

На правах рукописи



Казанцев Максим Сергеевич

**СТРУКТУРА, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ
СОПРЯЖЕННЫХ ГЕТЕРОАРИЛЕН-СОДЕРЖАЩИХ
СООЛИГОМЕРОВ И СОКРИСТАЛЛОВ АРЕНОВ
ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ**

1.4.4 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Новосибирск – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

Научный консультант

Доктор физико-математических наук, доцент
Профессор физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова
Паращук Дмитрий Юрьевич

Официальные оппоненты

Доктор химических наук,
Главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института «Международный томографический центр»
Сибирского отделения Российской академии наук
Романенко Галина Владиславовна

Доктор химических наук,
Ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного
учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»
Захаров Борис Александрович

Доктор физико-математических наук,
Главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
Тамеев Алексей Раисович

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского
Сибирского отделения Российской академии наук

Защита диссертации состоится «17» мая 2024 года в 09:30 час.
на заседании диссертационного совета 24.1.192.02
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук
по адресу: г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
и на сайте организации: <http://web3.nioch.nsc.ru/nioch/index.php/ru/>
Автореферат разослан «__» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, д.х.н.,
e-mail: dissovet@nioch.nsc.ru



Лузина Ольга Анатольевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Органическая оптоэлектроника – область знаний на стыке физической и органической химии, материаловедения, физики конденсированного состояния и полупроводников, оптики, квантовой химии. Междисциплинарный характер исследований, а также возможность коммерциализации и производства устройств привели к бурному развитию органической электроники и смежных областей в последние десятилетия. В настоящее время светодиоды на основе органических материалов активно используются на экранах смартфонов, телевизоров, планшетов и прочих электронных устройств. Другие устройства, например, органические солнечные батареи, органические полевые транзисторы (ОПТ) и сенсоры, находятся на стадии развития. Устройства на основе органических молекул обладают рядом преимуществ перед традиционными аналогами, в частности, следует отметить: гибкость; легкость; возможность настройки характеристик, благодаря высокой вариативности химической структуры и свойств соединений; малое количество вещества, необходимое для изготовления устройства; простота и дешевизна процессов; биосовместимость; чувствительность к внешним воздействиям и др. Эти преимущества позволяют органической оптоэлектронике конкурировать с кремниевой и находить свои уникальные применения.

Широко развитая методология органического синтеза позволяет получать соединения с различной структурой, как химической, так и кристаллической, а значит и с разными свойствами. Однако, целенаправленный молекулярный дизайн соединений с востребованными функциональными свойствами, в настоящее время, все еще не реализуется – получение материалов с необходимыми характеристиками, обычно, осуществляется методом “проб и ошибок”. Для того, чтобы подойти ближе к решению данной проблемы необходимы систематические исследования фундаментальных закономерностей связи структуры со свойствами материалов, а также развитие супрамолекулярных подходов контроля кристаллической упаковки и свойств.

Степень разработки темы исследования. Первые ОПТ были продемонстрированы в конце 80-х г. прошлого столетия. Активным компонентом таких устройств выступали тонкие полимерные пленки, наносимые из раствора. Первые ОПТ на основе монокристаллов ароматических соединений, а также первые светоизлучающие транзисторы были получены и исследованы в начале 2000-х. Однако реализация эффективного сбалансированного амбиполярного транспорта зарядов в сочетании с яркой фото- и электролюминесценцией, стабильностью всё еще труднодостижима. К моменту начала выполнения диссертационной работы в литературе были представлены несколько классов

светоизлучающих полупроводниковых материалов на основе олигоаценов, олиготиофенов, тиофен-фениленовых соолигомеров, производных дистирилбензола, олигофуранов, и один пример фуран-фениленового соолигомера. Кристаллы последнего были получены методом физического парового транспорта (ФПТ) и проявили дырочный транспорт с электролюминесценцией, однако систематического исследования связей структуры олигомеров со свойствами не проводилось. Соединения с эффектом усиления люминесценции в агрегированном состоянии начали активно исследоваться в начале 2000-х, и заслужили большое внимание благодаря возможности использования в качестве флуоресцентных меток, компонентов сенсоров и механофлуорохромных материалов. Востребованными представляются многофункциональные материалы с оптическим откликом на внешние воздействия. Помимо варьирования структуры с помощью органического синтеза важными являются подходы контролирования кристаллической структуры и свойств материалов с помощью физико-химических методов, в частности, направленной кристаллизации, молекулярного допирования. К началу выполнения диссертационной работы был предложен ряд подходов для кристаллизации органических полупроводников из пара и из раствора. Допирование полупроводниковых материалов применяется для неорганических полупроводников для реализации необходимых параметров транспорта зарядов, однако молекулярное допирование органических светоизлучающих кристаллов представлено несколькими примерами.

Цель работы – установить связь химической структуры соединений, способа роста, структуры и состава кристаллов сопряженных гетероарилен-содержащих соолигомеров и аренов, перспективных для органической оптоэлектроники, с их физико-химическими, оптическими и полупроводниковыми характеристиками.

Необходимо было решить следующие **задачи**:

- Изучить физико-химические свойства серии производных гетероарилен-содержащих соолигомеров и аренов.
- Предложить подходы для кристаллизации, варьирования химической и кристаллической структуры соединений. Получить кристаллические образцы соединений, установить их структуру, фазовый состав и фотолюминесцентные характеристики.
- Изготовить органические полевые транзисторы на основе кристаллов и изучить их электрические характеристики. Провести сравнение характеристик транзисторов на основе кристаллов, полученных различными методами.
- Выявить связь структуры, способа роста и молекулярного допирования с оптоэлектронными свойствами кристаллов. Предложить подходы для

дизайна и контроля функциональных свойств органических светоизлучающих полупроводников.

- Выявить в серии исследуемых соединений наиболее перспективные материалы для органической оптоэлектроники.

Научная новизна работы.

1. Впервые изготовлены и изучены монокристаллические органические полевые транзисторы на основе кристаллов гетероарилена-содержащих линейных сопряженных соолигомеров в геометрии с верхним затвором и верхними электродами.
2. Впервые проведено систематическое сравнительное исследование полупроводниковых характеристик органических кристаллов, полученных из раствора и из пара.
3. Впервые получены и исследованы многофункциональные монокристаллы, сочетающие транспорт зарядов, люминесценцию и высокую механическую гибкость.
4. Впервые для материалов с эффектом усиления фотолюминесценции в агрегированном состоянии показано, что термическое воздействие и фазовый переход не приводят к существенному снижению эффективности фотолюминесценции кристаллических образцов.
5. Впервые проведено исследование производных 2-((9Н-флуорен-9-илиден)метил)пиридина, как перспективного структурного блока для органической оптоэлектроники.
6. Для образцов 2-((9Н-флуорен-9-илиден)метил)-5-([2,2'-битиофен]-5-ил)пиридина продемонстрирован редкий эффект обратимого механофлуорохромизма.
7. Впервые получена и систематически исследована серия материалов на основе фуран-фениленовых соолигомеров, в том числе фуран-фенилены с высокой растворимостью и возможностью получения полупроводниковых материалов из раствора. Показан высокий квантовый выход фотолюминесценции и эффективный транспорт зарядов в кристаллах фуран-фениленов, полученных из раствора.
8. Впервые систематически исследовано влияние количества ароматических фрагментов соолигомеров на полупроводниковые свойства.
9. Впервые продемонстрирована эффективность избирательного введения фторных заместителей в фенильные фрагменты для оптимизации структуры и свойств соолигомеров.
10. Впервые для фуран-содержащих полупроводников достигнут эффективный электронный и амбиполярный транспорт зарядов с электролюминесценцией органических полевых транзисторов.
11. Впервые предложен подход кристаллизации органических сопряженных линейных молекул на наклонных подложках для

контролирования размера и ориентации кристаллических полупроводниковых доменов.

12. Впервые апробирован метод кристаллизации в присутствии добавок для светоизлучающих и полупроводниковых материалов, востребованных для органической фотоники и электроники. Показана применимость данного подхода для получения метастабильных полиморфных форм.

Теоретическая и практическая значимость работы. Проведенные исследования востребованы с фундаментальной точки зрения, поскольку вносят существенный вклад в современные знания о структуре, молекулярной архитектуре, способах получения и функциональных характеристиках материалов на основе фуран- и тиофен-содержащих производных, аценов. С прикладной точки зрения полученные материалы могут быть востребованы для изготовления устройств органической оптоэлектроники, в частности, органических полевых и светоизлучающих транзисторов, лазеров, сенсоров, сцинтилляторов. Предложенные подходы для кристаллизации, допирования и настройки свойств материалов могут быть использованы в области материаловедения, фотоники и инженерии новых оптоэлектронных систем.

Методология и методы исследования. В настоящей диссертации использовался мультидисциплинарный подход, включающий широкий набор физико-химических методов, среди которых: циклическая вольтамперометрия, термический анализ, оптическая спектроскопия, в том числе метод фотолюминесцентной спектроскопии твердого тела, методы времязрешенной флуоресцентной спектроскопии, методы оптической микроскопии, порошковой и монокристалльной рентгеновской дифракции, методы квантовохимических расчетов и электрофизические измерения.

Положения, выносимые на защиту

1. Дырочная подвижность монокристаллов фуран- и тиофен-фениленов в полевых транзисторах с верхним затвором находится в диапазоне $\sim 0.05-0.3 \text{ см}^2/\text{Вс}$ и принципиально не зависит от количества сопряженных фрагментов и метода роста кристаллов.
2. Многократное механическое изгибание светоизлучающих полупроводниковых кристаллов 1,4-бис(5'-гексил-[2,2'-битиофен]-5-ил)бензола приводит к снижению подвижности зарядов, при этом эффективность фотолюминесценции сохраняется.
3. Производные ((9Н-флуорен-9-илиден)метил)фенила, обладающие конформационной подвижностью, проявляют эффект усиления фотолюминесценции в агрегированном состоянии, механо- и термофлуорохромизм за счет конформационных перестроек в кристаллах.
4. Избирательное введение заместителей позволяет варьировать структуру, тип агрегации, фотоокислительную стабильность,

- фотолуминесцентные и полупроводниковые свойства фуран-фениленовых соолигомеров.
5. Фуран-фениленовые соолигомеры способны проявлять дырочный, электронный и амбиполярный транспорт зарядов, что делает их перспективными светоизлучающими полупроводниками.
 6. Кристаллизация полупроводниковых пленок на наклонных подложках позволяет оптимизировать ориентацию и латеральные размеры доменов.
 7. Предложенные критерии структурной совместимости матрицы и допанта позволяют проводить их отбор для получения допированных кристаллов.
 8. Кристаллизация органических сопряженных малых молекул в присутствии добавок позволяет контролировать полиморфизм и оптоэлектронные свойства кристаллов.

Личный вклад автора. Выбор направления исследований, постановка цели и задач, интерпретация и обобщение полученных данных, формулировка выводов принадлежат автору данной работы. Автор диссертации принимал ключевое участие в подготовке и проведении экспериментов, написании и отправке в печать научных публикаций. Обсуждения полученных результатов и многочисленные дискуссии проводились совместно с научным консультантом - Парашуком Д.Ю. и коллегами. Синтез тиофен-фениленовых соолигомеров проводился Борщевым О.В. и Лупоносовым Ю.Н. (ИСПМ РАН), синтез фуран-фениленов, производных флуоренилидена и 1,2-бис(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)этена проводился Мостовичем Е.А., Францовой Е.С., Мельниковой-Беккер К.С., Киселевой Ю.О. (НИОХ СО РАН). Исследования электрохимических свойств проводились лично автором. Кристаллизация соединений проводилась автором, а также под руководством автора – Куимовым А.Д., Сониной А.А., Шумиловым Н.А. (НИОХ СО РАН). Измерения методами термogrавиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии проводились Шундриной И.К. (НИОХ СО РАН). Измерения методом стационарной оптической спектроскопии проводились Куимовым А.Д. под руководством автора, а также частично – лично автором. Измерения фотолуминесценции 1,4-бис(5'-гексил-[2,2'-битиофен]-5-ил)бензола проводились Константиновым В.Г. (МГУ). Измерения методом времязрешенной флуоресцентной спектроскопии проводились Шериным П.С. (МТЦ СО РАН), Маннановым А.А. и Пшеничниковым М.С. (Университет Гронингена, Нидерланды). Рентгеноструктурные исследования проводились Рыбаловой Т.В., Сониной А.А. (НИОХ СО РАН), Тафеевко В.А. (МГУ). Количественный фазовый анализ выполнялся Кардаш Т.Ю. (ИК СО РАН). Квантовохимические расчеты выполнены Коскиным И.П. (НИОХ СО РАН). Изготовление и исследование органических полевых транзисторов

выполнены лично автором работы, а также частично Шумиловым Н.А. под руководством автора.

Под руководством автора настоящей работы защищены две кандидатских диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности “физическая химия” (Сонина А.А., 2019, Коскин И.П. 2023), а также подготовлена кандидатская диссертация Куимова А.Д. (по специальности “физическая химия”). Кроме того, под руководством автора защищены 3 ВКР студентов НГУ.

Благодарности. Автор выражает благодарность научному консультанту д.ф.-м.н., проф. Паращуку Д.Ю. за всевозможную поддержку, многочисленные обсуждения результатов и полученных данных, плодотворные дискуссии, а также за вдохновение и интерес к светоизлучающим органическим полупроводникам и полевым транзисторам. Автор благодарит к.х.н. Мостовича Е.А. за интерес к органической электронике и совместную работу на протяжении долгих лет. Кроме того, автор выражает благодарность всем перечисленным выше лицам (см. личный вклад автора); сотрудникам лаборатории органической электроники НИОХ СО РАН за плодотворную работу; сотрудникам лаборатории органической электроники физического факультета МГУ и лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники ИСПМ РАН; директору ИСПМ РАН, д.х.н., член-корр. РАН Пономаренко С.А. Автор выражает благодарность центру коллективного пользования НИОХ СО РАН, НОЦ “Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии” и Сибирскому суперкомпьютерному центру СО РАН. Автор также выражает благодарность всему коллективу НИОХ СО РАН за дружественную атмосферу; д.ф.-м.н., проф. Е.Г. Багрянской и руководству НИОХ СО РАН за поддержку.

Работа выполнена при финансовой поддержке следующих грантов под руководством автора: РФФИ № 16-33-60011 (“Фенилен/фурановые олигомеры для органической электроники”), РФФ № 18-73-00081 (“Высокоэффективные органические светоизлучающие материалы с программируемыми свойствами”), РФФ № 20-73-10090 (“Со-кристаллизация как эффективный инструмент контроля оптоэлектронных свойств органических светоизлучающих полупроводников”), а также проекта государственного задания НИОХ СО РАН (новая лаборатория (под руководством автора)) № 122040800263-6 (“Фундаментальные основы создания органических материалов для оптоэлектроники”).

