуоренового фрагмента, и полоса в более длинноволновой области, соответствующая фрагменту дициано-содержащего эмиттера. В таблицах указана разница длин волн максимума полосы испускания дициано-содержащего фрагмента и полосы поглощения образца в пленке.

Так, в спектре фотолюминесценции пленок серии **3FFCN_x** доминирует группа полос испускания флуоренового фрагмента при 435 нм (самая интенсивная полоса), 460 нм и 493 нм (рисунок 3.28). Полоса испускания дициано-стильбена в этом случае находится около 525 нм – 530 нм, наблюдается ее батохромный сдвиг при увеличении содержания сомономера. Невысокую эффективность переноса энергии на стильбеновый фрагмент в этом случае можно объяснить отсутствием прямого полярного сопряжения акцепторных циано-групп в дициано-стильбеновом фрагменте с электронодонорными флуореновыми звеньями. Разница положения

максимума полосы испускания и полосы поглощения образца составляет 141 нм и 151 нм соответственно для **3FFCN2.5** и **3FFCN5**. Учитывая относительно небольшие ММ образцов в этой серии, попытка ввести более 5 мол.% сомономера **3FDCN** не осуществлялась.

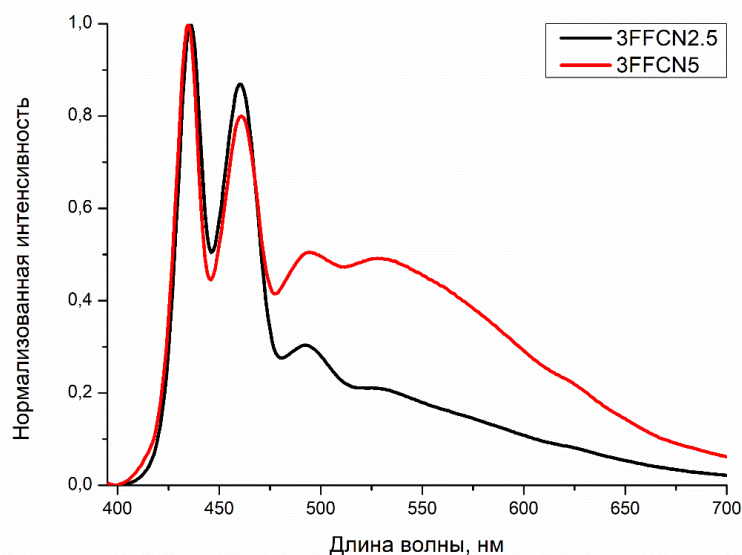


Рисунок 3.28 – Спектры фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}}=385$ нм) пленок **3FFCNx**

В серии **4FFCNx** в спектрах фотолюминесценции наблюдается значительный перенос поглощаемой энергии на фрагмент дицианостильбена уже при введении 0.5 мол.% сомономера **4FDCN** (рисунок 3.29). С увеличением содержания СМ до 2.5 % происходит практически полный перенос энергии (высота остаточного сигнала максимальной по интенсивности полосы флуорена менее 5 % по отношению к полосе эмиттера), а также значительный батохромный сдвиг полосы испускания дицианостильбенового фрагмента – на 14 нм. Разность между максимумом полосы испускания и полосы поглощения при этом достигает значения 167 нм. Намного более эффективный перенос энергии в случае **4FDCN** по сравнению с **3FDCN** можно объяснить, в первую очередь, прямым полярным сопряжением флуореновых фрагментов с циано-группами дицианостильбена в **4FFCNx**.

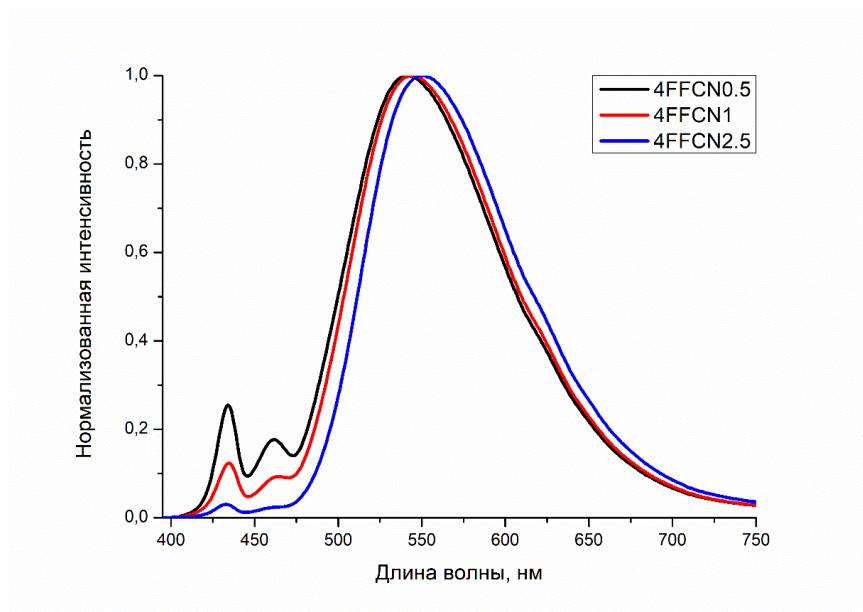


Рисунок 3.29 – Спектры фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}}=385$ нм) пленок **4FFCN x**

В результате, образцы серии **3FFCN x** обладают голубым и зеленовато-голубым свечением, в то время как образцы в серии **4FFCN x** при увеличении доли сомомера **4FDCN** светятся цветами от зеленовато-желтого до ярко-желтого. Данные цветности фотолюминесценции образцов представлены в таблице 3.11 и на рисунке 3.30.

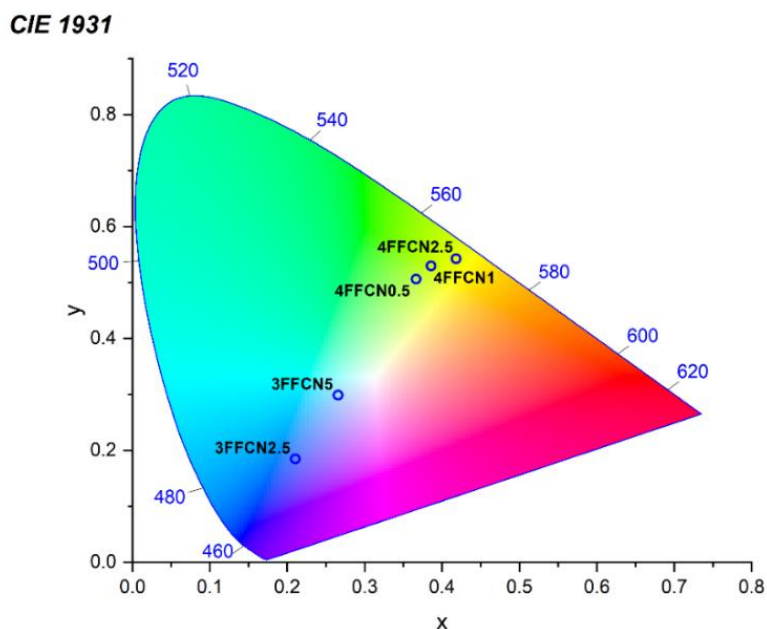


Рисунок 3.30 – Диаграмма цветности фотолюминесценции пленок для серий **3FFCN x** и **4FFCN x**

Образцы в серии **36PFCN x** для сомомера **36PDCN** показывают схожую картину переноса энергии поглощения на эмиттер вплоть до практически полного переноса при введении 5 % звеньев дициано-фенантрена (рисунок 3.31). Отличие заключается в меньшем переносе энергии для 0.5 % вводимого в основную цепь сомомера и положениях максимумов полос испускания эмиттера. Максимум испускания фенантренового фрагмента в этой серии находится от 499 нм для **36PFCN0.5** до 533 нм для **36PFCN5¹**. Разность между максимумом полосы испускания и полосы поглощения, таким образом, достигает значения 152 нм для последнего образца серии. Пленки имеют свечение от ярко голубого для 0.5 % до желтого с небольшой долей зеленого для 5 % вводимого CM.

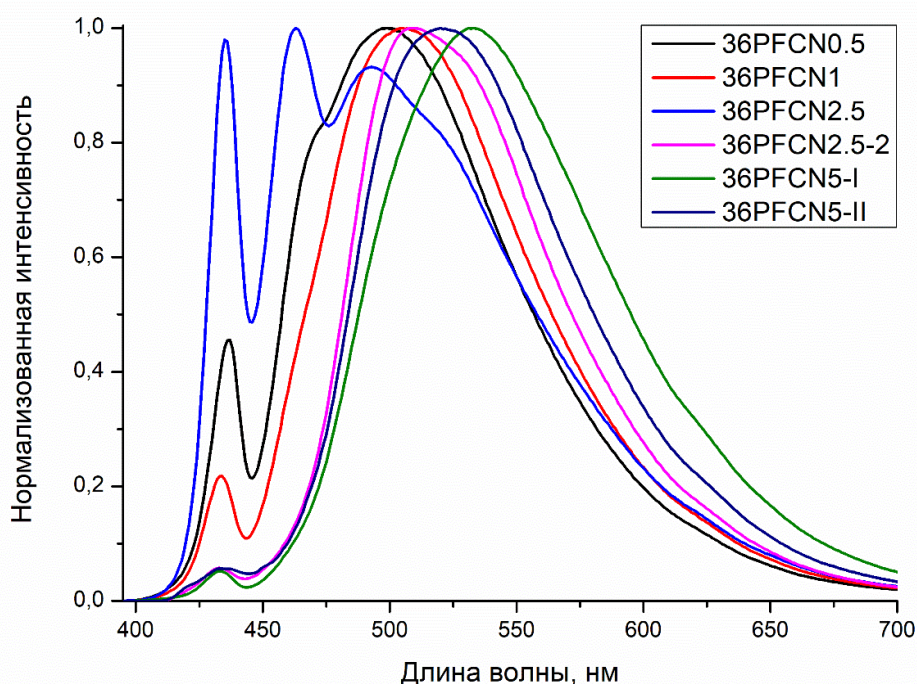


Рисунок 3.31 – Спектры фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 385$ нм) пленок **36PFCN x**

В этой серии синтез некоторых образцов был проведен дважды. В первом случае, для образца **36PFCN2.5¹** ММ и картина фотолюминесценции сильно выбивались из серии, поэтому было принято решение повторить синтез по классической методике в атмосфере аргона. В результате, образец **36PFCN2.5²** хорошо укладывается с точки зрения ММ и картины люминесценции в общую

картину. Вероятно, в случае **36PFCN2.5¹**, в систему попали следы кислорода из воздуха, что оказало существенное влияние на степень полимеризации продукта и, как следствие, на его оптоэлектронные свойства. Сравнение спектров фотолюминесценции пленок этих образцов представлено на рисунке 3.32. В случае образца **36PFCN2.5¹** наблюдается лишь частичный перенос поглощенной энергии на дициано-фенантроновый фрагмент.

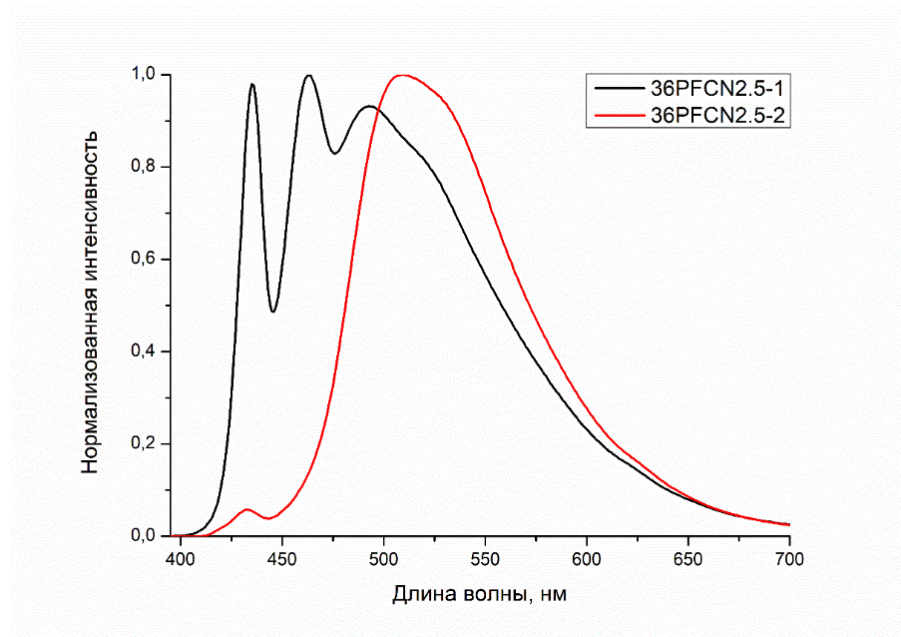


Рисунок 3.32 – Спектры фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}}=385$ нм) пленок образцов **36PFCN2.5^x**

Для образца **36PFCN5** также было проведено два синтеза: по методу В, в атмосфере аргона, (**36PFCN5^I**) и по методу Б, с применением диаминокарбенового катализатора **K1** на воздухе (**36PFCN5^{II}**). ММ образцов отличаются незначительно: $14.9 \cdot 10^3$ г/моль и $11.7 \cdot 10^3$ г/моль соответственно. При этом наблюдаются различия в спектрах фотолюминесценции и ее цветности (рисунки 3.33 и 3.34).

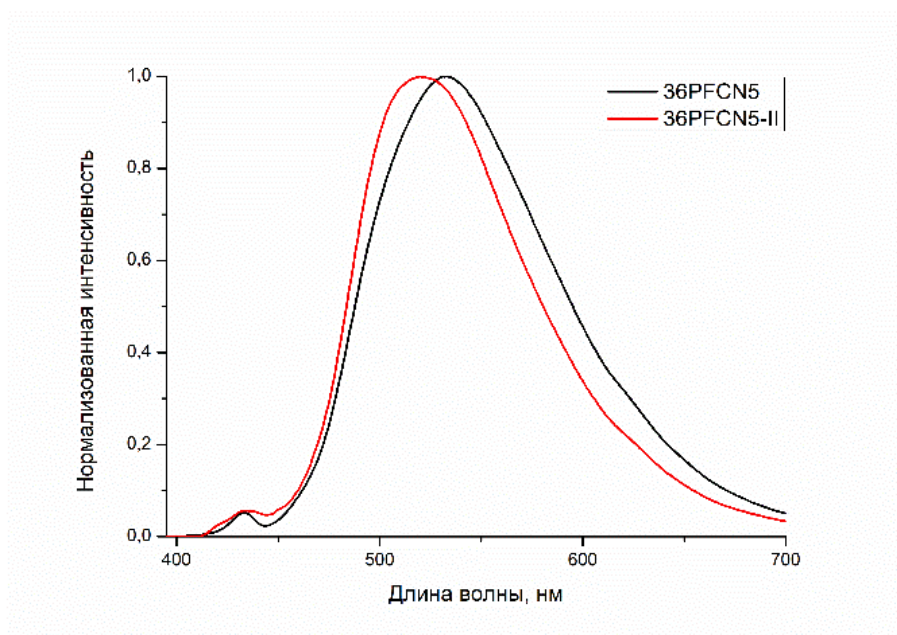


Рисунок 3.33 – Спектры фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 385 \text{ nm}$) пленок **36PFCN5^x**

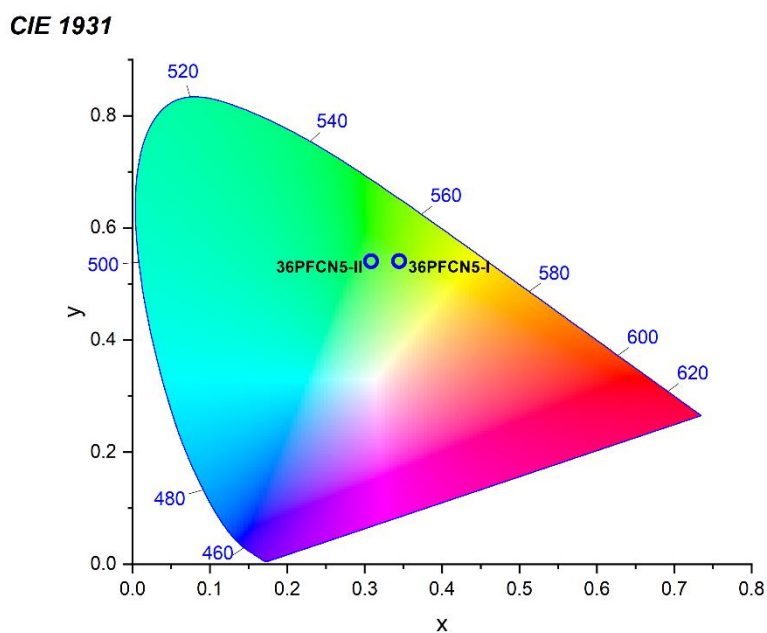


Рисунок 3.34 – Цветность фотолюминесценции пленок **36PFCN5^x**

Максимум полосы люминесценции эмиттера отличается на 13 нм. Такое различие можно объяснить отличием в постановке концевых групп в двух разных методиках поликонденсации. В первом случае в качестве концевых групп использовали фенил и 4-этоксифенил. Во втором случае – 4-(4-этоксифенил)фенил и 4-этоксифенил. Концевые группы, в свою очередь, способны оказывать значительное

влияние на фотофизические свойства, в том числе благодаря различной укладке полимера в слое.

Спектры фотолюминесценции для серии **27PFCN_x** с вводимым линейно через 2,7- положения дициано-фенантреновым фрагментом представлены на рисунке 3.35.

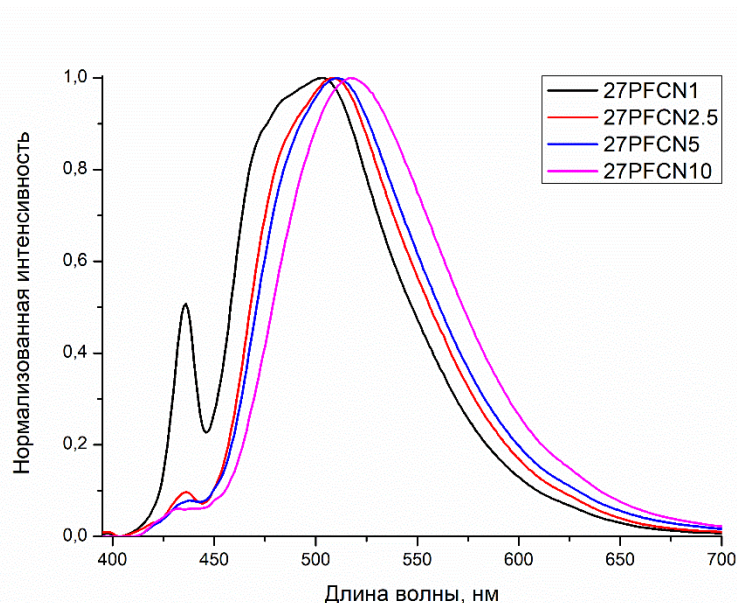


Рисунок 3.35 – Спектры фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 385 \text{ нм}$) пленок **27PFCN_x**

В этой серии наблюдается практически полный перенос заряда на фенантреновый фрагмент для 2.5 мол.% вводимого сомономера. Максимум полосы постепенно сдвигается в длинноволновую область с увеличением содержания дициано-фенантренового сомономера: 503 нм, 508 нм, 510 нм 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 сомономера. Разность максимума поглощения и максимума полосы испускания достигает 132 нм.

Сравнение серий **36PFCN_x** и **27PFCN_x** показывает более полный перенос заряда на фенантреновый фрагмент в первом случае, однако ММ сополимеров серии **27PFCN_x** оказались больше и позволяют рассчитывать на получение СПФ с содержанием СМ 20 мол.% и более. Цветность люминесценции СПФ двух серий представлены на рисунке 3.36.

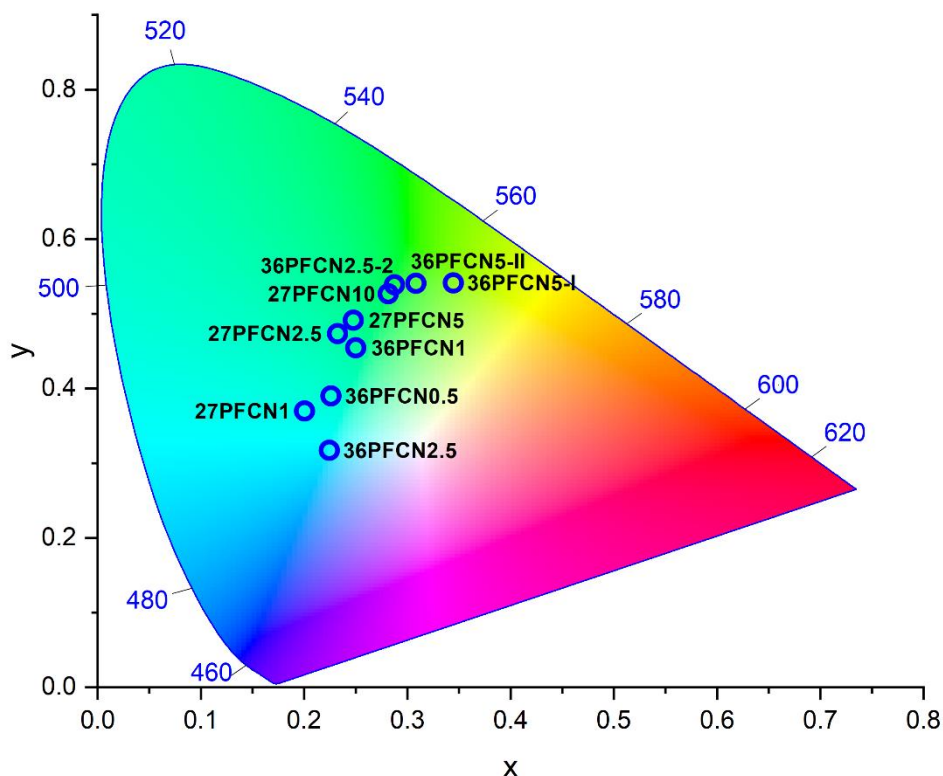
CIE 1931

Рисунок 3.36 – Диаграмма цветности фотолюминесценции в пленках для серий СПФ **36PFCN_x** и **27PFCN_x**

Для четырех образцов полученных СПФ были изучены абсолютные квантовые выходы фотолюминесценции. Их значения для СПФ **36PFCN2.5**, **36PFCN2.5¹** и **27PFCN2.5** достаточно близки и составляют 10 %, 11 % и 15 % соответственно. Наибольший результат был получен для образца **4PFCN2.5** – 32 %. Именно этот СПФ был выбран нами в качестве ключевого предшественника полимера для изучения применимости подобных систем в хемосенсорах.

3.2.3. Электрофизические характеристики синтезированных СПФ

Электролюминесцентные характеристики СПФ 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 3.37). Двойной дырочный транспортный слой p-TPD/PVK был использован для обеспечения пошагового изменения энергетических уровней, что способствует более

эффективной инжекции дырок в СИС. Спирторастворимый ПФ 9,9-бис(6-диэтоксифосфорилгексил)флуорен, аналогичный серии **POEt-x**, упоминавшейся ранее [186], выполняет роль электротранспортного слоя. ITO подложка выступает в роли анода, а LiF/Al – в роли катода.

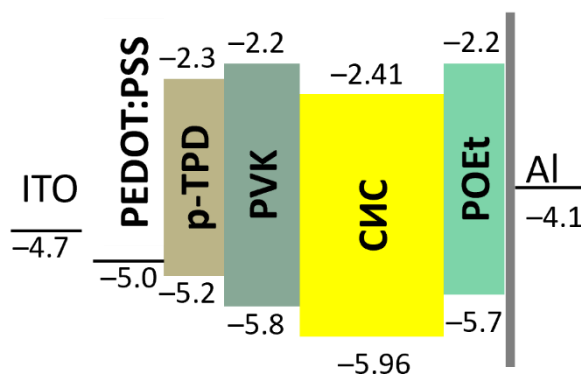


Рисунок 3.37 – Структура ОСИД для изучения серий СПФ в роли СИС

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 структуры дициано-сомономера (таблица 3.12). При этом, значения энергий граничных орбиталей хорошо сопоставимы с НСМО спирторастворимого полифлуорена **POEt** и ВЗМО PVK (рисунок 3.37), что способствует сбалансированной инжекции электронов и дырок в СИС. Было изучено влияние температуры на электролюминесценцию образцов. Эксперимент показал, что последняя практически не изменяется вплоть до температуры 110 °С.

Таблица 3.12 – Энергии НСМО и ВЗМО для некоторых СПФ

СПФ	НСМО, эВ	ВЗМО, эВ	Е _{НСМО-ВЗМО} , эВ
4FFCN0.5	-2.39	-5.96	3.57
4FFCN1	-2.44	-5.99	3.55
4FFCN2.5	-2.44	-5.98	3.54
36PFCN0.5	-2.38	-5.95	3.57

36PFCN1	-2.39	-5.93	3.54
36PFCN2.5¹	-2.44	-5.94	3.50

Полосы эмиссии в спектре электролюминесценции для изученных СПФ находятся в видимой области спектра, а их максимумы смещены в длинноволновую область на (10 – 20) нм в сравнении со спектрами фотолуминесценции (таблица 3.13). Наилучшими токовыми характеристиками и максимальной яркостью внутри серий обладают образцы с 1 мол.% введенного сомономера, такие как **4FFCN1**, **36PFCN1**, **27PFCN1**. Исключением является серия **36PFCNx** и образец **36PFCN2.5¹** – он обладает очень хорошими характеристиками, существенно превышающими значения для **36PFCN1**. Однако, как было отмечено ранее, данный образец в целом выбивается из серии и, по-видимому, его сложно воспроизвести. При повторении синтеза **36PFCN2.5¹** был получен образец **36PFCN2.5²** с хорошими и укладывающимися в общие тенденции, но уступающими первой версии характеристиками.

Таблица 3.13 – Электрофизические характеристики ОСИД с изучаемыми СПФ в роли СИС

СПФ	U _{вкл} , В	Макс. яркость, кд/м ²	Макс. эфф.-ть		СИЕ	λ _{макс} ЭЛ, нм
			ТЭ, кд/А	СЭ, люм/Вт		
3FFCN2.5	4.1	4564	0.45	0.21	[0.24, 0.375]	433, 465, 492, 517
4FFCN0.5	4.4	4210	3.67	2.33	[0.395, 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, 0.495]	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	0.8	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

С помощью метода CELIV были получены данные о подвижности носителей заряда в образцах (таблица 3.14).

Таблица 3.14 – Подвижность носителей заряда для образцов СПФ

Образец СПФ	μ^e , см ² /В·с	μ^h , см ² /В·с	Толщина, нм
3FFCN2.5	$2.82 \cdot 10^{-6}$	$2.81 \cdot 10^{-6}$	63
4FFCN0.5	$4.4 \cdot 10^{-6}$	$5.7 \cdot 10^{-6}$	75
4FFCN1	$7.31 \cdot 10^{-6}$	$6.70 \cdot 10^{-6}$	80
4FFCN2.5	$1.74 \cdot 10^{-6}$	$2.28 \cdot 10^{-6}$	75
36PFCN0.5	$3.6 \cdot 10^{-6}$	$0.8 \cdot 10^{-6}$	75
36PFCN1	$5.1 \cdot 10^{-7}$	$4.2 \cdot 10^{-7}$	75
36PFCN2.5¹	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$2.56 \cdot 10^{-6}$	70
27PFCN1	$2.60 \cdot 10^{-5}$	$4.22 \cdot 10^{-5}$	120
27PFCN2.5	$5.23 \cdot 10^{-5}$	$2.11 \cdot 10^{-5}$	95
27PFCN5	$3.53 \cdot 10^{-6}$	$3.52 \cdot 10^{-6}$	75

Образцы демонстрируют хорошие и сбалансированные значения подвижностей носителей зарядов. Так, в сравнении с применяемым как электронный транспортный слой ПФ **POEt**, для которого μ^e составляет $3 \cdot 10^{-7}$ см²/В·с, образцы не уступают по

электронной проводимости, а самые высокие значения (для **27PFCN2.5**) превышают его более чем на два порядка.

Ряд образцов был опробован в роли активного слоя в фотодетекторах следующего строения ITO/ PEDOT-PSS (30 нм)/ СПФ (80 нм)/ PTCDI (30 нм)/ C₆₀ (20 нм)/ ВСР (7.5 нм)/ Al (80 нм). Слой N,N'-ди(2-этилгексил)-3,4,9,10-перилендикарбосимида (PTCDI) был использован как слой усиления, который за счет энергии своей HСМО в –3.9 эВ хорошо сочетается с электроноакцепторным слоем C₆₀. И действительно, комбинация слоев СПФ и PTCDI дала значения отношения светового тока к темновому в несколько раз выше, чем одиночный СПФ слой (таблица 3.15).

Таблица 3.15 – СПФ в роли фотоактивного слоя в фотодиодах

Фотопроводящий слой	I _{св} /I _т		
	405 нм	500 нм	Белый свет
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

Наличие циано-групп в сомономерах **FDCN** и **PDCN** вносит вклад в баланс подвижностей электронов и дырок в пленках сополимеров. Это позволяет

использовать их в роли фотоактивных слоев в фотодиодах. Устройства с активным слоем, состоящим из комбинации СПФ и РТСДИ показали расширенный фотоотклик в зеленой области благодаря пере-поглощению последним испускаемого СПФ света и рост фототока за счет увеличения концентрации свободных носителей в проводнике.

3.2.4. Синтез СПФ, проявляющих белую электролюминесценцию

Одной из задач работы является синтез полимерных материалов, способных проявлять белую электролюминесценцию. Нами получены СПФ, обладающие белой люминесценцией. Для подбора оптимального состава сомономеров была изучена цветность люминесценции смесей ПФ, СПФ с зеленым (дицианостильбен) и красным (4,7-бис(тиофен-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** (рисунок 3.38), содержащий в качестве люминофоров 9,9-диоктилфлуореновый (синяя люминесценция), дицианостильбеновый (желто-зеленая люминесценция) и 4,7-бис(тиофен-2-ил)бензо[с][1,2,5]тиадиазольный (красная люминесценция) фрагменты.

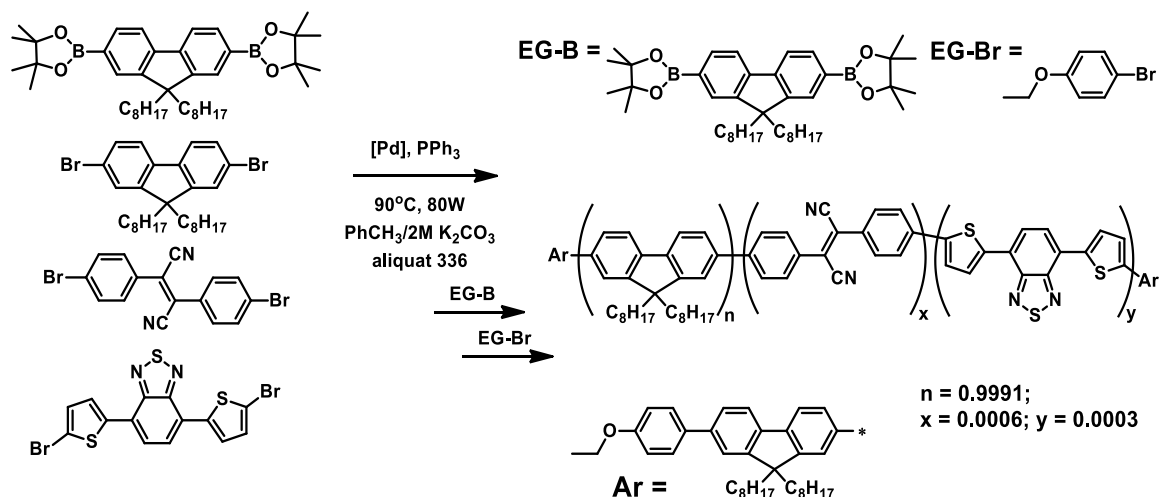


Рисунок 3.38 – Схема синтеза СПФ **W1** поликонденсацией по Сузуки

Молекулярно-массовые характеристики СПФ **W1** представлены в таблице 3.16. Нами изучены фотофизические свойства пленок **W1**, отлитых из раствора в толуоле с концентрацией 10 мг/мл. Спектр поглощения имеет вид, характерный для

полифлуорена, с плечом в длинноволновой области, соответствующим β -фазе (рисунок 3.39).

Таблица 3.16 – Молекулярно-массовые характеристики СПФ, проявляющих белую люминесценцию

СПФ	$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	PDI
W1	39.9	87.65	2.20
W2	28.1	83.3	2.96

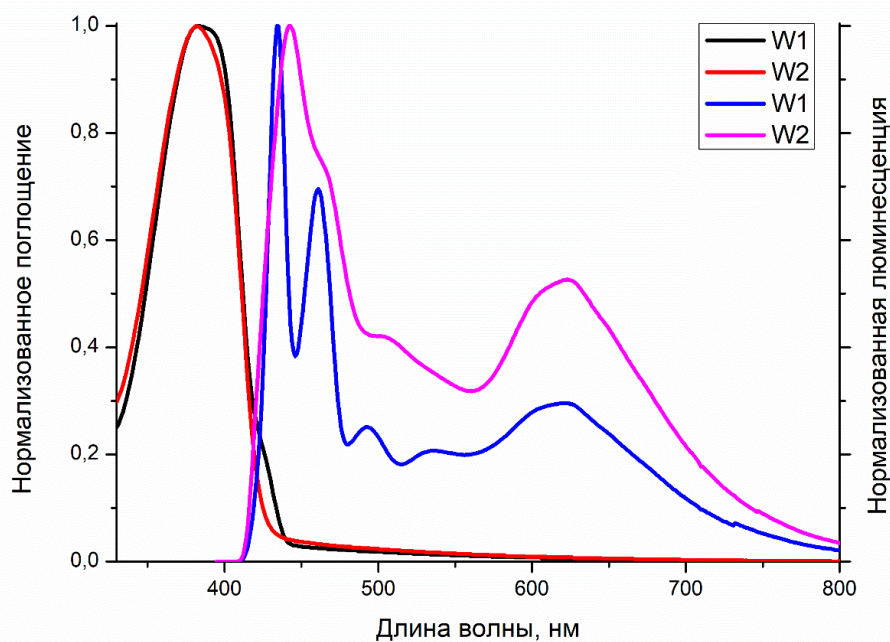


Рисунок 3.39 – Спектры поглощения и люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 385$ нм) пленок СПФ **W1** и **W2**

В таблице 3.17 приведены длины волн для максимума поглощения и максимумов люминесценции исследуемых полимеров. Спектр фотолюминесценции имеет несколько полос испускания в синей (434, 461, 493 нм), зеленой (537 нм) и красной (621 нм) области спектра, относящихся к эмиссии флуорена, дицианостильбена и бис(тиенил)бензотиадиазола соответственно. Координаты цветности фотолюминесценции для пленки **W1** (CIE 1931: 0.290, 0.228) близки к белому цвету (таблица 3.17, рисунок 3.40).

Таблица 3.17 – Максимумы поглощения и люминесценции ($\lambda_{\text{возб}}=385$ нм) пленок в СПФ **W1** и **W2** и цветность люминесценции

СПФ	$\lambda_{\text{макс.погл.}}$, нм	$\lambda_{\text{макс.исп.}}$, синий, нм			$\lambda_{\text{макс.исп.}}$, зеленый, нм	$\lambda_{\text{макс.исп.}}$, красный, нм	CIE 1931
		434	461	493			
W1	383	434	461	493	537	621	[0.290, 0.228]
W2	382	443	463	494	537	623	[0.303, 0.254]

CIE 1931

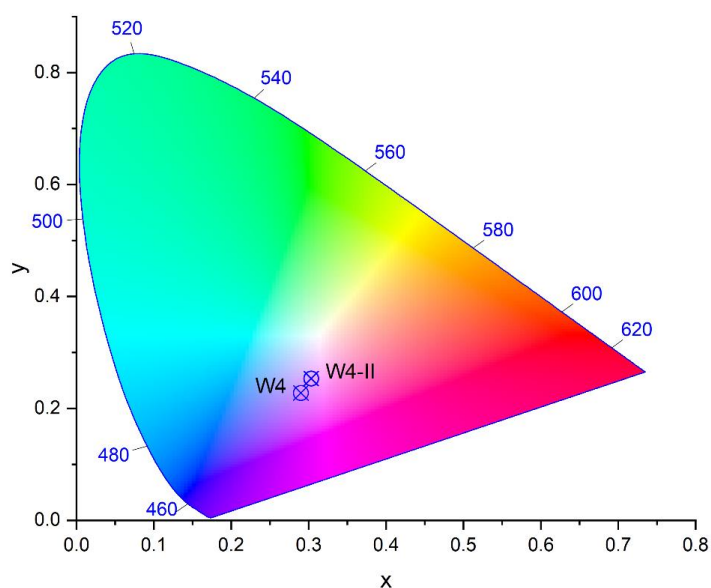


Рисунок 3.40 – Диаграмма цветности для образцов пленок смесей **W1** и **W2**

Цветность электролюминесценции **W1** оказалась еще ближе к белой, чем для фотолюминесценции, однако образец показал небольшую максимальную яркость (таблица 3.18).

Таблица 3.18 – Электрофизические характеристики ОСИД с изучаемыми СПФ в роли белого СИС

СПФ	$U_{\text{вкл}}$, В	Макс. яркость, кд/м ²	Макс. эфф.-ть		CIE	$\lambda_{\text{макс}}$ ЭЛ, нм
			ТЭ, кд/А	СЭ, люм/Вт		
W1	8	886 (17 В)	0.34	0.1	[0.304, 0.321]	437, 464, 501, 535, 600
W2	4.9	10602 (15 В)	1.59	0.8	[0.319, 0.331]	443, 471, 514, 609

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 N,N-дифениламинофенил для сбалансированной дырочной подвижности. Схема синтеза СПФ **W2** с помощью поликонденсации по Сузуки на воздухе по методу Б представлена на рисунке 3.41.

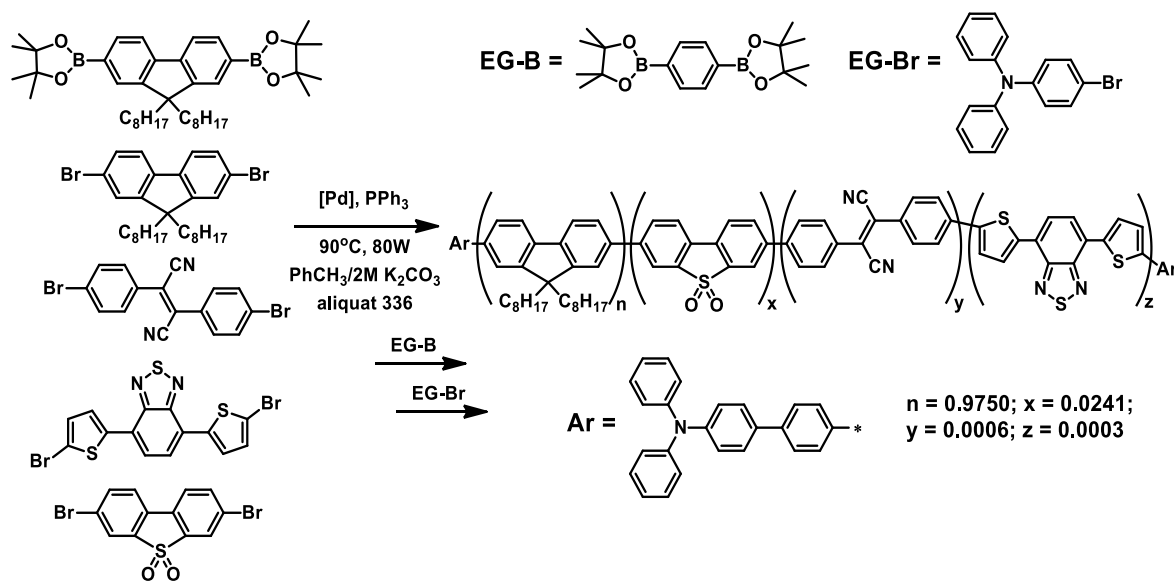


Рисунок 3.41 – Схема синтеза СПФ **W2** поликонденсацией по Сузуки на воздухе

Проведение реакции поликонденсации по Сузуки с использованием катализатора **K1** на воздухе позволило не только упростить сам синтез, но и значительно облегчить очистку полимера от следов палладия, тушащего люминесценцию.

Молекулярно-массовые характеристики **W2** были изучены методом ГПХ (таблица 3.16). Значение ММ **W2** оказалось немного меньше, чем для образца **W1**.

Вид спектра фотолюминесценции образца **W2** незначительно отличается от спектра **W1** (рисунок 3.39, таблица 3.17), максимумы полос люминесценции зеленого и красного эмиттеров практически совпадают, но возросла интенсивность полос в зеленой и красной областях. Несколько отличается максимум эмиссии самой коротковолновой полосы (наиболее интенсивной полосы люминесценции флуоренового звена), для образца **W2** наблюдается длинноволновый сдвиг на 9 нм.

Цветность фотолюминесценции образца **W2** в пленке оказалась ближе к белой по сравнению с **W1** (таблица 3.17, рисунок 3.32). Цветность электролюминесценции образца **W2** – белая, координаты цветности – [0.319, 0.331] (таблица 3.18). По сравнению с образцом **W1**, для образца **W2** значительно выросло значение максимальной яркости люминесценции, а также увеличились токовая и световая эффективности (таблица 3.18).

Таким образом, был синтезирован СПФ, содержащий дициано-стильбеновые звенья, обладающий белой люминесценцией и хорошими электролюминесцентными характеристиками.

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

Клозо-боратные комплексы обладают высокой термической и химической устойчивостью и уникальной трехмерной ароматической структурой. Такие анионы бора, как $[B_{10}H_{11}]^-$, $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ обладают низкой токсичностью [187], поэтому соединения на их основе находят применение в биомедицине [188, 189, 190, 191]. Благодаря своему электронному строению подобные кластеры могут также быть использованы в материалах для хранения энергии [192], магнитных [191] и, что особенно важно в рамках данной работы, в люминесцентных материалах [193, 194].

Один из хорошо изученных способов получения производных *клозо*-декаборатных кластеров – реакция между соответствующим анионом $B_{10}H_{11}^-$ или дианионом $B_{10}H_{10}^{2-}$ бора и органическими нитрилами RCN [195]. Она приводит к образованию нитрильных производных общего вида $[B_{10}H_9NCR]^-$. С точки зрения этой работы, кластеры бора могут быть интересны как электронодефицитный фрагмент, способный усилить акцепторные свойства дикарбонитрильных производных, а также активировать тройную $C\equiv N$ связь сомономера для последующего присоединения различных нуклеофилов.

Реакцию между СПФ, содержащими циано-группы, и *клозо*-декаборатным анионом проводили в безводном дихлорметане или дихлорэтане 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 [196]. Для полного протекания реакции по CN-группам был использован избыток *клозо*-декаборатного аниона по отношению к СПФ (рисунок 3.42). В результате, было получено 10 продуктов реакции присоединения (таблица 3.19).

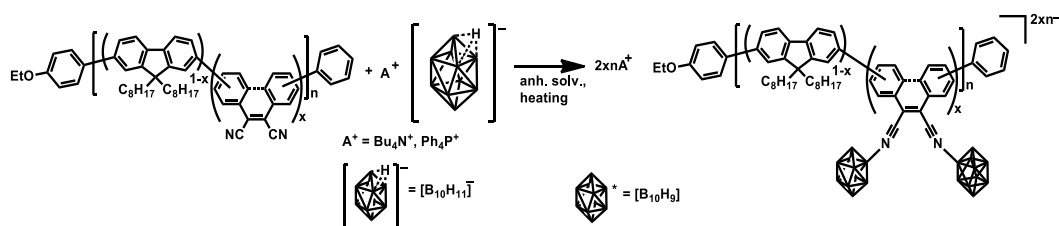


Рисунок 3.42 – Схема реакции модифицирования СПФ кластером бора

Таблица 3.19 – Список модифицированных кластером бора СПФ

СПФ	Противоион	СПФ	Противоион
3FFCN2.5	Bu_4N^+	36PFCN0.5	Bu_4N^+
3FFCN5	Bu_4N^+	36PFCN2.5¹	Bu_4N^+
4FFCN0.5	Bu_4N^+	36PFCN2.5¹	Ph_4P^+
4FFCN1	Bu_4N^+	36PFCN5¹	Bu_4N^+
4FFCN2.5	Bu_4N^+	27PFCN2.5	Bu_4N^+

Протекание реакции контролировали с помощью ЯМР 1H и ИК спектроскопии. Последняя позволила наблюдать валентные колебания B-N связей ($2400-2600\text{ см}^{-1}$) в продукте (рисунок 3.43). Эти значения хорошо согласуются с данными, полученными для присоединения борных кластеров к низкомолекулярным нитрилам [197, 198, 199].

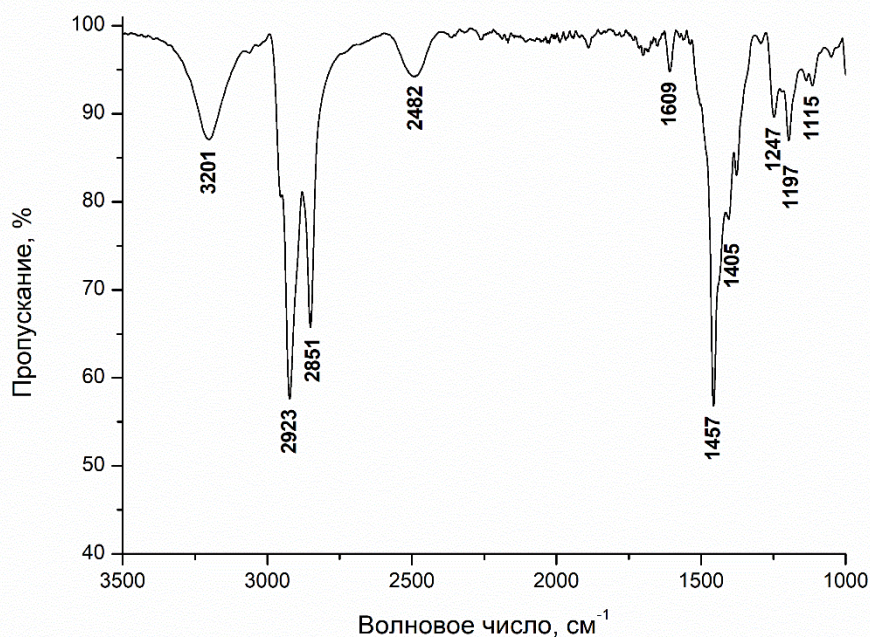


Рисунок 3.43 – ИК спектр модифицированного борным кластером СПФ **36PFCN5** с полосой валентных колебаний В-Н при 2482 см^{-1}

В спектре ЯМР ^1H **36PFCN_x+^NB₁₀H₁₁** видны сигналы метильных протонов тетрабутиламмония в области 1.01–1.04 м.д., а также сигналы $-\text{CH}_2-$ фрагментов тетрабутиламмония в области 3.24–3.28 м.д., 1.46–1.52 м.д. (рисунок 3.44). Данные сигналы показывают достаточно точные соотношения интенсивности, соответственно 3:2:2 между собой. Оставшиеся сигналы $-\text{CH}_2-$, вероятно, находятся в районе 1.16 м.д. и перекрываются с интенсивными сигналами протонов октильного заместителя флуоренового звена. Значение интенсивности сигнала от $-\text{CH}_2-$ протонов при 3.26 м.д. позволяет грубо оценить отношение между количеством N-бутильных катионов (и, соответственно, борных кластеров) и флуореновых звеньев в системе. Соотношение интенсивности этих сигналов соответствует протеканию реакции присоединения кластера к нитрильному фрагменту на 80 % – 90 % от теоретического.

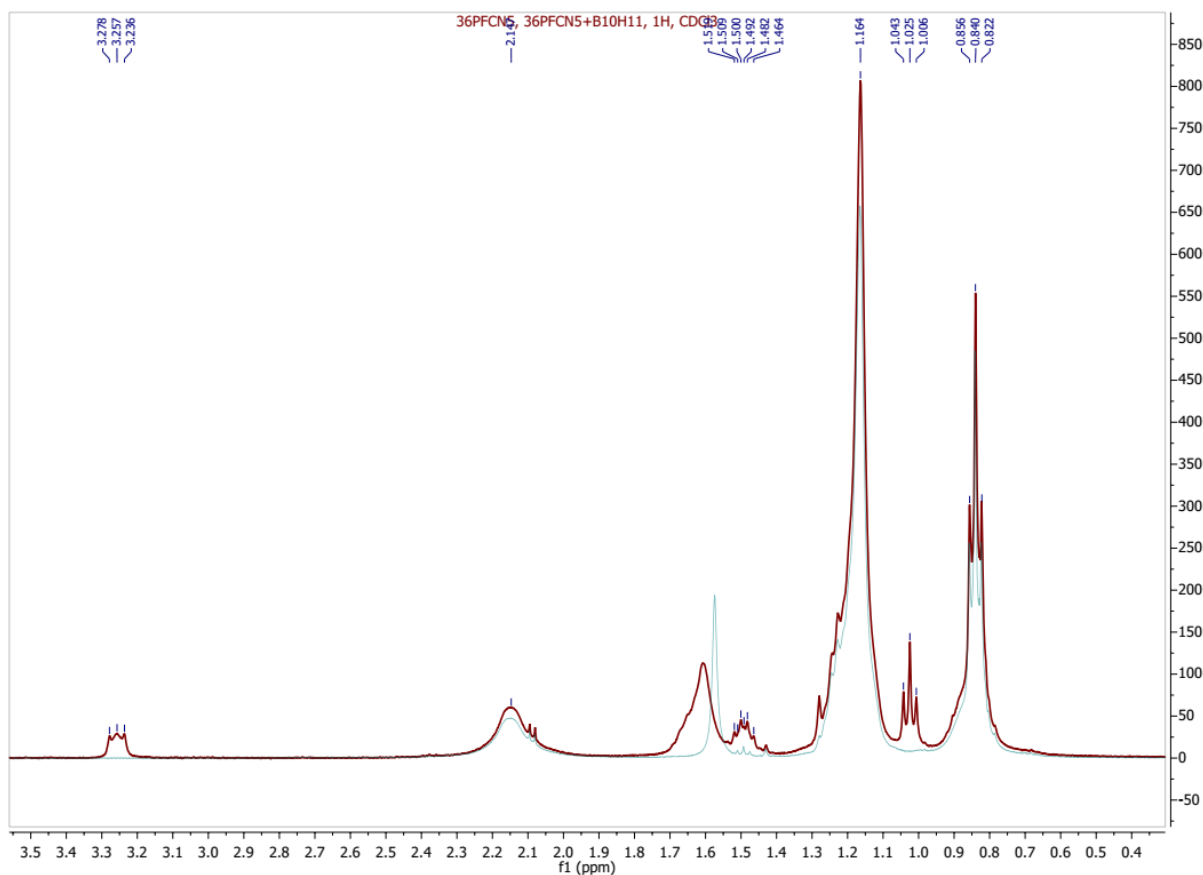


Рисунок 3.44 – Наложение фрагментов спектров ЯМР ^1H **36PFCN5^I** (светло-синий) и **36PFCN5+^NB₁₀H₁₁** (красный)

Наблюдается перекрывание сигналов фенильных групп катиона PPh_4^+ и ароматических протонов СПФ для **36PFCN2.5+^PB₁₀H₁₁** в области 7.5–8.0 м.д. Данные спектроскопии ЯМР на ядрах ^{11}B показывают количественное протекание реакции присоединения. Так, в спектрах отсутствуют сигналы апикального атома бора аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$ при 26 м.д. Кроме этого, наблюдается высокочастотный сдвиг сигналов остальных атомов бора, что говорит, во-первых, об отсутствии в продукте исходного *клозо*-декаборатного аниона, а, во-вторых, о наличии нитрилиевого производного последнего (пример спектра на ядрах ^{11}B представлен в приложении П2).

Морфология образца **36PFCN2.5+^PB₁₀H₁₁** была изучена с помощью СЭМ (рисунок 3.45). Материал имеет слоистую структуру ламинарных фрагментов размером 1–5 микрон. Данные энергодисперсионного анализа указывают на наличие на поверхности фосфора от катиона трифенилфосфония. Поверхность имеет

смешанную морфологию с присутствием гранул и волокон, что типично для пленок полимеров, полученных методом нанесения раствора на вращающуюся подложку.

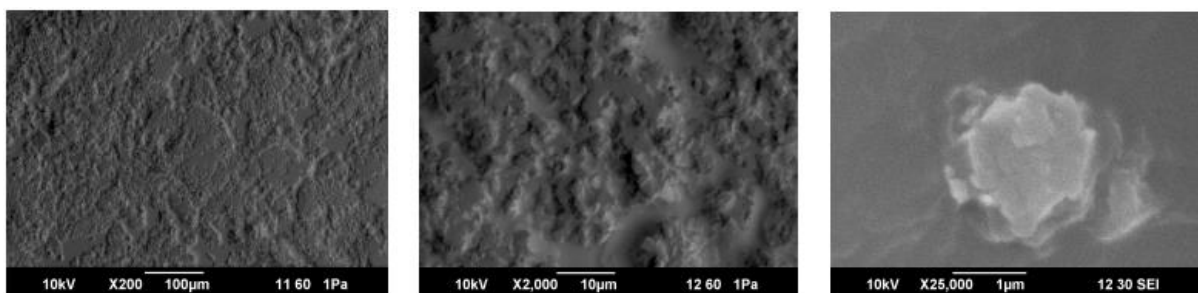


Рисунок 3.45 – СЭМ изображение поверхности пленки $36\text{PFCN}2.5+\text{P}\text{B}_{10}\text{H}_{11}$

Для серий образцов модифицированных СПФ были изучены поглощение и фотолюминесценция пленок, отлитых из раствора в толуоле 10 мг/мл по описанной ранее процедуре. Общий вид спектров поглощения для модифицированных образцов слабо отличается от спектров немодифицированных СПФ (Приложение ПЗ). Наблюдаются полосы при 385 и 395 нм, соответствующие $\pi-\pi^*$ переходам в флуореновых фрагментах [185, 200], а также плечо в длинноволновой области при ~ 430 нм, характерное для β -фазы. Положение полос в спектрах флуоресценции практически не меняется при модифицировании СПФ кластерами бора, однако, как правило, интенсивности флуореновых полос увеличиваются относительно полосы дикарбонитрильного звена (рисунки 3.46). Это может быть связано с наличием отрицательного заряда на кластере бора, что должно препятствовать стягиванию электронной плотности с флуореновых звеньев на карбонитрильный фрагмент [185, 200].

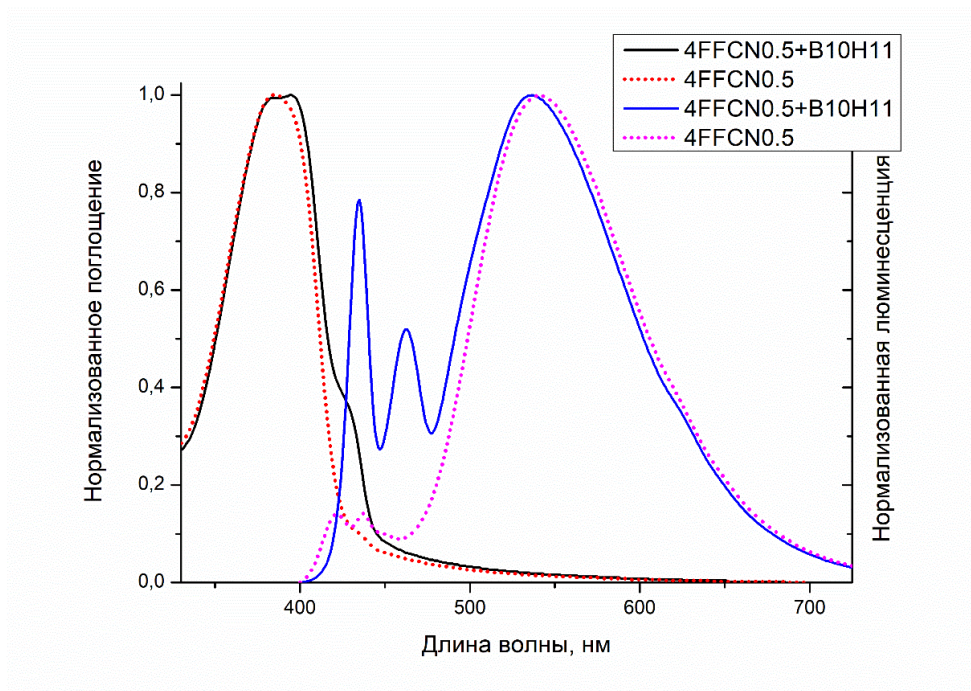


Рисунок 3.46 – Сравнение спектров поглощения и люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 385 \text{ нм}$) для пленок образцов **4FFCN0.5** до и после модифицирования

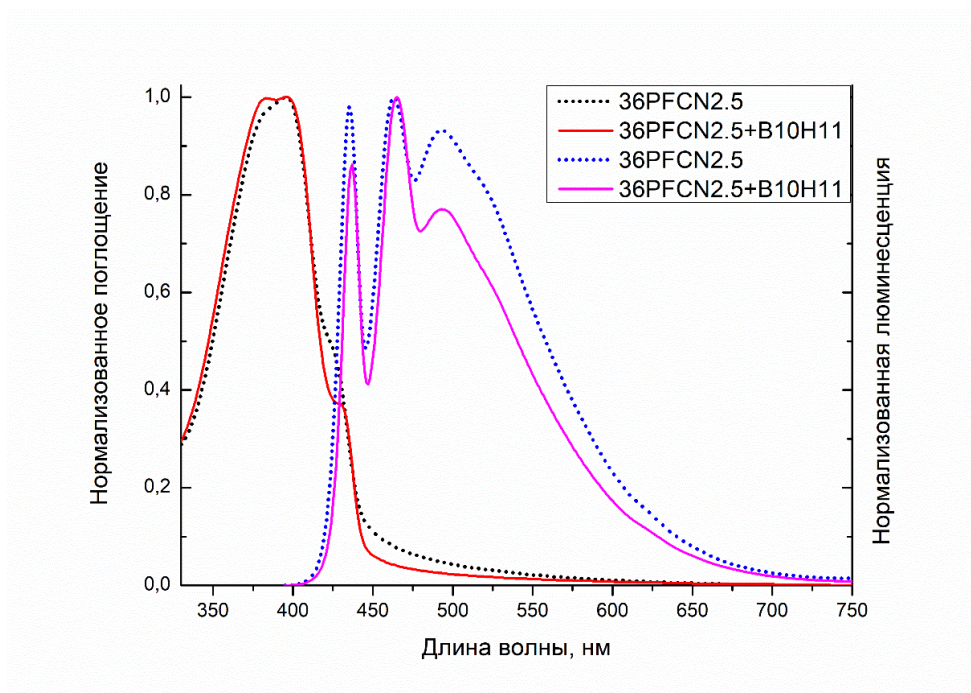


Рисунок 3.47 – Сравнение спектров поглощения и люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 385 \text{ нм}$) для пленок образцов **36PFCN2.5¹** до и после модифицирования

Данные квантовых выходов фотолюминесценции, полученные на примере образцов **36PFCN5¹** и **36PFCN5+B₁₀H₁₁** в хлороформе относительным методом в

сравнении с дигидратом хинин сульфата, показывают небольшой рост значений от 70 % для немодифицированного СПФ до 74 % для модифицированного.

Сравнение абсолютного квантового выхода фотолюминесценции пленок образцов до и после модифицирования *клозо*-декаборатным анионом (таблица 3.20) показало его рост для всех изученных образцов. Это влияние больше всего проявляется для образца **3FFCN2.5+B₁₀H₁₁**, для которого квантовый выход вырос в два раза по сравнению с немодифицированным образцом **3FFCN2.5**.

Таблица 3.20 – Сравнение значений квантовых выходов фотолюминесценции пленок модифицированных и немодифицированных образцов

СПФ	Квантовый выход, %	Квантовый выход, %	СПФ
3FFCN2.5	10	22	3FFCN2.5+B₁₀H₁₁
36PFCN5	26	32	36PFCN5+B₁₀H₁₁
27PFCN2.5	15	18	27PFCN2.5+B₁₀H₁₁

Данные о подвижности носителей зарядов, полученные методом CELIV, также говорят о существенном изменении свойств СПФ после модифицирования. Значения растут практически для всех образцов, наибольший относительный рост наблюдается для **3FFCN2.5** – более, чем в пять раз (таблица 3.21).

Таблица 3.21 – Подвижности носителей зарядов в модифицированных СПФ

СПФ	$\mu_e \cdot 10^{-6}, \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	$\mu_h \cdot 10^{-6}, \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$
4FFCN0.5+B₁₀H₁₁	7.1	8.5
4FFCN1+B₁₀H₁₁	9.0	5.5
4FFCN2.5+B₁₀H₁₁	13.3	19.5
3FFCN2.5+B₁₀H₁₁	7.1	9.0

На основании наблюдаемых изменений в свойствах полимеров, можно говорить о существенной компенсации электроноакцепторных свойств борного кластера за счет локализации отрицательного заряда на нем. Наблюдаемые изменения в картине фотолюминесценции можно связать с изменением электронной структуры дициано-фрагмента при координации к нему кластера бора, внутримолекулярным переносом заряда в пленках или межмолекулярным переносом заряда между борным кластером, присоединенным к нитрильным фрагментам, и флуореновой цепью СПФ.

Таким образом, СПФ, содержащие дициано-фенантреновый и дициано-стильбеновый фрагмент, были функционализированы с помощью *клозо*-декаборатных анионов $[B_{10}H_{11}]^-$. Введение в полимер кластера бора оказывает влияние на фотофизические свойства СПФ. Спектры фотолюминесценции функционализированных образцов показывают значительный перенос энергии в полимерной цепи с флуореновых фрагментов на фенантреновые фрагменты с присоединенными к ним *клозо*-декаборатными кластерами, что находится в хорошем согласии с теоретическими расчетами [201].

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

Общая методика создания послойных ОСИД описана в экспериментальной части работы. Слой TPVi наносили при помощи термического вакуумного испарения.

Результаты измерения ЭЛ характеристик ОСИД с ЭТС TPVi представлены в таблице 3.22, а с ЭТС **POEt** в таблице 3.23.

Таблица 3.22 – Основные электрофизические характеристики ОСИД с модифицированными СПФ в роли СИС и с ЭТС ТРВі

СИС	U _{вкл.} , В	Яркость, кд/м ²	Макс. эфф.		СИЕ 1931	λ _{макс} ЭЛ, нм
			ток. кд/А	свет. лм/Вт		
4FFCN1+B₁₀H₁₁	5.0	1533	0.06	0.02	[0.29, 0.40]	438, 465, 526
4FFCN0.5+B₁₀H₁₁	4.2	2010	0.451	0.233	[0.22, 0.23]	434, 461, 493, 528
3FFCN5+B₁₀H₁₁	8.0	198	0.016	0.004	[0.205, 0.31]	439, 467, 500
3FFCN2.5+B₁₀H₁₁	7.0	1447	0.105	0.020	[0.20, 0.31]	439, 468, 501

Изученные ОСИД при подаче напряжения излучали свет зелёно-голубого оттенка. Наибольшую яркость в 3487 кд/м², токовую (0.74 кд/А) и световую эффективность (0.23 лм/Вт) продемонстрировал образец с СИС **3FFCN2.5+B₁₀H₁₁** с **РОЕт** в качестве ЭТС.

Таблица 3.23 – Основные электрофизические характеристики ОСИД с модифицированными СПФ в роли СИС и с ЭТС **РОЕт**

СИС	U _{вкл.} , В	Яркость, кд/м ²	Макс. эфф.- ть		СИЕ 1931	λ _{макс} ЭЛ, нм
			ток. кд/А	свет. лм/Вт		
3FFCN5+B₁₀H₁₁	5.23	2828	0.2	0.08	0.24, 0.37	438, 467, 506
3FFCN2.5+B₁₀H₁₁	5.72	3478	0.74	0.26	0.23, 0.34	440, 470, 508

Устройства, в среднем, показали более высокие характеристики с использованием в качестве электронного транспортного слоя полимера (POEt), по сравнению с OLED, в которых использовалось низкомолекулярное соединение (TPVi).

Наибольший интерес представляет сравнение ЭЛ характеристик между образцом СПФ **3FFCN2.5** (таблица 3.13) и его модифицированной версией. Яркость после модифицирования уменьшилась примерно на 25 %, однако при этом заметно выросла эффективность по току. Это может быть связано со значительным увеличением подвижности носителей зарядов при модифицировании стильбенового фрагмента.

3.3.1 Реакция нуклеофильного присоединения по активированной тройной CN связи

Впервые для СПФ, проведена реакция присоединения N-нуклеофила к активированной *κ*озо-декаборатным кластером тройной CN связи на примере бензофенонгидразона и СПФ **36PFCN5** (рисунок 3.48).

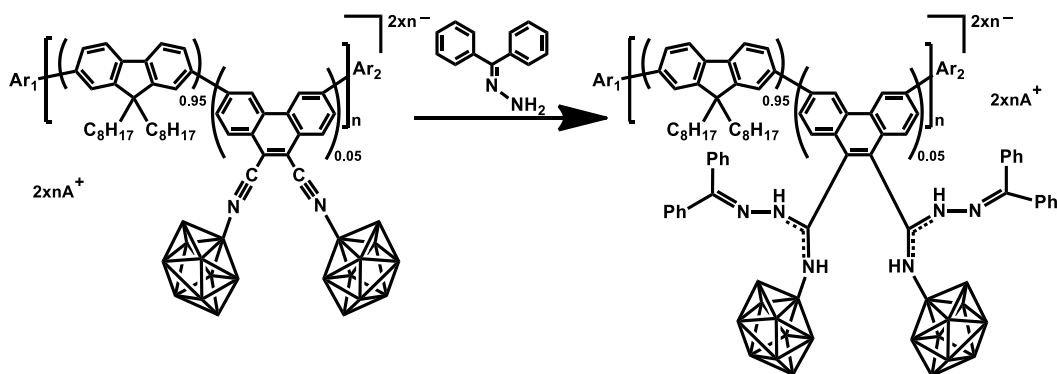


Рисунок 3.48 – Схема реакции нуклеофильного присоединения по активированной CN тройной связи

Протекание реакции фиксировали с помощью ИК спектроскопии (см. Приложение П1). Наблюдалось появление полосы средней интенсивности при 1600 см^{-1} характерной для двойной CN связи гидразонового фрагмента, а также уширенный набор полос около 1450 см^{-1} , характерных для колебания фрагмента $-\text{NH}=\text{C}(\text{R})=\text{NH}-$ [155].