Ключевые результаты работы были отмечены именной премией Правительства Новосибирской области за выдающиеся научные достижения в 2023 году в номинации – “Лучший научный руководитель”; работа соискателя отмечена памятным знаком “за труд на благо города” в честь 130-летия со дня основания города Новосибирска и ведомственной

наградой Министерства науки и высшего образования РФ – нагрудным знаком “Молодой ученый”.

Апробация результатов. Результаты настоящей диссертационной работы представлялись автором на следующих международных и всероссийских конференциях: 9th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2023, Москва, Россия, ключевой доклад), Всероссийская научная конференция с международным участием “Современные проблемы органической химии” 2023 (Новосибирск, Россия, ключевой доклад), 8th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2022, Таруса, Россия, ключевой доклад), Всероссийская научная конференция с международным участием “Современные проблемы органической химии” 2022 (Новосибирск, Россия, ключевой доклад), 7th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2021, Москва, Россия, устный доклад), 6th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2020, ключевой доклад), 9th International conference on Organic Electronics (ORGEL-2019, Новосибирск, Россия, ключевой доклад), V Школа-конференция молодых учёных “Неорганические Соединения и Функциональные Материалы” (ICFM-2019, Новосибирск, Россия, пленарный доклад), 5th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2019, Москва, Россия, устный доклад), 14th International Conference on Organic Electronics (ICOE-2018, Бордо, Франция, стендовый доклад), 13th International Conference on organic Electronics – 2017 (ICOE-2017, Санкт-Петербург, Россия, устный доклад), 3rd International Fall School on Organic Electronics – 2016 (IFSOE-2016, Москва, Россия, устный доклад).

Публикации. Результаты, представленные в диссертации, были опубликованы в 20 статьях в рецензируемых престижных международных изданиях, индексируемых в системах Web of Science и Scopus.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность полученных в работе результатов следует из *i)* согласованности данных, полученных различными физико-химическими, рентгеновскими и квантовохимическими методами; *ii)* отсутствия противоречий с известными литературными данными; *iii)* многочисленных апробаций результатов работы на международных и всероссийских конференциях, в том числе в виде устных и приглашенных докладов; *iv)* экспертной оценки редакционных коллегий высокорейтинговых престижных зарубежных журналов, в которых были опубликованы результаты данного диссертационного исследования.

Соответствие специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа соответствует пункту 1 «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик» и пункту 12 «Физико-химические основы

процессов химической технологии и синтеза новых материалов» паспорта специальности 1.4.4 – физическая химия.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальных и вычислительных методик, обсуждения результатов (6 глав), выводов, списка цитируемой литературы (332 наименований). Работа изложена на 300 страницах машинописного текста и содержит 196 рисунков, 24 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность, показана степень разработки выбранной темы исследования, поставлены цели и задачи, сформулированы новизна, теоретическая и практическая значимость работы, а также положения, выносимые на защиту. **Первая глава** диссертации посвящена литературному обзору в области органических полевых и светотранзисторов, люминесценции материалов, рассмотрены характеристики и типы кристаллических упаковок органических сопряженных линейных малых молекул, основные классы светоизлучающих материалов, способы кристаллизации. Во **второй главе** перечислены используемые материалы, экспериментальные детали физико-химических измерений, методики кристаллизации, методы микроскопии и рентгеновской дифракции, детали изготовления и исследования полевых транзисторов, вычислительные детали.

Третья глава диссертации посвящена исследованию транспорта зарядов в кристаллах серии тиофен-фениленовых сополимеров (ТФСО), содержащих 4 и 5 сопряженных фрагментов без заместителей, а также с триметилсилильными группами и н-гексилными группами в *para*-положениях концевых фенильных и α -положениях тиофеновых фрагментов соответственно (Рис. 1). Проведено исследование ОПТ на основе кристаллов ТФСО, полученных из раствора и методом физического парового транспорта (ФПТ).

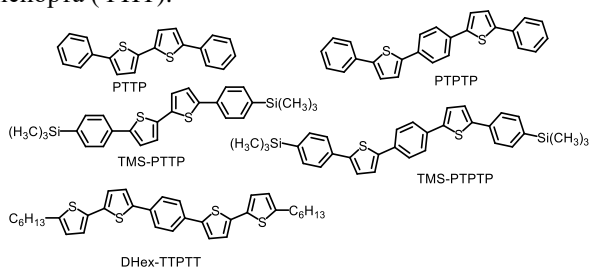


Рисунок 1. Структурные формулы и условные обозначения серии исследуемых тиофен-фениленовых сополимеров.

На рисунке 2 представлены оптические микроизображения кристаллов ТФСО, имеющих форму пластин и игл (для TMS-PTPTP). Для всех

исследуемых ТФСО главная грань кристалла (с наибольшей площадью поверхности) соответствует плоскости ab (Рис. 2). С помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) установлено, что все соединения имеют паркетную упаковку, а введение триметилсилильных заместителей приводит к увеличению наклона длинной оси молекул (соединяет углероды в *para*-положениях концевых фенильных фрагментов) относительно главной грани кристалла.

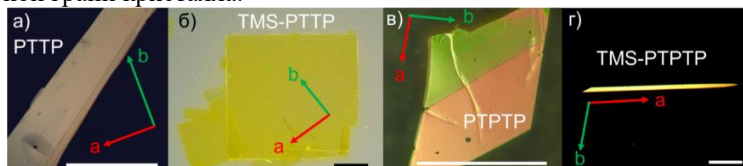


Рисунок 2. Оптические микроизображения кристаллов ТФСО: а) РТТР из пара, б) TMS-РТТР из раствора, в) РТТР из пара и г) TMS-РТТР из раствора. Масштаб соответствует 0.5 мм. Здесь и далее по тексту стрелками обозначены направления кристаллографических осей.

Для исследования транспорта зарядов в кристаллах ТФСО были изготовлены монокристаллические ОПТ в геометрии с верхними электродами на основе графита и верхним затвором с диэлектриком – париленом N (Рис. 3а). Все устройства проявили дырочный транспорт. Устройства на основе РТТР, TMS-РТТР и РТТР имели линейные выходные вольтамперные характеристики (ВАХ) вблизи $V_c=0V$ (Рис. 3в), что свидетельствует о хорошей инжекции дырок и пренебрежимых контактных эффектах. Также, следует отметить, что устройства на основе данных материалов имеют близкие значения подвижности зарядов в линейном режиме и в режиме насыщения (Рис. 3б). Максимальная подвижность дырок для серии устройств и материалов составила $0.1 \text{ см}^2/\text{Вс}$ (Рис. 3г). Для TMS-РТТР подвижность зарядов несколько ниже $\sim 0.05 \text{ см}^2/\text{Вс}$, что объясняется упаковкой с большими межмолекулярными расстояниями ввиду наклона длинных осей молекул относительно главной грани кристалла (поверхности транспорта зарядов). Пороговые напряжения варьировались в диапазоне $-3 - -25V$; для образцов на основе TMS-РТТР – до $-50V$.

На рис. 3г представлены обобщенные данные по подвижности и пороговым напряжениям для серии устройств на основе монокристаллов, выращенных раствором и паровым методами. Можно отметить следующее: 1) подвижности зарядов для ОПТ в линейном режиме и в режиме насыщения, как правило, близки (за исключением TMS-РТТР) разница составляет не более 20%, что свидетельствует о хорошей инжекции зарядов графитовыми электродами и надежном определении величин подвижности; 2) подвижность зарядов для исследуемых соолигомеров находится на уровне $\sim 0.05-0.1 \text{ см}^2/\text{Вс}$, не обнаруживается корреляции значений подвижности зарядов с количеством сопряженных

ил)бензола (DHex-ТПРТТ), сочетающие такие свойства, как люминесценция, транспорт зарядов и механическая гибкость (Рис. 4б). Монокристалл DHex-ТПРТТ можно сгибать много раз, до минимального радиуса ~ 0.2 мм, при этом не обнаруживается его разрушения. Методом РСА установлено, что кристаллы DHex-ТПРТТ имеют слоистую структуру с паркетной упаковкой, образованной С-Н $\cdots\pi$ взаимодействиями между тиофеновыми и фениленовыми фрагментами; молекулы имеют изогнутую конформацию с расположением длинных осей молекул практически перпендикулярно главной грани кристалла.

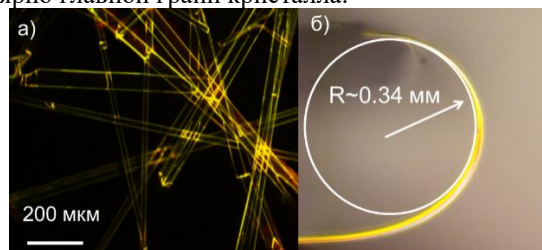


Рисунок 4. а) Флуоресцентное микроизображение кристаллов DHex-ТПРТТ, и (б) оптическое микроизображение кристалла, согнутого с радиусом 0.34 мм.

Максимальная и средняя подвижность зарядов для серии ОПТ на основе монокристаллов DHex-ТПРТТ (Рис. 5а) составила $0.065 \text{ см}^2/\text{Вс}$ и $0.05 \pm 0.01 \text{ см}^2/\text{Вс}$ соответственно. На рис. 5б представлены передаточные ВАХ транзистора на основе кристалла DHex-ТПРТТ после 50 циклов сгибания-разгибания с радиусами 1.5–4 мм. Серия из 4 устройств имела воспроизводимые характеристики со средним значением подвижности дырок $0.02 \pm 0.01 \text{ см}^2/\text{Вс}$, что практически в 2 раза ниже, чем для устройств на основе кристаллов, не подвергавшихся механическому воздействию. Такое снижение подвижности зарядов объясняется образованием поверхностных дефектов (мелких ловушек зарядов) на кристаллах DHex-ТПРТТ при их многократном сгибании.

С помощью оптической спектроскопии показано, что квантовый выход фотолюминесценции (КВ ФЛ) DHex-ТПРТТ в растворе составляет 65%, а КВ ФЛ кристаллов DHex-ТПРТТ существенно ниже и составил $\sim 10\%$ (17% с поправкой на перепоглощение, рис. 5в). По данным ФЛ спектроскопии, кристалл не деградирует при облучении синим светом (405 нм) и интенсивность ФЛ кристалла после 300 циклов изгиба находится на уровне образца, не подвергавшегося механическому воздействию. Гибкость кристаллов DHex-ТПРТТ одна из наилучших среди органических монокристаллов. Несмотря на то, что кристаллы DHex-ТПРТТ относительно “толстые” (толщина $d \approx 20$ мкм) они выдерживают изгибание с минимальным радиусом ($R \approx 0.2$ мм), что сравнимо с органическими полупроводниковыми полимерными пленками, имеющими толщину на

несколько порядков меньше. Максимальная деформация кристаллов ДНex-ТТРТТ оценивается, как $\epsilon=d/2R$ и составила $\sim 5\%$. Поскольку такие “толстые” кристаллы ДНex-ТТРТТ выдерживают большую деформацию, материалы на основе ДНex-ТТРТТ и его аналогов являются перспективными в качестве многофункциональных полупроводниковых слоев и подложек для гибкой оптоэлектроники.

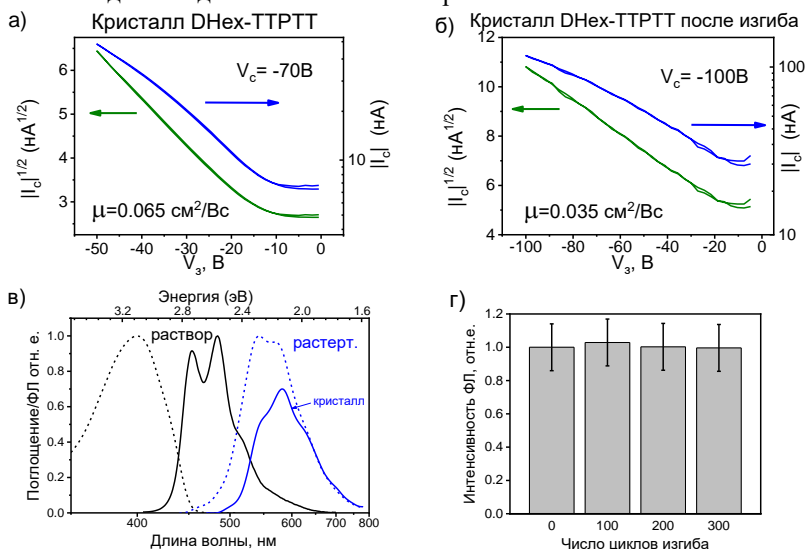


Рисунок 5. Передаточные ВАХ в режиме насыщения ОПТ на основе кристаллов ДНex-ТТРТТ до механического воздействия (а) и после 50 циклов изгиба с радиусом 1.5-4 мм (б); Спектры поглощения (черный пунктир) и ФЛ (черная линия) ДНex-ТТРТТ в растворе ТГФ (в); спектры ФЛ монокристалла (синяя линия) и растертого кристалла (синий пунктир); г) Интенсивность ФЛ кристалла ДНex-ТТРТТ после многократных циклов изгиба с радиусом 1.5–4 мм.

В четвертой главе диссертации представлено исследование тиофен-содержащих производных флуоренилидена. Для бис(4-((9Н-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена (BFМРТ, рис. 6) показано усиление люминесценции в агрегированном состоянии и отклик на воздействия внешних стимулов. Для BFМРТ были получены 2 типа кристаллов: игольчатые (форма I, рис. 7а, в) и пластинчатые (форма II, рис. 7б, г). Кристаллы имели латеральные размеры до 2 мм и при облучении УФ излучением наблюдалась яркая ФЛ (оранжевого цвета для формы I и зеленого – для формы II, рис. 7в, г). Обнаружено, что при нагревании кристаллов формы I при 280° в течение 5 секунд происходит изменение цвета ФЛ – с желтого на зеленый (Рис. 7д).

При этом морфология кристаллов формы I остается прежней, однако, данное превращение не является переходом типа «монокристалл-монокристалл», т.к. появляется значительное количество трещин и

дефектов. При нагревании в тех же условиях формы II не наблюдается изменения цвета ФЛ (Рис. 7е), однако, как и в случае формы I, наблюдается образование трещин. Таким образом, растрескивание кристалла, происходит из-за термического воздействия. Кроме того, при механическом воздействии на кристаллы формы I также обнаружено изменение цвета ФЛ.

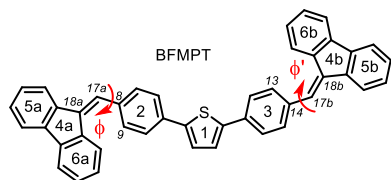


Рисунок 6. Структурная формула бис(4-(9Н-флуорен-9-илиден)метил)фенилтиофена (VFMP). Стрелками показаны двугранные углы, вокруг которых возможно вращение. Ароматические фрагменты пронумерованы для описания нековалентных взаимодействий.