В спектре поглощения полученного образца наблюдается заметный сдвиг в красную область, а также ярко выраженное плечо при 435 нм (рисунок 3.49).

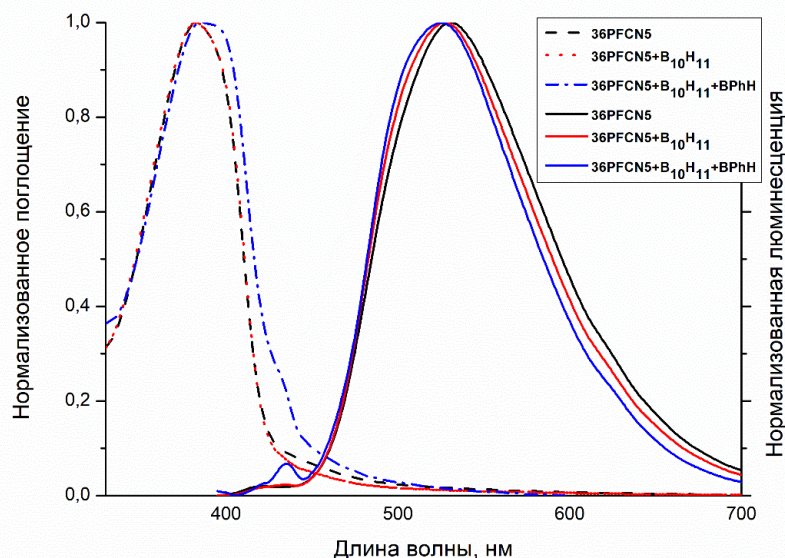


Рисунок 3.49 – Спектры поглощения и фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}}=385$ нм) пленок СПФ для серии **36PFCN5^I – 36PFCN5+B₁₀H₁₁ – 36PFCN5+B₁₀H₁₁+BPh**

Спектр фотолюминесценции показывает незначительное уменьшение переноса заряда с флуоренового фрагмента на дицианофенантреновый и небольшое коротковолновое смещение максимума полосы люминесценции. Это вполне укладывается в концепцию конкурирующего влияния между электроноакцепторными свойствами кластера и локализованным на нем отрицательным зарядом. Присоединение нуклеофила снижает акцепторные свойства системы, частично насыщая ее электронной плотностью, что приводит к большему вкладу отрицательного заряда в картину фотолюминесценции и сдвигу цветности фотолюминесценции в сине-зеленую область (рисунок 3.50).

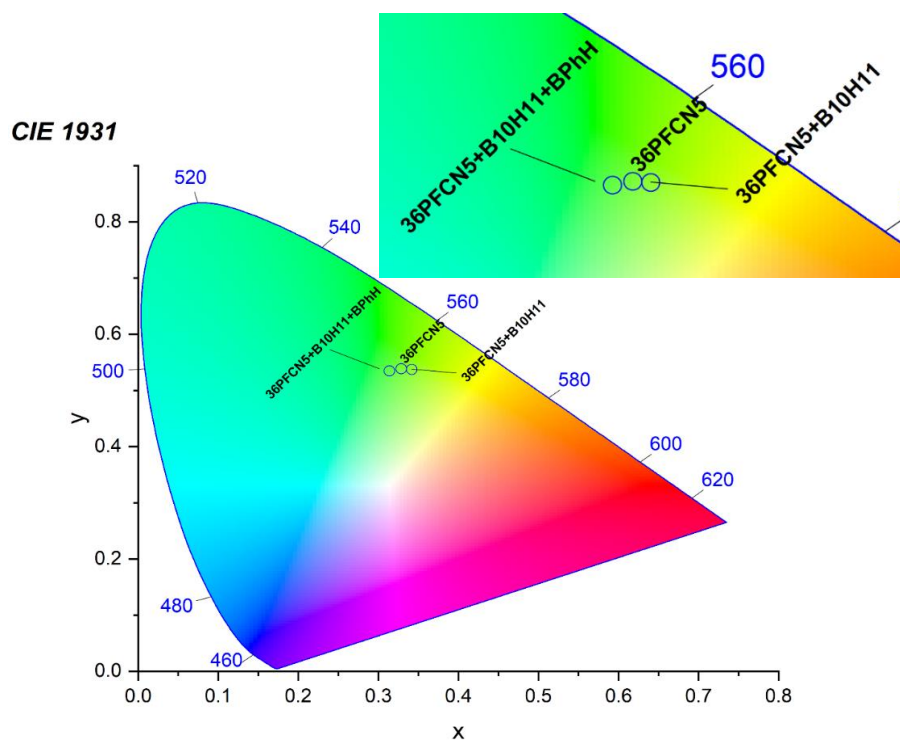


Рисунок 3.50 – Цветность пленок СПФ для серии **36PFCN5 – 36PFCN5+B₁₀H₁₁ – 36PFCN5+B₁₀H₁₁+BPh**

Глава 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.

Туберкулёз – одно из самых распространенных социально значимых инфекционных заболеваний, вызываемое микобактериями. *Mycobacterium tuberculosis* (палочка Коха) является возбудителем туберкулеза легких, при этом туберкулез может затрагивать и другие органы. Детектирование бактерий *Mycobacterium tuberculosis* на сегодня сталкивается с несколькими принципиальными трудностями [39, 40, 41, 42]. Диагностирование туберкулеза основано на микробиологических (микроскопия, посев) и иммунологических методах, что требует существенного времени для получения достоверного результата [39]. Быстрое выявление наличия *Mycobacterium tuberculosis* в биологических образцах с высокой достоверностью результатов является важной задачей, так как раннее

диагностирование заболевания позволит избежать прогрессирующего течения заболевания, высокого уровня лекарственной устойчивости *Mycobacterium tuberculosis*, низкой эффективности лечения, эпидемиологической опасности для окружения больного, высокого риска рецидивов заболевания и его перехода в хронические формы, высокой инвалидизации и летальности. Учитывая высокую чувствительностью фотолюминесцентных методов анализа, перспективным способом детектирования *Mycobacterium tuberculosis* является люминесцентный анализ пробы с помощью хемосенсорного материала.

С этой целью нами были синтезированы СПФ с дицианостильбеновыми и дицианофенантреновыми сомономерами, содержащие концевые группы с цефалоспориновым фрагментом, так как известно, что β -лактамаза, выделяемая микобактериями туберкулеза, реагирует с цефалоспорином [202]. Схема предполагаемого взаимодействия СПФ с β -лактамазой представлено на рисунке 3.51.

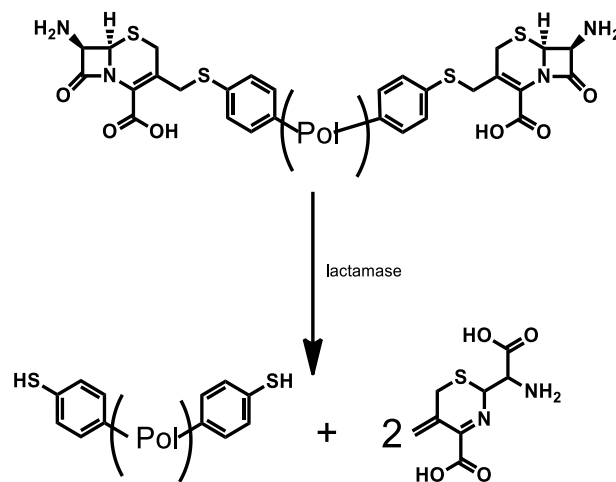


Рисунок 3.51 – Схема взаимодействия β -лактамазы и СПФ с цефалоспориновыми концевыми группами

Помимо пары СПФ с концевыми цефалоспориновыми группами, были синтезированы аналогичные СПФ с концевыми тиофенольными группами с пиранильной защитой (рисунок 3.52).

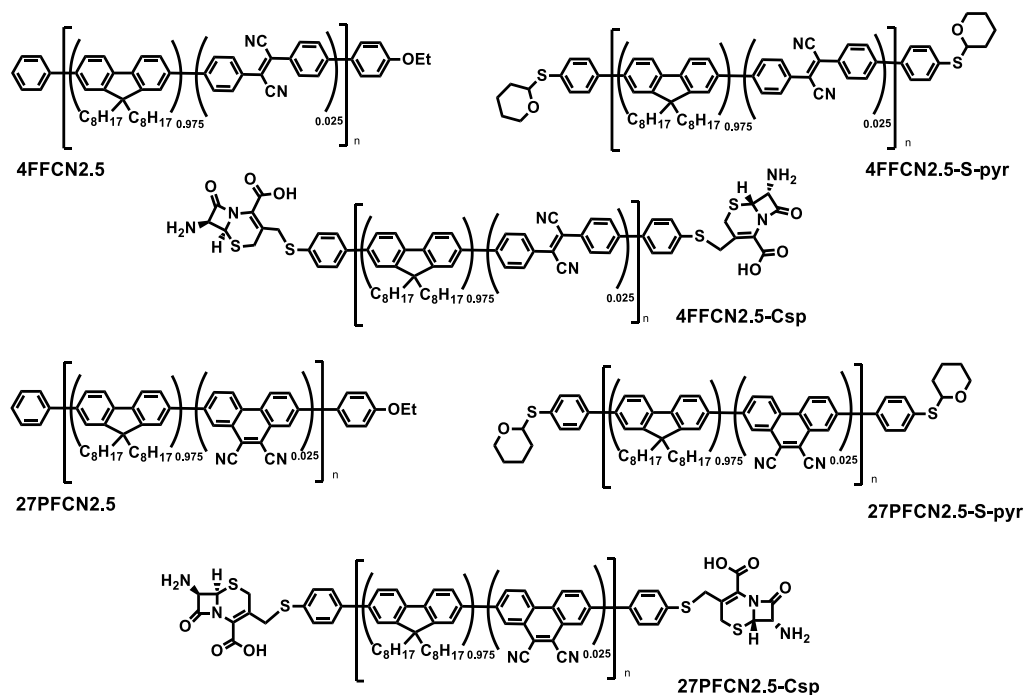


Рисунок 3.52 – Структуры синтезированных СПФ с различными концевыми группами

Были получены 4 СПФ, молекулярно-массовые характеристики которых приведены в таблице 3.24. Массы полученных СПФ достаточно близки, в особенности для серий **4FFCN2.5**.

Таблица 3.24 – Молекулярно-массовые характеристики СПФ с концевым цефалоспориновым и тиофенольным фрагментами

СПФ	$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	PDI
27PFCN2.5	28.4	72.0	2.5
27PFCN2.5-S-pyr	30.8	82.6	2.7
27PFCN2.5-Csp	24.5	59.6	2.4
4FFCN2.5	14.9	27.9	1.9
4FFCN2.5-S-pyr	11.3	19.0	1.7
4FFCN2.5-Csp	11.1	24.0	2.2

Далее, был проведен гидролиз пиранильной защиты для СПФ **27PFCN2.5-S-pyr** и **4FFCN2.5-S-pyr** (рисунок 3.53) в кислой среде в смеси ТГФ/метанол в течение

12 часов при температуре 60 °С. Были получены два СПФ **4FFCN2.5-SH** и **27PFCN2.5-SH** соответственно. Ожидается, концевой фрагмент СПФ после взаимодействия с ферментом будет иметь подобный вид.

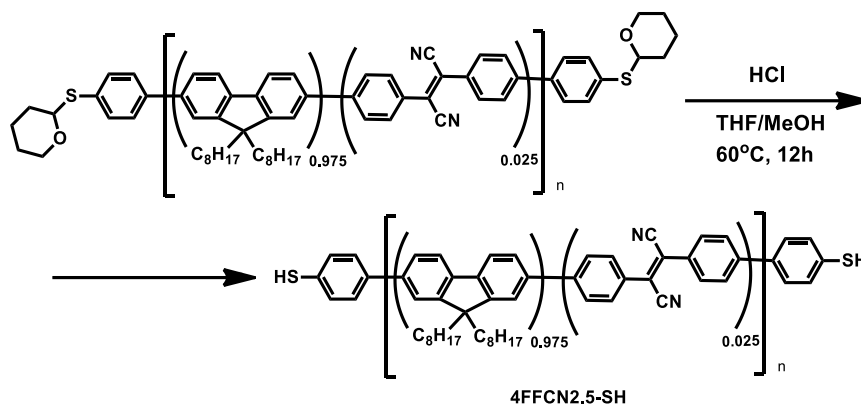


Рисунок 3.53 – Схема снятия пиранильной защиты с СПФ **4FFCN2.5-Spyr**

После этого нами было проведено сравнение фотолюминесцентных свойств пленок для двух серий СПФ: **27PFCN2.5**, **27PFCN2.5-SH**, **27PFCN2.5-Csp** и **4FFCN2.5**, **4FFCN2.5-SH**, **4FFCN2.5-Csp** соответственно.

Для первой серии на основе СПФ **27PFCN2.5**, принципиальных отличий в спектрах поглощения и фотолюминесценции не обнаружено (см. приложение П3). Значения координат цветности получаются очень близкими (рисунок 3.54). Вероятно, совокупность почти полного переноса заряда на эмиттер и линейности вхождения эмиттера в основную цепь снижает влияние концевых групп на фотолюминесцентные свойства.

Серия на основе СПФ **4FFCN2.5** показала перспективные результаты. Картина фотолюминесценции образцов отличается достаточно сильно (рисунок 3.55). Наблюдается не только различие в эффективности переноса заряда с основной флуореновой цепи на эмиттер, но и длинноволновый сдвиг максимума поглощения, соответствующего последнему на 6 нм для **4FFCN2.5-SH**.

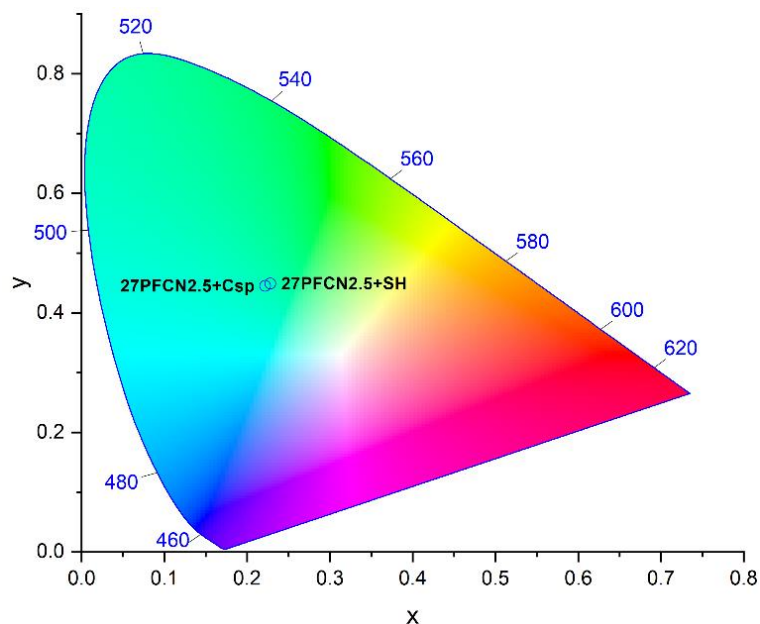


Рисунок 3.54 – Сравнение цветности фотолюминесценции пленок СПФ **27PFCN2.5-Csp** и **27PFCN2.5-SH**

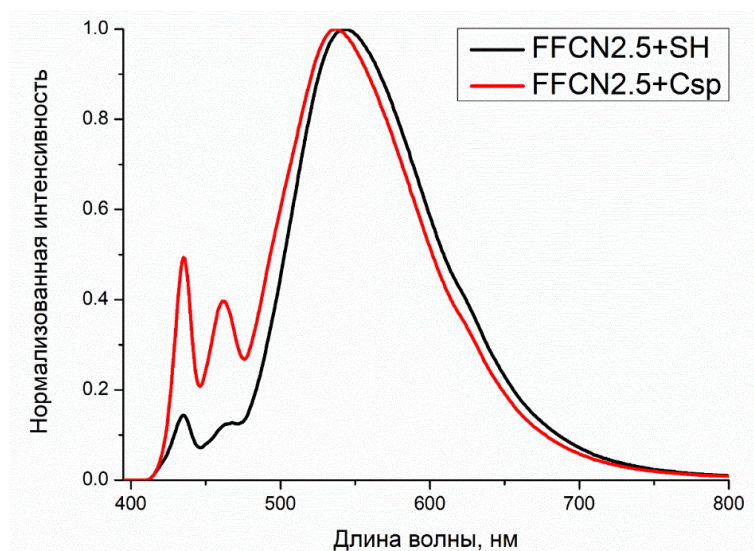


Рисунок 3.55 – Сравнение цветности фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}}=385$ нм) пленок СПФ **4FFCN2.5-Csp** и **4FFCN2.5-SH**

В результате, цветность люминесценции отличается достаточно значимо, и для **4FFCN2.5-Csp** координаты равны [0.33, 0.46], в то время как для **4FFCN2.5-SH** – [0.38, 0.52] (рисунок 3.56).

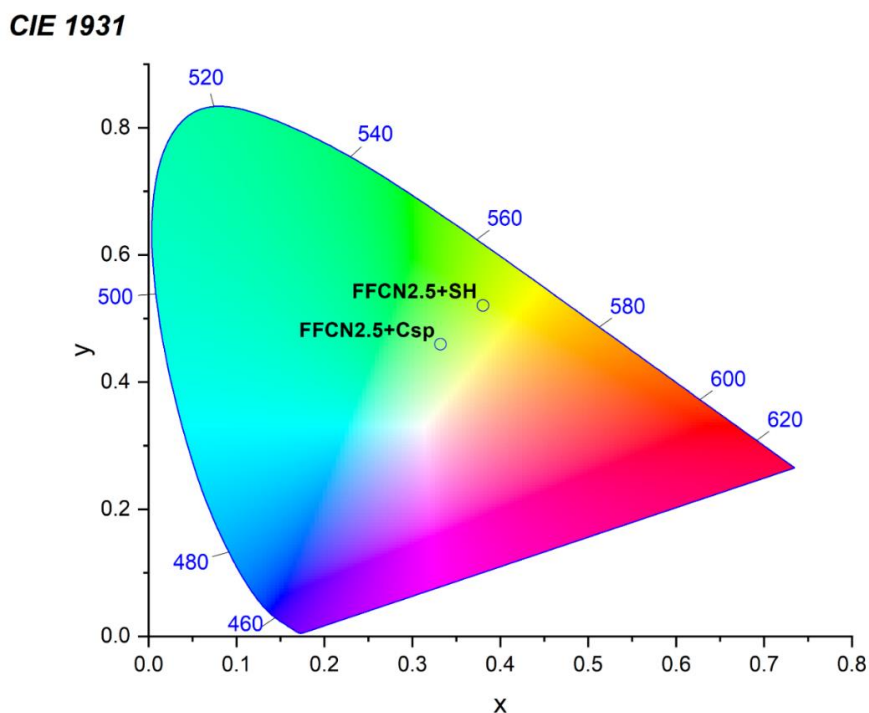


Рисунок 3.56 Координаты цветности фотолюминесценции пленок СПФ **4FFCN2.5-Csp** и **4FFCN2.5-SH**

Таким образом, подобные системы СПФ, с введением акцепторного дициано-стильбенового фрагмента, способны показывать отличимый фотолюминесцентный сигнал при переходе от полимера с концевой цефалоспориновой группой к полимеру с тиофенольным остатком. Это показывает перспективность использования подобных систем в роли хемосенсорного материала.

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/м^2 . Показано, что включение в цепь сополифлуорена дициано-стильбенового 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 дициано-стильбен-содержащих сополифлуоренов с концевым цефалоспориновым фрагментом в качестве хемосенсора на β -лактамазу, выделяемую микобактериями у больных туберкулезом.

Список используемых литературных источников

1. Leclerc, M. Polyfluorenes: Twenty years of progress / M. Leclerc // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 2001. – Vol. 39. – № 17. – P. 2867-2873.
2. a. *Grimsdale A. C., Müllen K.* Bridged polyphenylenes – from polyfluorenes to ladder polymers // *Advances in Polymer Science, Volume 212, Polyfluorenes* / ed. by U. Scherf, D. Neher. – Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2008. – Pp. 1-48. b. *Chen S.-A., Lu H.-H., Huang C.-W.* Polyfluorenes for device applications // *Advances in Polymer Science, Volume 212, Polyfluorenes* / ed. by U. Scherf, D. Neher. – Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2008. – Pp. 49-84. c. *Wallace J. U., Chen S. H.* Fluorene-based conjugated oligomers for organic photonics and electronics // *Advances in Polymer Science, Volume 212, Polyfluorenes* / ed. by U. Scherf, D. Neher. – Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2008. – Pp. 145-186. d. *Monkman A., Rothe C., King S., Dias F.* Polyfluorene photophysics // *Advances in Polymer Science, Volume 212, Polyfluorenes* / ed. by U. Scherf, D. Neher. – Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2008. – Pp. 187-226.
3. Yakimanskiy, A. Fluorene-based π -conjugated polymers for OLEDs: advances, opportunities, and challenges / A. A. Yakimanskiy, A. M. Mitroshin, T. G. Chulkova [et al.] // *Mendeleev Communications*. – 2024. – Vol. 34. – № 5. – P. 609-629.
4. Schlüter, A. D. The tenth anniversary of Suzuki polycondensation (SPC) / A. D. Schlüter // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 2001. – Vol. 39. – № 10. – P. 1533-1556.
5. Sakamoto, J. Suzuki polycondensation: Polyarylenes à la carte / J. Sakamoto, M. Rehahn, G. Wegner, A. D. Schlüter // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2009. – Vol. 30. – № 9-10. – P. 653-687.
6. *Krishna A., Lunchev A. V., Grimsdale A. C.* Suzuki polycondensation // *Synthetic Methods for Conjugated Polymers and Carbon Materials* / ed. by M. Leclerc, J.-F. Morin. – Weinheim : Wiley-VCH, 2017. Pp. 59-94.
7. Heliotis, G. Blue, surface-emitting, distributed feedback polyfluorene lasers / G. Heliotis, R. Xia, D. D. C. Bradley [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2003. – Vol. 83. – № 11. – P. 2118-2120.
8. Xia, R. Fluorene-based polymer gain media for solid-state laser emission across the full visible spectrum / R. Xia, G. Heliotis, D. D. C. Bradley // *Applied Physics Letters*. – 2003. – Vol. 82. – № 21. – P. 3599-3601.
9. Heliotis, G. Emission characteristics and performance comparison of polyfluorene lasers with one- and two-dimensional distributed feedback / G. Heliotis, R. Xia, G. A. Turnbull [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2004. – Vol. 14. – № 1. – P. 91-97.
10. Heliotis, G. Two-dimensional distributed feedback lasers using a broadband, red polyfluorene gain

- medium / G. Heliotis, R. Xia, D. D. C. Bradley [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2004. – Vol. 96. – № 12. – P. 6959-6965.
11. Xia, A. Advances in conjugated polymer lasers / H. Xia, C. Hu, T. Chen [et al.] // *Polymers*. – 2019. – Vol. 11. – № 3. – P. 442-456.
 12. Jiang, Y. Organic solid-state lasers: A materials view and future development / Y. Jiang, Y. Y. Liu, X. Liu [et al.] // *Chemical Society Reviews*. – 2020. – Vol. 49. – № 16. – P. 5885-5944.
 13. Olle, I. Alternating polyfluorenes collect solar light in polymer photovoltaics / I. Olle, Z. Fengling, M. R. Andersson // *Accounts of Chemical Research*. – 2009. – Vol. 42. – № 11. – P. 1731-1739.
 14. Li, C. Polyphenylene-based materials for organic photovoltaics / C. Li, M. Liu, N. G. Pschirer [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2010. – Vol. 110. – № 11. – P. 6817-6855.
 15. Chen, J.-T. Conjugated polymer nanostructures for organic solar cell applications / J.-T. Chen, C.-S. Hsu // *Polymer Chemistry*. – 2011. – Vol. 2. – № 12. – P. 2707-2722.
 16. Tang, H. Interface engineering for highly efficient organic solar cells / H. Tang, Y. Bai, H. Zhao [et al.] // *Advanced Materials*. – 2024. – Vol. 36. – № 16. – A. 2212236.
 17. Chen, H. Exploring chemical, mechanical, and electrical functionalities of binders for advanced energy-storage devices / H. Chen, M. Ling, L. Hencz [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2018. – Vol. 118. – № 18. – P. 8936-8982.
 18. Sarang, K.T. Poly(fluorene-*alt*-naphthalene diimide) as n-type polymer electrodes for energy storage / K. T. Sarang, A. Miranda, H. An [et al.] // *ACS Applied Polymer Materials*. – 2019. – Vol. 1. – № 5. – P. 1155-1164.
 19. Siwal, S.S. Carbon-based polymer nanocomposite for high-performance energy storage applications / S. S. Siwal, Q. Zhang, N. Devi, V. K. Thakur // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12. – № 3. – P. 505-534.
 20. Masood, M. Recent progress, challenges, and opportunities of conducting polymers for energy storage applications / M. Masood, S. Hussain, M. Sohail [et al.] // *ChemistrySelect*. – 2024. – Vol. 9. – № 23. – A. e202302876.
 21. Hamasaki, T. Fabrication and characteristics of polyfluorene based organic photodetectors using fullerene derivatives / T. Hamasaki, T. Morimune, H. Kajii [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2009. – Vol. 518. – № 2. – P. 548-550.
 22. Baeg, K.-J. Organic light detectors: Photodiodes and phototransistors / K. J. Baeg, M. Binda, D. Natali [et al.] // *Advanced Materials*. – 2013. – Vol. 25. – № 31. – P. 4267-4295.
 23. Azadinia, M. Polyfluorene copolymer / Al Schottky junction for UV-A photodetector with relatively high stability and photocurrent density / M. Azadinia, F. A. Boroumand, M. R. Fathollahi, E. Mohajerani // *Optics Communications*. – 2020. – Vol. 458. – A. 124809.

24. Zou, J. Recent advances in organic photodetectors / J. Zou, S. Zhang, X. Tang // *Photonics*. – 2024. – Vol. 11. – № 11. – P. 1014-1045.
25. Zhang, M. Organic semiconductor-based polarized photodetectors for next-generation optoelectronics / M. Zhang, X. Wu, Z. Wang [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2025. – Vol. 35. – № 27. – A. 2423932.
26. Beaujuge, P. M. Color control in π -conjugated organic polymers for use in electrochromic devices / P. M. Beaujuge, J. R. Reynolds // *Chemical Reviews*. – 2010. – Vol. 110. – № 1. – P. 268-320.
27. Bezgin Carbas, B. Fluorene based electrochromic conjugated polymers: A review / B. Bezgin Carbas // *Polymer*. – 2022. – Vol. 254. – A. 125040.
28. Zhang, G. Facile fabrication of a cost-effective, water-soluble, and electrosynthesized poly(9-aminofluorene) fluorescent sensor for the selective and sensitive detection of Fe(III) and inorganic phosphates / G. Zhang, B. Lu, Y. Wen [et al.] // *Sensors and Actuators, B: Chemical*. – 2012. – Vols. 171-172. – P. 786-794.
29. Wu, C. S. Synthesis and chemosensory application of water-soluble polyfluorenes containing carboxylated groups / C. S. Wu, H. C. Su, Y. Chen // *Organic and Biomolecular Chemistry*. – 2014. – Vol. 12. – № 30. – P. 5682-5690.
30. Zhang, H. Highly sensitive “turn-on” fluorescent chemical sensor for trace analysis of Cr^{3+} using electro-synthesized poly(N-(9-fluorenylmethoxycarbonyl)-L-histidine) / H. Zhang, G. Zhang, J. Xu [et al.] // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2018. – Vol. 191. – P. 79-87.
31. Hu, Q. A conjugated fluorescent polymer sensor with amidoxime and polyfluorene entities for effective detection of uranyl ion in real samples / Q. Hu, W. Zhang, Q. Yin [et al.] // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2021. – Vol. 244. – A. 118864.
32. Yamaguchi, I. Sensing performance of metal-ion sensors based on polyfluorenes bearing N -Alkylcytosine, oligoether, and alkylammonium side chains / I. Yamaguchi, K. Matsui, A. Wang // *Polymer*. – 2022. – Vol. 255. – A. 125157.
33. Liu, B. Optimization of the molecular orbital energies of conjugated polymers for optical amplification of fluorescent sensors / B. Liu, G. C. Bazan // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – Vol. 128. – № 4. – P. 1188-1196.
34. Gao, M. Fluorescent sensor based on a novel conjugated polyfluorene derivative / W. Gao, M. Yan, S. Ge [et al.] // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2012. – Vol. 95. – P. 218-223.
35. Tanwar, A.S. Receptor free inner filter effect based universal sensors for nitroexplosive picric acid using two polyfluorene derivatives in the solution and solid states / A. S. Tanwar, S. Patidar, S. Ahirwar [et al.] // *Analyst*. – 2019. – Vol. 144. – № 2. – P. 669-676.

36. Zhang, W. Polyfluorene based fluorescent sensor for sensitive and selective detection of picric acid / W. Zhang, B. Gao, X. Guo, W. Dong // *Materials Letters*. – 2022. – Vol. 306 – A. 130860.
37. Wen, D. Fine structural tuning of fluorescent copolymer sensors for methamphetamine vapor detection / D. Wen, Y. Y. Fu, L. Q. Shi [et al.] // *Sensors and Actuators, B: Chemical*. – 2012. – Vol. 168. – P. 283-288.
38. Qian, J. Carbazole and fluorene polyaniline derivatives: Synthesis, properties and application as multiple stimuli-responsive fluorescent chemosensor / J. Qian, Y. Zhang, X. Liu, J. Xia // *Talanta*. – 2019. – Vol. 204. – P. 592-601.
39. Acharya, B. Advances in diagnosis of *Tuberculosis*: An update into molecular diagnosis of *Mycobacterium tuberculosis* / B. Acharya, A. Acharya, S. Gautam [et al.] // *Molecular Biology Reports*. – 2020. – Vol. 47. – № 5. – P. 4065-4075.
40. Kontsevaya, I. Update on the diagnosis of tuberculosis / I. Kontsevaya, A. M. Cabibbe, D. M. Cirillo [et al.] // *Clinical Microbiology and Infection*. – 2024. – Vol. 30. – № 9. – P. 1115-1122.
41. Church, E.C. Oral swabs with a rapid molecular diagnostic test for pulmonary tuberculosis in adults and children: A systematic review / E. C. Church, K. R. Steingart, G. A. Cangelosi [et al.] // *The Lancet Global Health*. – Vol. 12. – № 1. – P. e45-e54.
42. Campelo, T.A. Revisiting the methods for detecting *Mycobacterium tuberculosis*: What has the new millennium brought thus far? / T. A. Campelo, P. Rafael, C. De Sousa [et al.] // *Access Microbiology*. – 2021. – Vol. 3. – № 8. – A. 000245.
43. Lakowicz J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy, Third ed.* New York: Springer, 2006. 980 p.
44. Pina, F. Fluorescent chemosensors containing polyamine receptors / F. Pina, M. A. Bernardo, E. García-España // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2000. – Vol. 2000.– № 10. – P. 2143-2157.
45. De Silva, A. P. The development of molecular fluorescent switches / A. P. De Silva, D. B. Fox, T. S. Moody, S. M. Weir // *Trends in Biotechnology*. – 2001. – Vol. 19. – № 1. – P. 29-34.
46. Ohmori, Y. Blue electroluminescent diodes utilizing poly(alkylfluorene) / Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro, K. Yoshino // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1991. – Vol. 30. – № 11B. – P. 1941-1943.
47. Li, Y. Enhancement of spectral stability and efficiency on blue light-emitters via introducing dibenzothiophene-*S,S*-dioxide isomers into polyfluorene backbone / Y. Li, H. Wu, J. Zou [et al.] // *Organic Electronics*. – 2009. – Vol. 10. – № 5. – P. 901-909.
48. Peng, F. Highly efficient single-layer blue polymer light-emitting diodes based on hole-transporting group substituted poly(fluorene-*co*-dibenzothiophene-*S,S*-dioxide) / F. Peng, N. Li, L. Ying [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2017. – Vol. 5. – № 37. – P. 9680-9686.
49. Peng, F. Improving electroluminescent performance of blue light-emitting poly(fluorene-*co*-

- dibenzothiophene-*S,S*-dioxide) by end-capping / F. Peng, T. Guo, L. Ying [et al.] // *Organic Electronics*. – 2017. – Vol. 48. – P. 118-126.
50. Liang, L. Bipolar blue light-emitting polyfluorenes containing dibenzothiophene-*S,S*-dioxide/carbazole units / L. Liang, J. Liu, Y. Zhang [et al.] // *Chemical Research in Chinese Universities*. – 2018. – Vol. 34. – № 3. – P. 506-512.
51. Xu, J. Highly efficient blue light-emitting polymer containing a Benzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]thiophene-*S,S*-dioxide unit / J. Xu, Y. Zhang, K. Du, W. Yang // *Dyes and Pigments*. – 2023. – Vol. 210 – 111034.
52. Peng, F. Deep-blue light-emitting polyfluorenes containing spiro[fluorene-9,9'-thioxanthene-*S,S*-dioxide] isomers / F. Peng, J. Xu, Y. Zhang [et al.] // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 2017. – Vol. 55. – № 14. – P. 2332-2341.
53. Huang, Z. Efficient deep-blue light-emitting polyfluorenes based on 9,9-dimethyl-9H-thioxanthene 10,10-dioxide isomers / Z. Huang, Z. Fu, J. Xu [et al.] // *Journal of Polymer Science*. – 2020. – Vol. 58. – № 10. – P. 1380-1392.
54. Zhang, Y. Efficient blue light-emitting polymers containing fluorene[2,3-*b*]benzo[*d*]thiophene-*S,S*-dioxide unit / Y. Zhang, L. Hu, J. Xu [et al.] // *Organic Electronics*. – 2018. – Vol. 61. – P. 366-375.
55. Zhang, Y. Highly efficient blue light-emitting polymers containing N-(2-decyltetradecyl)carbazole[2,3-*b*]benzo[*d*]thiophene-*S,S*-dioxide moiety / Y. Zhang, J. Xu, L. Hu [et al.] // *Organic Electronics*. – 2020. – Vol. 81. – A. 105670.
56. Hu, L. Deep-blue light-emitting polyfluorenes with asymmetrical naphthylthio-fluorene as Chromophores / L. Hu, Z. Wu, X. Wang [et al.] // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 2019. – Vol. 57. – № 2. – P. 171-182.
57. Xu, J. Blue light-emitting polymers containing *ortho*-linking carbazole-based benzothiophene-*S,S*-dioxide derivative / J. Xu, Y. Yang, L. Hu [et al.] // *Dyes and Pigments*. – 2017. – Vol. 138. – P. 245-254.
58. Jin, G. Effect of side chains on color purities of mono-triphenylamine-functionalized polyspirobifluorenes for pure blue polymer light-emitting diodes / G. Jin, S. Lian, Y. Pan [et al.] // *Polymer Chemistry*. – 2019. – Vol. 10. – № 4. – P. 494-502.
59. Feng, Q. Conjugated nanopolymer based on a nanogrid: Approach toward stable polyfluorene-type fluorescent emitter for blue polymer light-emitting diodes / Q. Feng, S. Xie, K. Tan [et al.] // *ACS Applied Polymer Materials*. – 2019. – Vol. 1. – № 9. – P. 2441-2449.
60. Yang, J. Stable deep-blue polymer light-emitting diodes with well-resolved emission from a planar conformational chain of polydiarylfluorenes via alternating copolymerization / J. Yang, Y. Zheng, S. Wang [et al.] // *Advanced Optical Materials*. – 2023. – Vol. 11. – № 1. – A. 2201567.
61. Geng, Z.M. D- π -A polysulfones for blue electroluminescence / Z. M. Geng, G. Sato, K. Marumoto, M. Kijima // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 2016. – Vol. 54. – № 21. –

P. 3454-3461.

62. Yang, W. Improvement of color purity in blue-emitting polyfluorene by copolymerization with dibenzothiophene / W. Yang, Q. Hou, C. Liu [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2003. – Vol. 13. – № 6. – P. 1351-1355.