С помощью PCA установлено, что полиморфные формы VFMP кристаллизуются в разных пространственных группах симметрии: форма I в триклинной группе $P-1$, форма II в моноклинной – $P2_1/c$. Конформации молекул форм I и II отличаются преимущественно торсионными углами ϕ (C18A-C17A-C8-C9) и ϕ' (C18B-C17B-C14-C13) (Рис. 8), которые составляют 48.7° , -39.3° для формы I и 72.1° и -56.5° для формы II. Таким образом данные полиморфные формы можно считать конформационными.

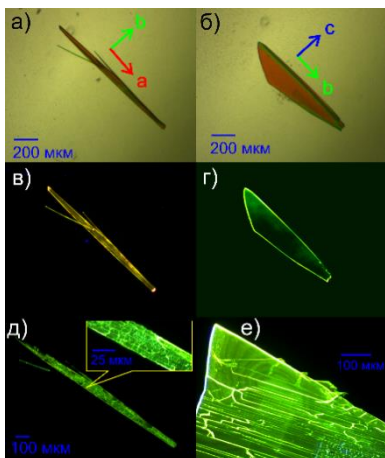


Рисунок 7. Оптические микроразображения монокристаллов формы I (слева) и формы II (справа) в проходящем свете (а, б) и при облучении светом с длиной волны 365 нм до (в, г) и после нагревания при 280°C в течение 5 секунд (д, е).

В кристаллической структуре обеих форм реализуются $\text{C-H}\cdots\pi$ -взаимодействия (Рис. 8). В форме I молекулы образуют димеры, связанные взаимодействиями: $\text{C}^{13}\text{-H}\cdots\pi$, $\text{C}^{23a}\text{-H}\cdots\pi$ и $\text{C}^{26a}\text{-H}\cdots\pi$, в свою очередь, димеры связаны $\text{C}^{16}\text{-H}\cdots\pi$ взаимодействиями в цепочки вдоль оси b . В форме II, цепочки, параллельные оси b , связываются посредством $\text{C}^{13}\text{-H}\cdots\pi$ и $\text{C}^{16}\text{-H}\cdots\pi$ взаимодействий. Вдоль оси a для формы I и вдоль оси c для формы II полиморфные формы имеют очень схожее расположение молекул, которое стабилизируется $\text{C}^{20}\text{-H}\cdots\pi$ взаимодействиями (Рис. 8б, г). Кроме того, в форме I присутствует π -стекинг между фенилами остонов ТФСО вдоль оси a (π^2 - π^3 -стекинг) и между флуоренилиденовыми

фрагментами соседних слоев (π^{4b} - π^{4b} -стекинг), чего не наблюдается в

форме II (Рис. 8б, г). Таким образом, обе формы имеют очень схожие упаковки и межмолекулярные взаимодействия. Конформационная подвижность флуоренилиденовых фрагментов позволяет им проворачиваться под воздействием внешних стимулов, что приводит к трансформации структуры в более упорядоченную и термодинамически стабильную форму II (Ср. рис. 8а и в).

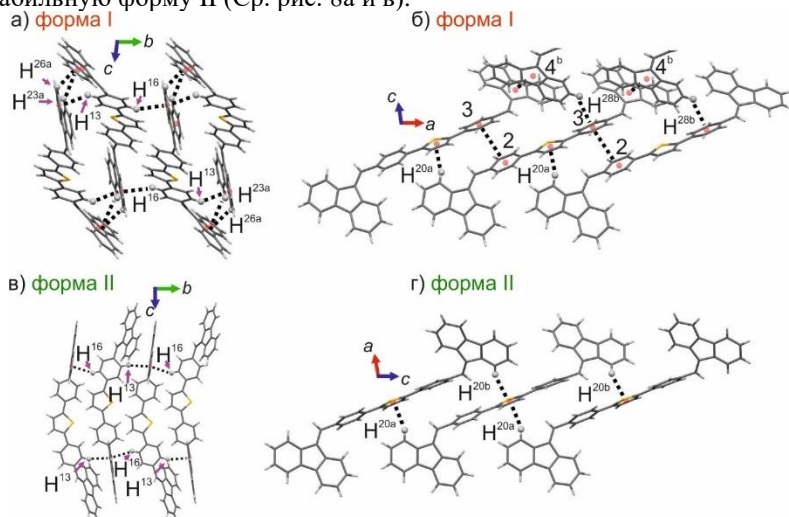


Рисунок 8. Кристаллические структуры полиморфных модификаций VFMP. Пунктиром указаны C-H... π -взаимодействия и π - π -стекинг.

Дифрактограммы формы I, записанные как после нагревания кристаллов, так и после механического воздействия, полностью соответствовали симулированной по монокристалльным данным дифрактограмме формы II. Данный факт свидетельствует о том, что кристаллы формы I подвергаются необратимому фазовому переходу в форму II при нагревании и механическом воздействии. В свою очередь, форма II остается стабильной при перетирании. Для кристаллов формы II были записаны дифрактограммы при переменной температуре вплоть до температуры плавления, согласно которым, форма II является термодинамически стабильной.

С помощью оптической спектроскопии показано, что VFMP имеет низкий КВ ФЛ <1% в растворе и достаточно большой стоксов сдвиг (~0.7 эВ), что говорит о значительных перестройках молекулярной геометрии (вращении флуореновых фрагментов) в возбужденном состоянии по сравнению с основным состоянием. Также спектры поглощения и ФЛ не имеют тонкой структуры, что связано с конформационной подвижностью молекулы. Для выявления влияния агрегации на ФЛ свойства VFMP были записаны спектры ФЛ данного

соединения в бинарных смесях ТГФ:H₂O при постоянной концентрации ВФМРТ (Рис. 9а). Установлено, что при увеличении доли воды $\geq 80\%$ наблюдается увеличение интенсивности ФЛ, что качественно показывает наличие эффекта усиления люминесценции ВФМРТ в агрегированном состоянии.

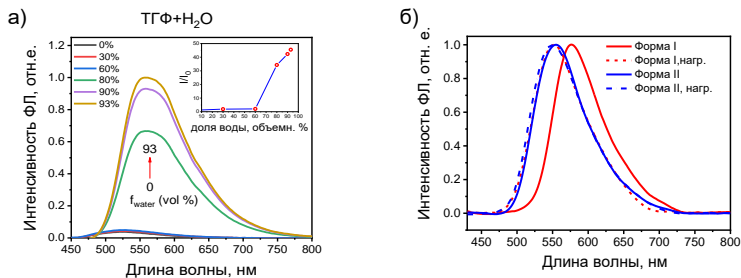


Рисунок 9. а) спектры ФЛ ВФМРТ в бинарных смесях ТГФ+H₂O с различным соотношением при постоянной концентрации соединения (10^{-5} М), на вставке показан рост интенсивности в зависимости от доли воды; б) спектры ФЛ кристаллов ВФМРТ: форма I до (красный) и после нагрева при 280 °С в течение 5 сек. (красный пунктир); форма II до (синий) и после нагрева при 280 °С (синий пунктир).

Установлено, что оба полиморфа имеют близкий КВ ФЛ $\sim 40\%$: кристаллы формы I имеют максимум ФЛ на 576 нм, в то время как для формы II наблюдается спектр ФЛ с максимумом на 554 нм. Спектры ФЛ кристаллов после нагревания практически совпадали со таковыми для формы II, что подтверждает фазовый переход формы I в форму II (Рис. 9б). Для обоих образцов после нагревания не наблюдается снижения КВ ФЛ, который составил $\sim 40\%$. Таким образом, фазовый переход и термическое воздействие не влияют на эффективность ФЛ кристаллов ВФМРТ.

С помощью анализа поверхности потенциальной энергии (ППЭ) как функции двугранного угла ϕ обнаружено наличие трех локальных максимумов на -10° и $\pm 85^\circ$, присутствие которых вызвано сильным стерическим отталкиванием между атомами водорода флуоренового и фениленового фрагментов и нарушением сопряжения между этими фрагментами. Локальный минимум ППЭ находится на $\pm 45^\circ$, в соответствии с этим флуореновые группы обладают сравнительно высокой торсионной свободой (участок ППЭ вокруг локального минимума, доступный для вращения при комнатной температуре) в $\sim \pm 25^\circ$. Подобная торсионная свобода позволяет молекуле «подстраивать» свою конформацию при кристаллизации. Показано, что разница энергии наиболее интенсивной полосы поглощения $S_0 \rightarrow S_1$ за счет реорганизации молекулярной геометрии: 3.26 эВ (для геометрии формы I) против 3.59 эВ (для геометрии формы II) – выше разницы энергий за счет эффекта кристаллического окружения 3.78 эВ (для формы I) против 3.62 эВ (для формы II). Таким образом, разница в конформации между геометрией молекул формы I и

формы II дает основной вклад в разницу между их оптическими свойствами.

В ходе работы были изучены производные BFMPT с этильными и октильными заместителями (Рис. 10) – 2,5-бис(4-((2,7-диэтил-9H-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофен (C2-BFMPT) и 2,5-бис(4-((2,7-диоктил-9H-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофен (C8-BFMPT).

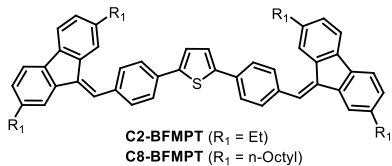


Рисунок 10. Структуры 2,5-бис(4-((2,7-диалкил-9H-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофенов.

Установлено, что оба производных имеют высокую термическую стабильность, с температурой потери 10% массы $\sim 400^\circ\text{C}$. При этом температуры плавления существенно ниже по сравнению с незамещенным производным; растворимость полученных соединений также выше, чем у BFMPT. Таким образом,

введение алкильных заместителей существенно ослабляет межмолекулярные взаимодействия, что сказывается на кристалличности, структуре и оптических свойствах материалов.

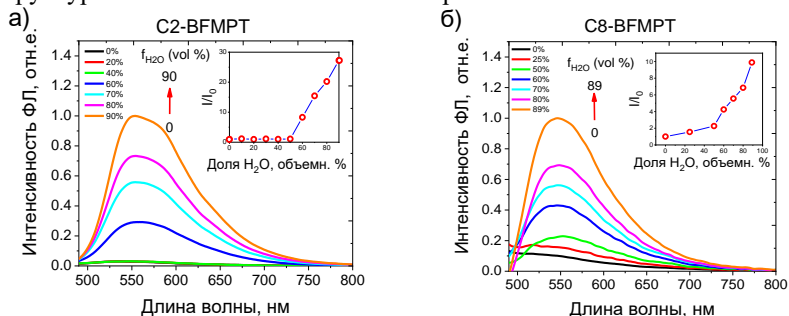


Рисунок 11. Спектры ФЛ бинарных смесей ТГФ-вода с различным соотношением (0 – 90%) при постоянной концентрации соединения (10^{-5}M) для C2-BFMPT а) и C8-BFMPT б); на вставке показана зависимость отношения спектральной интенсивности (I) к начальной интенсивности (I_0) от доли воды.

Показано, что оба производных имеют низкую излучающую способность и широкий, неразрешенный спектр ФЛ в растворе, что также объясняется высокой торсионной свободой и быстрой релаксацией возбужденного состояния. Установлено, что оба соединения имеют эффект усиления люминесценции в агрегированном состоянии и интенсивность ФЛ возрастает в 32 и 11 раз при добавлении 90% воды соответственно для C2-BFMPT и C8-BFMPT (Рис. 11). Для C2-BFMPT были получены и исследованы игольчатые кристаллы, излучающие в зеленой области, с максимумом ФЛ на 562 нм и КВ ФЛ $\sim 5\%$. Однако, в случае C8-BFMPT ни одна из используемых систем растворителей не позволила получить

кристаллы приемлемого качества. Образец, как правило, кристаллизовался в форме поликристаллического порошка, не пригодного для исследования методом монокристаллической рентгеновской дифракции. Для того, чтобы получить кристаллы приемлемого качества был использован подход кристаллизации с использованием низкомолекулярной добавки – антрацена (данные представлены в конце, в соответствующем разделе автореферата).

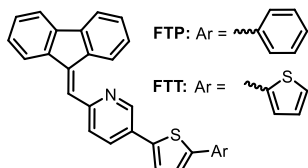


Рисунок 12. Структуры 2-((9H-флуорен-9-илиден)метил)-5-(5-фенилтиофен-2-ил)пиридина

Далее в работе исследовались соединения на основе 2-((9H-флуорен-9-илиден)метил)пиридинового структурного фрагмента (Рис. 12). Были получены монокристаллы, пригодные для РСА, только для ФТТ, путем медленной диффузии паров гексана в раствор соединения в CH_2Cl_2 .

Кристаллы ФТТ (Рис. 13а) имели игольчатую форму с направлением наиболее быстрого роста вдоль оси c и ФЛ оранжевого цвета (Рис. 13б). Конформация молекулы ФТТ в кристалле, за счет окружения, является непланиарной, двугранный угол φ_1 между пиридиновым циклом и флуореновым фрагментом составляет 15° (Рис. 13в), что отличается от плоской геометрии ФТТ в газовой фазе (согласно данным квантовохимических расчетов). Молекулы ФТТ образуют паркетную упаковку за счет $\text{C}^{21}\text{-H}\cdots\text{C}^{14}$ и $\text{C}^{22}\text{-H}\cdots\pi^2$ взаимодействий и цепочки вдоль оси c за счет $\text{C}^{11}\text{-H}\cdots\text{S}^2$ взаимодействий (Рис. 13г). Возможность планаризации 2-((9H-флуорен-9-илиден)метил)пиридинового фрагмента была показана на примере 2-((9H-флуорен-9-илиден)метил)-5-бромпиридина (Рис. 13д, е).

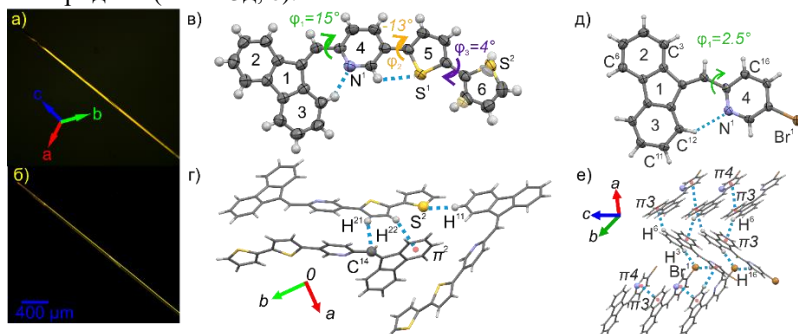


Рисунок 13. (а) Оптические микроизображения монокристаллов ФТТ в скрещенных поляризаторах и (б) при облучении синим светом (405 нм); (в) разупорядоченная молекулярная структура, нумерация циклов и двугранные углы (φ_1 , φ_2 , φ_3) ФТТ; (г) фрагмент кристаллической структуры и межмолекулярные взаимодействия ФТТ, вид вдоль оси c ; (д) молекулярная структура и (е) фрагмент кристаллической структуры с межмолекулярными взаимодействиями 2-((9H-флуорен-9-илиден)метил)-5-бромпиридина.

С помощью оптической спектроскопии показано, что оба производных имеют низкий КВ ФЛ в растворе ($<0.3\%$). В кристаллическом состоянии оба соединения имеют батохромный сдвиг спектра ФЛ и КВ ФЛ 33% для ФТР и 13% для ФТТ. Обнаружено, что при растирании ФТТ в ступке наблюдается батохромный сдвиг (~ 10 нм) спектра ФЛ (Рис. 14а). Следует отметить, что механофлуорохромный эффект ФТТ частично обратимый, поскольку наблюдается обратный, гипсохромный сдвиг спектра ФЛ при выдерживании образца на воздухе без какой-либо дополнительной обработки (Рис. 14а). Таким образом, для производного ФТТ обнаружен редкий обратимый механофлуорохромизм. Показано, что растирание приводит к незначительному снижению КВ ФЛ и увеличению времени жизни ФЛ, что объясняется конформационным разнообразием.

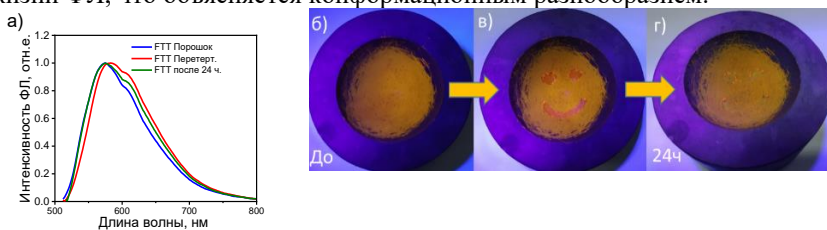


Рисунок 14. а) Спектры ФЛ порошкового образца ФТТ до и после растирания; б-г) изменение во времени ФЛ изображения, нанесенного на поверхности агатовой ступки с порошком ФТТ.

На рисунке 14б-г представлено изменение нанесенного на поверхности агатовой ступки с ФТТ изображения. При выдерживании образца в лабораторных условиях, за несколько часов, происходит снижение контраста изображения, и оно становится практически неразличимым после 1 дня (Рис. 14г). Таким образом, ФТТ имеет потенциал для использования в качестве материала для нанесения изображений, механических сенсоров, датчиков давления, мониторинга процессов при давлении и т.п. С помощью рентгеновской дифракции показано, что механическое воздействие приводит к частичной, обратимой аморфизации. Согласно симуляции сжатия кристаллической ячейки, моделируемой точечными зарядами, при уменьшении межмолекулярных расстояний наблюдается планаризация молекулы ФТТ, что может быть одним из факторов, ответственных за батохромный сдвиг спектров ФЛ ФТТ после перетирания или спрессовывания.

Пятая глава диссертации посвящена исследованию незамещенных фуран-фениленовых соолигомеров (ФФСО), представленных на рис. 15. Соолигомеры FP4 и FP5 проявили высокую растворимость по сравнению с тиофеновыми аналогами $\gg 1\text{г/л}$ и $\sim 1\text{г/л}$ в толуоле соответственно. ФФСО с большей длиной цепи сопряжения FP6 и FP7 были практически нерастворимы в органических растворителях. Согласно данным термического анализа ФФСО стабильны при нагревании в инертной

атмосфере и возгоняются без остатка, что позволяет использовать метод ФПТ для роста кристаллов. Соединения имеют сравнимые уровни энергии высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО, -5.24 - -5.36 эВ). Показано, что с увеличением длины цепи сопряжения наблюдается незначительное изменение энергии ВЗМО и более существенное снижение энергии низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО). Для роста кристаллов FP5 использовались 2 метода – ФПТ и метод диффузии паров растворителей. Для кристаллов FP5 из раствора продемонстрирован КВФЛ $\sim 60\%$ и подвижность дырок 0.12 см²/Вс, подробное исследование кристаллов FP5 из раствора представлено в тексте диссертации.

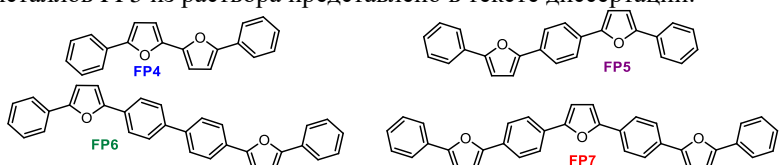


Рисунок 15. Структуры и условные обозначения ФФСО: 5,5'-дифенил-2,2'-бифуран (FP4), 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензол (FP5), 4,4'-бис(5-фенилфуран-2-ил)-1,1'-бифенил (FP6) и 2,5-бис(4-(5-фенилфуран-2-ил)фенил)фуран (FP7).

Для серии ФФСО выращены монокристаллы методом ФПТ (Рис. 16). Все соединения кристаллизуются в форме гексагональных пластинчатых кристаллов, которые обладают волноводным эффектом, излучение исходит, главным образом, через боковые грани и дефекты.

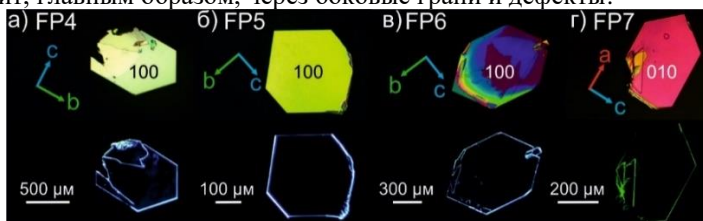


Рисунок 16. Оптические микроизображения монокристаллов ФФСО в поляризованном свете (сверху) и при облучении синим светом (405 нм, снизу).

FP4, FP5 и FP6 кристаллизуются в моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/c$, FP7 – в ромбической, группа $Pnma$. Кристаллы имеют слоистую структуру с паркетной упаковкой в слое (Рис. 17), слои расположены параллельно главной грани кристалла. Углы наклона длинных осей молекул относительно главной грани кристалла δ_{inc} близки к прямому и составляют $84-90^\circ$, а паркетные углы δ_H равны 61° для FP4, 36° для FP5 и около 30° для FP6 и FP7. Расстояние между центрами симметрии молекул приведено на рис. 17, наименьшее расстояние имеет FP5. Структуры образованы С-Н \cdots π-взаимодействиями (Рис. 17).

Оптические свойства ФФСО исследовались в растворе и монокристаллах. FP4, FP5 и FP7 проявили низкий стоксов сдвиг (~ 0.1 эВ),

кроме того спектры поглощения в растворах для этих соединений имеют тонкую структуру (Рис. 18а), что объясняется торсионной жесткостью. С помощью квантовохимических расчетов показано, что FP5 обладает ~ в 2 раза большим торсионным барьером для вращения фуран-фениленового фрагмента (в основном состоянии). Установлены причины большей торсионной жесткости FP5 по сравнению с РТРТР, заключающиеся в большей степени сопряжения.

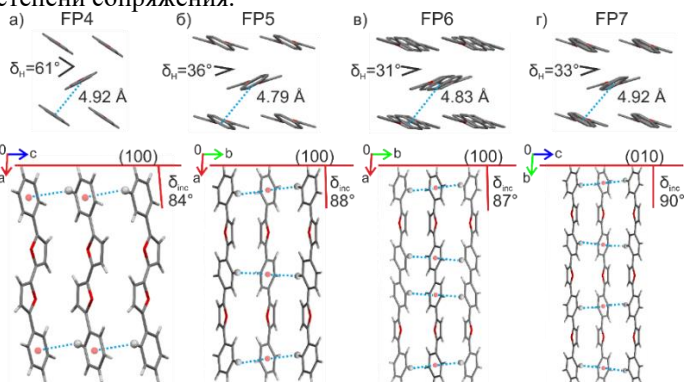


Рисунок 17. Структуры ФКСО. Сверху: паркетная упаковка, паркетный угол (δ_t) и расстояние между центрами молекул в структурообразующих димерах (здесь и далее по тексту – ближайшие соседние молекулы); снизу: угол наклона длинной оси молекулы к главной грани кристалла (δ_{inc}) и С-Н \cdots π-взаимодействия.

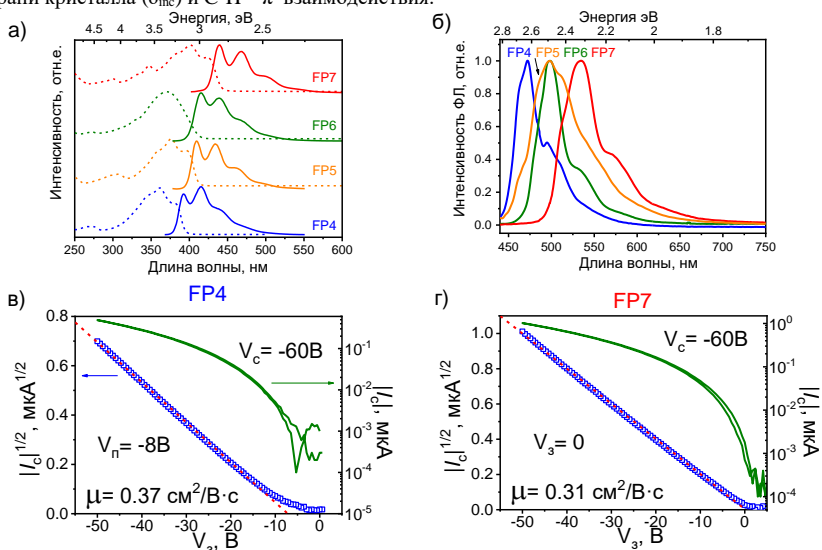


Рисунок 18. (а) Спектры поглощения и ФЛ в растворе и (б) спектры ФЛ, полученные методом интегрирующей сферы, для ФКСО; в, г) передаточные ВАХ в режиме насыщения ОПТ на основе монокристаллов FP4 и FP7 соответственно.

Таким образом, на примере соолигомеров показано, что замена тиофенового фрагмента на фурановый приводит к увеличению степени сопряжения. Молекулярная геометрия соолигомера FP5 является более жесткой (по сравнению с тиофеновым аналогом) по отношению к переносу заряда и меньше изменяется при переходе от незаряженного состояния к заряженному. Для FP5 показана H-агрегация, что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа. Спектры ФЛ фуран-фениленов в растворе имеют батохромный сдвиг по мере увеличения длины цепи сопряжения; КВ ФЛ в растворе для всех ФФСО высокие (90-96%). КВ ФЛ кристаллов составили 45-70%; не обнаружено корреляции эффективности фотолюминесценции и длины цепи сопряжения.

Все ОПТ на основе кристаллов ФФСО с верхним затвором и верхними графитовыми электродами проявили дырочный транспорт. Максимальная подвижность зарядов была обнаружена для FP4, FP6, FP7 и достигала $0.35 \text{ см}^2/\text{Вс}$. Для всех кристаллов была изготовлена серия устройств и показаны воспроизводимые характеристики. Установлено, что для исследуемой серии дырочная подвижность находится в диапазоне $0.1\text{--}0.3 \text{ см}^2/\text{Вс}$ (Рис. 19а) и не зависит от длины цепи сопряжения. Это можно объяснить тем, что электронная плотность в молекулах ФФСО преимущественно сконцентрирована по центру, и у соединений с более длинной цепью сопряжения вклад концевых фенильных фрагментов незначительный (Рис. 19б). Обнаружено, что ОПТ на основе кристаллов FP7 (в отличие от остальных устройств) имеют практически нулевое пороговое напряжение, что, принимая во внимание одинаковую толщину диэлектрика и близкие энергии ВЗМО для исследуемых систем, можно отнести к низкодефектной структуре кристалла FP7 и меньшему вкладу концевых фенильных фрагментов в распределение электронной плотности молекулы. Можно полагать, что кристаллы на основе ФФСО с большей длиной цепи сопряжения более устойчивы к генерации глубоких ловушек зарядов на поверхности. Таким образом, соолигомеры с большей длиной цепи сопряжения выступают перспективными для транзисторов с улучшенными пороговыми напряжениями и инжекционными свойствами.

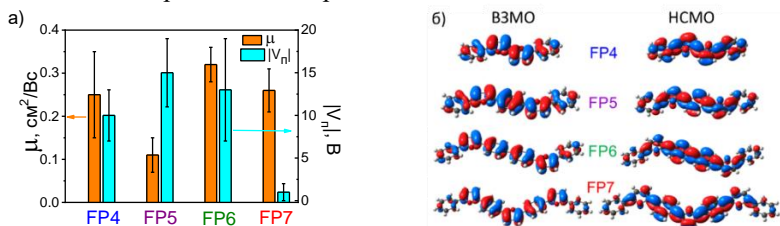


Рисунок 19. а) Средние подвижности зарядов (оранжевые столбцы) и модули порогового напряжения (сине-зеленые столбцы), б) изоповерхности граничных молекулярных орбиталей для FP4, FP5, FP6 и FP7.

В шестой главе диссертации представлено исследование влияния заместителей (метильных, трифторметильных групп и атомов фтора) на структуру и оптоэлектронные свойства 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола. На рис. 20 представлены структуры 1,4-бис(5-(4-метилфенил)фуран-2-ил)бензола (2Me-FP5), 1,4-бис(5-(3,5-диметилфенил)фуран-2-ил)бензол (4Me-FP5) и 1,4-бис(5-(4-трифторметилфенил)фуран-2-ил)бензола (CF₃-FP5). По данным оптической спектроскопии производные с метильными группами обладают практически идентичными с FP5 спектрами поглощения и ФЛ в растворе, что свидетельствует о незначительном влиянии метильных групп на электронные свойства изолированных молекул. КВ ФЛ 2Me-FP5 и 4Me-FP5 в растворе также высокие ~90%. Согласно данным термического анализа наличие метильных заместителей приводит к существенному

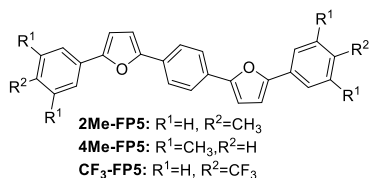


Рисунок 20. Структуры и условные обозначения производных FP5 с метильными и трифторметильными заместителями.

увеличению температур плавления и возгонки; растворимость этих соединений также снижается по сравнению с FP5.

Кристаллы 2Me-FP5 и 4Me-FP5 были получены методом ФПТ и имели форму вытянутых (игольчатых) пластин (Рис. 21), обладающих анизотропией и волноводным эффектом.

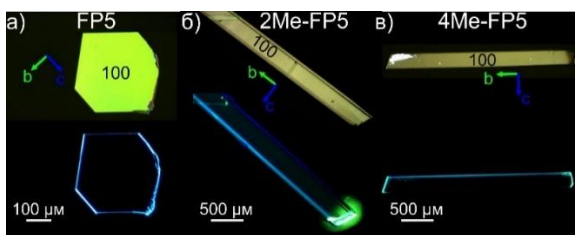


Рисунок 21. Оптические микроизображения монокристаллов 2Me-FP5 (б) и 4Me-FP5 (в) в сравнении с FP5 (а) в поляризованном свете (сверху) и при облучении на длине волны 405 нм.