63. Fang, Y. Blue light-emitting polyfluorenes containing dibenzothiophene-*S,S*-dioxide unit in alkyl side chain / Y. Fang, J. Liu, Y. Zhang [et al.] // *Science China Chemistry*. – 2017. – Vol. 60. – № 10. – P. 1356-1366.

64. Xia, C. Decreased aggregation phenomena in polyfluorenes by introducing carbazole copolymer units / C. Xia, R. C. Advincula // *Macromolecules*. – 2001. – Vol. 34. – № 17. – P. 5854-5859.

65. Nagatsu, G. An ester-substituted polyfluorene derivative for light-emitting electrochemical cells: Bright blue emission and its application in a host-guest system / G. Nagatsu, T. Sakanoue, S. Tane [et al.] // *Materials Chemistry Frontiers*. – 2018. – Vol. 2. – № 5. – P. 952-958.

66. Lin, J. Ultrastable supramolecular self-encapsulated wide-bandgap conjugated polymers for large-area and flexible electroluminescent devices / J. Lin, B. Liu, M. Yu [et al.] // *Advanced Materials*. – 2019. – Vol. 31. – № 1 – A. 1804811.

67. Kulkarni, A. P. Fluorenone-containing polyfluorenes and oligofluorenes: Photophysics, origin of the green emission and efficient green electroluminescence / A. P. Kulkarni, X. Kong, S. A. Jenekhe // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – Vol. 108. – № 25. – P. 8689-8701.

68. Hu, L. W. Green-emitting Polyfluorenes Containing Hexylthiophen-dibenzothiophene-*S,S*-dioxide Unit with Large Two-photon Absorption Cross Section / L. W. Hu, L. Liang, Y. Yang [et al.] // *Chinese Journal of Polymer Science (English Edition)*. – 2018. – Vol. 36. – № 4. – P. 546-554.

69. Mucur, S. P. Conventional and inverted organic light emitting diodes based on bright green emissive polyfluorene derivatives / S. P. Mucur, C. Kök, H. Bilgili [et al.] // *Polymer (United Kingdom)*. – 2018. – Vol. 151. – P. 101-107.

70. Dzhbarov, V. Microwave-assisted and conventional synthesis, photophysics and electroluminescence of poly(9,9-dihexadecylfluorene-2,7-diyl-*alt*-2,2'-bithiophene-5,5'-diyl) / V. Dzhbarov, D. Výprachtický, V. Cimrová // *European Polymer Journal*. – 2018. – Vol. 98. – P. 420-429.

71. de Morais, A. Synthesis and optical properties of a fluorene-benzothiadiazole anthracene copolymer / A. de Morais, L. G. T. A. Duarte, D. A. Turchetti [et al.] // *Synthetic Metals*. – 2022. – Vol. 283. – 116970.

72. Liu, Z. Synthesis and characterization of novel red-emitting conjugated polymers based on triphenylaminesilole-carbazole-fluorene / Z. Liu, L. Zhang, X. Gao [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2018. – Vol. 212. – P. 208-213.

73. Gadirov, R. M. Multilayer Light-Emitting Diodes Based on Organic Semiconductor Polymers / R. M. Gadirov, A. V. Odod, A. E. Kurtsevich [et al.] // *Russian Physics Journal*. – 2018. – Vol. 61. – № 8.

– P. 1541-1546.

74. Jiu, Y. High-color-quality white electroluminescence and amplified spontaneous emission from a star-shaped single-polymer system with simultaneous three-color emission / Y. Jiu, J. Wang, J. Yi [et al.] // *Polymer Chemistry*. – 2017. – Vol. 8. – № 5. – P. 851-859.

75. Nosova, G. I. White electroluminescence from polyfluorenes copolymerized with carbazole derivatives of Nile Red and 1,8-naphthalimide / G. I. Nosova, D. M. Ilgach, I. A. Berezin [et al.] // *Mendeleev Communications*. – 2017. – Vol. 27. – № 3. – P. 265-267.

76. Lypenko, D. A. Role of benzothiadiazole substituents in white electroluminescent single macromolecules of fluorene-based copolymers / D. A. Lypenko, G. I. Nosova, I. A. Berezin [et al.] // *Mendeleev Communications*. – 2020. – Vol. 30. – № 2. – P. 165-167.

77. Wang, J. Single white polymers based on simple diarylmaleimides: Polymeric structure and electroluminescent properties / J. Wang, Y. Zhao, K. Wei [et al.] // *Synthetic Metals*. – 2017. – Vol. 230. – P. 18-26.

78. Chen, X. High-efficiency red-light emission from polyfluorenes grafted with cyclometalated iridium complexes and charge transport moiety / X. Chen, J. L. Liao, Y. Liang [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – Vol. 125. – № 3. – P. 636-637.

79. Deng, J. Synthesis and optoelectric properties of fluorene-alt-benzene organic phosphorescent polymers containing pendent cyclometalated iridium complex / J. Deng, L. Yu, H. Tan [et al.] // *Polymer Science Series B*. – 2014. – Vol. 56. – № 6. – P. 830-836.

80. Guo, T. Efficient binary white light-emitting polymers grafted with iridium complexes as side groups / T. Guo, W. Zhong, J. Zou [et al.] // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5. – № 109. – P. 89888-89894.

81. Schulz, G. L. Enhancement of phosphorescence of Ir complexes bound to conjugated polymers: Increasing the triplet level of the main chain / G. L. Schulz, X. Chen, S. A. Chen, S. Holdcroft // *Macromolecules*. – 2006. – Vol. 39. – № 26. – P. 9157-9165.

82. Schulz, G. L. Conjugated polymers bearing iridium complexes for triplet photovoltaic devices / G. L. Schulz, S. Holdcroft // *Chemistry of Materials*. – 2008. – Vol. 20. – № 16. – P. 5351-5355.

83. Zhang K. Effective suppression of intra- and interchain triplet energy transfer to polymer backbone from the attached phosphor for efficient polymeric electrophosphorescence / K. Zhang, Z. Chen, Y. Zou [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2009. – Vol. 21. – № 14. – P. 3306-3314.

84. Park, M. J. Single chain white-light-emitting polyfluorene copolymers containing iridium complex coordinated on the main chain / M. J. Park, J. Kwak, J. Lee [et al.] // *Macromolecules*. – 2010. – Vol. 43. – № 3. – P. 1379-1386.

85. Keshtov, M. L. Synthesis and optoelectronic properties of conjugated phosphorescent copolyfluorenes containing iridium complexes in main chains and light-emitting diodes formed on their

- basis / M. L. Keshtov, E. I. Maltsev, D. V. Marochkin [et al.] // Polymer Science Series B. – 2014. – Vol. 56. – № 1. – P. 77-88.
86. Shi, H. Multi-color poly(fluorenylene ethynylene)s with on-chain phosphorescent iridium(III) complexes through energy transfer / H. Shi, T. Tsuboi, S. Liu [et al.] // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. – 2015. – Vol. 25. – № 4. – P. 720-729.
87. Zhao, J. Novel red phosphorescent polymers bearing both ambipolar and functionalized Ir(III) phosphorescent moieties for highly efficient organic light-emitting diodes / J. Zhao, M. Lian, Y. Yu [et al.] // Macromolecular Rapid Communications. – 2015. – Vol. 36. – № 1. – P. 71-78.
88. Guo, T. Hyperbranched red light-emitting phosphorescent polymers based on iridium complex as the core / T. Guo, L. Yu, Y. Yang [et al.] // Journal of Luminescence. – 2015. – Vol. 167. – P. 179-185.
89. Liu, C. Synthesis and properties of main-chain phosphorescent polymer with iridium complex / C. Liu, D. Li, G. Xing [et al.] // Russian Journal of General Chemistry. – 2019. – Vol. 89. – № 12. – P. 2504-2511.
90. Sun, J. A novel white-light-emitting conjugated polymer derived from polyfluorene with a hyperbranched structure / J. Sun, J. Yang, C. Zhang [et al.] // New Journal of Chemistry. – 2015. – Vol. 39. – № 7. – P. 5180-5188.
91. Sun, J. Design, synthesis and properties of triple-color hyperbranched polymers derived from poly(9,9-dioctylfluorene) with phosphorescent core *tris*(1-phenylisoquinoline)iridium / J. Sun, H. Wang, T. Yang [et al.] // Dyes and Pigments. – 2016. – Vol. 125. – P. 339-347.
92. Sun, J. Polyfluorene-based white light conjugated polymers incorporating orange iridium(III) complexes: The effect of steric configuration on their photophysical and electroluminescent properties / J. Sun, D. Wu, L. Gao [et al.] // RSC Advances. – 2018. – Vol. 8. – № 3. – P. 1638-1646.
93. Wu, Y. Synthesis and properties of hyperbranched fluorescence/phosphorescence hybrid copolymers for white polymer light emitting devices / Y. Wu, J. Li, W. Liang [et al.] // Tetrahedron. – 2015. – Vol. 71. – № 42. – P. 8052-8058.
94. Li, X. Synthesis and properties of hyperbranched polymers for white polymer light-emitting diodes / X. Li, H. Zhao, L. Gao [et al.] // RSC Advances. – 2019. – Vol. 9. – № 62. – P. 36058-36065.
95. Wu, Y. Synthesis and properties of hyperbranched polymers for polymer light emitting devices with sunlight-style white emission / Y. Wu, D. Wu, H. Zhao [et al.] // RSC Advances. – 2019. – Vol. 9. – № 39. – P. 22176-22184.
96. Hou, Q. Red electrophosphorescence of conjugated organoplatinum(II) polymers prepared via direct metalation of poly(fluorene-*co*-tetraphenylporphyrin) copolymers / Q. Hou, Y. Zhang, F. Li [et al.] // Organometallics. – 2005. – Vol. 24. – № 19. – P. 4509-4518.
97. Galbrecht, F. Semiconducting polyfluorenes with electrophosphorescent on-chain platinum-salen

chromophores / F. Galbrecht, X. H. Yang, B. S. Nehls [et al.] // *Chemical Communications*. – 2005. – № 18. – P. 2378-2380.

98. Goudreault, T. Synthesis, light-emitting, and two-photon absorption properties of platinum-containing poly(arylene-ethynylene)s linked by 1,3,4-oxadiazole units / T. Goudreault, Z. He, Y. Guo [et al.] // *Macromolecules*. – 2010. – Vol. 43. – № 19. – P. 7936-7949.

99. Xiang, H. Tunable fluorescent/phosphorescent platinum(II) porphyrin-fluorene copolymers for ratiometric dual emissive oxygen sensing / H. Xiang, L. Zhou, Y. Feng [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2012. – Vol. 51. – № 9. – P. 5208-5212.

100. Tanaka, K. Synthesis of a platinum diketonate-containing polymer showing oxygen-resistant phosphorescence / K. Tanaka, A. Hirose, K. Tamashima, Y. Chujo // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2015. – Vol. 36. – № 7. – P. 684-688.

101. Lambeva, N. T. Conformation control of triplet state diffusion in platinum containing polyfluorene copolymers / N. T. Lambeva, C. C. Mullen, X. Gao [et al.] // *Journal of Polymer Science*. – 2023. – Vol. 61. – № 1. – P. 83-93.

102. Lv, W. Synthesis and photoelectric properties of new Pr-bonded polymers by coordination of isopropoxide and bipyridine unit / W. Lv, W. Wang, C. Zhang [et al.] // *Chinese Journal of Polymer Science (English Edition)*. – 2017. – Vol. 35. – № 3. – P. 342-353.

103. Endo, A. Thermally activated delayed fluorescence from Sn⁴⁺-porphyrin complexes and their application to organic light-emitting diodes - a novel mechanism for electroluminescence / A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi [et al.] // *Advanced Materials*. – 2009. – Vol. 21. – № 47. – P. 4802-4806.

104. Huang, T. Recent progress in solution processable TADF materials for organic light-emitting diodes / T. Huang, W. Jiang, L. Duan // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2018. – Vol. 6. – № 21. – P. 5577-5596.

105. Liu, Y. All-organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes / Y. Liu, C. Li, Z. Ren [et al.]. – *Nature Reviews Materials*. – 2018. – Vol. 3. – A. 18020.

106. Shi, Y. Z. Recent progress in thermally activated delayed fluorescence emitters for nondoped organic light-emitting diodes / Y. Z. Shi, H. Wu, K. Wang [et al.] // *Chemical Science*. – 2021. – Vol. 13. – № 13. – P. 3625-3651.

107. Wei, Q. Thermally activated delayed fluorescent polymers: Structures, properties, and applications in OLED devices / Q. Wei, Z. Ge, B. Voit // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2019. – Vol. 40. – № 1. – A. 1800570.

108. Khammultri, P. Red to orange thermally activated delayed fluorescence polymers based on 2-(4-(diphenylamino)-phenyl)-9*H*-thioxanthen-9-one-10,10-dioxide for efficient solution-processed OLEDs / P. Khammultri, P. Chasing, C. Chitpakdee [et al.] // *RSC Advances*. – 2021. – Vol. 11. – № 40. –

P. 24794-24806.

109. Wang, Y. Bright white electroluminescence from a single polymer containing a thermally activated delayed fluorescence unit and a solution-processed orange OLED approaching 20% external quantum efficiency / Y. Wang, Y. Zhu, G. Xie [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2017. – Vol. 5. – № 41. – P. 10715-10720.
110. Zhan, H. Saturated red electroluminescence from thermally activated delayed fluorescence conjugated polymers / H. Zhan, Y. Wang, K. Li [et al.] // *Frontiers in Chemistry*. – 2020. – Vol. 8. – A. 332.
111. Qian, J. Two-dimensional nano-layered materials as multi-responsive chemosensors constructed by carbazole- and fluorene-based polyaniline-like derivatives / J. Qian, Q. Lu, F. Xu [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2021. – Vol. 410. – A. 124544.
112. Malik, A. H. Anionic conjugated polymer as a multi-action sensor for the sensitive detection of Cu^{2+} , PPI, real-time ALP assaying and cell imaging / A. H. Malik, S. Hussain, A. Sain Tanwar [et al.] // *Analyst*. – 2015. – Vol. 140. – № 13. – P. 4388-4392.
113. Zhang, H. Novel highly selective fluorescent sensor based on electrosynthesized poly(9-fluorene-carboxylic acid) for efficient and practical detection of iron(III) and its agricultural application / H. Zhang, G. Zhang, J. Xu [et al.] // *Sensors and Actuators, B: Chemical*. – 2016. – Vol. 230. – P. 123-129.
114. Fukuda, M. Fusible conducting poly(9-alkylfluorene) and poly(9,9-dialkylfluorene) and their characteristics / M. Fukuda, K. Sawada, K. Yoshino // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1989. – Vol. 28. – № 8. – P. 1433-1435.
115. Liu, B. Poly [9-methyl-9-(4-cyanobutyl)fluorene] synthesis towards water-soluble polyfluorenes / B. Liu, Z.-K. Chen, W.-L. Yu [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 363. – № 1-2. – P. 332-335.
116. Chen, L. From blue fluorescence to red fluorescence: Solid-state oxidative coupling polymerization of fluorene and anthracene or naphthalene / L. Chen, K. Chen, R. Yao [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2022. – Vol. 285 – A. 126083.
117. Popovici, D. Microwave-assisted synthesis of an alternant poly(fluorene-oxadiazole). Synthesis, properties, and white light-emitting devices / D. Popovici, A. Diaconu, A. Rotaru, L. Marin // *Polymers*. – 2019. – Vol. 11. – № 10 – A. 1562.
118. Yamamoto, T. A novel type polycondensation utilizing transition metal-catalyzed C-C coupling. I. Preparation of thermostable polyphenylene type polymers / T. Yamamoto, Y. Hayashi, A. Yamamoto // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1978. – Vol. 51. – № 7. – P. 2091-2097.
119. Pei, Q. Efficient photoluminescence and electroluminescence from a soluble polyfluorene / Q. Pei, Y. Yang // *Journal of American Chemical Society*. – 1996. – Vol. 118. – № 31. – P. 7416-7417.
120. Grell, M. Blue polarized electroluminescence from a liquid crystalline polyfluorene / M. Grell, W. Knoll, D. Lupo [et al.] // *Advanced Materials*. – 1999. – Vol. 11. – № 8. – P. 671-675.

121. Xu, M. Controllable supramolecular chain aggregation through nano-steric hindrance functionalization for multi-color larger-area electroluminescence / M. Xu, W. B. Wang, L. B. Bai [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2018. – Vol. 6. – № 26. – P. 7018-7023.
122. Lin, J. Y. Systematic investigation of self-organization behavior in supramolecular π -conjugated polymer for multi-color electroluminescence / J. Y. Lin, B. Liu, M. N. Yu [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2018. – Vol. 6. – № 6. – P. 1535-1542.
123. Alahmadi, A. F. Highly Luminescent Ladderized Fluorene Copolymers Based on B–N Lewis Pair Functionalization / A. F. Alahmadi, R. A. Lalancette, F. Jäkle // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2018. – Vol. 39. – № 22. – A. 1800456.
124. Zhuo, Z. Intrinsically stretchable and efficient fully π -conjugated polymer via internal plasticization for flexible seep-blue polymer light-emitting diodes with $CIE_y = 0.08$ / Z. Zhuo, M. Ni, X. An [et al.] // *Advanced Materials*. – 2023. – Vol. 35. – № 40. A. 2303923.
125. Kiriy, A. Kumada catalyst-transfer polycondensation: mechanism, opportunities, and challenges / A. Kiriy, V. Senkovskyy, M. Sommer // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2005. – Vol. 32. – № 19. – P. 1503-1517.
126. Xu, S. Pd- and Ni-catalyzed cross-coupling reactions in the synthesis of organic electronic materials / S. Xu, E. H. Kim, A. Wei, E. I. Negishi // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2014. – Vol. 15. – № 4 – A. 044201.
127. Huo, S. Negishi coupling in the synthesis of advanced electronic, optical, electrochemical, and magnetic materials / S. Huo, R. Mroz, J. Carroll // *Organic Chemistry Frontiers*. – 2015. – Vol. 2. – № 4. – P. 416-445.
128. Tkachov, R. Palladium-catalyzed chain-growth polycondensation of AB-type monomers: High catalyst turnover and polymerization rates / R. Tkachov, V. Senkovskyy, T. Beryozkina [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2014. – Vol. 53. – № 9. – P. 2402-2407.
129. Ye, L. Improving the efficiency and sustainability of catalysts for direct arylation polymerization (DArP) / L. Ye, B. C. Thompson // *Journal of Polymer Science*. – 2022. – Vol. 60. – № 3. – P. 393-428.
130. Nakabayashi, K. Direct arylation polycondensation as conjugated polymer synthesis methodology / K. Nakabayashi // *Polymer Journal*. – 2018. – Vol. 50. – № 7. – P. 475-483.
131. Wakioka, M. A highly efficient catalytic system for polycondensation of 2,7-Dibromo-9,9-dioctylfluorene and 1,2,4,5-Tetrafluorobenzene via direct arylation / M. Wakioka, Y. Kitano, F. Ozawa // *Macromolecules*. – 2013. – Vol. 46. – № 2. – P. 370-374.
132. Milstein, D. A general, selective, and facile method for ketone synthesis from acid chlorides and organotin compounds catalyzed by palladium / D. Milstein, J. K. Stille // *Journal of the American Chemical Society*. – 1978. – Vol. 100. – № 11. – P. 3636-3638.

133. Nicolaou, K. C. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions in total synthesis / K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2005. – Vol. 44. – № 29. – P. 4442-4489.
134. Zani, L. Transition metal-catalyzed cross-coupling methodologies for the engineering of small molecules with applications in organic electronics and photovoltaics / L. Zani, A. Dessì, D. Franchi [et al.] // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2019. – Vol. 392. – P. 177-236.
135. Kiso, K. Selective carbon-carbon bond formation by cross-coupling of Grignard reagents with organic halides. Catalysis by nickel-phosphine complexes / K. Kiso, K. Yamamoto, K. Tamao, M. Kumada // *Journal of the American Chemical Society*. – 1972. – Vol. 94. – № 12. – P. 4374-4375.
136. Yanhou, G. Kumada chain-growth polycondensation as a universal method for synthesis of well-defined conjugated polymers / G. Yanhou, H. Li, W. U. Shupeng, W. Fosong // *Science China Chemistry*. – 2010. – Vol. 53. – № 8. – P. 1620-1633.
137. Huang, L. Grignard metathesis chain-growth polymerization for polyfluorenes / L. Huang, S. Wu, K. Y. Qu [et al.] // *Macromolecules*. – 2008. – Vol. 82. – № 41. – P. 8944-8947.
138. Yokozawa, T. Catalyst-transfer condensation polymerization for precision synthesis of π -conjugated polymers / T. Yokozawa, Y. Nanashima, H. Kohno [et al.] // *Pure and Applied Chemistry*. – 2013. – Vol. 85. – № 3. – P. 573-587.
139. Danishefsky, S. Selective carbon-carbon bond formation via transition metal catalysis. 3. A highly selective synthesis of unsymmetrical biaryls and diarylmethanes by the nickel- or palladium-catalyzed reaction of aryl- and benzylzinc derivatives with aryl halides / S. Danishefsky, C. F. Yan // *Journal of Organic Chemistry*. – 1977. – Vol. 42. – № 10. – P. 1821-1823.
140. Verswyvel, M. Development of a universal chain-growth polymerization protocol of conjugated polymers: toward a variety of all-conjugated / M. Verswyvel, P. Verstappen, L. De Cremer [et al.] // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2011. – Vol. 49. – № 10. – P. 5339-5349.
141. Rehahn, M. Soluble poly(*para*-phenylene)s. 2. Improved synthesis of poly(*para*-2,5-di-n-hexylphenylene) via Pd-catalysed coupling of 4-bromo-2,5-di-n-hexylbenzeneboronic acid / M. Rehahn, A.-D. Schülter, G. Wegner, W. J. Feast // *Polymer*. – 1989. Vol. 30. – Conference issue. – P. 1060-1062.
142. Yokozawa T. Catalyst-transfer condensation polymerization for precision synthesis of π -conjugated polymers // *Conjugated Polymer Synthesis* / ed. by Y. Chujo. – Weinheim : John Wiley & Sons, 2011. – Pp. 35-58.
143. Ishiyama, T. Palladium(0)-catalyzed cross-coupling reaction of alkoxydiboron with haloarenes: A direct procedure for arylboronic esters / T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaoura // *Journal of Organic Chemistry*. – 1995. – Vol. 60. – № 23. – P. 7508-7510.
144. Subbiah, J. A green route to conjugated polyelectrolyte interlayers for high-performance solar cells

- / J. Subbiah, V. D. Mitchell, N. K. C. Hui [et al.] // *Angewandte Chemie*. – 2017. – Vol. 129. – № 29. – P. 8551-8554.
145. Grätz, S. Mechanochemical Suzuki polycondensation-from linear to hyperbranched polyphenylenes / S. Grätz, B. Wolfrum, L. Borchardt // *Green Chemistry*. – 2017. – Vol. 19. – № 13. – P. 2973-2979.
146. Sanzone, A. Synthesis of conjugated polymers by sustainable Suzuki polycondensation in water and under aerobic conditions / A. Sanzone, A. Calascibetta, M. Monti [et al.] // *ACS Macro Letters*. – 2020. – Vol. 9. – № 8. – P. 1167-1171.
147. Nielsen, K. T. Removal of palladium nanoparticles from polymer materials / K. T. Nielsen, K. Bechgaard, F. C. Krebs // *Macromolecules*. – 2005. – Vol. 38. – № 3. – P. 658-659.
148. Nosova, G. I. Synthesis and photo- and electroluminescent properties of copolyfluorenes with nile red fragments in side chains / G. I. Nosova, D. A. Lypenko, R. Y. Smyslov [et al.] // *Polymer Science Series B*. – 2014. – Vol. 56. – № 1. – P. 59-76.
149. Kopylova, T. N. Electroluminescence of Copolyfluorenes in the Visible Range of the Spectrum / T. N. Kopylova, E. N. Nikonova, S. Y. Nikonov [et al.] // *Russian Physics Journal*. – 2016. – Vol. 58. – № 12. – P. 1792-1796.
150. Smyslov, R. Y. Synthesis and photophysical properties of copolyfluorenes for light-emitting applications: Spectroscopic experimental study and theoretical DFT consideration / R. Y. Smyslov, F. N. Tomilin, I. A. Shchugoreva [et al.] // *Polymer*. – 2019. – Vol. 168. – P. 185-198.
151. Simonove, M. Novel amphiphilic polyfluorene-graft-(polymethacrylic acid) brushes: Synthesis, conformation, and self-assembly / M. Simonova, D. Ilgach, K. Kaskevich [et al.] // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – № 24. – A. 4429.
152. Simonove, M. Carbazole-functionalized polyfluorenes: synthesis and conformational properties in chloroform solution and β -phase formation in copolyfluorene films / M. Simonova, A. Filippov, G. Nosova [et al.] // *Materials Today Chemistry*. – 2021. – Vol. 22. – A. 100553.
153. Fortman, G. C. N-Heterocyclic carbene (NHC) ligands and palladium in homogeneous cross-coupling catalysis: a perfect union / G. C. Fortman, S. P. Nolan // *Chemical Society Reviews*. – 2011. – Vol. 40. – № 10. – P. 5151-5169.
154. *Boyarskiy V. P., Luzyanin K. V., Kukushkin V. Y.* Palladium-(acyclic diaminocarbene) species as alternative to palladium-(nitrogen heterocyclic carbenes) in cross-coupling catalysis // *Advances in Organometallic Chemistry and Catalysis: The Silver/Gold Jubilee International Conference on Organometallic Chemistry Celebratory Book, First Edition* / ed. by A. J. L. Pombeiro. – Weinheim : John Wiley & Sons, 2014. – Pp. 145-155.
155. Luzyanin, K. V. Novel Metal-mediated (M = Pd, Pt) coupling between isonitriles and

benzophenone hydrazone as a route to aminocarbene complexes exhibiting high catalytic activity (M = Pd) in the Suzuki-Miyaura reaction / K. V. Luzyanin, A. G. Tskhovrebov, M. Carolina Carias [et al.] // *Organometallics*. – 2009. – Vol. 28. – № 22. – P. 6559-6566.

156. Valishina, E. A. New acyclic aminocarbene palladium(II) complexes as convenient catalysts for the Sonogashira and Suzuki cross-coupling / E. A. Valishina, T. M. Buslaeva, K. V. Luzyanin // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. – 2013. – Vol. 62. – № 6. – P. 1361-1365.

157. Crawford, K. A. Bis(imino)acenaphthene (BIAN)-supported palladium(II) carbene complexes as effective C-C coupling catalysts and solvent effects in organic and aqueous media / K. A. Crawford, A. H. Cowley, S. M. Humphrey // *Catalysis Science and Technology*. – 2014. – Vol. 4. – № 5. – P. 1456-1464.

158. Dangalov, M. Fluxional Pd(II) NHC complexes - Synthesis, structure elucidation and catalytic studies / M. Dangalov, M. Stoyanova, P. Petrov [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2016. – Vol. 817. – P. 1-14.

159. Lamia, B. A palladium catalyst system for the efficient cross-coupling reaction of aryl bromides and chlorides with phenylboronic acid: Synthesis and biological activity evaluation / B. Lamia, A. Chakchouk-Mtibaa, B. Hallouma [et al.] // *Molecules*. – 2017. – Vol. 22. – № 3 – A. 420.

160. Карякин, Ю. В. Чистые химические вещества / Ю. В. Карякин, И.И. Ангелов. – 4-е изд., перераб. и доп. – Москва : Химия, 1974. – 408 с.

161. Mustyatsa, V. N. Compounds of undecahydrodecaborate anion $B_{10}H_{11}$ / V. N. Mustyatsa, N. A. Votnova, L. V. Goeva [et al.] // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. – 2001. – Vol. 27. – № 9. – P. 662-664.

162. Беккер, Х. Органикум / Х. Беккер, Р. Беккерт, В. Бергер и др. – Органикум: В 2-х т. Пер. с нем. к.х.н. С.В. Грюнера и проф., д.х.н. П.Б. Терентьева, 4-е изд. – Москва : Химия, 2008. – Т.2 – 488 с.

163. Schmitt, E. A general approach towards NH-pyrazoles that bear diverse fluoroalkyl groups by means of fluorinated iminium salts / E. Schmitt, G. Landelle, J. Vors [et al.] // *European Journal of Organic Chemistry* – 2015. – Vol. 2015. – № 27. – P. 6052-6060.

164. Zhou, G. Polyfluorenes with phosphonate groups in the side chains as chemosensors and electroluminescent materials / G. Zhou, G. Qian, L. Ma [et al.] // *Macromolecules*. – 2005. – Vol. 38. – P. 5416-5424.

165. Hu, L. Synthesis and *in vitro* activity of dicationic *bis*-benzimidazoles as a new class of anti-MRSA and anti-VRE agents / L. Hu, M. L. Kully, D. W. Boykin, N. Abood // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2009. – Vol. 19. – № 5. – P. 1292-1295.

166. Afanasenko, M. A. Intermolecular interactions-photophysical properties relationships in phenanthrene-9,10-dicarbonitrile assemblies / A. M. Afanasenko, A. S. Novikov, T. G. Chulkova [et al.] //

Journal of Molecular Structure. – 2020. – Vol. 1199. – A. 126789.

167. Ichimura, K. pH-Dependency of photocyclization of diarylfumaron / K. Ichimura, S. Watanabe // Bulletin of the Chemical Society Japan. – 1976. – Vol. 49. – № 8. – P. 2224-2229.

168. Yeh, H. C. Readily synthesised arylamino fumaronitrile for non-doped red organic light-emitting diodes / H. C. Yeh, S. J. Yeh, C. T. Chen // Chemical Communications. – 2003. – Vol. 3. – № 20. – P. 2632-2633.

169. Boschi, T. Synthesis and reactivity of novel palladium(II)-isocyanide complexes / T. Boschi, U. Belluco // Inorganic Chemistry. – 1970. – Vol. 9. – № 9. – P. 2021-2025.

170. Lypenko, D. A. Photocurrent in the polyfluorene copolymer/PTCDI heterojunction enhanced by reabsorption of fluorescence emission / D. A. Lypenko, A. E. Aleksandrov, A. V. Dmitriev [et al.] // Chinese journal of Polymer Science – 2024. – Vol. 42. – P. 1941-1947.

171. Demina, N. S. Benzo[*b*]selenophene/thieno[3,2-*b*]indole-based N,S,Se-heteroacenes for hole-transporting layers / N. S. Demina, N. A. Rasputin, R. A. Irgashev [et al.] // ACS Omega. – 2020. – Vol. 5. – № 17. – P. 9377-9383.

172. Namazian, M. Benchmark calculations of absolute reduction potential of ferricinium/ferrocene couple in nonaqueous solutions / M. Namazian, C. Y. Lin, M. L. Coote // Journal of Chemical Theory and Computation. – 2010. – Vol. 6. – № 9. – P. 2721-2725.

173. Malov, V. V. Hole mobility in thieno[3,2-*b*]thiophene oligomers / V. V. Malov, T. Ghosh, V. C. Nair [et al.] // Mendeleev Communications. – 2019. – Vol. 29. – № 2. – P. 218-219.

174. Zelenov, V. P. A new type of the dinitrogen pentoxide–acid interaction / V. P. Zelenov, S. S. Bukalov, A. N. Subbotin // Mendeleev Communications. – 2017. – Vol. 27. – № 4. – P. 355-356.

175. Chulkova, T. G. Effect of the structure of C,N-chelate daminocarbene palladium(II) complexes on their catalytic activity in the Suzuki reaction / T. G. Chulkova, D. V. Krutin, I. V. Simdianov [et al.] // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2023. – Vol. 96. – № 8. – P. 818-824.

176. Yakimanskiy, A. A. Synthesis, Photo- and Electroluminescence of New Polyfluorene Copolymers Containing Dicyanostilbene and 9,10-Dicyanophenanthrene in the Main Chain / A. A. Yakimanskiy, K. I. Kaskevich, E. V. Zhukova [et al.] // Materials. – 2023. – Vol. 16. – № 16. – A. 5592.

177. Liu, B. Blue light-emitting fluorene-based polymers with tunable electronic properties / B. Liu, W. Yu, Y. Lai, W. Huang // Chemistry Materials. – 2001. – № 13. – Vol. 6. – P. 1984-1991.

178. Panthi, K. Visible and near IR emitting organic nanoparticles of aromatic fumaronitrile core-based donor-acceptor compounds / K. Panthi, R. M. Adhikari, T. H. Kinstle // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2010. – Vol. 215. – № 2-3. – P. 179-184.

179. Afanasenko, M. A. The impact of the molecular structure on aggregation and solid state luminescence of 2,3-diarylfumaronitriles / A. M. Afanasenko, D. V. Krutin, A. E. Taishev [et al.] // Journal

of Molecular Structure. – 2022. – Vol. 1248. – A. 131503.

180. Becke, M. An efficient route to 1,3,5-triazido-2,4,6-tricyanobenzene / M. Becke, K. Voss, A. Villinger, A. Schulz // Journal of Chemical Sciences B. – 2012. – Vol. 67. – № 6. – P. 643-649.

181. Elinson, M. N. Stereoselective electrocatalytic oxidative coupling of phenylacetonitriles: Facile and convenient way to trans- α,β -dicyanostilbenes / M. N. Elinson, A. S. Dorofeev, S. K. Feducovich [et al.] // European Journal of Organic Chemistry. – 2007. – Vol. 2007. – № 18. – P. 3023-3027.

182. Zhang, W. Red non-doped electroluminescent dyes based on arylamino fumaronitrile derivatives / W. Zhang, Z. He, L. Mu [et al.] // Dyes and Pigments. – 2010. – Vol. 85. – № 3. – P. 86-92.

183. Klärner, G. Exciton migration and trapping in copolymers based on dialkylfluorenes / G. Klärner, J. I. Lee, M. H. Davey, R. D. Miller // Advanced Materials. – 1999. – Vol. 11. – № 2. – P. 115-119.

184. Lee, J. I. Color tuning in polyfluorenes by copolymerization with low band gap comonomers / J. I. Lee, G. Klaerner, M. H. Davey, R. D. Miller // Synthetic Metals. – 1999. – Vol. 102. – № 1-3. – P. 1087-1088.

185. Perevedentsev, A. Spectroscopic properties of poly(9,9-dioctylfluorene) thin films possessing varied fractions of β -phase chain segments: enhanced photoluminescence efficiency via conformation structuring / A. Perevedentsev, N. Chander, J. S. Kim, D. D. C. Bradley // Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics. – 2016. – Vol. 54. – № 19. – P. 1995-2006.

186. Niu, X. Efficient multilayer white polymer light-emitting diodes with aluminum cathodes / X. Niu, C. Qin, B. Zhang [et al.] // Applied Physics Letters. – 2007. – Vol. 90. – № 20. – P. 2005-2008.

187. Matveev, E. Y. Derivatives of the *closo*-decaborate anion with pendant functional groups as inhibitors of viral replication / E. Y. Matveev, T. M. Garaev, S. S. Novikov [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2023. – Vol. 68. – № 6. – P. 670-677.

188. Ali, F. Boron chemistry for medical applications / F. Ali, N. S. Hosmane, Y. Zhu // Molecules (Basel, Switzerland). – 2020. – Vol. 25. – № 4. – P. 1-24.

189. Cebula, J. Supramolecular chemistry of anionic boron clusters and its applications in biology / J. Cebula, K. Fink, J. Boratyński, T. M. Goszczyński // Coordination Chemistry Reviews. – 2023. – Vol. 477 – A. 214940.

190. Las'kova, Y. N. Boron-containing coumarins (Review) / Y. N. Las'kova, A. A. Serdyukov, I. B. Sivaev // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2023. – Vol. 68. – № 6. – P. 621-643.

191. Oleshkevich, E. Combining magnetic nanoparticles and icosahedral boron clusters in biocompatible inorganic nanohybrids for cancer therapy / E. Oleshkevich, A. Morancho, A. Saha [et al.] // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine. – 2019. – Vol. 20. – A. 101986.

192. Huang, Z. Boron: its role in energy-related processes and applications / Z. Huang, S. Wang, R. D. Dewhurst [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 2020. – Vol. 59. – № 23. –

P. 8800-8816.

193. Burianova, V. K. Nucleophilic addition of hydrazine and benzophenone hydrazone to 2-acetonitrilium *closo*-decaborate cluster: Structural and photophysical study / V. K. Burianova, D. S. Bolotin, A. S. Novikov [et al.] // *Inorganica Chimica Acta*. – 2018. – Vol. 482. – P. 838-845.
194. Nikiforova, S. E. Luminescent cadmium(II) complexes with benzyl and chlorobenzyl benzimidazole derivatives and *closo*-decaborate anion / S. E. Nikiforova, A. S. Kubasov, A. G. Son [et al.] // *Inorganica Chimica Acta*. – 2023. – Vol. 557. –A. 121654.
195. Zhizhin, K. Y. Derivatives of *closo*-decaborate anion $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ with exo-polyhedral substituents / K. Y. Zhizhin, A. P. Zhdanov, N. T. Kuznetsov // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2010. – Vol. 55. – № 14. – P. 2089-2127.
196. Frank, R. Electrophile-induced nucleophilic substitution of the *nido*-dicarbaundecaborate anion *nido*-7,8- $C_2B_9H_{12}^-$ by conjugated heterodienes / R. Frank, A. K. Adhikari, H. Auer, E. Hey-Hawkins // *Chemistry - A European Journal*. – 2014. – Vol. 20. – № 5. – P. 1440-1446.
197. Ezhov, A. V. Synthesis of new bioinorganic systems based on nitrilium derivatives of *closo*-decaborate anion and *meso*-arylporphyrins with pendant amino groups / A. V. Ezhov, F. Y. Vyal'ba, I. N. Kluykin [et al.] // *Macroheterocycles*. – 2017. – Vol. 10. – № 4-5. – P. 505-509.
198. Voinova, V. V. Reaction of the $[B_{10}H_{11}]^-$ anion with phenanthrene-1,9-dicarbonitriles / V. V. Voinova, N. K. Neumolotov, A. P. Zhdanov [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2023. – Vol. 68. – № 14. – P. 1929-1933.
199. Neumolotov, N. K. Reaction of the $[B_{10}H_{11}]^-$ anion with dicyanostilbenes / N. K. Neumolotov, V. V. Voinova, A. P. Zhdanov [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2024. – Vol. 69. – № 14. – P. 2028-2033.
200. Zhao, S. Formation of poly(9,9-dioctylfluorene) β -phase by incorporating aromatic moiety in side chain / S. Zhao, J. Liang, T. Guo [et al.] // *Organic Electronics*. – 2016. – Vol. 38. – P. 130-138.
201. Yakimanskiy, A. A. Effect of complexation with *closo*-decaborate anion on photophysical properties of copolyfluorenes containing dicyanophenanthrene units in the main chain / A. A. Yakimanskiy, K. I. Kaskevich, T. G. Chulkova [et al.] // *Micro*. – 2023. – Vol. 3. – P. 930-940.
202. Bush, K. Past and present perspectives on β -Lactamases / K. Bush // *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*. – 2018. – Vol. 62. – № 10. – A. e01076-18.

Приложения

Приложение П1. ИК спектры полученных полимеров и соединений

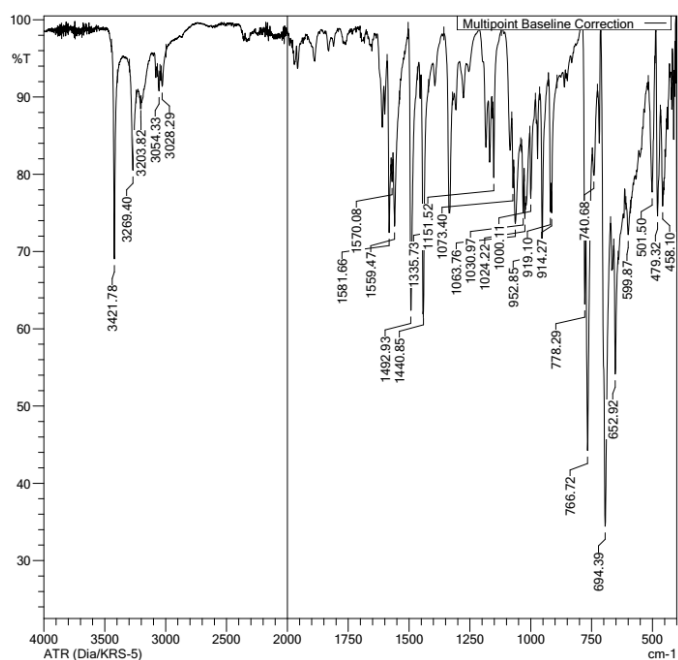


Рисунок П1.1 – ИК спектр бензофенон гидразона

ν , cm^{-1} : 3422 m (ν N-H), 3269-3028 m (ν N-H), 1579, 1560 mw (ν N=CPh₂), 767 s (δ C-H_{ар})

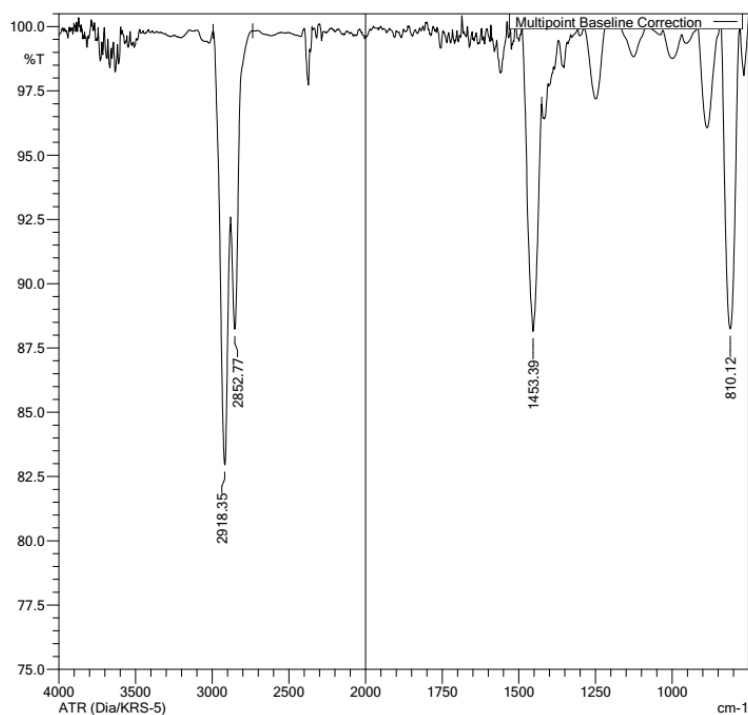


Рисунок П1.2 – ИК спектр для СПФ 36PFCN0.5

ν , cm^{-1} : 2918, s (ν_{ac} CH₂), 2853, s (ν_{c} CH₂), 1453, s (ν_{c} C-C_{ар}), 810, s (δ CH_{ар})

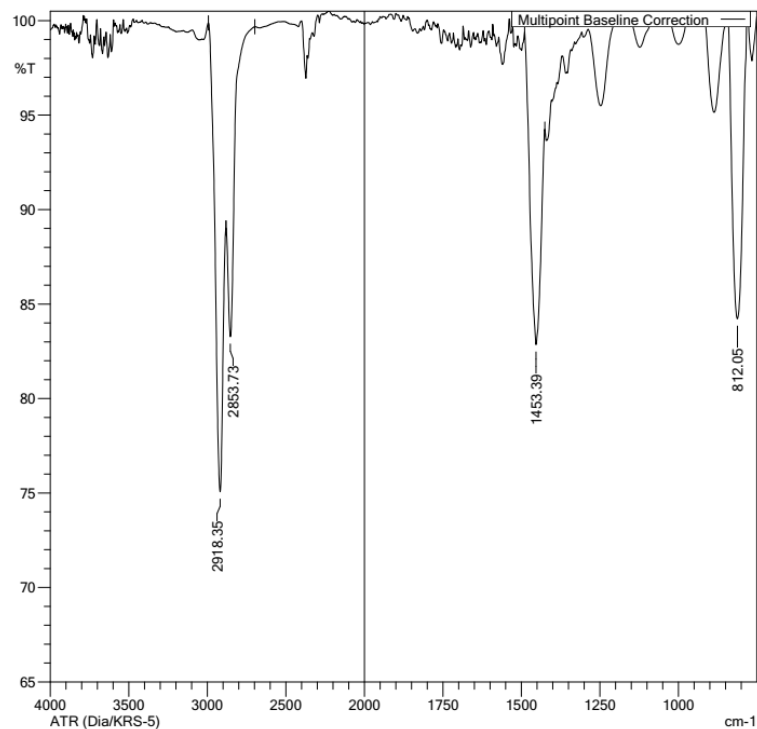


Рисунок П1.3 – ИК спектр для СПФ **36PFCN1**

ν , см⁻¹: 2918, s (ν_{ac} CH₂), 2854, s (ν_c CH₂), 1453, s (ν_c C-C_{ap}), 812, s (δ CH_{ap})

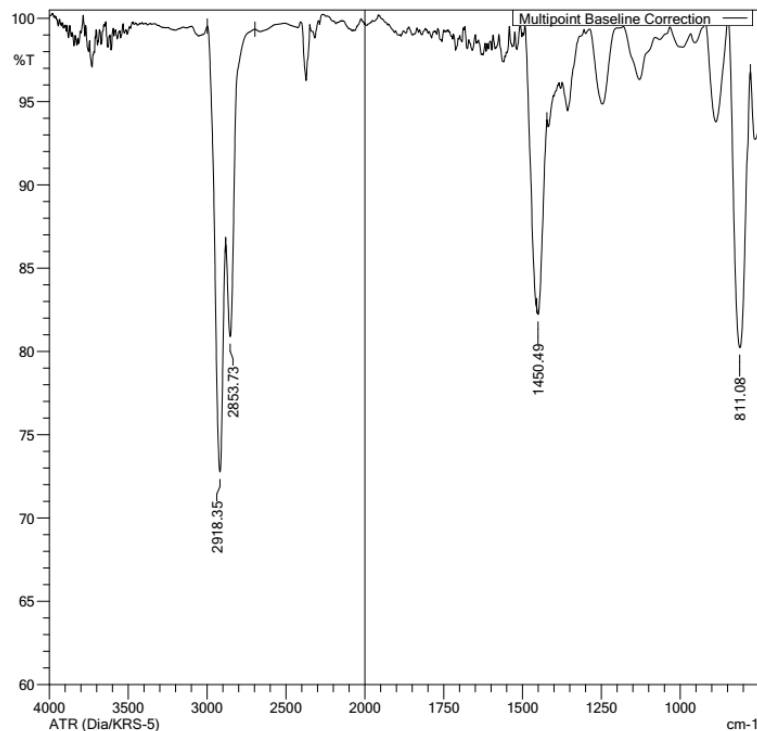
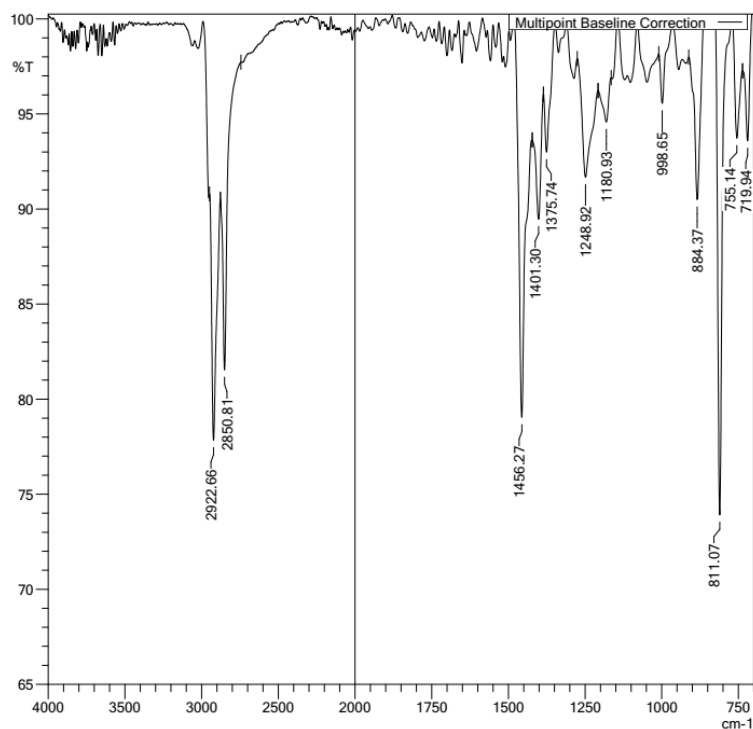
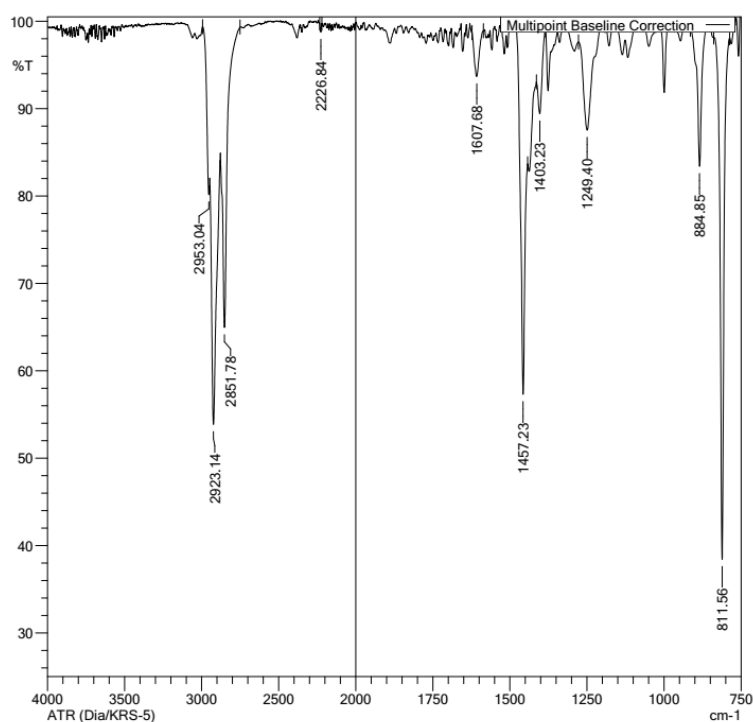


Рисунок П1.4 – ИК спектр для СПФ **36PFCN2.51**

ν , см⁻¹: 2918, s (ν_{ac} CH₂), 2854, s (ν_c CH₂), 1450, s (ν_c C-C_{ap}), 811, s (δ CH_{ap})

Рисунок П1.5 – ИК спектр для СПФ **36PFCN2.5²**

ν , cm^{-1} : 2923, s ($\nu_{\text{ac}} \text{CH}_2$), 2851, s ($\nu_{\text{c}} \text{CH}_2$), 1456, s ($\nu_{\text{c}} \text{C-C}_{\text{ap}}$), 811, s ($\delta \text{CH}_{\text{ap}}$)

Рисунок П1.6 – ИК спектр для СПФ **36PFCN5¹**

ν , cm^{-1} : 2923, s ($\nu_{\text{ac}} \text{CH}_2$), 2852, s ($\nu_{\text{c}} \text{CH}_2$), 2227, w ($\nu_{\text{c}} \text{CN}$), 1456, s ($\nu_{\text{c}} \text{C-C}_{\text{ap}}$), 811, s ($\delta \text{CH}_{\text{ap}}$)

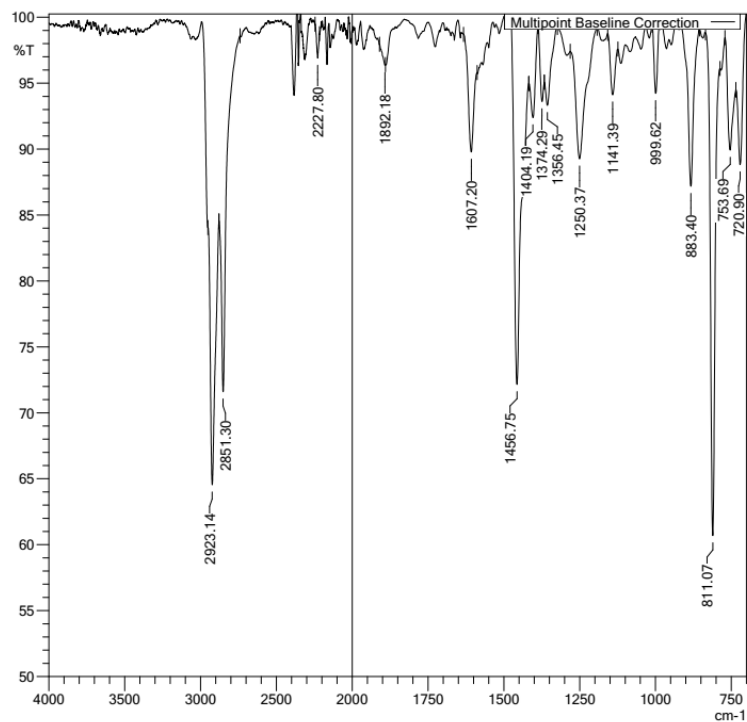


Рисунок П1.7 – ИК спектр для СПФ **36PFCN5II**

ν , cm^{-1} : 2923, s ($\nu_{\text{ac}} \text{CH}_2$), 2851, s ($\nu_{\text{c}} \text{CH}_2$), 2228, w ($\nu_{\text{c}} \text{CN}$), 1457, s ($\nu_{\text{c}} \text{C-C}_{\text{ap}}$), 811, s ($\delta \text{CH}_{\text{ap}}$)

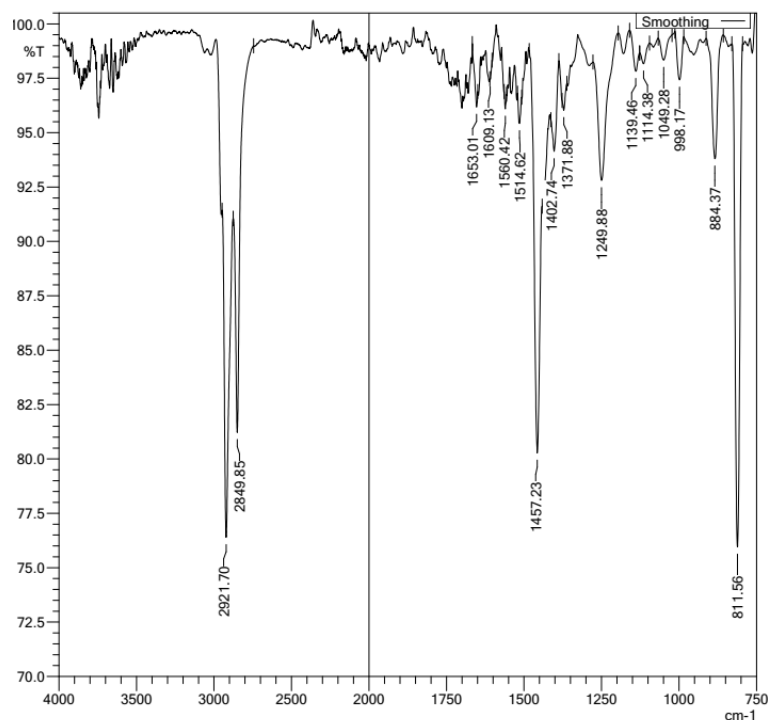


Рисунок П1.8 – ИК спектр для СПФ **27PFCN1**

ν , cm^{-1} : 2922, s ($\nu_{\text{ac}} \text{CH}_2$), 2850, s ($\nu_{\text{c}} \text{CH}_2$), 1457, s ($\nu_{\text{c}} \text{C-C}_{\text{ap}}$), 812, s ($\delta \text{CH}_{\text{ap}}$)

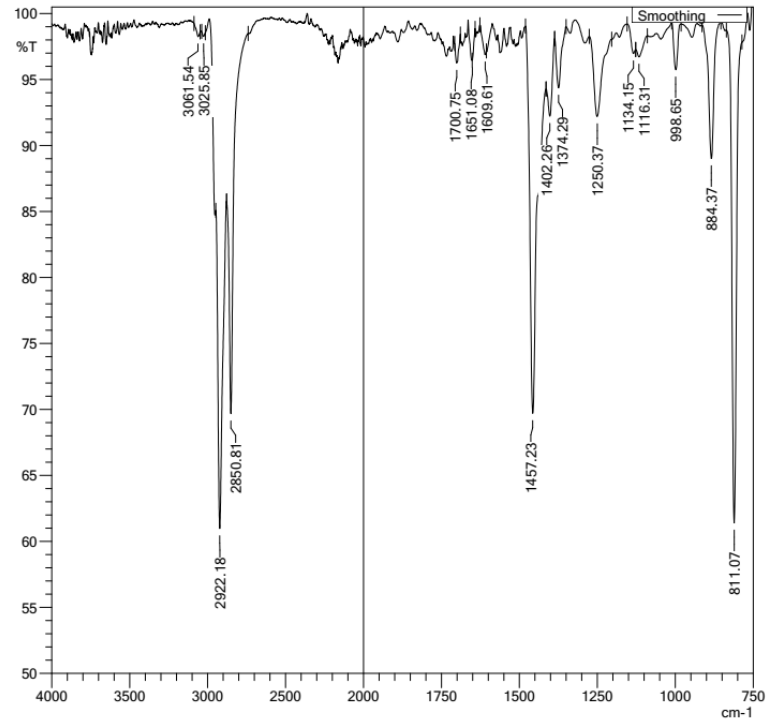


Рисунок П1.9 – ИК спектр для СПФ **27PFCN2.5**

ν , cm^{-1} : 2922, s ($\nu_{\text{ac}} \text{CH}_2$), 2851, s ($\nu_{\text{c}} \text{CH}_2$), 1457, s ($\nu_{\text{c}} \text{C-C}_{\text{ap}}$), 811, s ($\delta \text{CH}_{\text{ap}}$)

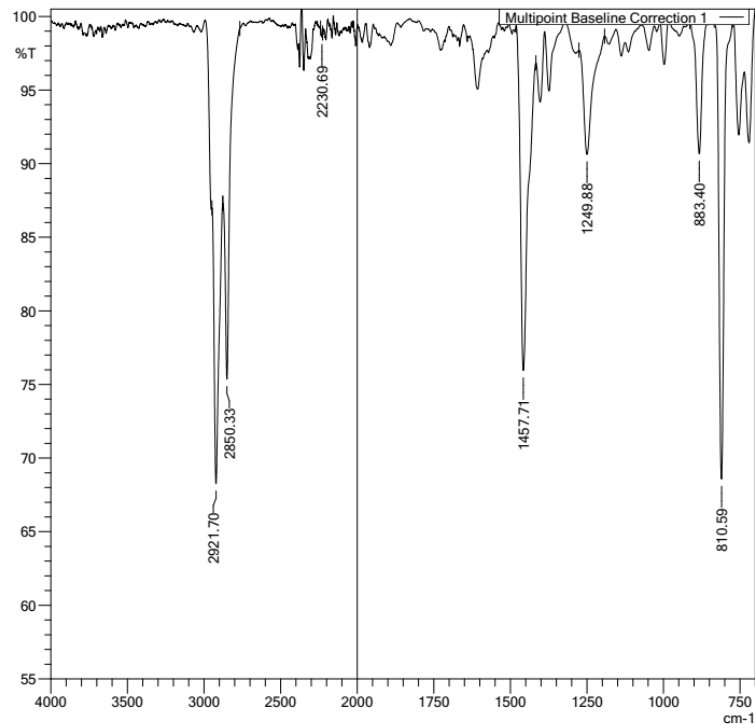


Рисунок П1.10 – ИК спектр для СПФ **27PFCN5**

ν , cm^{-1} : 2922, s ($\nu_{\text{ac}} \text{CH}_2$), 2850, s ($\nu_{\text{c}} \text{CH}_2$), 2231, w ($\nu_{\text{c}} \text{CN}$), 1458, s ($\nu_{\text{c}} \text{C-C}_{\text{ap}}$), 811, s ($\delta \text{CH}_{\text{ap}}$)

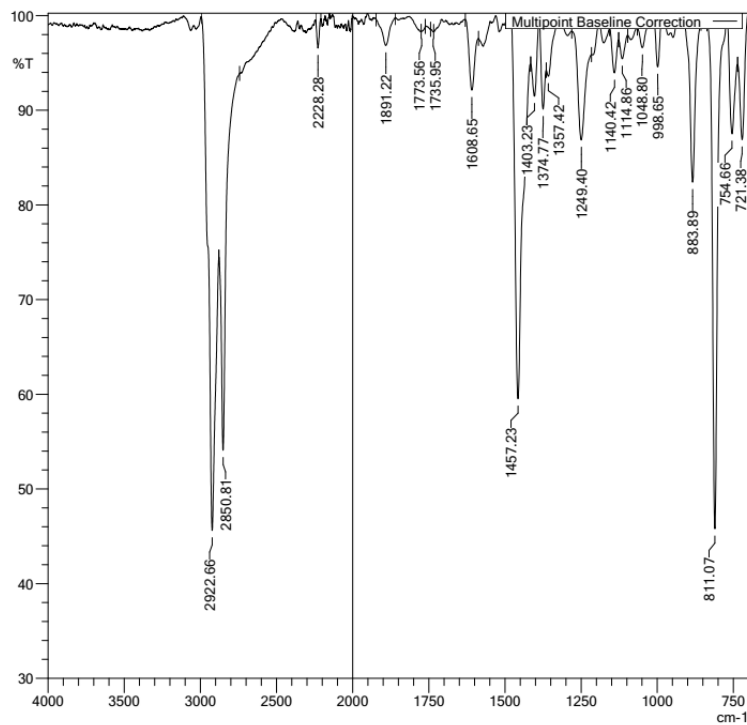


Рисунок П1.11 – ИК спектр для СПФ 27PFCN10

ν , cm^{-1} : 2923, s ($\nu_{\text{ac}} \text{CH}_2$), 2851, s ($\nu_{\text{c}} \text{CH}_2$), 2228, w ($\nu_{\text{c}} \text{CN}$), 1457, s ($\nu_{\text{c}} \text{C-C}_{\text{ap}}$), 811, s ($\delta \text{CH}_{\text{ap}}$)