Введение метильных заместителей приводит к образованию слоев с наклоном длинных осей молекул относительно главной грани кристалла (Рис. 22) с углами 28° для 2Me-FP5 и 36° для 4Me-FP5. При этом паркетная упаковка в слое сохраняется, однако увеличивается расстояние между центрами симметрии молекул в структурообразующих димерах (Рис. 22), и, в частности, вдоль оси *b*: 5.49 Å для 4Me-FP5 и 6.16 Å для 2Me-FP5 (Рис. 22), что приводит к снижению подвижности зарядов. Согласно PCA -CH₃ группа в 2Me-FP5 не принимает участия в образовании C-H...π-взаимодействий. Наклон молекул в 2Me-FP5 стабилизируется C-H...π-взаимодействиями между фенильными фрагментами молекул из соседних

слоев (Рис. 22), поэтому $-CH_3$ группа оказывает скорее стерический эффект. В 4Me-FP5 $-CH_3$ группы участвуют в образовании $C-H \cdots \pi$ взаимодействий, однако количество данных взаимодействий остается прежним по сравнению с Me-FP5 и FP5.

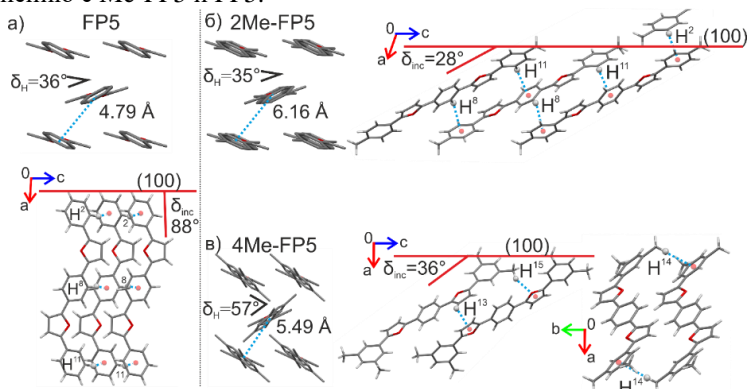


Рисунок 22. Кристаллические структуры 2Me-FP5 и 4Me-FP5 (б, в) в сравнении с FP5 (а). Пунктирными линиями обозначены $C-H \cdots \pi$ -взаимодействия и расстояния между центрами молекул в структурообразующих димерах.

Кристаллы метил-замещенных производных FP5 также проявили высокую эффективность ФЛ $\sim 80\%$ и незначительный батохромный сдвиг ФЛ. С помощью анализа спектров оптической плотности образцов установлено, что интенсивность 0-0 перехода, по отношению к интенсивности 0-1 перехода, снижается для FP5 и растет для метил-замещенных производных, что свидетельствует об изменении типа агрегации.

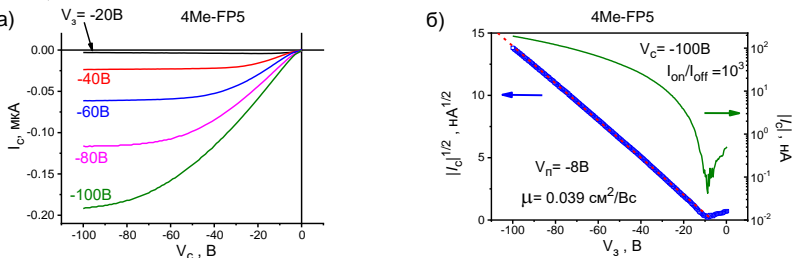


Рисунок 23. Выходные (а) и передаточные (б) ВАХ ОПТ на основе кристалла 4Me-FP5.

Транспорт зарядов исследовался в ОПТ на основе кристаллов 4Me-FP5 (Рис. 23), вдоль оси b, соответствующей направлению наиболее быстрого роста кристаллов (кристаллы 2Me-FP5 не проявили полевого эффекта). Транзисторы имели дырочный транспорт с подвижностью $0.039 \pm 0.001 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (что практически в 3 раза меньше, чем для незамещенного FP5) и пороговыми напряжениями $-14 \pm 6\text{B}$. Таким образом,

показано, что наклон молекул относительно главной грани кристалла и рост межмолекулярных расстояний приводят к снижению подвижности зарядов в кристаллах замещенных ФФСО.

Для 1,4-бис[5-[4-(трифторметил)фенил]фуран-2-ил]бензола ($\text{CF}_3\text{-FP5}$) было получено 3 полиморфные формы (Рис. 24): I) пластинчатые кристаллы, образующиеся из неполярного растворителя-толуола; II) игольчатые кристаллы, образующиеся из полярных и галоген-содержащих растворителей; III) игольчатые кристаллы, полученные методом ФПТ (термодинамически стабильная форма по данным термического и рентгенофазового анализа). Влияние растворителя заключается в стабилизации $\text{C-H}\cdots\pi$ / $\text{F}\cdots\text{F}$ или $\text{C-H}\cdots\text{F}$ / $\text{F}\cdots\text{C}$ взаимодействий. Все кристаллы имели яркую ФЛ и волноводный эффект.

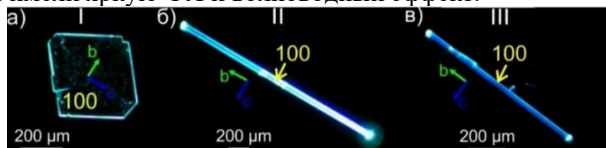


Рисунок 24. Флуоресцентные микроизображения монокристаллов $\text{CF}_3\text{-FP5}$.

Все полиморфные формы кристаллизуются в моноклинной сингонии, пространственная группа $\text{P2}_1/\text{c}$. Структуры отличаются углом сдвига молекул (δ_p) в структурообразующих димерах, а также углом наклона молекул (δ_{inc}) относительно главной грани кристаллов (Рис. 25). Угол сдвига δ_p в форме I составляет 5° , в форме II – 61° , а в форме III наблюдаются два типа димеров, сдвиг соседних молекул для которых 2° и 63° (Рис. 25). То есть, форма III состоит из фрагментов упаковки молекул, характерных для форм I и II. Несмотря на изменение расположения молекул относительно друг друга, паркетная упаковка, наблюдаемая в

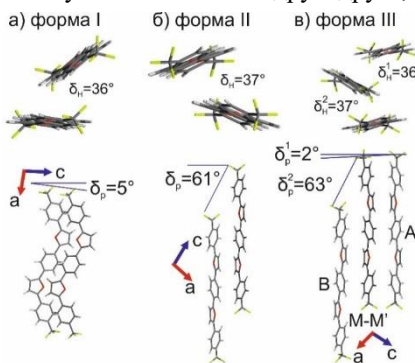


Рисунок 25. Структурообразующие димеры в формах $\text{CF}_3\text{-FP5}$ (приводятся значения паркетного угла δ_n и угла сдвига δ_p).

формах I и II, сохраняется и в кристаллах формы III. Паркетный угол (δ_n) для всех форм составляет $36^\circ\text{--}37^\circ$ (Рис. 25).

КВ ФЛ $\text{CF}_3\text{-FP5}$ в растворе ТГФ составил 86%, что близко к значению для незамещенного FP5. Спектры ФЛ полиморфных форм имели батохромный сдвиг относительно спектра ФЛ в растворе, что связано с эффектом твердого тела и перепоглощением (Рис. 26б). КВ ФЛ для форм II и III (83% и 87%) существенно выше, чем для формы I (51%), что хорошо

согласуется с Н-агрегацией для последней. Установлено, что спектры оптической плотности (Рис. 26а) для перетертых образцов формы I соответствуют Н-агрегации. Для формы II отношения интенсивностей 0-0 и 0-1 переходов в кристалле и растворе сравнимы. По данным времяразрешенной ФЛ спектроскопии наименьшая излучательная константа скорости (0.21 нс^{-1}) обнаружена для формы I, что, также, соответствует Н-агрегации. Для формы II излучательная константа скорости (0.62 нс^{-1}) на 13% ниже, чем для раствора (0.72 нс^{-1}), что можно отнести к промежуточному случаю со слабым взаимодействием, это также согласуется со спектрами экстинкции для твердых образцов. Для формы III константа скорости ФЛ принимает промежуточное значение (0.42 нс^{-1}), что соответствует смешанной структуре с присутствием фрагментов форм I и II. Таким образом, оптические свойства полиморфных форм $\text{CF}_3\text{-FP5}$ согласуются с данными рентгеноструктурного анализа.

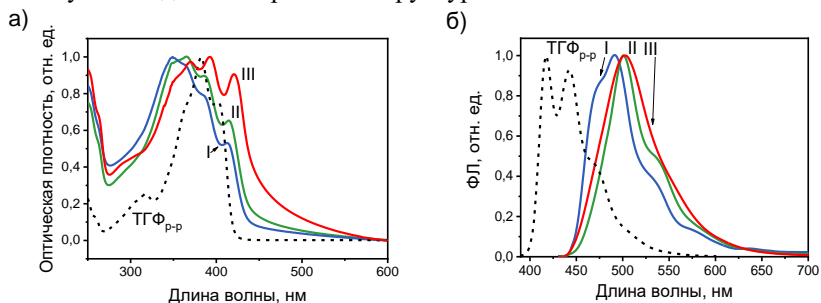


Рисунок 26. а) спектр поглощения $\text{CF}_3\text{-FP5}$ в растворе ТГФ и спектры оптической плотности для форм I-III в КВб; б) спектры ФЛ $\text{CF}_3\text{-FP5}$ в растворе ТГФ и в монокристаллах форм I-III.

Далее в работе исследовалось влияние избирательного замещения атомов водорода на фтор в фениленовых фрагментах 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола (Рис. 27).

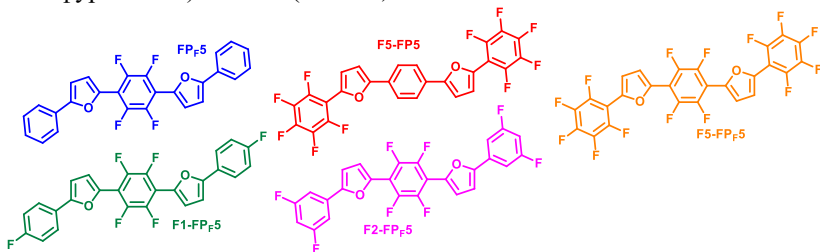


Рисунок 27. Структуры и условные обозначения исследуемых фторзамещенных ФФСО.

Установлено, что растворимость увеличивается при введении атомов фтора в центральное фениленовое кольцо и снижается при введении в концевые фрагменты (Рис. 28а). Согласно данным термического анализа температуры плавления имеют зеркальный тренд (Рис. 28б, в):

снижение/рост при введении атомов фтора в центральный/концевые фрагменты, достигая максимума в 261°C для F5-FP5. Таким образом, введение атомов фтора в центральный фениленовый фрагмент приводит к ослаблению межмолекулярных взаимодействий, в то время как замещение концевых фенильных фрагментов приводит к их усилению.

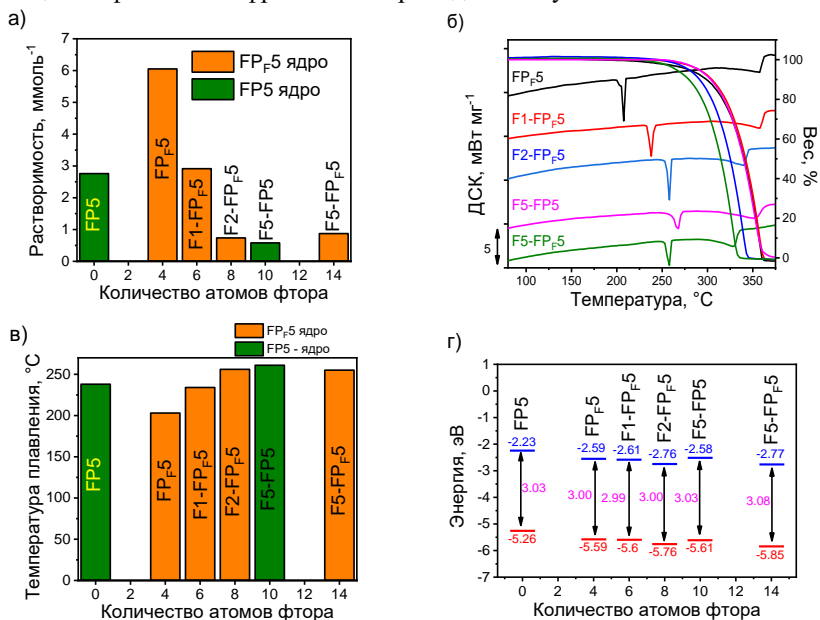


Рисунок 28. а) Растворимость в толуоле, б) данные термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии в инертной атмосфере, в) температуры плавления и г) уровни ВЗМО, НСМО и оптический зазор для исследуемых соединений.

С помощью комбинации ЦВА и оптической спектроскопии показано, что как энергия ВЗМО, так и энергия НСМО при введении атомов фтора снижаются за счет электроноакцепторного эффекта, однако положение заместителей играет ключевую роль: во-первых, введение 4 атомов фтора в центральный фрагмент (FP_F5) так же эффективно, как и введение 10 атомов фтора в концевые фрагменты (F5-FP5), во-вторых, для перфторзамещенных производных наблюдается увеличение энергетического зазора из-за депланаризации. Введение двух атомов фтора в *meta*-положения концевых фрагментов практически также эффективно, как и их перфторирование. Соответственно, введение атомов фтора в центральный фрагмент и 3,5-положения концевых фенильных фрагментов является наиболее благоприятным с точки зрения баланса между снижением энергии ВЗМО/НСМО и сохранением энергетического зазора, жесткости и планарности. С помощью квантовохимических расчетов

показано, что при наличии двух атомов фтора вблизи кислорода фурана (как в случае F5-FP_F5) кулоновские отталкивания дестабилизируют планарную геометрию FP5 и снижают торсионную жесткость. Соответственно, избирательное введение атомов фтора в фуран-фенилены является наиболее перспективным подходом.

Кристаллы FP_F5, F1-FP_F5, F2-FP_F5 и F5-FP_F5, полученные методом ФПТ (Рис. 29), имели морфологию иголки или вытянутой пластинки, а направление быстрого роста соответствовало оси *a* – вдоль которой реализуются π -стекинг взаимодействия. F5-FP5 кристаллизуется в форме призм, где направление π -стекинг взаимодействий реализуется вдоль оси *b*.

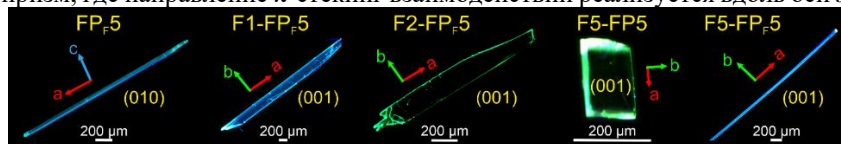


Рисунок 29. Флуоресцентные изображения монокристаллов фторсодержащих ФФСО.