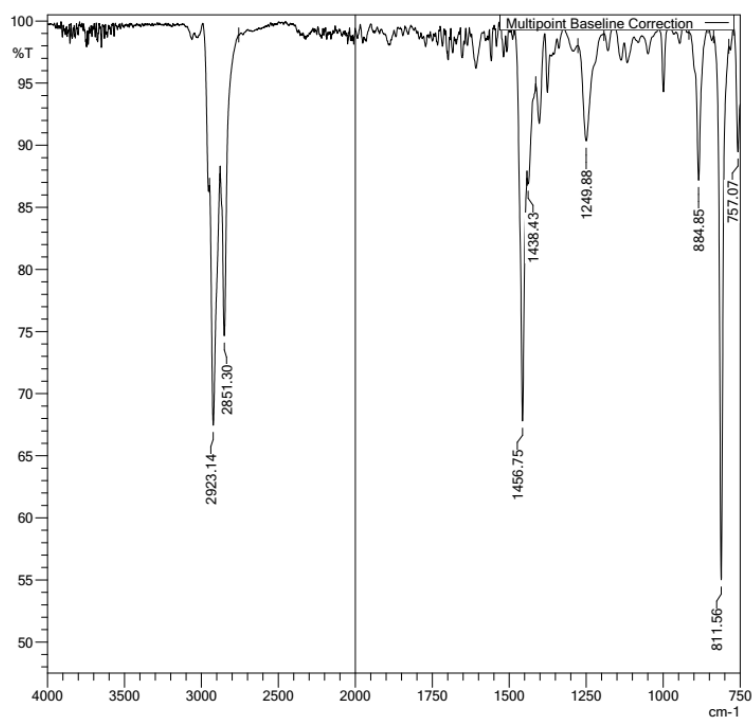
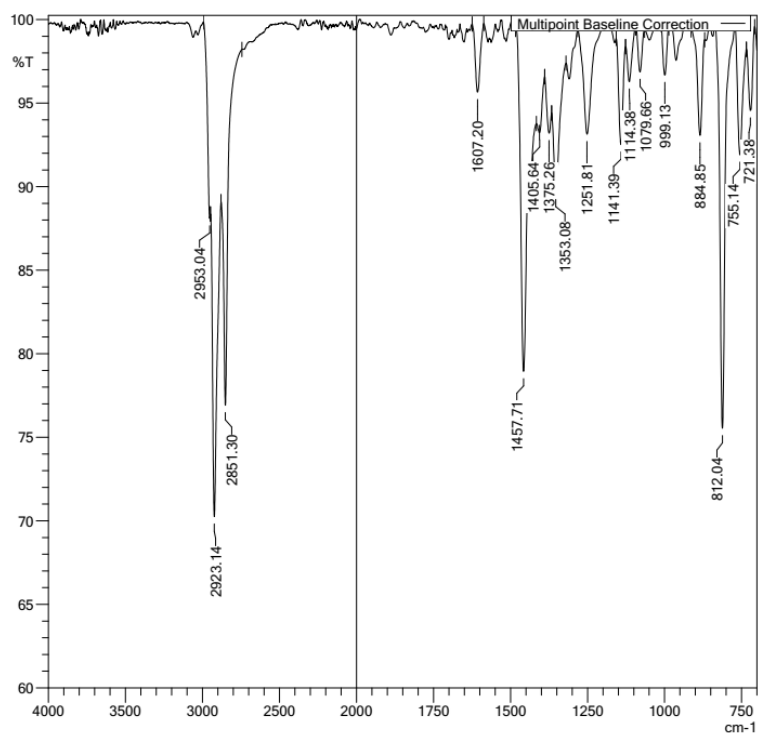
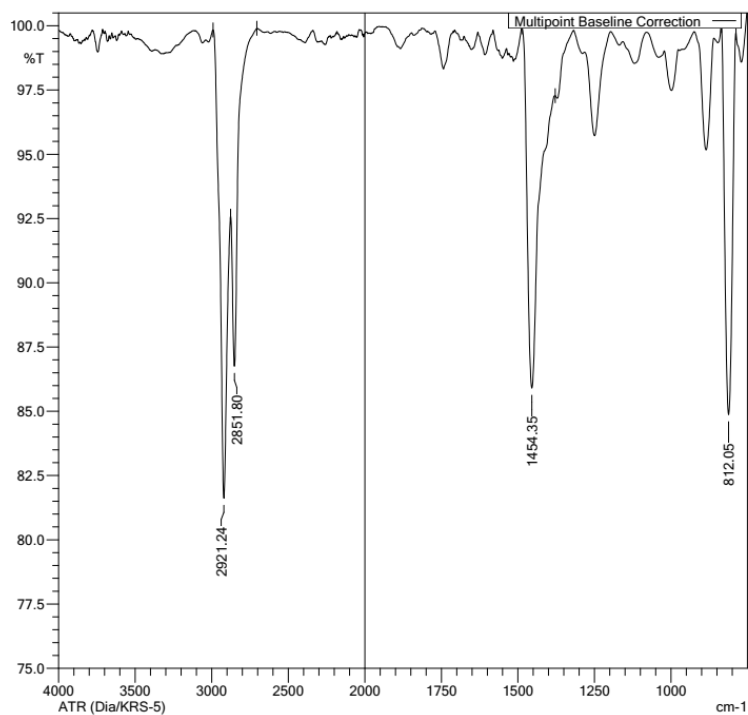


Рисунок П1.12 – ИК спектр для СПФ 3FFCN2.5

ν , cm^{-1} : 2923, s ($\nu_{\text{ac}} \text{CH}_2$), 2851, s ($\nu_{\text{c}} \text{CH}_2$), 1457, s ($\nu_{\text{c}} \text{C-C}_{\text{ap}}$), 812, s ($\delta \text{CH}_{\text{ap}}$)

Рисунок П1.13 – ИК спектр для СПФ **3FFCN5**

ν , cm^{-1} : 2923, s ($\nu_{\text{ac}} \text{CH}_2$), 2851, s ($\nu_{\text{c}} \text{CH}_2$), 1457, s ($\nu_{\text{c}} \text{C-C}_{\text{ap}}$), 812, s ($\delta \text{CH}_{\text{ap}}$)

Рисунок П1.14 – ИК спектр для СПФ **4FFCN0.5**

ν , cm^{-1} : 2921, s ($\nu_{\text{ac}} \text{CH}_2$), 2852, s ($\nu_{\text{c}} \text{CH}_2$), 1454, s ($\nu_{\text{c}} \text{C-C}_{\text{ap}}$), 812, s ($\delta \text{CH}_{\text{ap}}$)

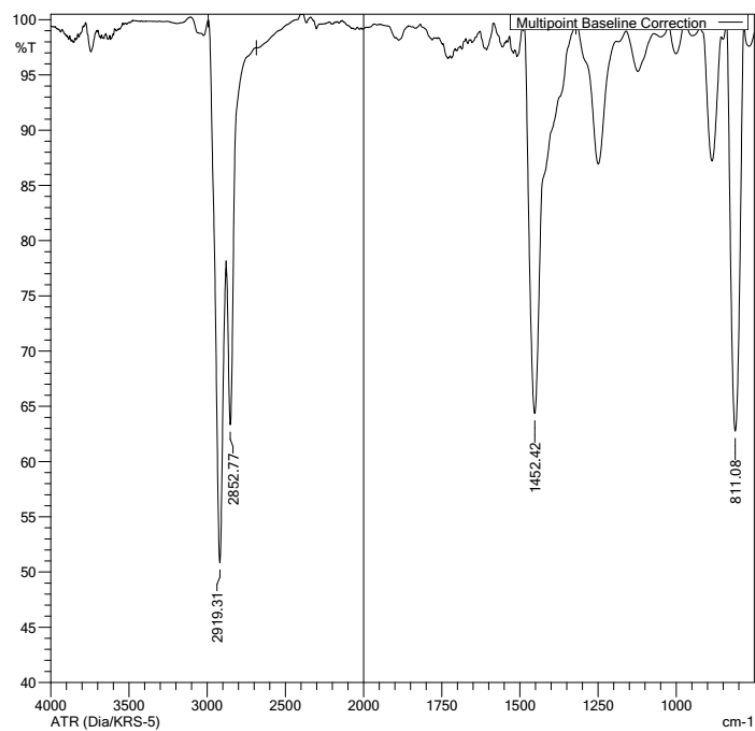


Рисунок П1.15 – ИК спектр для СПФ **4FFCN1**

ν , см⁻¹: 2919, s (ν_{ac} CH₂), 2853, s (ν_c CH₂), 1452, s (ν_c C-C_{ap}), 811, s (δ CH_{ap})

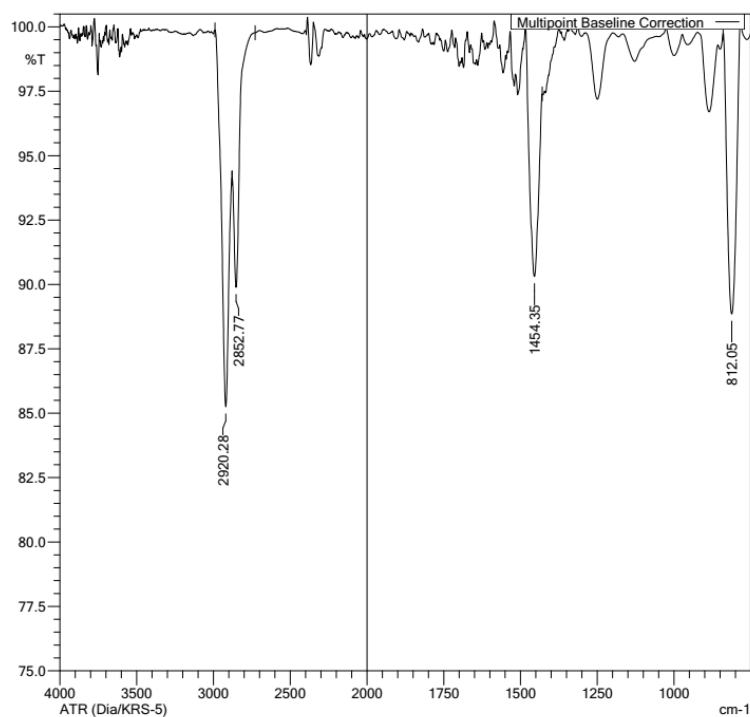
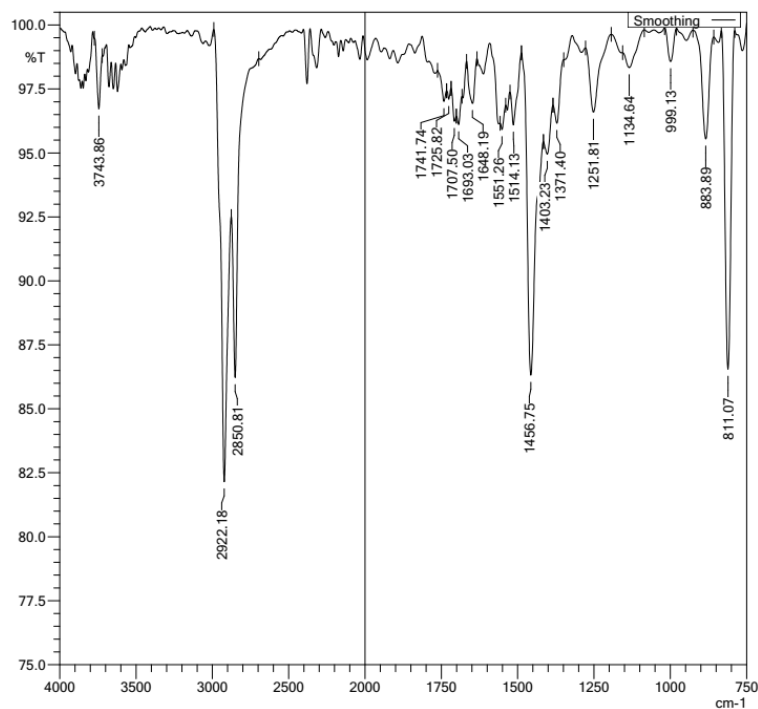
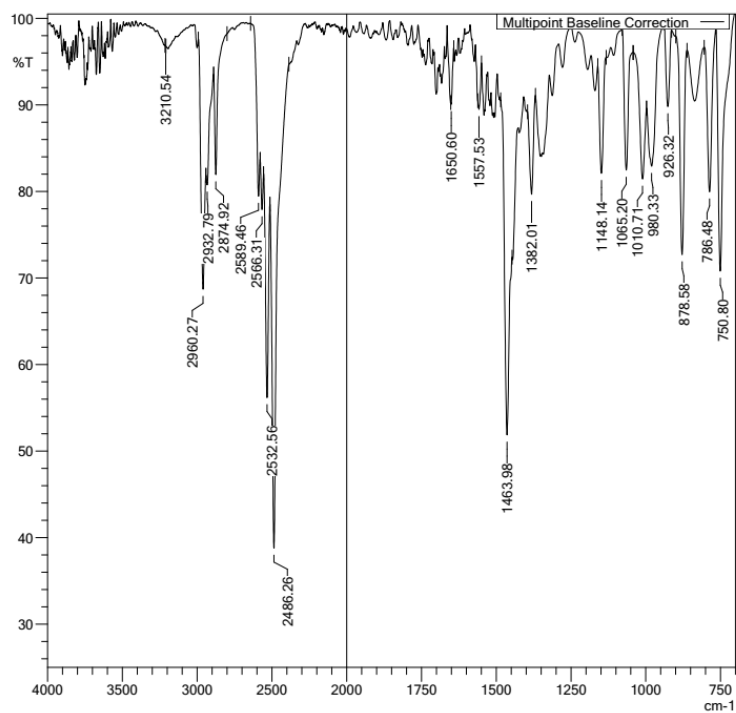


Рисунок П1.16 – ИК спектр для СПФ **4FFCN2.5**

ν , см⁻¹: 2920, s (ν_{ac} CH₂), 2853, s (ν_c CH₂), 1454, s (ν_c C-C_{ap}), 812, s (δ CH_{ap})

Рисунок П1.17 – ИК спектр для СПФ **PF-PCNBr**

ν , см⁻¹: 2922, s (ν_{ac} CH₂), 2851, s (ν_c CH₂), 1457, s (ν_c C-C_{ap}), 811, s (δ CH_{ap})

Рисунок П1.18 – ИК спектр [Bu₄N]⁺(B₁₀H₁₁)⁻

ν , см⁻¹: 2960–2875 m (ν C-H), 2589–2486 m, s (ν B-H)

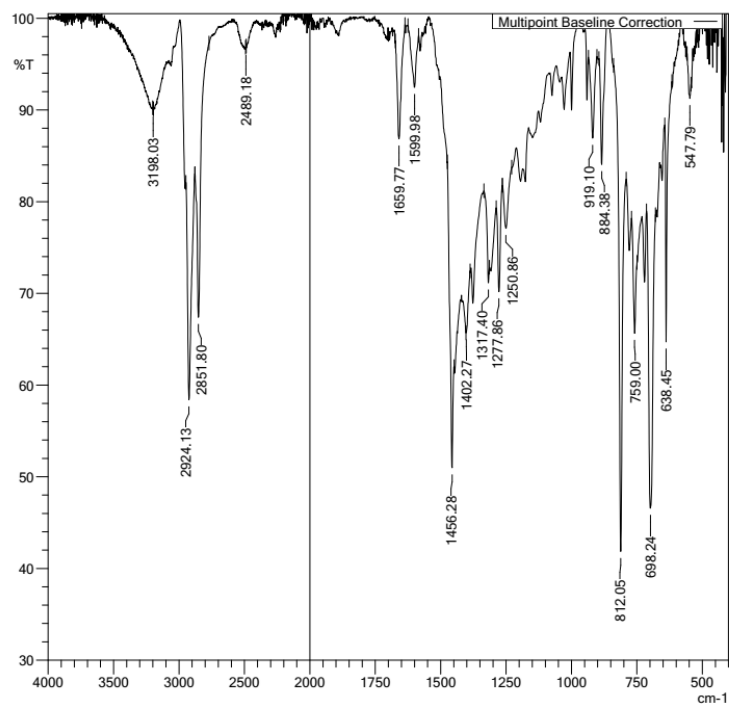


Рисунок П1.19 – ИК спектр **36PFCN5+B₁₀H₁₁+BPhH**

ν , cm^{-1} : 2924, 2852 ms (ν C-H), 2489 m, s (ν B-H), 1599 mw (ν N=CPh₂), 812, 767 s (δ C-H_{ар})

Приложение П2. Спектры ЯМР полученных полимеров и соединений

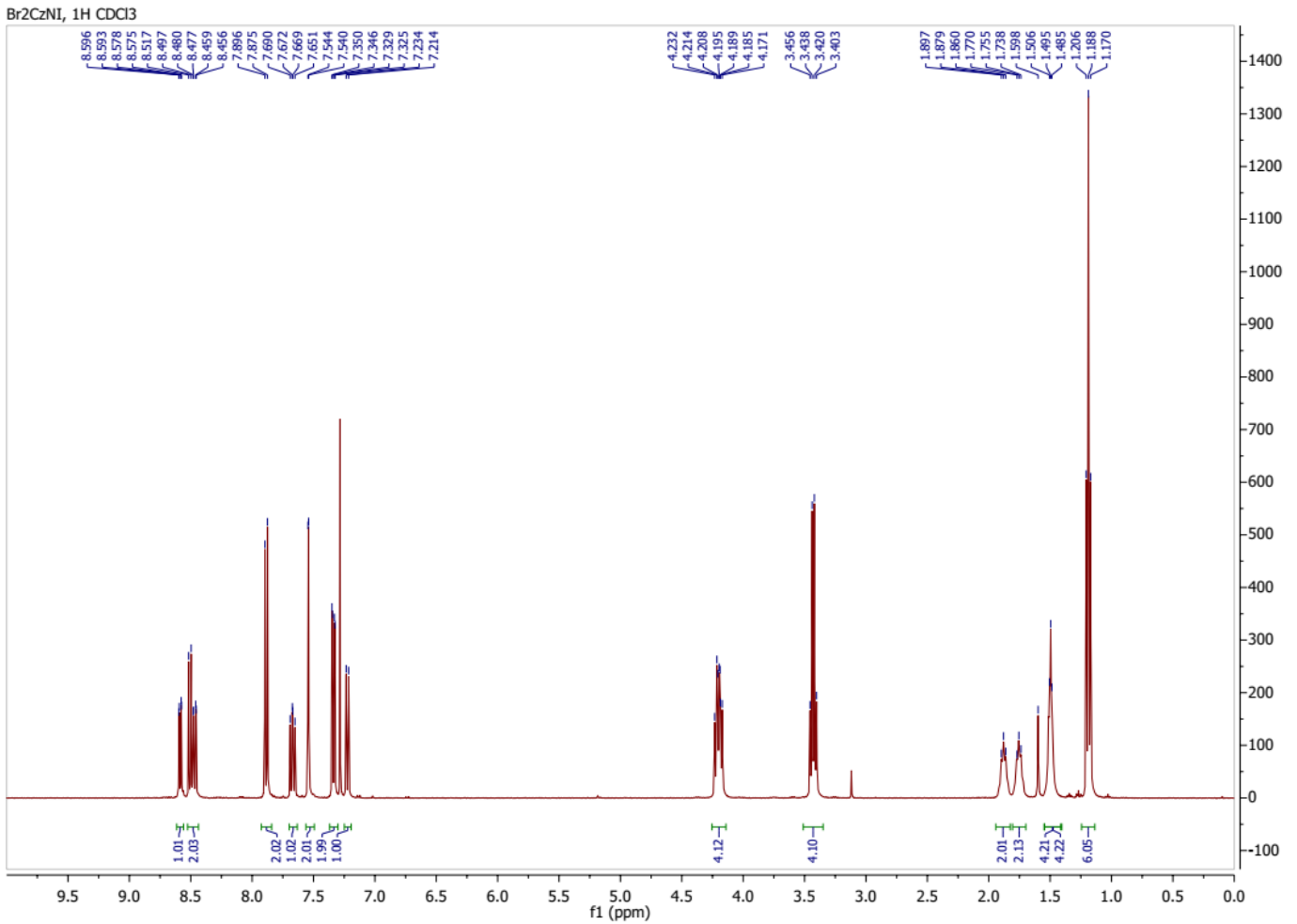


Рисунок П2.1 – Спектр ЯМР ^1H N-[6-(2,7-дибромкарбазол-9-ил)гексил]-4-(N',N'-диэтиламино)-1,8-нафталимида

δ (м.д.) 8.59 (дд, $J = 7.3, 1.2$ ГГц, 1H, H^7 нафталиמיד); 8.51 (д, $J = 8.1$ ГГц, 1H, H^2 нафталиמיד); 8.47 (дд, $J = 8.5, 1.3$ ГГц, 1H, H^5 нафталиמיד); 7.89 (д, $J = 8.3$ ГГц, 2H, $\text{H}^{4,5}$ карбазол); 7.67 (дд, $J = 8.5, 7.3$ ГГц, 1H, H^6 нафталиמיד); 7.54 (д, $J = 1.6$ ГГц, 2H, $\text{H}^{1,8}$ карбазол); 7.34 (дд, $J = 8.3, 1.6$ ГГц, 2H, $\text{H}^{3,6}$ карбазол); 7.22 (д, $J = 8.2$ ГГц, 1H, H^3 нафталиמיד); 4.20 (м, 4H, $-\text{CH}_2-$); 3.43 (к, $J = 7.1$ ГГц, 4H, $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 1.87 (м, 2H, $-\text{CH}_2-$); 1.80–1.70 (м, 2H, $-\text{CH}_2-$); 1.50 (м, 4H, $-\text{CH}_2-$); 1.19 (т, $J = 7.1$ ГГц, 6H, $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

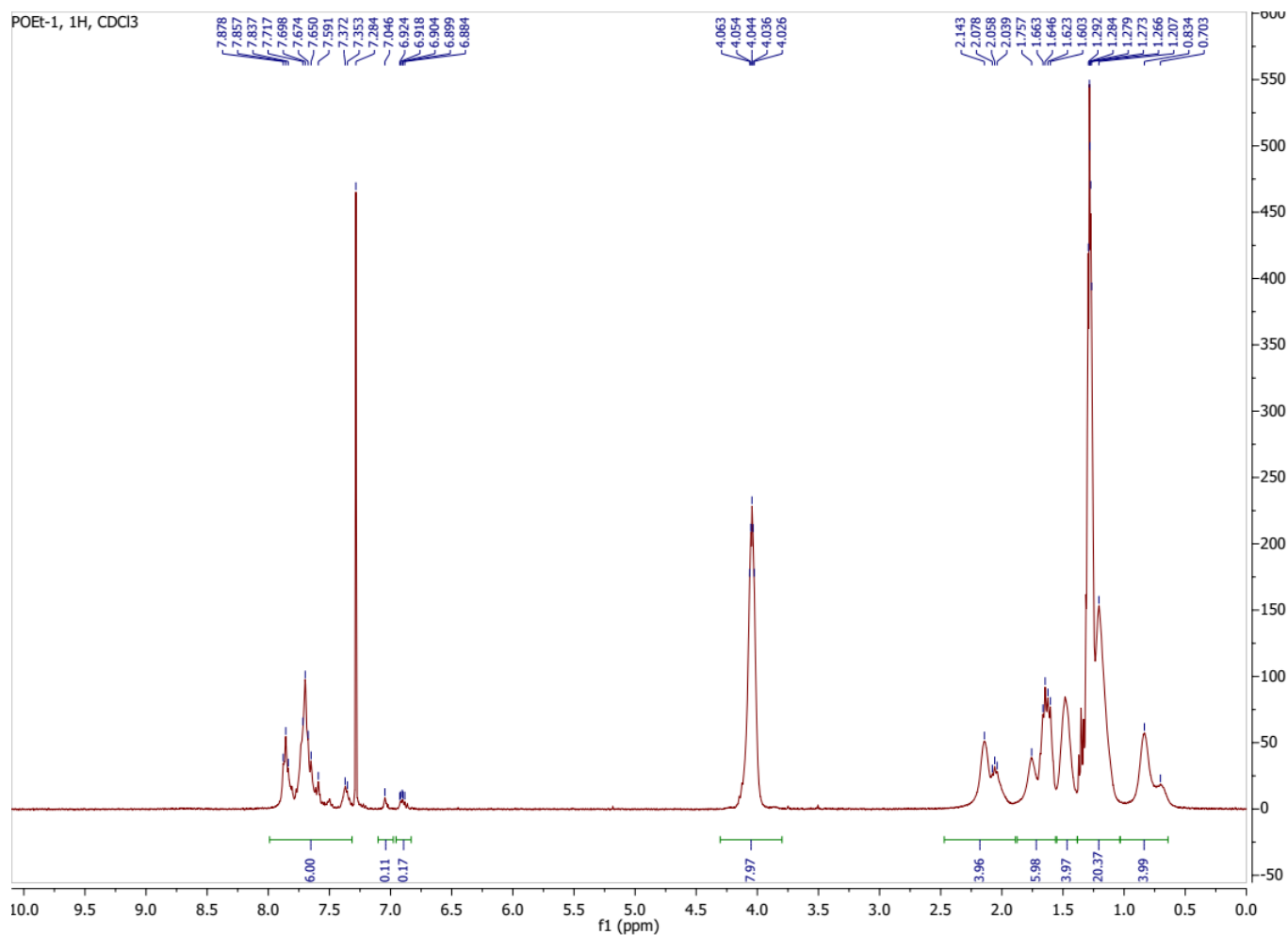


Рисунок П2.2 – Спектр ЯМР ^1H в CDCl_3 для **POEt-x** (на примере **POEt-1**)

δ (м.д.) 7.86-7.35, м, 6H флуорен; 7.05-6.88, м, арилы концевой группы; 4.06-4.03, м, 8H -O-CH₂-CH₃; 2.14-2.04, м, 4H -CH₂- гексил; 1.76-1.48, м, 4H+4H -CH₂- гексил; 1.29-1.27, м, 12H -O-CH₂-CH₃; 1.28-1.20, м, 8H -CH₂- гексил; 0.83-0.70, м, 4H -CH₂- гексил.

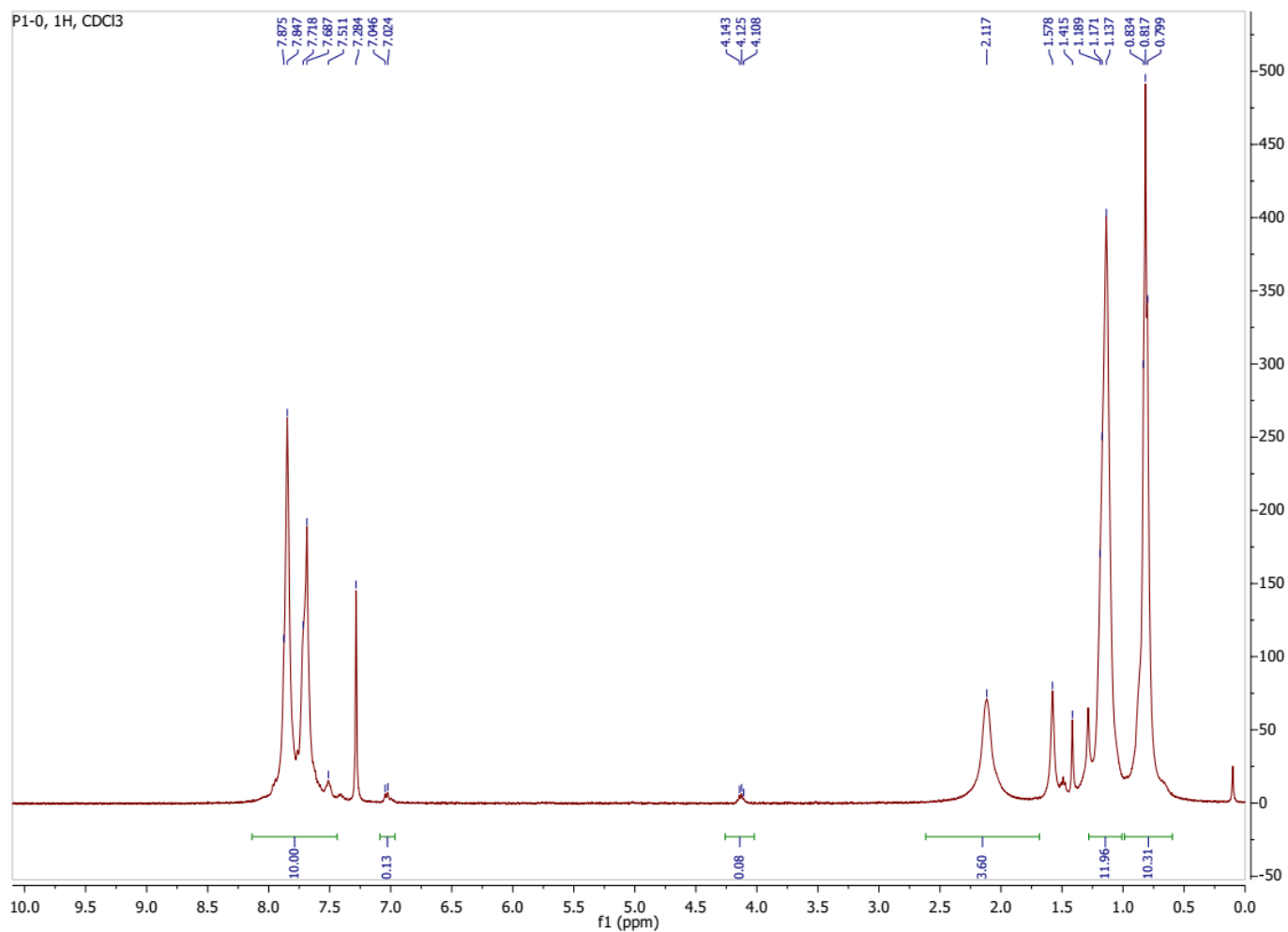


Рисунок П2.3 – Спектр ЯМР ¹H в CDCl₃ для ПФ P1

δ (м.д.) 7.88-7.51, м, 10H флуорен и фенил; 7.05-7.02 и 4.14-4.12 м, арильные и алкильные фрагменты Br-концевой группы; 2.12, м, 4H -CH₂- гексил; 1.20-1.14, м, 12H -CH₂- гексил; 0.83-0.78, м, 4H -CH₂- гексил и 6H -CH₃ гексил.

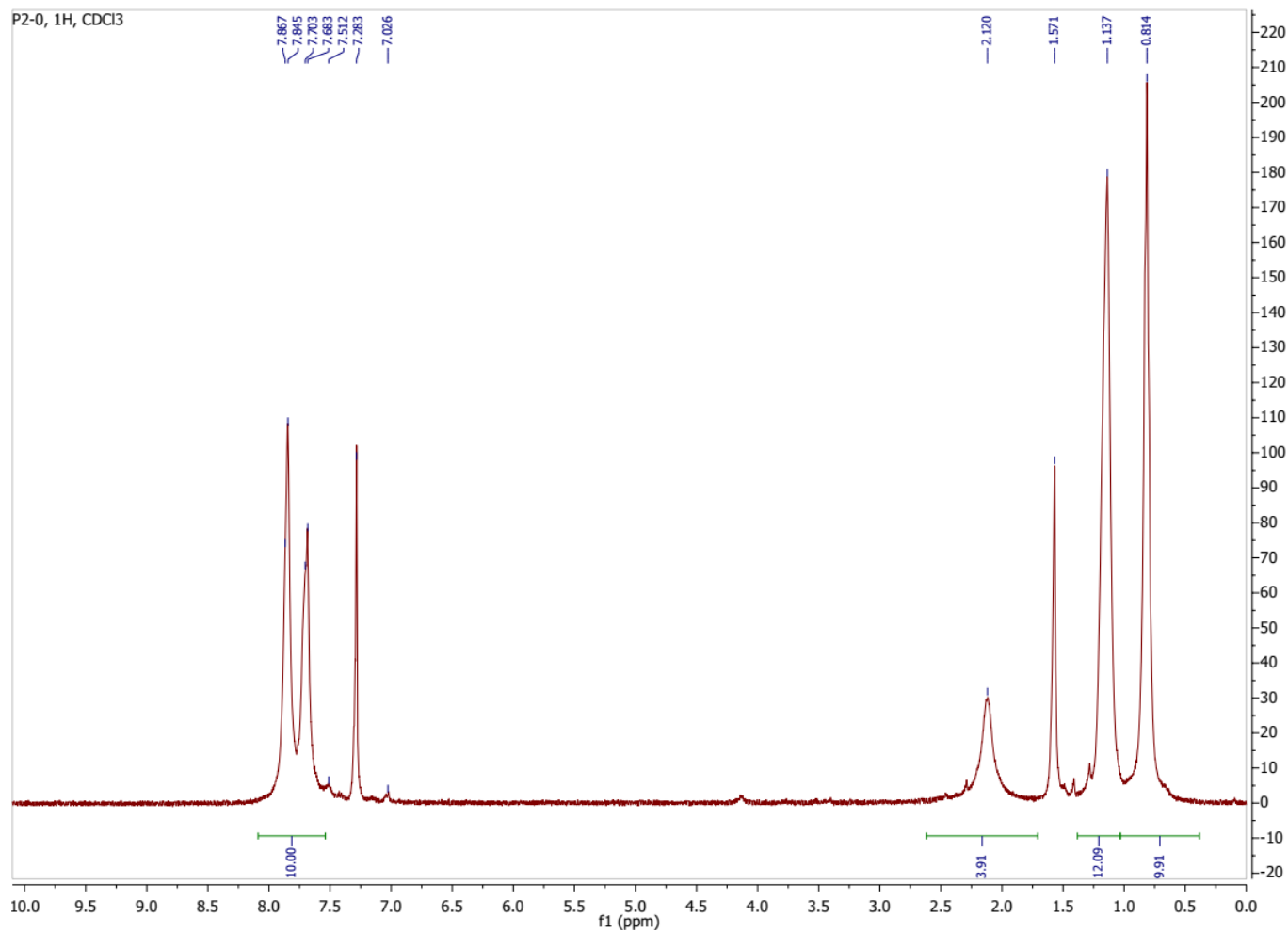


Рисунок П2.4 – Спектр ЯМР ¹H в CDCl₃ для СПФ **P2**

δ (м.д.) 7.87-7.68, м, 10H ароматические; 2.12, м, 4H -CH₂- гексил; 1.19-1.14, м, 12H -CH₂- гексил; 0.83-0.80, м, 4H -CH₂- гексил и 6H -CH₃ гексил.

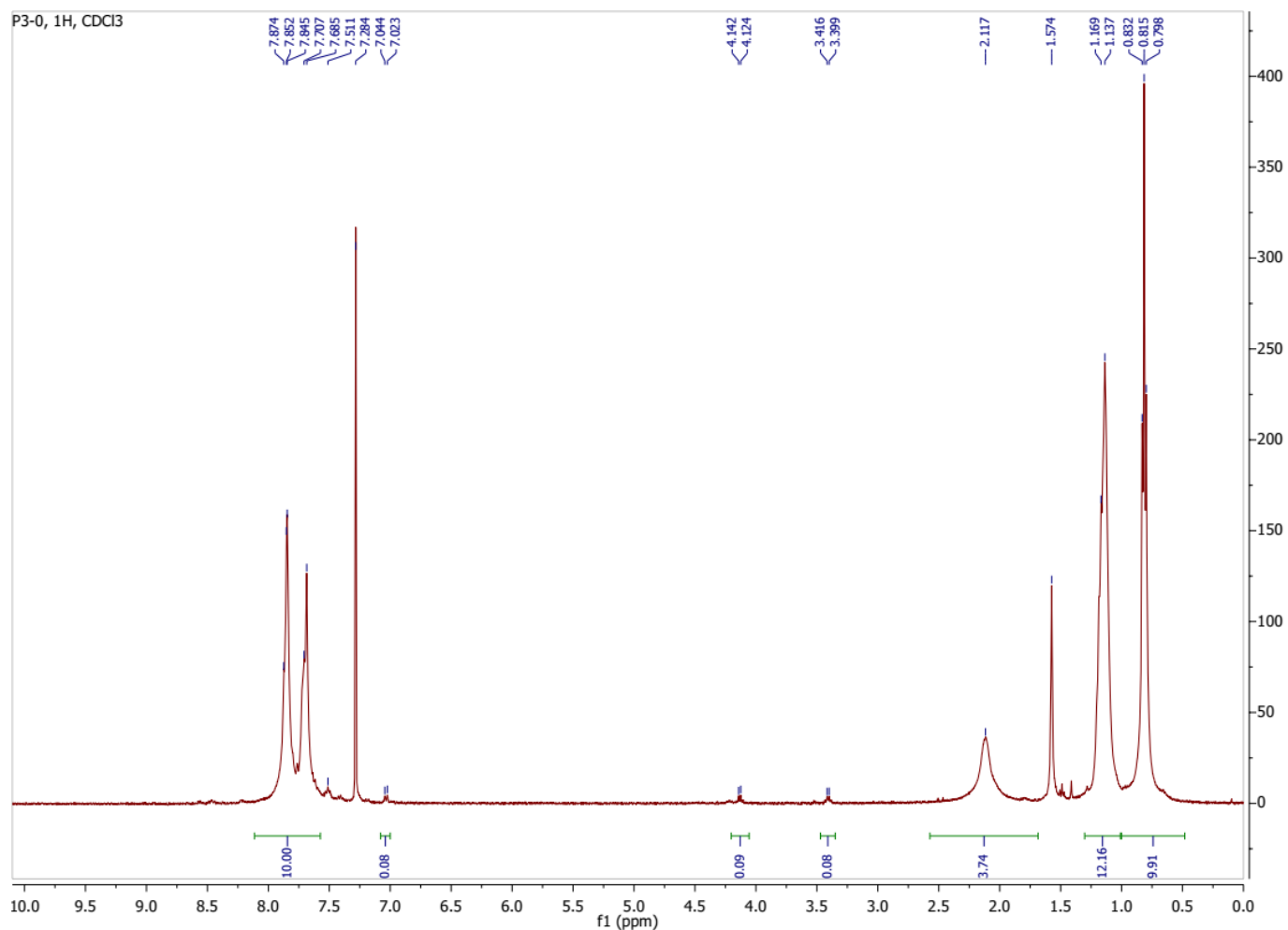


Рисунок П2.5 – Спектр ЯМР ^1H в CDCl_3 для СПФ **P3**

δ (м.д.) 7.87-7.51, м, 10H ароматические; 4.14-4.12 и 3.42-3.40 м, CH_2N и CH_2N из нафталимидного фрагмента; 2.12, м, 4H $-\text{CH}_2-$ гексил, 1.20-1.14, м, 12H $-\text{CH}_2-$ гексил, 0.83-0.78, м, 4H $-\text{CH}_2-$ гексил и т, 6H $-\text{CH}_3$ гексил.

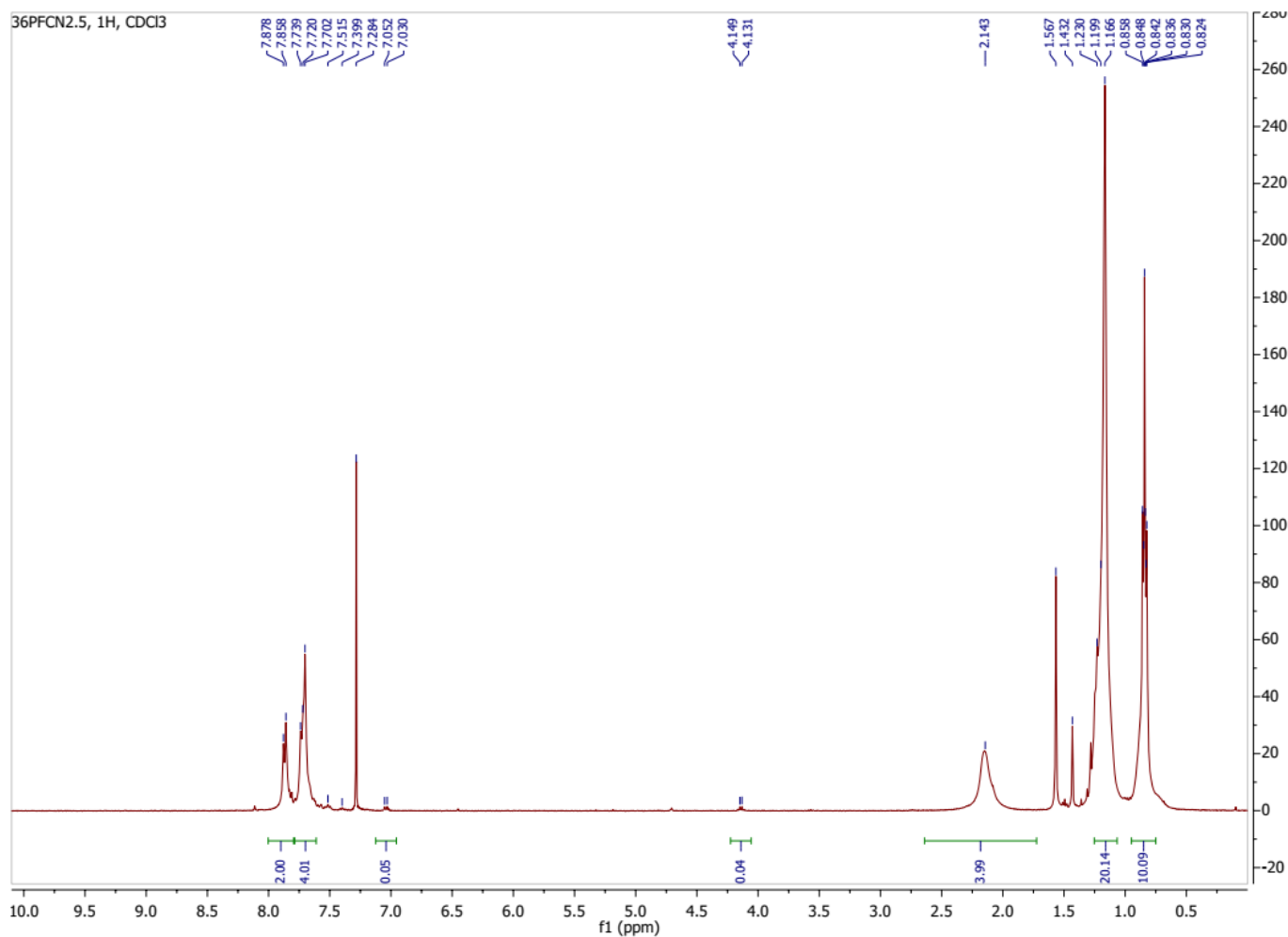


Рисунок П2.6 – Спектр ЯМР ^1H для **36PFCN2.5**

δ (м.д.) 7.88-7.70, м, 6H флуореновый фрагмент; 7.05-7.03, м, арильные протоны концевой группы; 4.15-4.13, м, -O-CH₂-CH₃ концевой группы; 2.14, м, 4H -CH₂- октил, 1.23-1.17, м, 4H+4H+4H+4H+4H -CH₂- октил; 0.86-0.82, м, 4H -CH₂- октил и 6H -CH₃ ОКТИЛ.

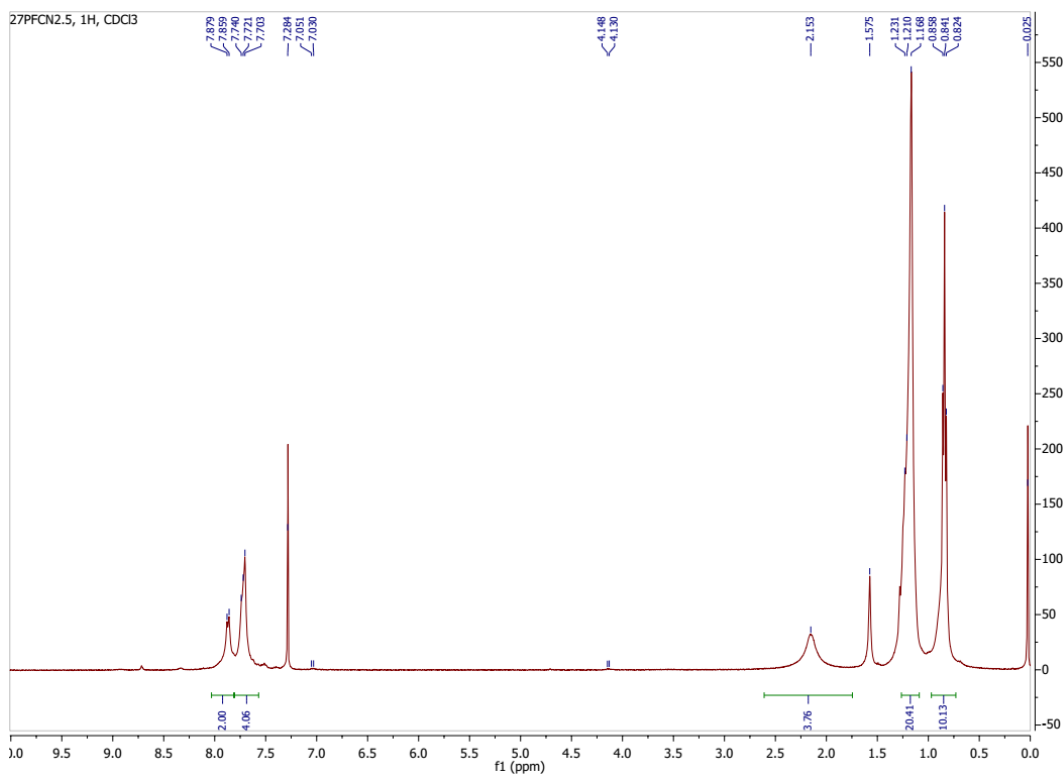


Рисунок П2.7 – Спектр ЯМР ^1H для **27PFCN2.5**

δ (м.д.) 7.88-7.70, м, 6H флуореновый фрагмент; 7.05-7.03, м, арильные протоны концевой группы; 4.15-4.13, м, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ концевой группы; 2.14, м, 4H $-\text{CH}_2-$ октил, 1.23-1.17, м, 4H+4H+4H+4H+4H $-\text{CH}_2-$ октил; 0.86-0.82, м, 4H $-\text{CH}_2-$ октил и 6H $-\text{CH}_3$ ОКТИЛ.

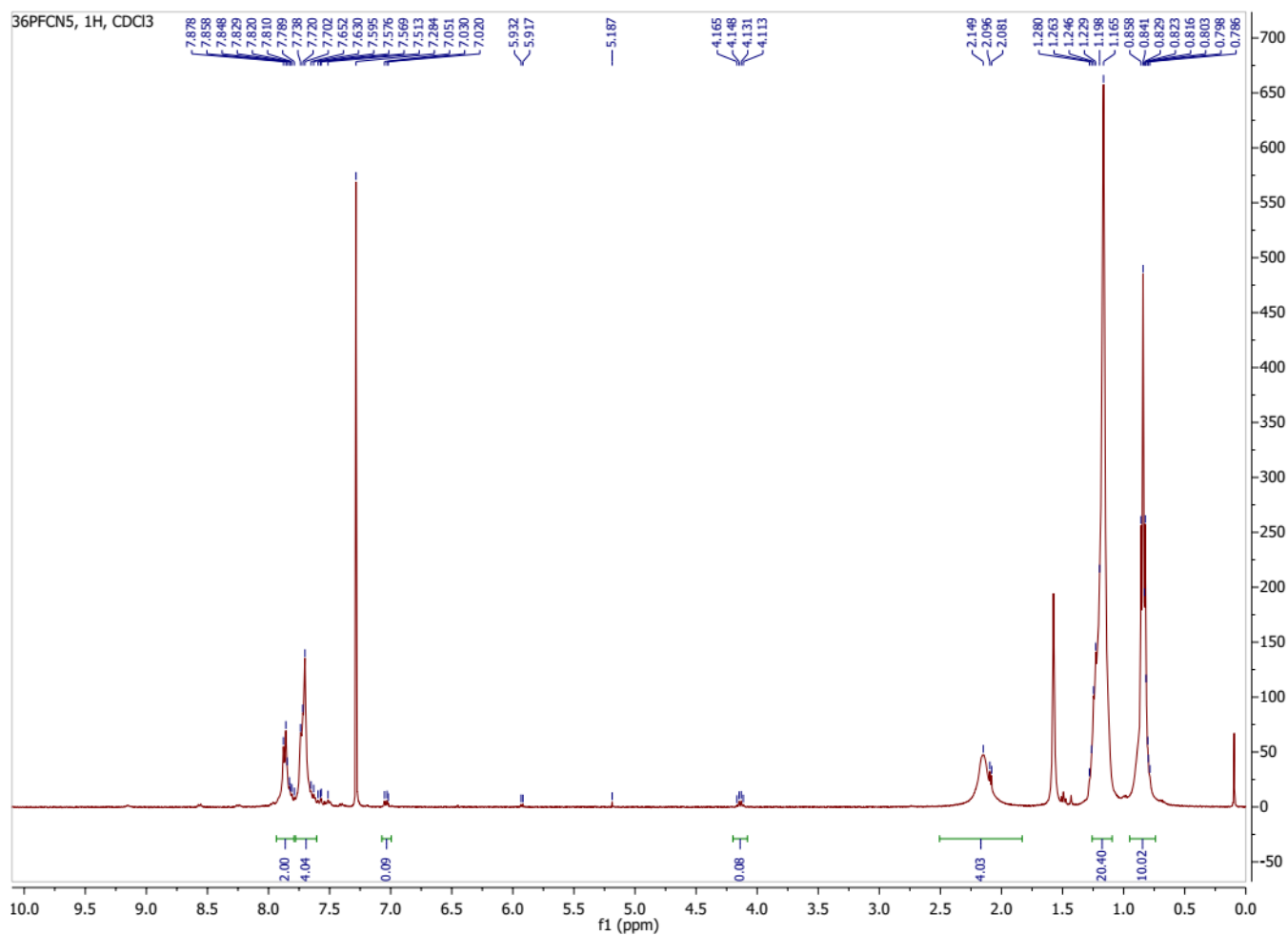


Рисунок П2.8 – Спектр ЯМР ^1H для **36PFCN5**

δ (м.д.) 7.88–7.70, м, 6H флуореновый фрагмент; 7.65–7.71, м, – арильные протоны фенантренового фрагмента; 7.05–7.02, м, арильные протоны концевой группы; 4.16–4.11, м, -O-CH₂-CH₃ концевой группы; 2.15, м, 4H -CH₂- октил, 1.28–1.17, м, 4H+4H+4H+4H+4H -CH₂- октил; 0.86-0.79, м, 4H -CH₂- октил и 6H -CH₃ октил.

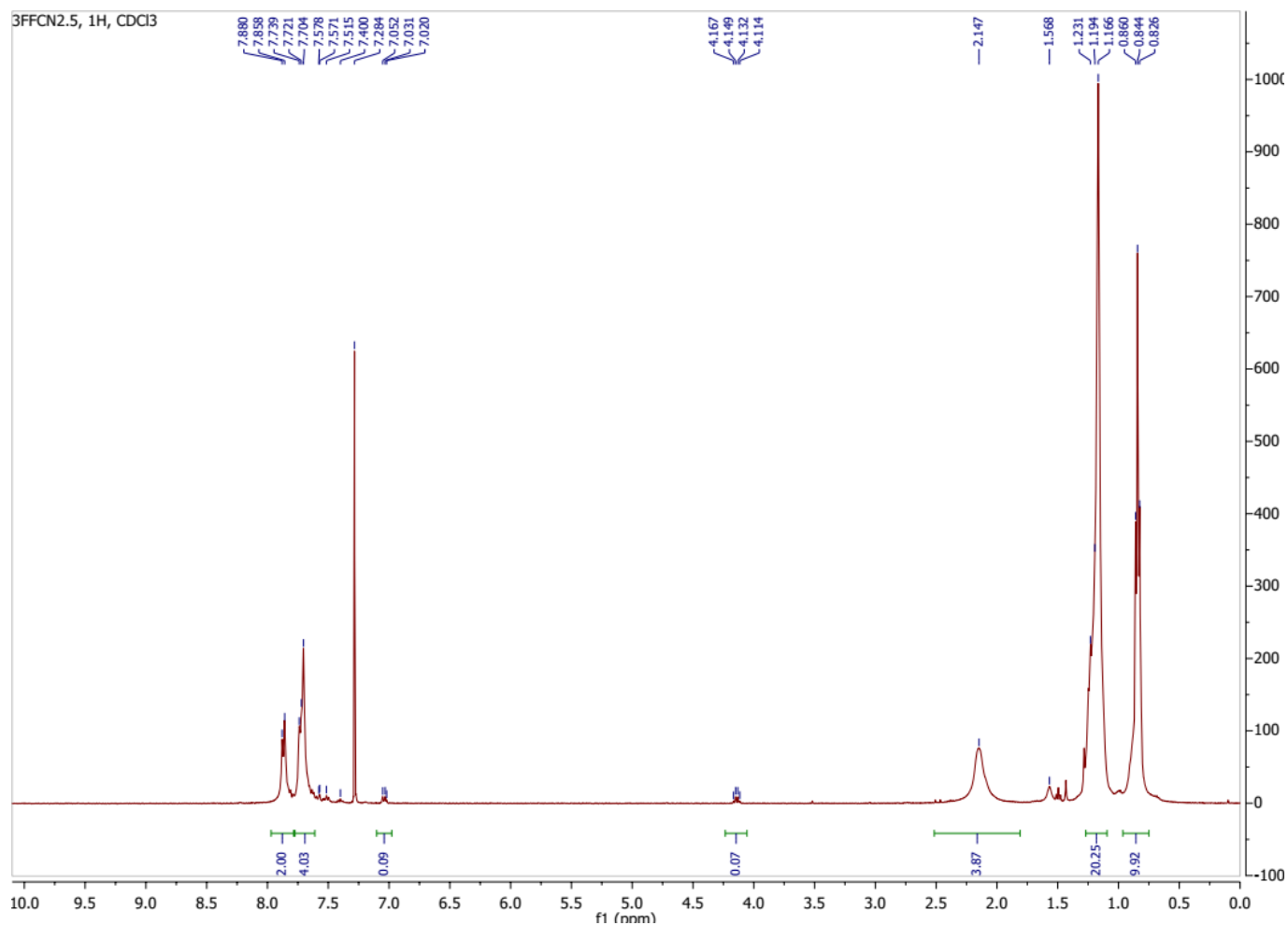


Рисунок П2.9 – Спектр ЯМР ^1H для **3FFCN2.5**

δ (м.д.) 7.88-7.70, м, 6H флуореновый фрагмент; 7.05-7.02, м, арильные протоны концевой группы; 4.17-4.11, м, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ концевой группы; 2.15, м, 4H $-\text{CH}_2-$ октил, 1.23-1.17, м, 4H+4H+4H+4H+4H $-\text{CH}_2-$ октил; 0.86-0.83, м, 4H $-\text{CH}_2-$ октил и 6H $-\text{CH}_3$ ОКТИЛ.

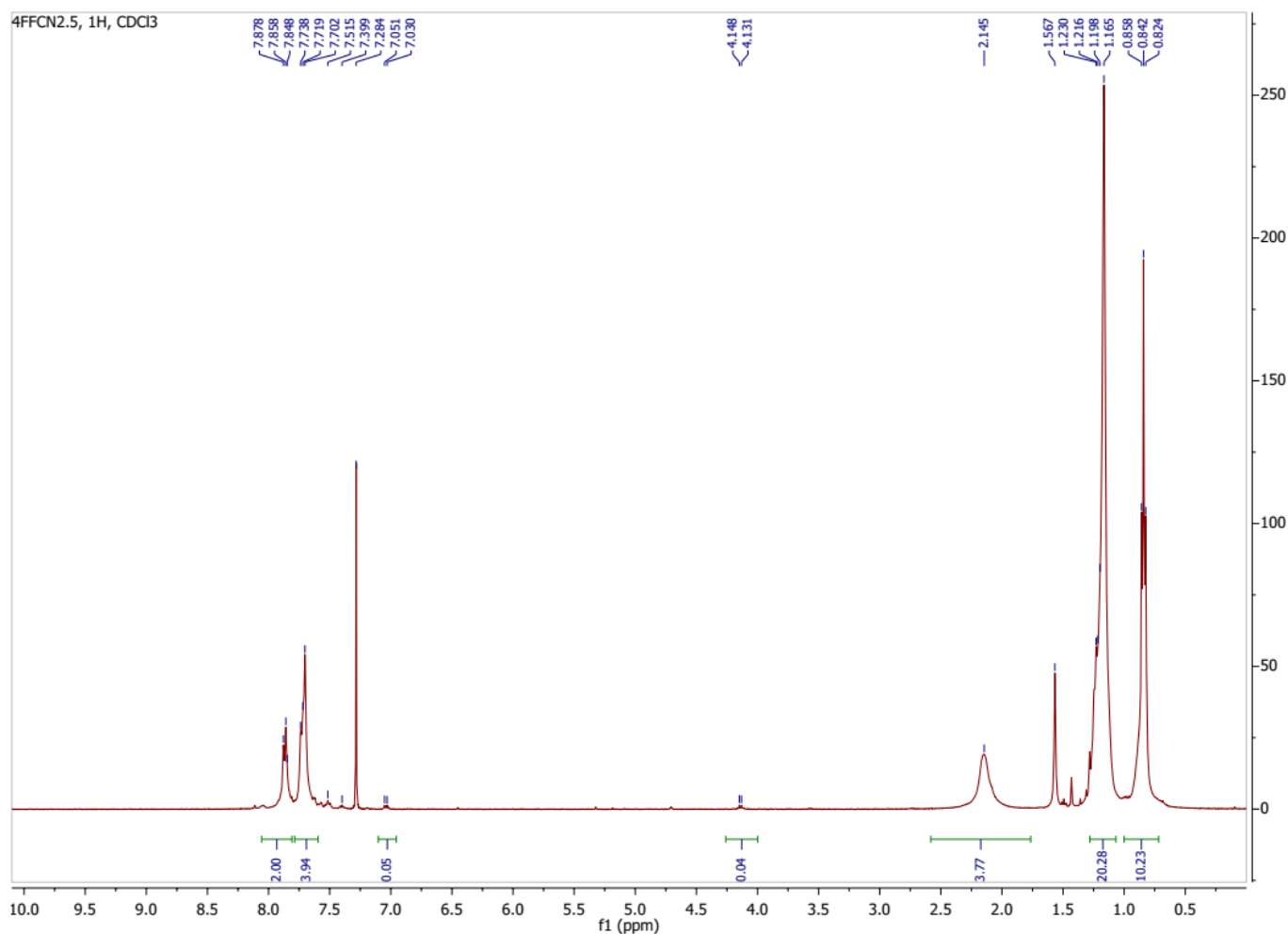


Рисунок П2.10 – Спектр ЯМР ^1H для **4FFCN2.5**

δ (м.д.) 7.88-7.70, м, 6H флуореновый фрагмент; 7.05-7.03, м, арильные протоны концевой группы; 4.15-4.13, м, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ концевой группы; 2.145, м, 4H $-\text{CH}_2-$ октил, 1.23-1.165, м, 4H+4H+4H+4H+4H $-\text{CH}_2-$ октил; 0.86-0.82, м, 4H $-\text{CH}_2-$ октил и 6H $-\text{CH}_3$ октил.

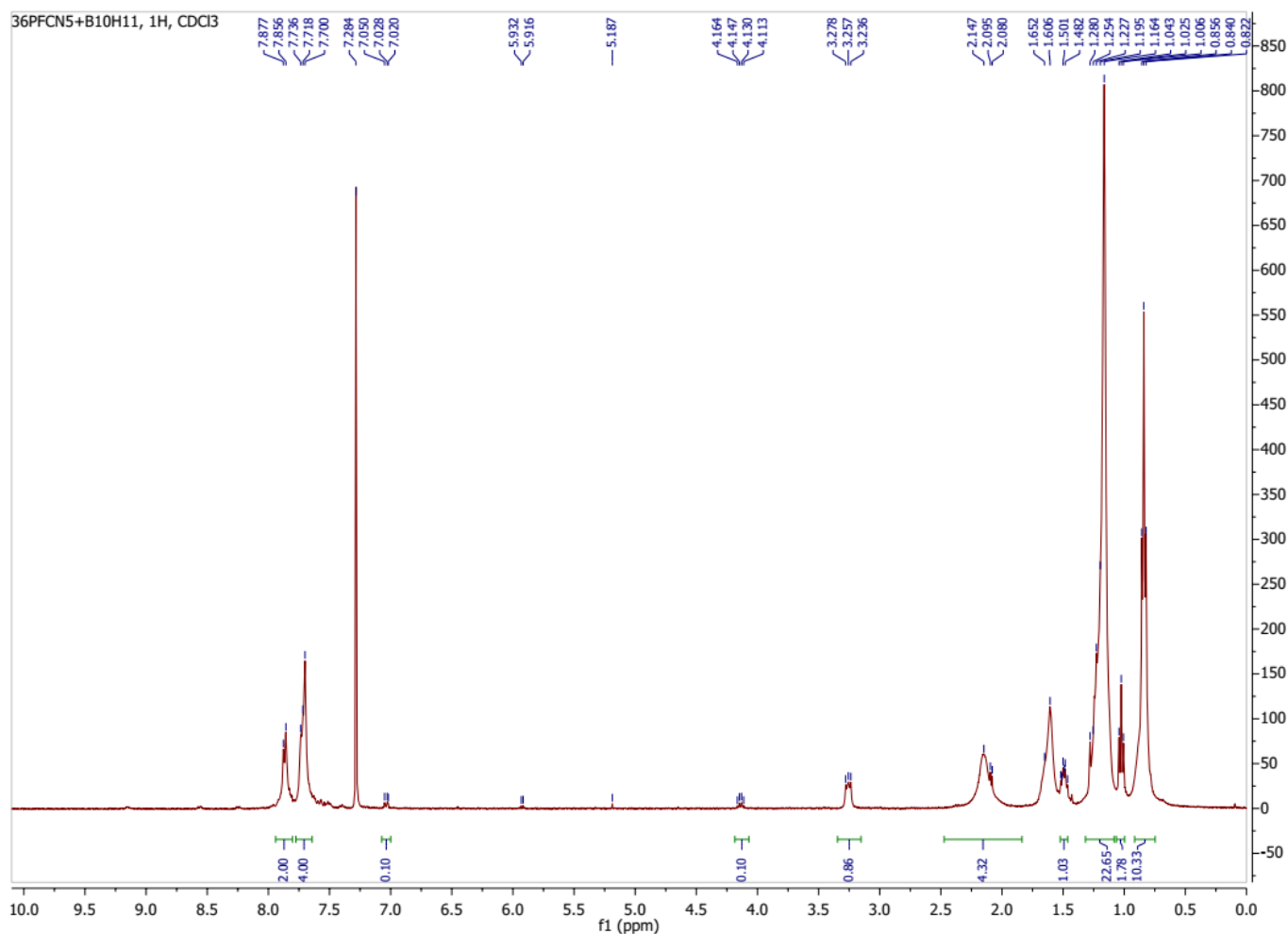


Рисунок П2.11 – Спектр ЯМР ^1H для **36PFCN5+B10H11**

δ (м.д.) 7.88–7.70, м, 6H флуореновый фрагмент; 7.65–7.71, м, – арильные протоны фенантренового фрагмента; 7.05–7.02, м, арильные протоны концевой группы; 4.16–4.11, м, -O-CH₂-CH₂ концевой группы; 3.29–3.24 м(т), 8H N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃; 2.15, м, 4H -CH₂- октил; 1.52-1.46, м, 8H -CH₂- бутил; 1.28–1.17, м, 4H+4H+4H+4H+4H -CH₂- октил; 1.04–1.01, т, 12H N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃; 0.86-0.79, м, 4H -CH₂- октил и 6H -CH₃ октил.

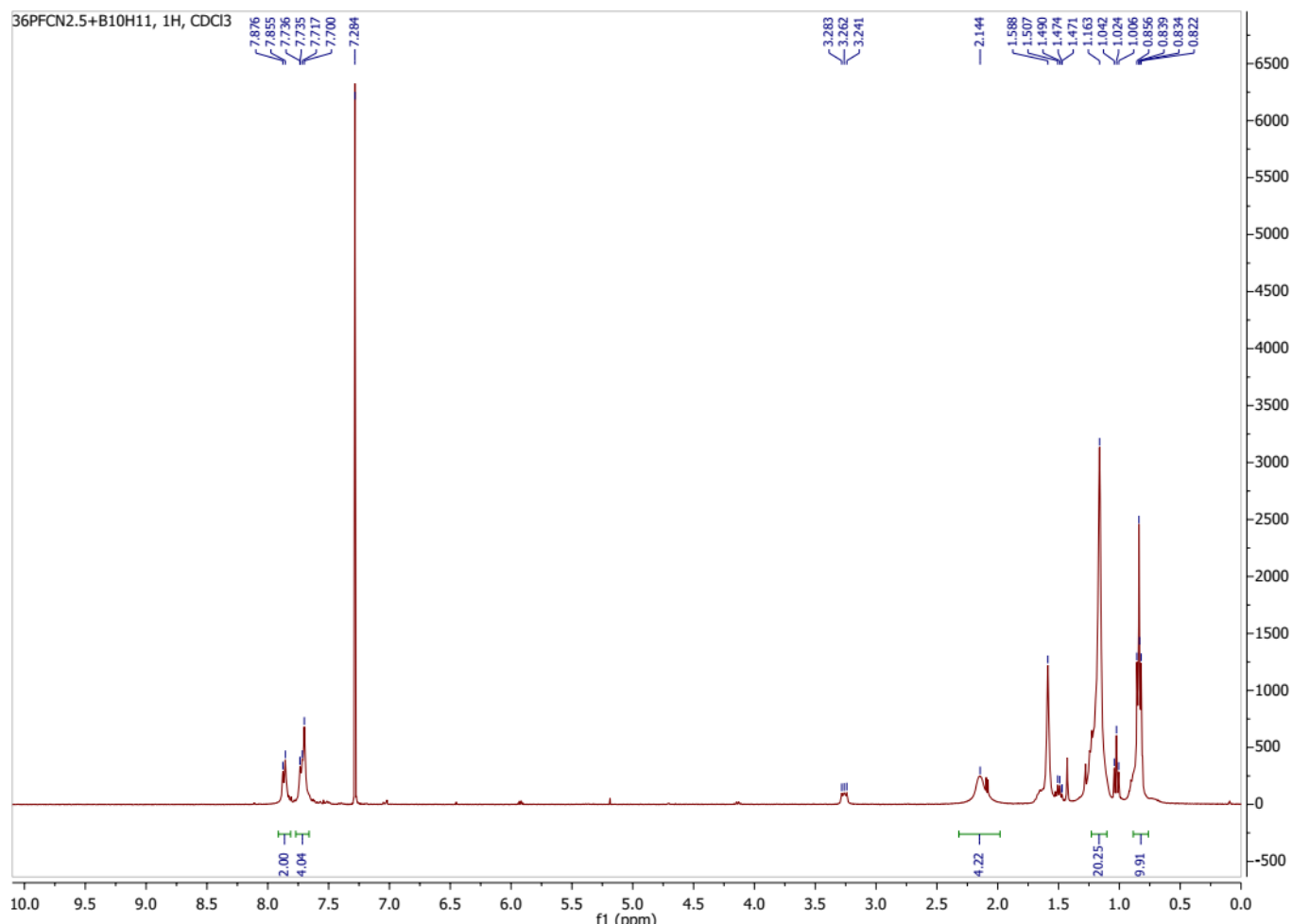


Рисунок П2.12 – Спектр ЯМР ^1H для **36PFCN2.5+B10H11**

δ (м.д.) 7.88–7.70, м, 6H флуореновый фрагмент; 7.65–7.71, м, – арильные протоны фенантренового фрагмента; 3.28–3.24 м(т), N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃; 2.15, м, 4H -CH₂- октил; 1.52-1.46, м, -CH₂- бутил; 1.28–1.17, м, 4H+4H+4H+4H+4H -CH₂- октил; 1.04–1.01, т, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃; 0.86-0.79, м, 4H -CH₂- октил и 6H -CH₃ октил.