Фторсодержащие ФФСО кристаллизуются в триклинной ($P\bar{1}$ для F5-FP5) и моноклинных ($P2_1/c$ для FP_F5, F2-FP_F5 и F5-FP_F5; $P2_1$ для F1-FP_F5) пространственных группах симметрии. Молекулы в кристаллах F5-FP5 и F2-FP_F5 имеют почти перпендикулярную ориентацию длинных осей (Рис. 30) относительно главной грани кристалла ($\delta_{inc} = 78^\circ/87^\circ$ соответственно), тогда как FP_F5, F1-FP_F5 и F5-FP_F5 имеют заметный наклон ($\delta_{inc} = 42^\circ/44^\circ/33^\circ$ соответственно, рис. 30). Все фторсодержащие производные FP5 имеют π -стекинг упаковку (Рис. 30). Поскольку введение фторов в фениленовый фрагмент вызывает дефицит электронной плотности в центре этого кольца, π -стекинг осуществляется с латеральным смещением молекул либо вдоль длинной оси молекулы, либо вдоль короткой (Рис. 30). Для количественной оценки этих смещений от идеального π -стекинг перекрывания были определены углы сдвига вдоль длинной и короткой осей молекулы (δ_R, δ_r , рис. 30). FP_F5, F1-FP_F5 и F5-FP_F5 имеют близкие значения угла сдвига $\delta_r = 41^\circ/47^\circ$ (Рис. 30а, б, д), что объясняется образованием π -стекинг взаимодействий между электронодефицитным фениленом и фураном, во всех трех соединениях δ_r – является минимальным. Смещение в перечисленных соединениях происходит ~ на четверть молекулы вдоль длинной оси. F1-FP_F5 имеет более слабое перекрывание соседних сопряженных систем из-за отсутствия π - π взаимодействий между неплоскими частями молекул (расстояние между соответствующими центроидами составляет 4.3 Å, рис. 30б). Для F2-FP_F5 обнаружено самое низкое значение $\delta_r = 7^\circ$, но некоторое смещение вдоль короткой оси с $\delta_R = 25^\circ$ (Рис. 30в). И, наконец, самый большой сдвиг молекул вдоль длинной оси был обнаружен для F5-FP5 ($\delta_r \sim 70^\circ$, рис. 30г). Сдвиг составляет примерно половину молекулы. Структура представляет

собой суперпозицию ранее описанных упаковок с реализацией смещения как со сдвигом ($\delta_R = 31^\circ$), так и без ($\delta_R = 3^\circ$).

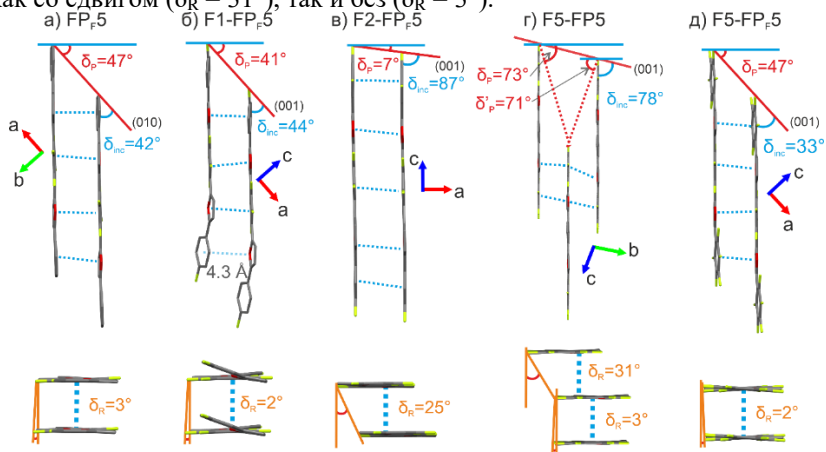


Рисунок 30. Расположение молекул в структурообразующих димерах кристаллов фторсодержащих фуран-фениленов. Изображены углы сдвига вдоль длинной (δ_p — «pitch angle», вверху) и вдоль короткой (δ_R — «roll angle») осей молекул. Сплошной синей линией изображены плоскости, перпендикулярные длинной оси молекулы; пунктирные синие линии показывают π -стекинг взаимодействия; красные сплошные линии соответствуют главным граням кристалла; красные пунктирные линии соответствуют линии, соединяющей концы ближайших соседних молекул. Угол наклона δ_{inc} соответствует углу между главной гранью кристалла и длинными осями молекул; индексы Миллера указаны в скобках.

Таким образом, все кристаллы фторсодержащих ФФСО имеют π -стекинг упаковку с разными значениями сдвига молекул, которые можно варьировать с помощью избирательного введения атомов фтора. Принимая, что дипольные моменты перехода ориентированы вдоль длинных молекулярных осей, F5-FP5 может быть кандидатом в J-агрегаты в соответствии с моделью точечных диполей, что подтверждается также спектроскопическими методами.

С помощью оптической спектроскопии показано, что: 1) увеличение количества атомов фтора приводит к гипсохромному сдвигу спектров поглощения и ФЛ, 2) введение перфторфенильных групп приводит к сглаживанию тонкой структуры спектра поглощения, характерной для FP5, что объясняется депланаризацией и снижением торсионной жесткости из-за внутримолекулярных отталкиваний. С помощью анализа спектров поглощения и ФЛ агрегатов в бинарных смесях установлено, что все соединения кроме F5-FP5 относятся к H-агрегатам, в свою очередь F5-FP5 образует J-агрегаты, что согласуется с данными PCA и времязрешенной ФЛ спектроскопии. Спектры ФЛ монокристаллов (Рис. 31б) имеют bathochromic сдвиг, по сравнению с растворами и агрегатами (за исключением F5-FP5). КВ ФЛ всех монокристаллов ФФСО высокий и

находится на уровне 47–60% несмотря на изменение кристаллической упаковки и переход от паркетной упаковки к π -стекингу.

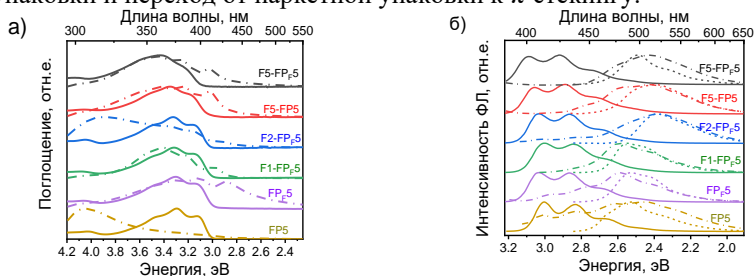


Рисунок 31. Спектры поглощения (а) и ФЛ (б) ФФСО в растворе ТГФ (сплошные линии), бинарных смесях ТГФ:Н₂О (агрегаты, пунктир с точкой), и монокристаллах (б, пунктирные линии).

Фотоокислительная деградация соолигомеров исследовалась с помощью оптической спектроскопии в 10^{-5} М растворе в толуоле, насыщенном кислородом, при облучении светом с длиной волны 405 нм (Рис. 32). При выдерживании раствора в таких условиях наблюдается снижение интенсивности спектра поглощения соолигомера и рост интенсивности в коротковолновой области, что объясняется образованием продуктов деструкции с меньшей длиной цепи сопряжения из-за разрушения фуранового цикла посредством реакции циклоприсоединения молекулы кислорода. Кинетики деградации соответствовали реакции псевдо 1-го порядка (Рис. 32а), соответствующие константы деградации представлены на рис. 32б. Установлено, что константы фотоокислительной деградации на два (для F2-FP_F5 и F5-FP5) и 3 порядка (для F5-FP_F5) выше, чем для незамещенного FP5. При увеличении количества атомов фтора константы деградации снижаются экспоненциально в зависимости от энергии ВЗМО (Рис. 32б, вставка). Таким образом, введение атомов фтора в ФФСО является инструментом для увеличения фотостабильности.

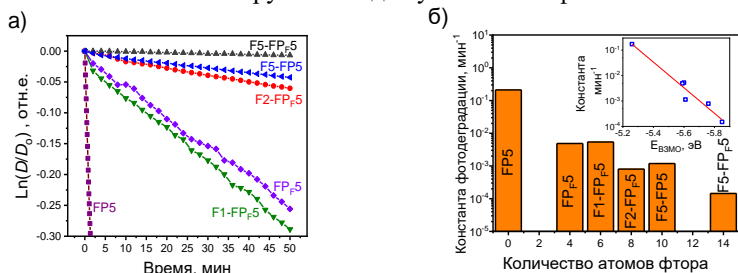


Рисунок 32. Обобщенные данные фотодegradации соолигомеров в 10^{-5} М растворе толуола, насыщенном кислородом. Нормированная оптическая плотность 00 перехода (~3.1 эВ) при облучении светом с длиной волны 405 нм (а); константы фотодegradации (б) и их зависимость от энергии ВЗМО (вставка, в логарифмическом масштабе).

С использованием данных РСА проведено моделирование подвижности зарядов в кристаллах ФФСО согласно теории Маркуса-Хаша. Для всех фторсодержащих производных величины подвижностей электронов незначительно ниже подвижностей дырок (как наивысшие, так и средние значения) ввиду большей энергии реорганизации для транспорта электронов. Самые большие величины подвижностей были найдены для F5-FP_F5, а наименьшая анизотропия транспорта зарядов – для F2-FP_F5.

ОПТ с верхним затвором (диэлектрик – парилен N) на основе кристаллов FP_F5 и F1-FP_F5 проявили дырочный транспорт (Рис. 33а, б) с подвижностью зарядов 0.077 см²/Вс и 0.09 см²/Вс соответственно. ОПТ на основе F2-FP_F5 с верхним затвором с диэлектриком париленом С проявил амбиполярный транспорт с подвижностями 0.00086 см²/Вс и 0.0012 см²/Вс для дырок и электронов. Средние подвижности и пороговые напряжения для серии устройств (Рис. 33в) имеют тенденцию к ухудшению дырочного транспорта и появлению электронного (для F2-FP_F5). С увеличением количества атомов фтора наблюдается снижение дырочной подвижности и увеличение порогового напряжения для дырок, что объясняется затруднением инжекции дырок с графитовых электродов вследствие понижения уровня энергии ВЗМО, а также эффектом интерфейсного диполя на поверхности кристаллов, образованного атомами фтора. Данный эффект можно успешно использовать для изменения полярности транспорта зарядов в органических полупроводниках, в частности для достижения электронного транспорта, недоступного ранее для фурановых полупроводников. Действительно, для кристаллов соолигомера F2-FP_F5, даже с использованием электрода с высокой работой выхода (графита) и диэлектрика парилена С, был достигнут электронный транспорт, причем подвижность электронов была даже выше, чем для дырок (Рис. 33в). ОПТ с нижним затвором на основе пластинчатых кристаллов F2-FP_F5 характеризуются передаточными характеристиками V-образной формы, типичными для амбиполярных устройств (Рис. 33г). Подвижность дырок для данного транзистора составила 0.0017 см²/Вс, а пороговое напряжение –45В. Для электронов подвижность несколько выше – 0.008 см²/Вс с пороговым напряжением 53 В. Выходные ВАХ имели характерную для амбиполярных устройств форму из-за инжекции противоположного по знаку заряда. Была изготовлена серия устройств, среднее значение подвижности дырок составило 0.0022±0.0014 см²/Вс с максимальным значением 0.0025 см²/Вс, средняя подвижность электронов – 0.011±0.009 см²/Вс с максимальным значением 0.022 см²/Вс. Средние пороговые напряжения составили –70±13В для дырок и 65±23В для электронов.

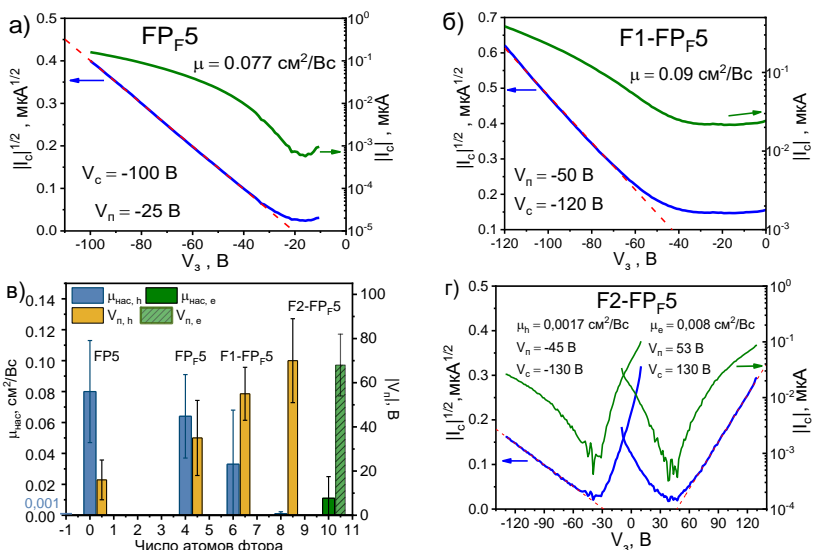


Рисунок 33. а, б, г) передаточные (в режиме насыщения) ВАХ органических полевых транзисторов с верхним затвором на основе кристаллов FP_F5, F1-FP_F5 и с нижним затвором на основе кристалла F2-FP_F5 соответственно; в) средние подвижности зарядов и пороговые напряжения для серии исследуемых устройств с верхним затвором на основе парилена N и C.

Для ОПТ с нижним затвором на основе F2-FP_F5 продемонстрирована электролюминесценция. Установлено, что при изменении напряжения на стоке меняется интенсивность излучения и положение пятна (Рис. 34). Следует отметить, что представленные устройства являются первыми монокристаллическими амбиполярными светоизлучающими транзисторами на основе фуран-фениленов. Таким образом материалы на основе фтор-содержащих ФФСО, в частности F2-FP_F5, являются перспективными для дальнейшей оптимизации геометрии и характеристик ОПТ с использованием эффективно-инжектирующих материалов электродов и подходящего диэлектрика.

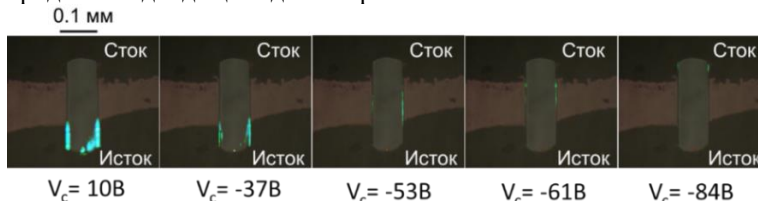


Рисунок 34. Серия изображений светотранзистора на основе кристалла F2-FP_F5; V_g = -150В.

В **седьмой главе** диссертации представлено исследование молекулярного допирования органических светоизлучающих полупроводниковых кристаллов. Показано, что КВ ФЛ кристаллов FP5 из

раствора составляет ~ 60%, в то время как для кристаллов из пара ~45%. Выявлено, что для данного соединения проявляется эффект самодопирования побочным продуктом синтеза – сополимером 5,5'-бис(4-(5-фенилфуран-2-ил)фенил)-2,2'-бифураном (FP8, Рис. 35а), который был охарактеризован комплексом физико-химических методов – показан высокий КВ ФЛ в растворе 96%. Продемонстрировано, что с помощью метода ФПТ можно проводить очистку FP5 от допанта (Рис. 35а) и остаточное содержание допанта после двух циклов очистки оценивается как <0.002% по отношению к FP5.

Для исследования влияния допирования на оптоэлектронные свойства и установления оптимальной концентрации допанта была получена серия монокристаллов FP5 с различным содержанием FP8 (до 0.24%). Спектры ФЛ кристаллов FP5 проявили батохромный сдвиг по мере увеличения концентрации допанта (Рис. 35б). КВ ФЛ был измерен для серии допированных кристаллов, показаны воспроизводимые характеристики. Максимальный КВ ФЛ допированных кристаллов составил ~75% и достигается уже при содержании FP8 ~0.025 моль. % (Рис. 35в).

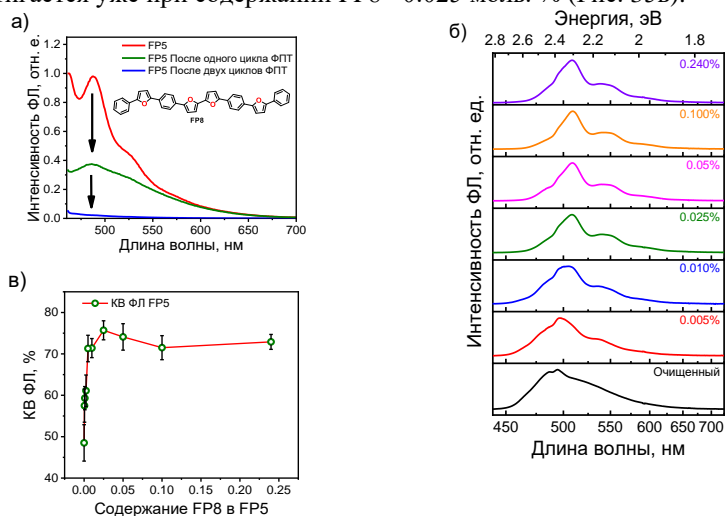


Рисунок 35. а) Спектры ФЛ FP5 в 10^{-3} М растворе для образцов различной степени очистки ФПТ при возбуждении на 456нм; б) спектры ФЛ кристаллов FP5 в зависимости от содержания FP8; в) КВ ФЛ кристаллов FP5, допированных FP8.

С помощью комбинации методов ЦВА и оптической спектроскопии оценены уровни энергии ВЗМО и НСМО для FP5 и FP8. Установлено, что разница энергий между ВЗМО матрицы FP5 и ВЗМО допанта составляет 0.04 эВ, а между НСМО матрицы и НСМО допанта – 0.25 эВ соответственно. ОПТ с верхним затвором на основе кристаллов FP5 без допанта (очищенный образец) и с содержанием допанта 0.05% и 0.1%

проявили воспроизводимые характеристики и дырочный транспорт (Рис. 36). Максимальная подвижность зарядов для недопированного образца составила $0.12 \text{ см}^2/\text{Вс}$. Подвижность зарядов для 0.1%-допированного образца ниже, и составила $\sim 0.05 \text{ см}^2/\text{Вс}$. Кроме того, пороговое напряжение для ОПТ на основе допированного кристалла также увеличивается (Рис. 36). Для серии ОПТ на основе допированных кристаллов показано, что средняя дырочная подвижность падает примерно в два раза с увеличением концентрации допанта до 0.1 моль. %, а пороговые напряжения увеличиваются (Рис. 36в), что связано с возникновением глубоких и мелких ловушек зарядов. Установлено, что допирование кристаллов до 0.05 моль. % (достаточное для достижения максимального квантового выхода ФЛ), не оказывает существенного влияния на производительность ОПТ, и устройства на основе допированных кристаллов имеют характеристики на уровне устройств без допанта.

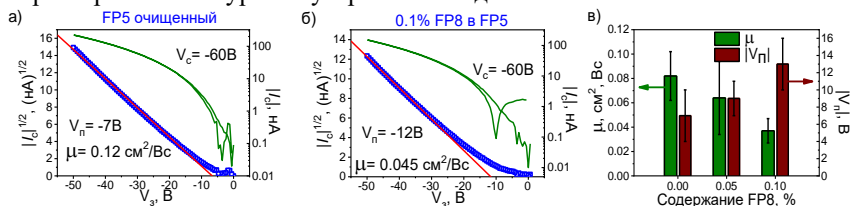


Рисунок 36. Передаточные в режиме насыщения ВАХ ОПТ на основе очищенного (а) и 0.1%-допированного (б) кристаллов FP5; распределение средних подвижностей зарядов и модуля порогового напряжения в серии устройств (в).

Далее в работе был предложен подход для получения как чистых, так и самодопированных материалов для соединений, нестабильных в условиях сублимации. Для реализации данного подхода был проведен дизайн соединения с центральным виниленовым фрагментом – 1,2-бис(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)этена (C8-BPTE). Данное соединение было получено в лаборатории органической электроники НИОХ СО РАН двумя разными способами – (i) с помощью реакции МакМёрри в качестве последней стадии синтеза (Рис. 37), а также (ii) с помощью реакции кросс-сочетания Сузуки на последней стадии.

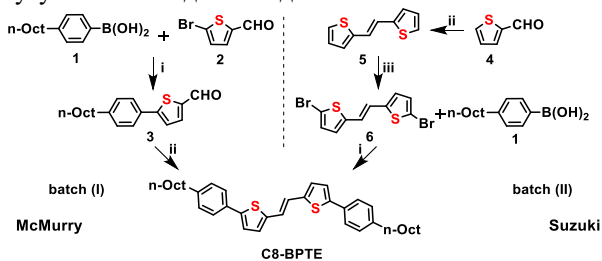


Рисунок 37. Два пути синтеза 1,2-бис(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)этена (C8-BPTE), с использованием реакции Мак-Мерри и реакции кросс-сочетания Сузуки на последней стадии.

Показано, что в результате пути II, с использованием реакции Сузуки на последней стадии, образуется самодопированный образец. В качестве допанта выступает соолигомер с большей длиной цепи сопряжения 2,5-бис(4-((2,7-диоктил-9Н-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофен (С8-ВРТЕТ), предполагаемый механизм образования данного соединения-допанта представлен в диссертации. С помощью комплекса физико-химических методов, в том числе методами термического анализа и рентгеновской дифракции, показано, что оба образца I и II имеют одинаковую структуру и фазовый состав. С помощью оптической спектроскопии в растворе обнаружено наличие допанта в образце С8-ВРТЕ II. КВ ФЛ С8-ВРТЕ в растворе составил 38%. Концентрация допанта в образце II оценивается, как 0.3 мольн. %. Для дальнейшего исследования оптических свойств С8-ВРТЕ были выращены монокристаллы из полученных образцов (I и II), их структура была установлена методом РСА. Показано, что КВ ФЛ кристалла образца I составляет ~9%, а для образца II ~15%. При этом смешивание образцов позволяет настраивать излучение кристаллов; КВ ФЛ монотонно увеличивается (до 1.7 раз) при увеличении содержания образца II (Рис. 38б).

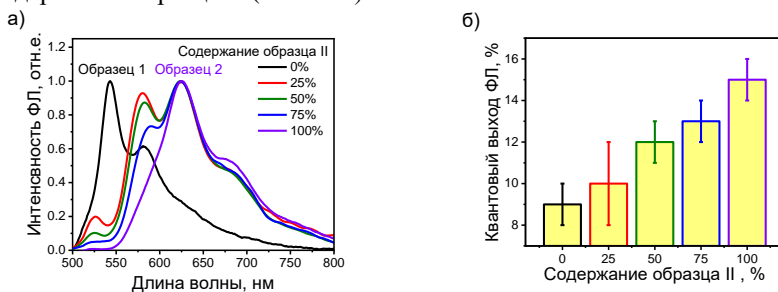


Рисунок 38. Спектры ФЛ (а) и КВ ФЛ (б) кристаллов С8- ВРТЕ при различном содержании образца II.

Показано, что кристаллизация С8-ВРТЕ на наклонных подложках позволяет увеличить размер кристаллических доменов, а также ориентировать их вдоль направления наклона, что связано с контролируемым фронтом кристаллизации при медленном испарении капли. Зависимость средневзвешенного угла ориентации кристалла от угла наклона подложки выходит на плато при $\alpha \geq 4^\circ$ и кристаллы преимущественно растут вдоль направления наклона (Рис. 39д). Образцы ОПТ на основе С8-ВРТЕ проявили дырочный транспорт с подвижностью зарядов до $0.1 \text{ см}^2/\text{Вс}$ и пороговыми напряжениями $-6 - -10 \text{ В}$. Подвижность зарядов для образцов на основе С8-ВРТЕ II ниже, $\sim 0.035 \text{ см}^2/\text{Вс}$. Серия устройств имела воспроизводимые характеристики: средняя подвижность зарядов составила $0.058 \pm 0.028 \text{ см}^2/\text{Вс}$ для С8-ВРТЕ I и $0.036 \pm 0.013 \text{ см}^2/\text{Вс}$ для С8-ВРТЕ II (Рис. 39ж). Снижение подвижности, связано

с образованием ловушек заряда за счет меньшей энергетической щели допанта.

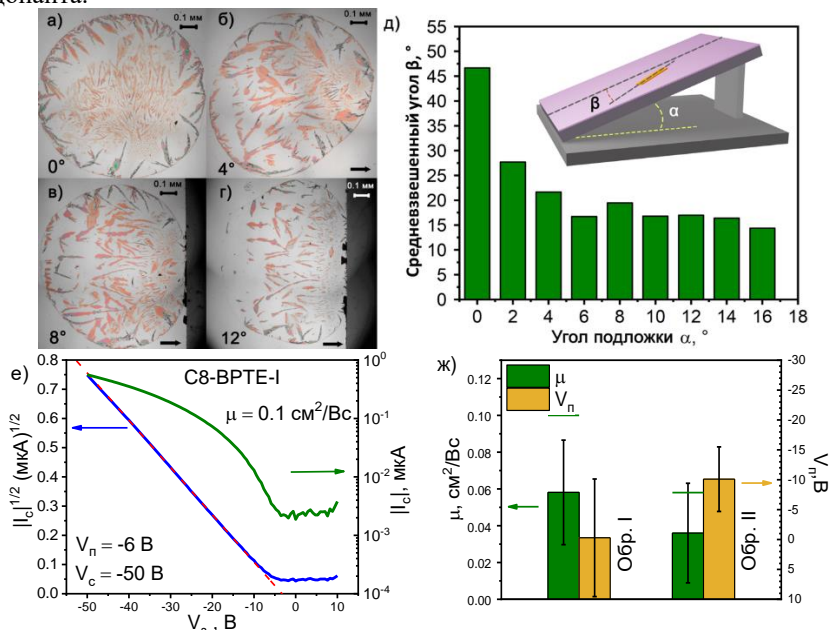


Рисунок 39. Оптические микроизображения поликристаллических образцов, полученных на подложках Si/SiO₂ (а-г), угол наклона подложки и направление наклона (черная стрелка) показаны на рисунках; зависимость средневзвешенного угла отклонения β направления роста кристалла C8-BPTE от угла наклона α (д); передаточные ВАХ в режиме насыщения ОПТ с нижним затвором на основе кристалла C8-BPTE I (е); Средние (столбцы) и максимальные (горизонтальные штрихи) подвижности зарядов и пороговые напряжения для серии устройств на основе образцов C8-BPTE (ж).

С помощью комбинации методов ФЛ спектроскопии и рентгеновской дифракции, а также с учетом литературных данных были выявлены критерии совместимости матриц и допантов для реализации молекулярного допирования монокристаллов. Использовалась серия соединений на основе библиотеки фуран- и тиофен-фениленов, аценов с различными: молекулярной планарностью, морфологией, составом и заместителями. Выбор матриц и допантов осуществлялся на основе перекрытия спектров поглощения допанта и ФЛ матрицы. Для каждого образца проводился контрольный эксперимент – кристаллы были выращены без допанта в тех же условиях (синий на рис. 40). Для примера, на рис. 40 представлены соответствующие спектры ФЛ допированных и недопированных кристаллов. Показано, что молекулярная конформация, размер молекул вдоль короткой молекулярной оси и наличие фторфенильных групп оказались критичными для реализации внешнего

допирования. Однако, вид и положения гетероциклических/ароматических фрагментов, различия в длине цепи сопряжения и необъемные терминальные заместители не препятствуют сокристаллизации и получению эффективно-излучающих допированных сокристаллов. Показано, что в случае использования несовместимых допанта и матрицы происходит разделение фаз.

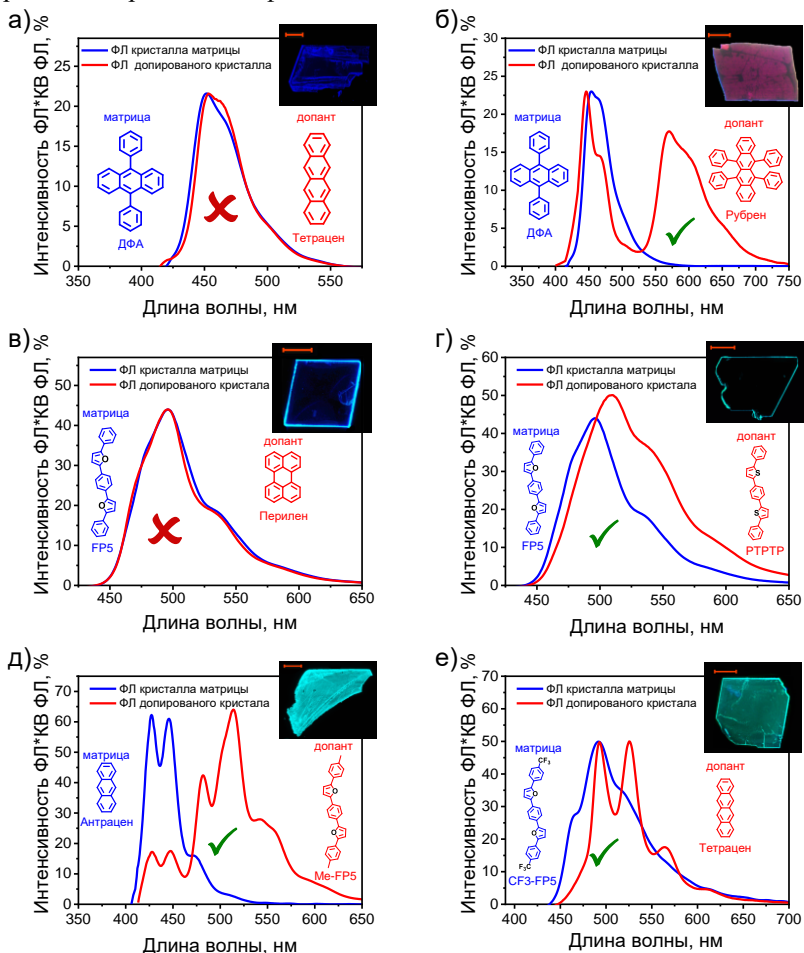


Рисунок 40. Оптические микроизображения (вставка), спектры ФЛ, нормированные на КВ ФЛ, для кристаллов, выращенных с допантом (красный) и без (синий). Структуры и содержание представлены на рисунках. Масштаб соответствует 200 мкм. Зеленые галки и красные кресты иллюстрируют реализацию и отсутствие переноса энергии с матрицы на допант.