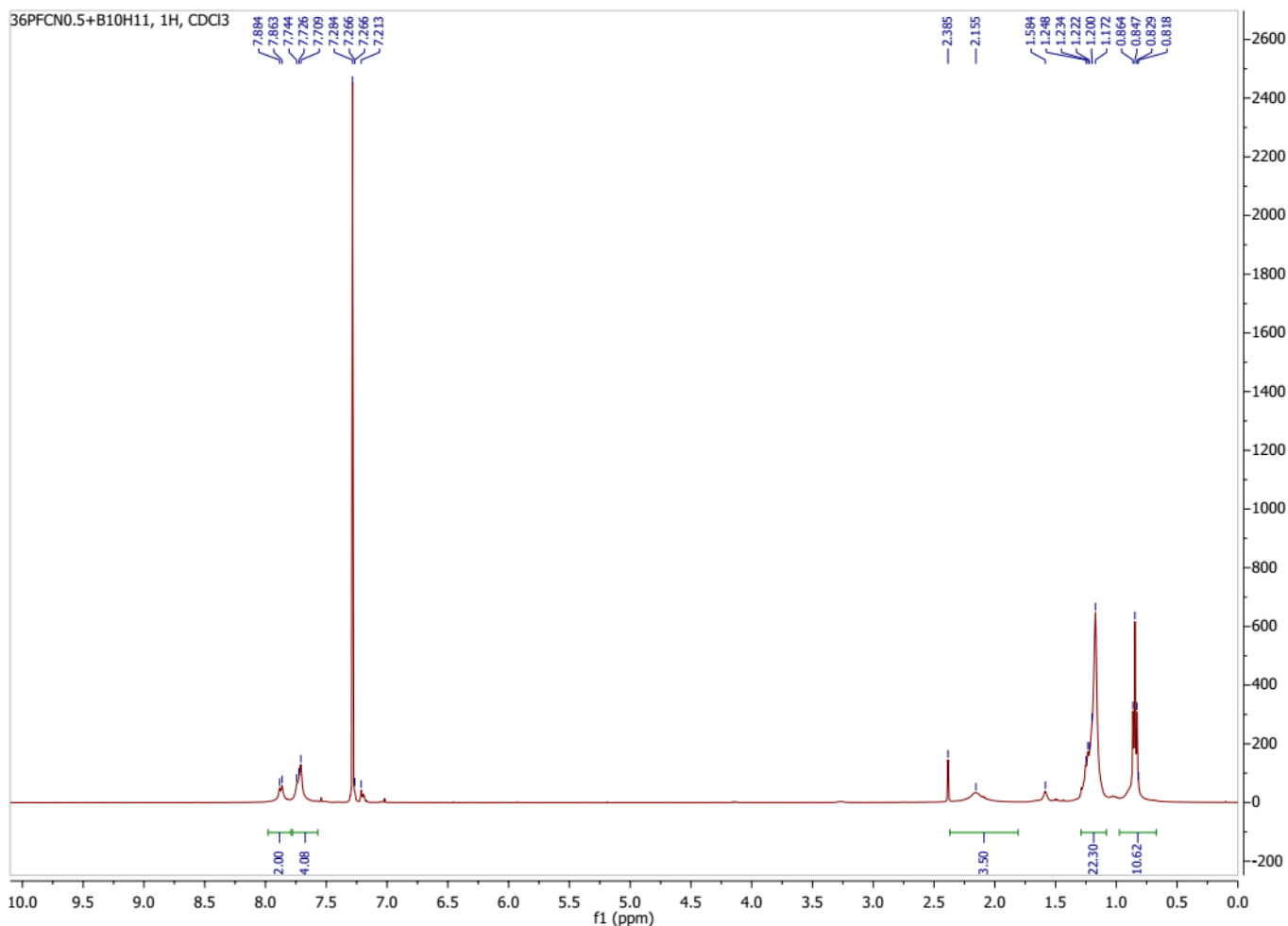


Рисунок П2.13 – Спектр ЯМР ^1H для **36PFCN0.5+B10H11**

δ (м.д.) 7.88–7.70, м, 6H флуореновый фрагмент; 7.65–7.71, м, – арильные протоны фенантренового фрагмента; 7.05–7.02, м, арильные протоны концевой группы; 4.16–4.11, м, -O-CH₂-CH₃ концевой группы; 3.29–3.24 м(т), N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃; 2.15, м, 4H -CH₂- октил; 1.52-1.46, м, -CH₂- бутил; 1.28–1.17, м, 4H+4H+4H+4H+4H -CH₂- октил; 1.04–1.01, т, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃; 0.86-0.79, м, 4H -CH₂- октил и 6H -CH₃ октил.

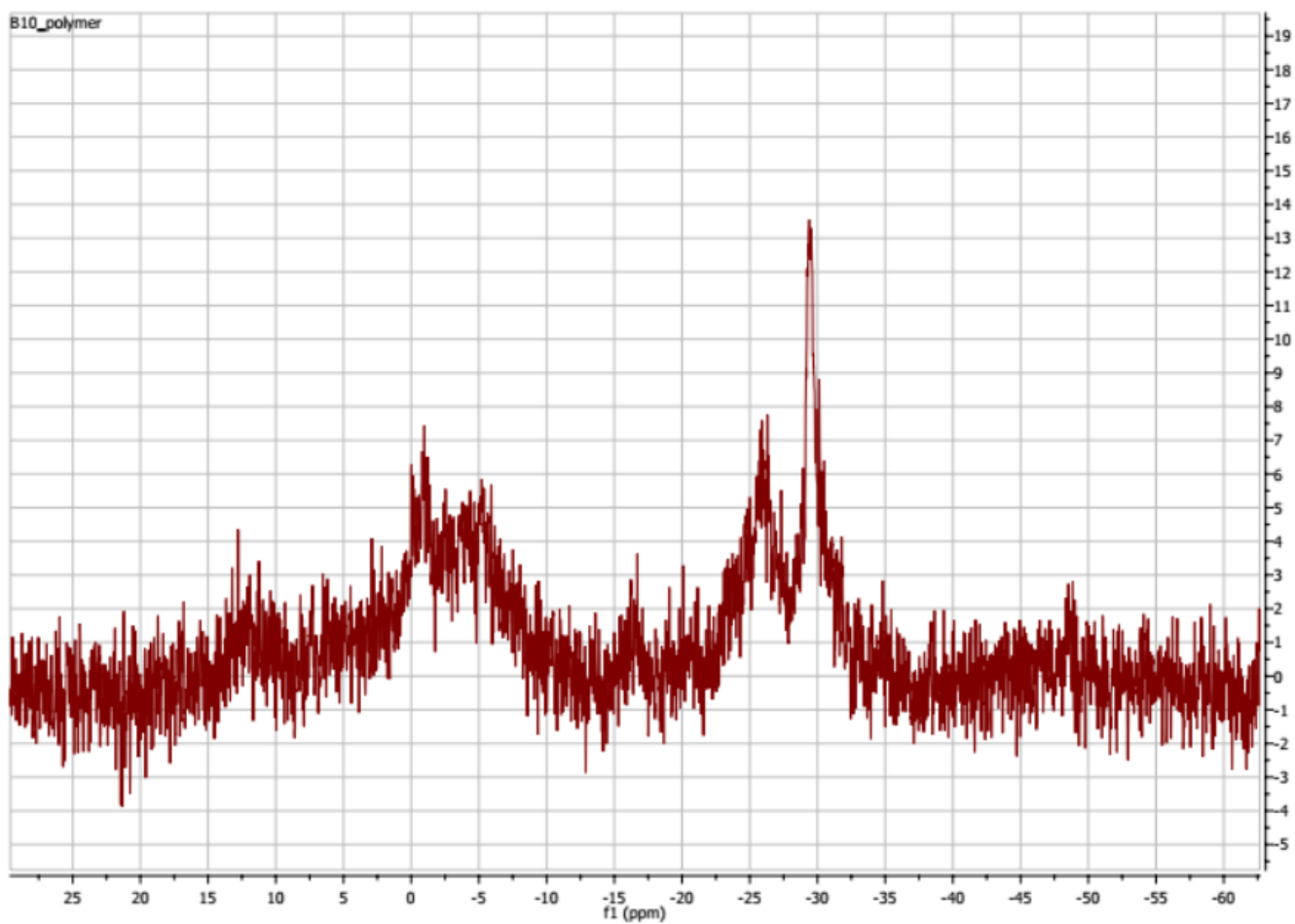


Рисунок П2.14 – Спектр ЯМР ^{11}B для $36\text{PFCN}2.5 + \text{PB}_{10}\text{H}_{11}$

Приложение ПЗ. Данные поглощения и фотолюминесценции образцов, не вошедшие в основную часть обсуждения результатов

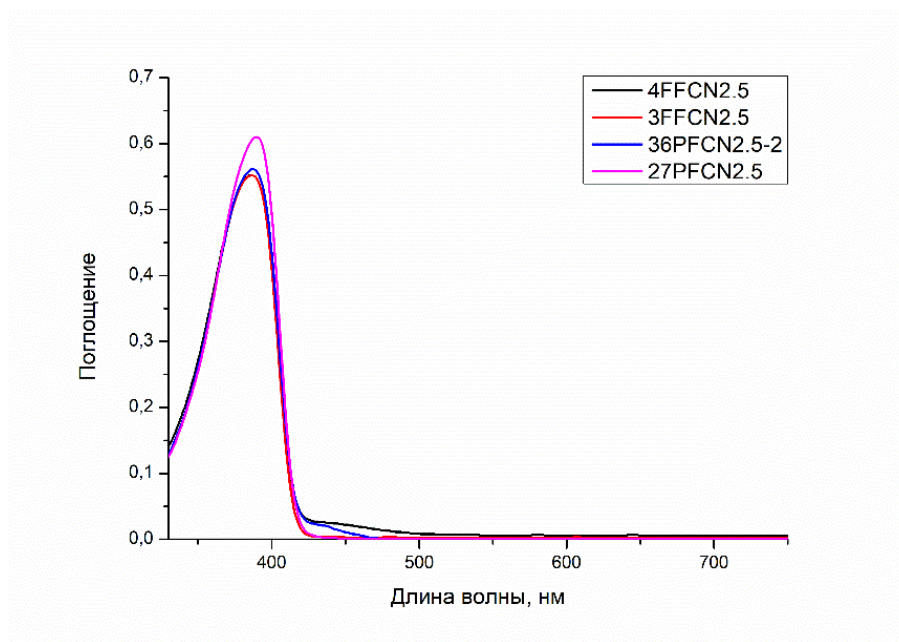


Рисунок ПЗ.1 – Сравнение интенсивностей поглощения растворов СПФ в хлороформе для образцов с 2.5 мол.% содержания сомономера

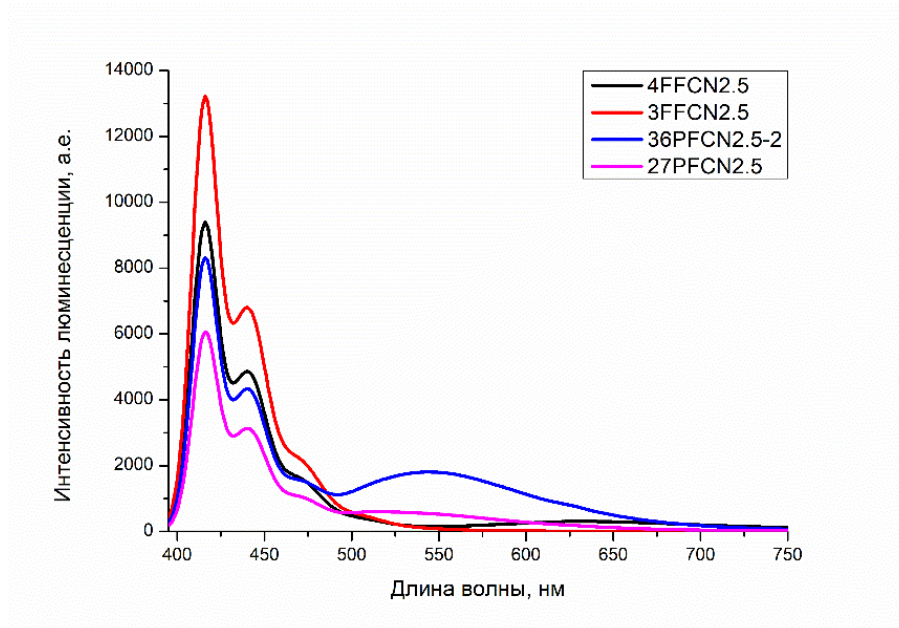


Рисунок ПЗ.2 – Сравнение интенсивности люминесценции растворов СПФ в хлороформе для образцов с 2.5 мол.% содержания сомономера

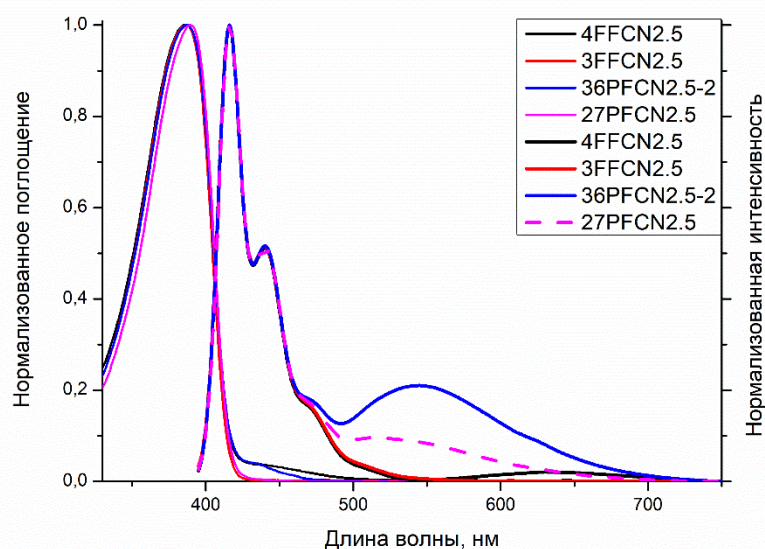


Рисунок ПЗ.3 – Сравнение спектров поглощения и люминесценции растворов СПФ в хлороформе для образцов с 2.5 мол.% содержания сомомера

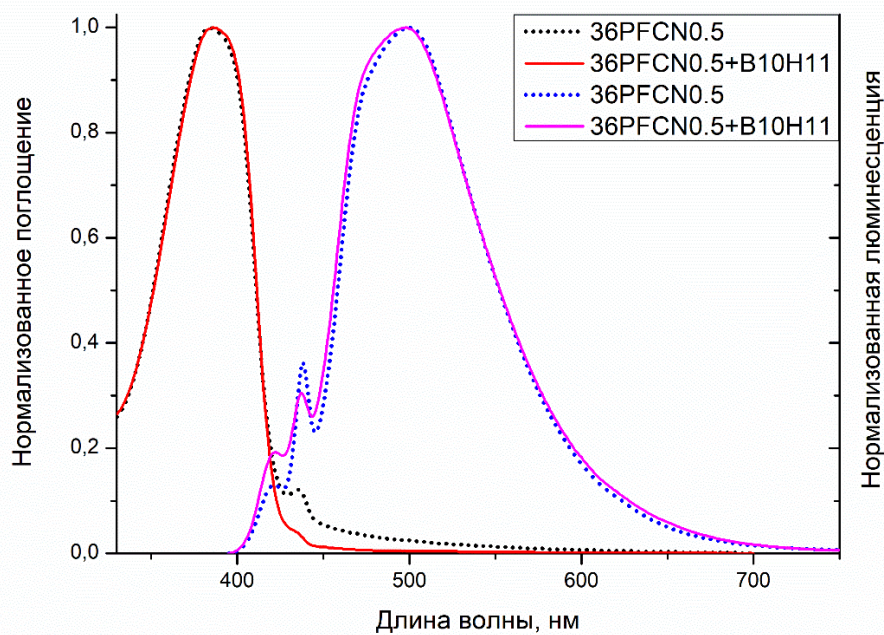


Рисунок ПЗ.4 – Сравнение спектров поглощения и люминесценции для пленок образцов **36PFCN0.5** до и после модифицирования кластерами бора

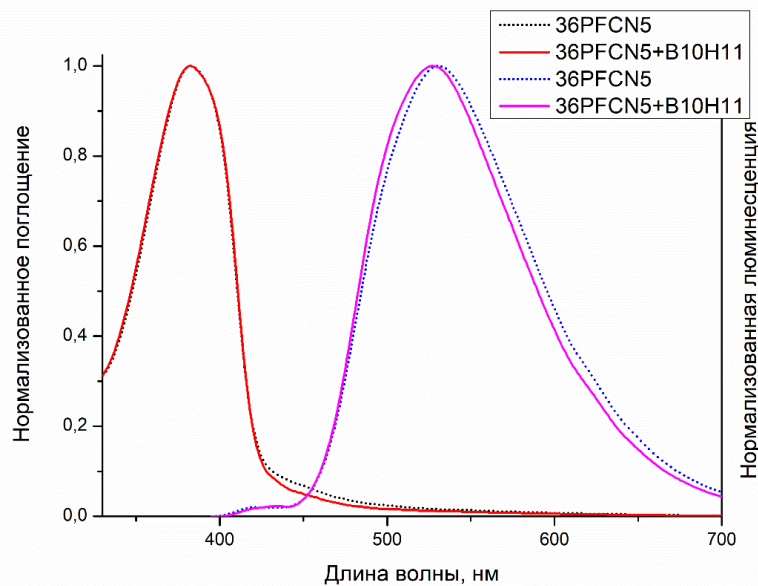


Рисунок П3.5 – Сравнение спектров поглощения и люминесценции для пленок образцов **36PFCN5^I** до и после модифицирования кластерами бора

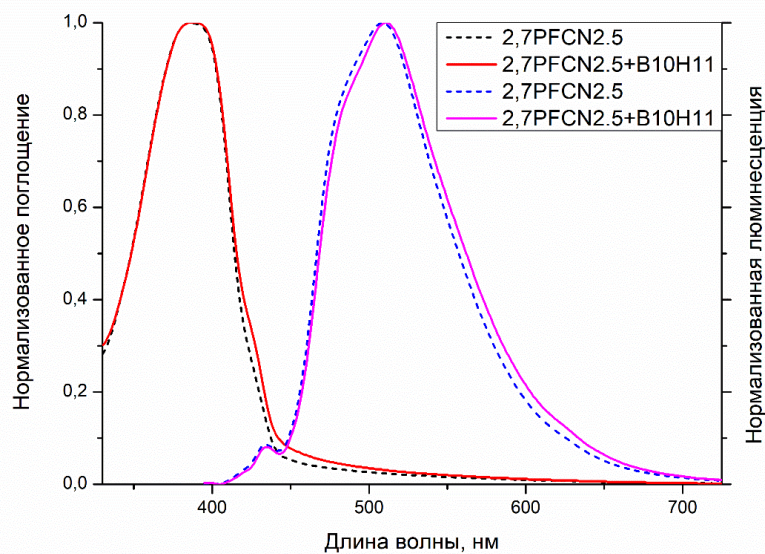


Рисунок П3.6 – Сравнение спектров поглощения и люминесценции для пленок образцов **27PFCN2.5** до и после модифицирования кластерами бора

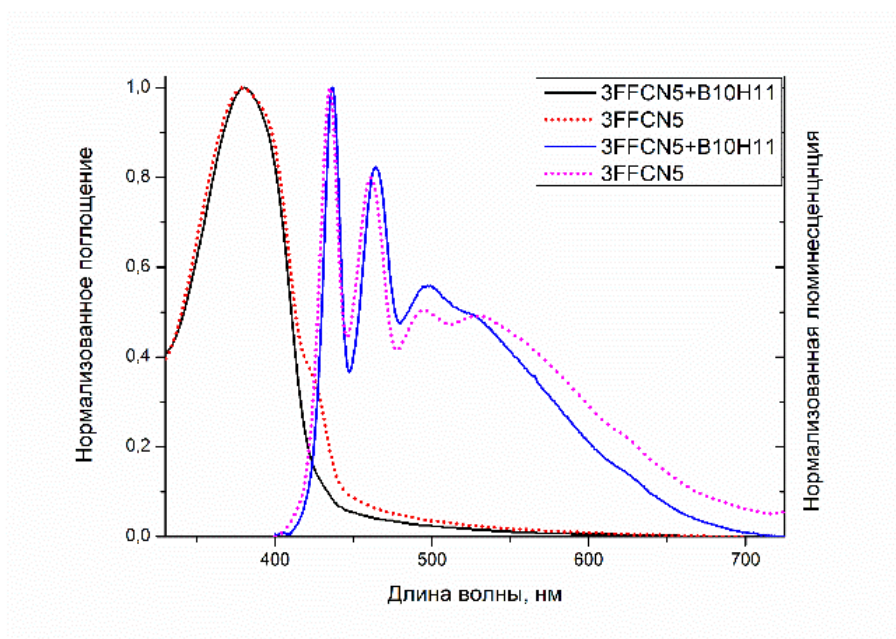


Рисунок П3.7 – Сравнение спектров поглощения и люминесценции для пленок образцов **3FFCN5** до и после модифицирования кластерами бора

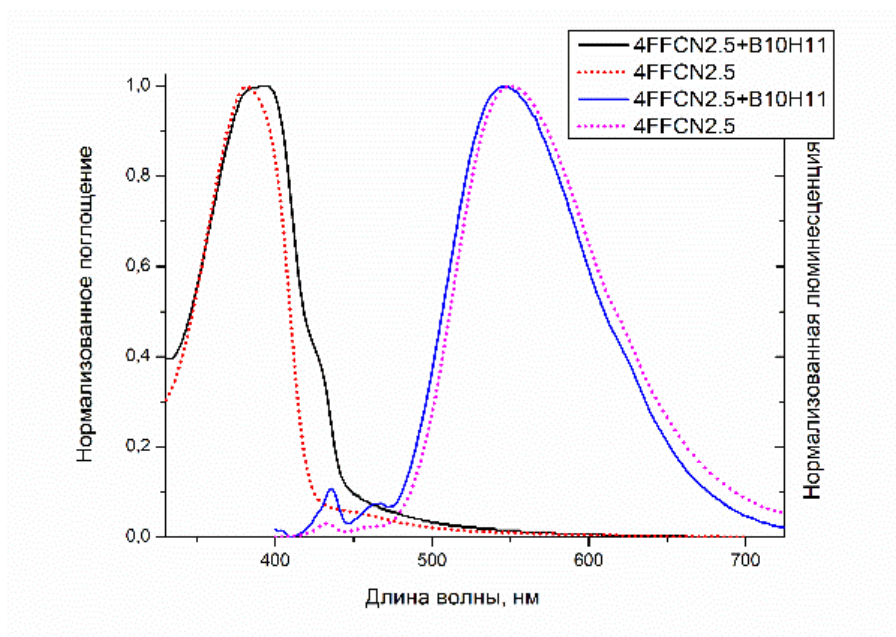


Рисунок П3.8 – Сравнение спектров поглощения и люминесценции для пленок образцов **4FFCN2.5** до и после модифицирования кластерами бора

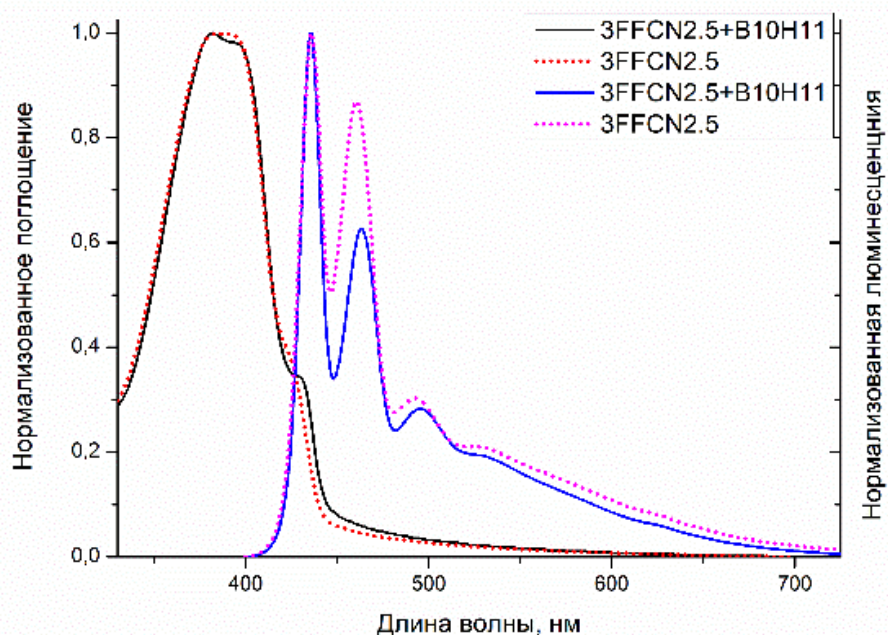


Рисунок П3.9 – Сравнение спектров поглощения и люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 385 \text{ nm}$) для пленок образцов **3FFCN2.5** до и после модифицирования

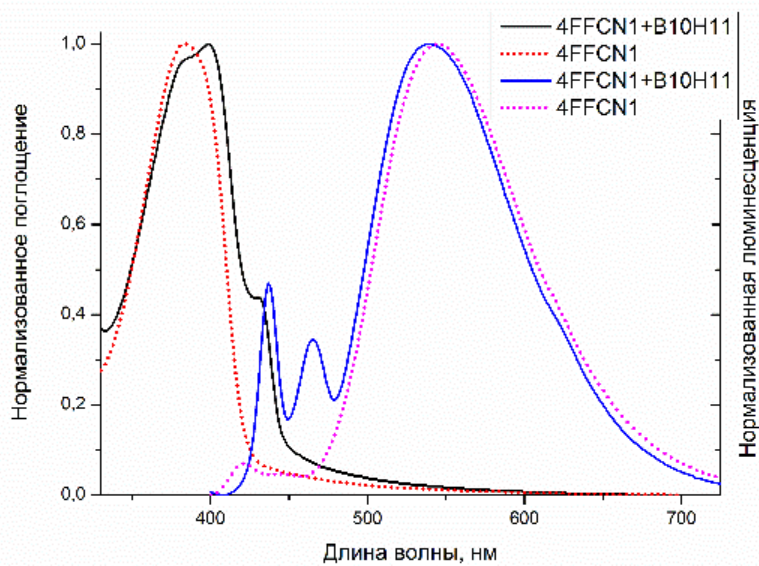


Рисунок П3.10 – Сравнение спектров поглощения и люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 385 \text{ nm}$) для пленок образцов **4FFCN1** до и после модифицирования

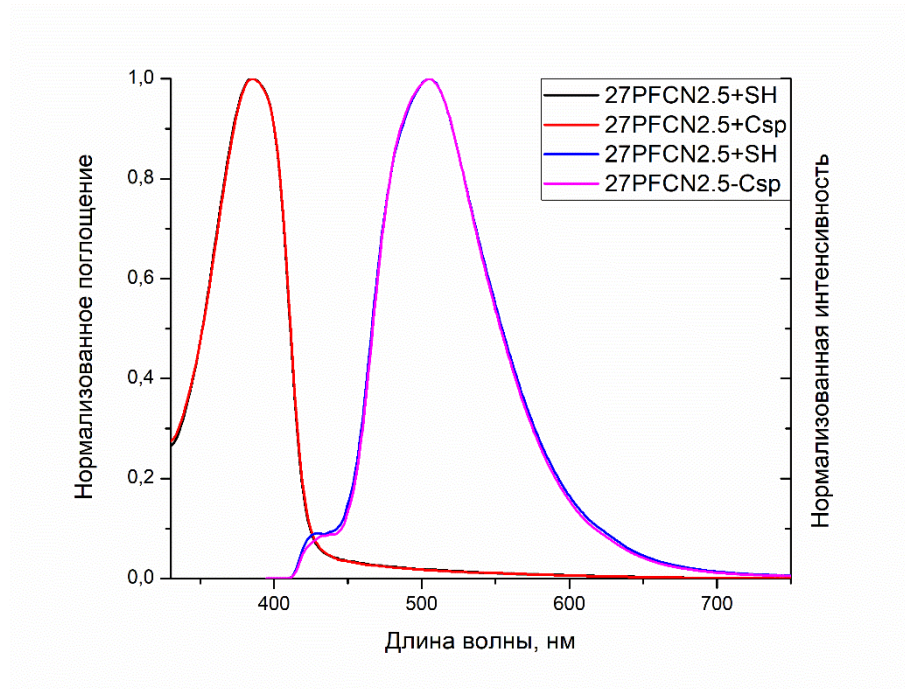


Рисунок П3.11 – Сравнение спектров поглощения и люминесценции пленок СПФ **27PFCN2.5-Csp** и **27PFCN2.5-SH**

Приложение П4. Полный список публикаций по теме исследования

Статьи в рецензируемых журналах:

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 [et al] // *Materials*. – 2023. – V. 3. – № 16. – P. 5592. DOI: 10.3390/ma16165592
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 [et al] // *Micro*. – 2023. – № 3. – P. 930. DOI: 10.3390/micro3040063
3. Yakimanskiy, A. Fluorene-based π -conjugated polymers for OLEDs: advances, opportunities, and challenges / A. Yakimanskiy, M. Mitroshin, T. Chulkova // *Mendeleev Communications*. – 2024. – V. 34. – P. 609–629. DOI: 10.1016/j.mencom.2024.09.001
4. Lypenko, D. Photocurrent in the Polyfluorene Copolymer/PTCDI Heterojunction Enhanced by Reabsorption of Fluorescence Emission / D. Lypenko, A. Aleksandrov, A. Dmitriev, A. Yakimanskiy [et al] // *Chinese Journal of Polymer Science*. – 2024. – V. 42. – P. 1941–1947. DOI: 10.1007/s10118-024-3231-4
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 [et al] // *Chinese Journal of Polymer Science*. – V. 43. P. – 2222–2230. DOI: 10.1007/s10118-025-3448-x

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 и др. // XIII-я Научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «НЕДЕЛЯ НАУКИ-2023» (с междунар. участием) (Санкт-Петербург, 11–13 апреля 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 и др. // XXVI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с междунар. участием) (Нижний Новгород, 18–20 апреля 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, 29–31 мая 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 и др. // XIX Междунар. научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (п. Эльбрус, 3–8 июля 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 и др. // XIX Междунар. научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (п. Эльбрус, 3–8 июля 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 [et al] // 9th international fall school on organic electronics IFSOE 2023 (Moscow, 15–19 October 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 и др. // Всероссийская конференция с междунар. участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 13–17 ноября 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 и др. // XXVII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с междунар. участием) (Нижний Новгород, 16–18 апреля 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 и др. // Всероссийская конференция по люминесценции LUMOS 2024 (Москва, 23–26 апреля 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 и др. // Девятая всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2024» (Москва, 1–3 июля 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 [et al] // XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists “MENDELEEV 2024” (Saint-Petersburg, 2–6 September 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 и др. // XI Всероссийский с междунар. участием Молодежный научный форум «Open Science 2024» (Гатчина, 13–15 ноября 2024). – С. 155.

13. Якиманский, А.А. Сополимеры флуорена и дикарбонитрильных производных стилибена и фенантрена – материалы для полимерных органических диодов и фотодиодов / А.А. Якиманский, Т.Г. Чулкова, Д.А. Лыпенко и др. // XVI междунар. конференция «Прикладная оптика-2024» (Санкт-Петербург, 17–18 декабря 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 и др. // XXVIII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с междунар. участием). (Нижний Новгород, 15–17 апреля 2025). – С. 310.

15. Якиманский, А.В. Функционализированные полифлуорены для применения в оптоэлектронике и хемосенсорике / А.В. Якиманский, Т.Г. Чулкова, А.А. Якиманский и др. // Всероссийская конференция «Полимеры и композиты на их основе: прикладные и экологические решения» (Казань, 21–24 апреля 2025). – С. 8.

16. Якиманский, А.А. Сополимеры флуорена и дикарбонитрильных производных стилибена и фенантрена – материалы для оптоэлектронных и хемосенсорных устройств / А.А. Якиманский, Т.Г. Чулкова, Д.А. Лыпенко и др. // XXI Междунар. научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (п. Эльбрус, 6–11 июля 2025 г.). – С. 333.

17. Чулкова, Т.Г. Синтез и применение сополифлуоренов в оптоэлектронике и хемосенсорике / Т.Г. Чулкова, А.А. Якиманский, К.И. Ильина и др. // Всероссийская научная конференция с междунар. участием «Невская фотоника-2025» (Санкт-Петербург, 13–18 октября 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 и др. // «Современные проблемы науки о полимерах», 17-я Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с междунар. участием (Санкт-Петербург, 27–30 октября 2025). – С. 74.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю и глубокую признательность своему научному руководителю к.х.н. Чулковой Татьяне Геннадьевне, заведующему лабораторией №14 Института высокомолекулярных соединений «Полимерных наноматериалов и композиций для оптических сред» д.х.н. Якиманскому Александру Вадимовичу, а также сотрудникам лаборатории Жуковой Е.В., к.х.н. Каскевич К.И., к.х.н. Кашиной А.В., Краснопеевой Е.Л., асп. Ильиной К.И., асп. Митрошину А.М. за помощь и поддержку на различных этапах диссертационной работы.

Автор выражает благодарность:

- сотрудникам лаб. №21 Спектроскопии полимеров филиала НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС за проведение спектральных исследований;
- сотрудникам лаб. Электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, д.ф.-м.н. Тамееву А.Р., к.х.н. Александрову А.Е., к.ф.-м.н. Дмитриеву А.В., к.х.н. Лыпенко Д.А., к.х.н. Некрасовой Н.В., к.х.н. Позину С.И. за проведение комплексных исследований электрофизических свойств полученных полимеров.
- сотрудникам лаб. Химии бора и гидридов Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН за предоставленные соединения бора.
- сотруднику центра Оптических и лазерных методов исследования вещества Санкт-Петербургского государственного университета, д.ф.-м.н. Колесникову И.Е. за изучение абсолютных квантовых выходов флуоресценции полученных материалов.
- ассоциированному профессору Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, химический факультет., д.х.н. Савилову С.В. за изучение поверхности образцов с помощью методов АСМ и СЭМ.

Автор выражает благодарность профессору кафедры Физической органической химии Института химии СПбГУ, д.х.н. Боярскому Вадиму Павловичу за навыки и знания, полученные за время выполнения дипломной работы под его руководством в период обучения в Институте химии.