Восьмая глава диссертации посвящена реализации и исследованию кристаллизации сопряженных молекул в присутствии добавок. Для 2,5-бис(4-((2,7-диоктил-9Н-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена обнаружено образование полиморфной формы (форма II) при добавлении в маточный раствор 15% антрацена, что подтверждается данными термического анализа и порошковой рентгеновской дифракции (Рис. 41а). Полученный полиморф имел существенно лучшее качество кристаллов (по сравнению с формой I), что позволило расшифровать его структуру с помощью монокристалльного РСА. В форме II более сильные межмолекулярные взаимодействия, т.к. температура плавления данного образца выше. Показано, что обе формы имеют достаточную фазовую чистоту.

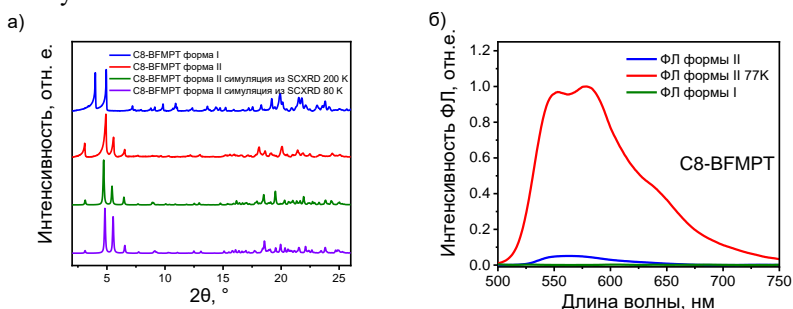


Рисунок 41. а) рентгеновские порошковые диаграммы образцов C8-BFMPT: форма I (синий), форма II (красный) при нормальных условиях и порошковые диаграммы, симулированные из данных монокристалльной рентгеновской дифракции при 200 К (зеленый) и 80 К (фиолетовый); б) спектры ФЛ кристаллов C8-BFMPT для формы II (синий), формы I (зеленый) и формы II при охлаждении (красный).

С помощью ФЛ спектроскопии образцов C8-BFMPT показано, что кристаллы формы I имели очень низкую интенсивность ФЛ (Рис. 41б). Однако кристаллы формы II проявили измеримый сигнал ФЛ с максимумом на ~ 570 нм и КВ ФЛ 2%, что выше, чем для раствора данного соединения. Использование подхода кристаллизации в присутствии добавки позволило улучшить качество кристаллов, усилить межмолекулярные взаимодействия, что привело к росту квантового выхода ФЛ (практически отсутствующая ФЛ для формы I в сравнении с КВ ФЛ 2% для формы II). Для кристаллов формы II при охлаждении обнаружен КВ ФЛ 19%, что почти в 10 раз выше, чем для комнатной температуры (Рис. 41б), в то время как для формы I не обнаружено усиления ФЛ при охлаждении.

Далее была исследована кристаллизация перилена и 9,10-дифенилантрацена (в качестве модельных соединений) из раствора в присутствии добавок аценов. В качестве добавок использовались: антрацен (ANT), тетрацен (ТЕТ), пирен (PYR), 9,10-дифенилантрацен (DPA) и

рубрен (RUB). Установлено, что кристаллизация перилена без добавок из раствора в толуоле приводит к образованию стабильной α -формы (α -PRN). Кристаллизация в присутствии 9,10-дифенилантрацена приводит к образованию метастабильного β -полиморфа (β -PRN), причем с увеличением концентрации добавки увеличивается доля данного полиморфа (Рис. 42а). Для других использованных добавок явного влияния на кристаллизацию перилена обнаружено не было. Данные количественного фазового анализа (Рис. 42б) порошкограмм свидетельствуют о преобладании метастабильной формы β -PRN при содержании DPA в маточном растворе более 50%.

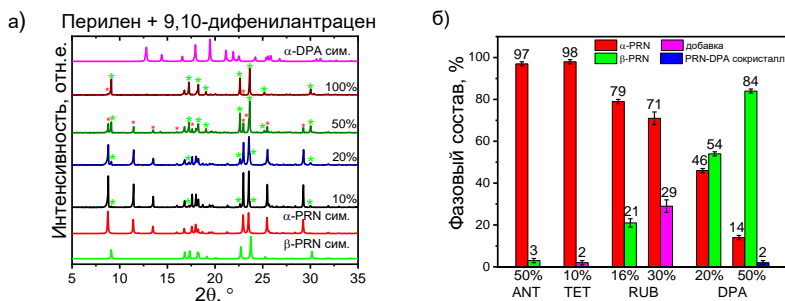


Рисунок 42. а) дифрактограммы образцов PRN при разных концентрациях DPA в сравнении с симулированными дифрактограммами (из монокристалльных данных) полиморфов PRN (α -форма – красный, β -форма – зеленый) и DPA (пурпурный). Звездочками соответствующих цветов обозначены пики, относящиеся к полиморфным формам PRN и DPA. Концентрации представлены на рисунке; б) количественный фазовый анализ дифрактограмм перилена с добавками при характерных концентрациях.

При увеличении концентрации дифенилантрацена обнаружено образование сокристалла PRN:DPA (1:1) (Рис. 43), имеющего слоистую структуру с чередующимися слоями PRN и DPA. Молекулы дифенилантрацена и перилена, по всей видимости, не упаковываются в один слой из-за сильного структурного несоответствия, которое объясняется разной планарностью. Установлено, что упаковка перилена в слоях β -формы и сокристалла очень близка (Рис. 43а). Молекулы упакованы в паркетную структуру, образованную С–Н \cdots п взаимодействиями, в то время как упаковка перилена в α -форме представлена димерами с п-п-стекинг взаимодействиями (см. наложение кристаллических структур; Рис. 43б). Значения энергии взаимодействия молекулярных пар перилена в слоях β -формы и сокристалле близки и составляют около -30 кДж/моль (Рис. 43в, г). Молекулы (слои) дифенилантрацена выступают в качестве зародышей и приводят к кристаллизации β -формы перилена за счет межслоевых С–Н \cdots п взаимодействий (-17 кДж/моль) между дифенилантраценом и периленом (Рис. 43в). Между слоями перилена в его полиморфных формах энергия

взаимодействий составляет около -9 кДж/моль (Рис. 43г, д). Таким образом, молекулы дифенилантрацена образуют слои, которые служат в качестве зародышей и индуцируют кристаллизацию перилена в паркетную структуру, соответствующую β -PRN (вместо π -стекинга в стабильной α -форме).

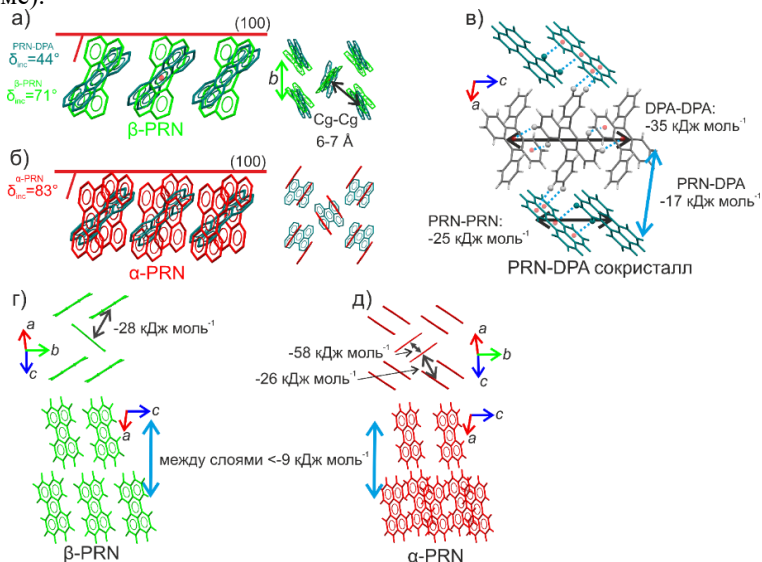


Рисунок 43. Наложение фрагментов кристаллических структур перилена из сокристалла PRN-DPA (темно-голубой), β -PRN (а, зеленый) и α -PRN (б, красный). δ_{inc} – наклон молекулы к главной грани кристалла. Энергии взаимодействий в сокристалле PRN-DPA (в), β -форме перилена (г) и α -форме перилена (д).

Оптоэлектронные свойства сокристалла были исследованы с помощью ФЛ спектроскопии, квантовохимических расчетов и ОПТ. КВ ФЛ составили 23% для DPA, 10% для α -формы и 56% для β -формы PRN. Сокристаллы PRN-DPA продемонстрировали максимум ФЛ на 548 нм и КВ ФЛ 45%, что близко к значениям для β -формы перилена. Таким образом, показано, что кристаллизация с помощью добавок является инструментом не только для инженерии кристаллов, но и для настройки люминесцентных свойств материалов. С помощью моделирования транспорта зарядов в плоскости главной грани сокристалла показано, что в слое дифенилантрацена подвижность существенно ниже (как максимальная, так и средняя) по сравнению со слоем перилена ($0.9 \text{ см}^2/\text{Вс}$ против $5 \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{Вс}$ для максимальной и $0.7 \text{ см}^2/\text{Вс}$ против $4 \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{Вс}$ для усредненной по углу подвижности). Анизотропия транспорта составила 2.13 для PRN и 1.40 для DPA. Таким образом, перенос заряда в сокристалле более эффективен в слоях перилена. Серия ОПТ на основе сокристаллов

проявила дырочный транспорт (Рис. 44б) со средней подвижностью дырок и пороговым напряжением $0.024 \pm 0.04 \text{ см}^2/\text{В}$ и $-58 \pm 16\text{В}$ соответственно.

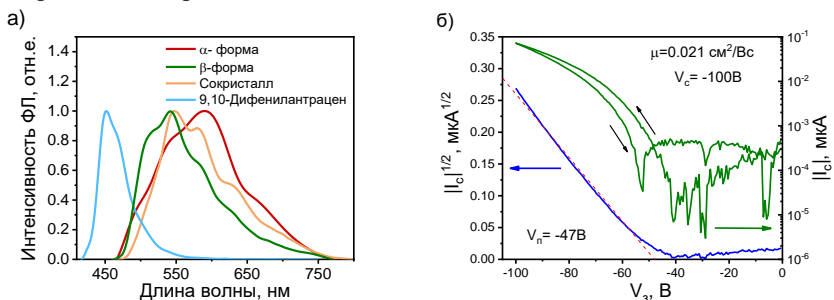


Рисунок 44. а) Спектры ФЛ кристаллов перилена (α -форма, красный и β -форма, зеленый), 9,10-дифенилантрацена (синий) и сокристалла (оранжевый); б) передаточные ВАХ в режиме насыщения ОПТ на основе сокристалла PRN-DPA.

В заключительной части работы исследована кристаллизация DPA в присутствии добавок. Для добавок пирена, перилена, антрацена и рубрена не обнаружено образование метастабильных форм – в основном образуются кристаллы стабильной α -формы DPA, но с измененной морфологией. В ходе работы получен сокристалл пирена и дифенилантрацена, имеющий слоистую упаковку с чередующимися слоями дифенилантрацена и пирена. Внутри слоя, молекулы дифенилантрацена образуют $\text{C-H} \cdots \pi$ взаимодействия между антраценовыми фрагментами (Рис. 45б). Между собой слои дифенилантрацена и пирена образуют $\text{C-H} \cdots \pi$ взаимодействия между фенильными группами дифенилантрацена и остовом пирена.

Обнаружено, что сокристалл изоструктурен сокристаллу DPA и PRN. Сокристаллы кристаллизуются в моноклинной группе симметрии $P2_1/c$ и имеют схожие параметры элементарной ячейки. Наложение слоев DPA в сокристаллах показывает, что они имеют идентичную упаковку (Рис. 45в). Слои пирена и перилена имеют паркетную упаковку, с идентичным расположением молекул и межмолекулярными взаимодействиями со слоем дифенилантрацена (Рис. 45в). Следует заметить, что для пирена не свойственно образовывать паркетную упаковку и во всех его известных полиморфах реализуется π -стекинг. Согласно данным ФЛ спектроскопии КВ ФЛ составил 23% для пирена и 51% для сокристалла PYR-DPA, что объясняется низкодефектной кристаллической структурой и нетипичной паркетной упаковкой молекул пирена внутри сокристалла. При сравнительном анализе структур дифенилантрацена в полиморфах и в сокристалле DPA-PYR было обнаружено сходство расположения молекул в слое дифенилантрацена сокристалла с расположением молекул в α -полиморфе. Поэтому, при использовании пирена в качестве добавки не

наблюдается образования метастабильных форм DPA – вероятно, кристаллизуется та структура, которая наиболее близка к структуре сокристаллов.

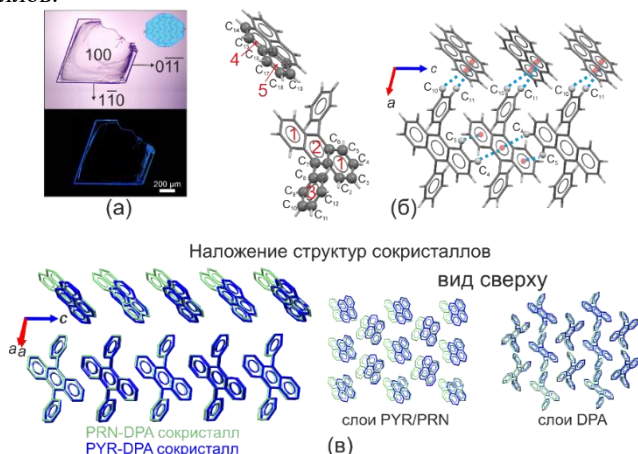


Рисунок 45. (а) Оптические микроизображения сокристалла пирена и дифенилантрацена в проходящем свете (сверху) и при облучении синим светом (снизу); (б) молекулярная структура, нумерация атомов и циклов и C-H... π взаимодействия в сокристаллах PYR-DPA; (в) наложение кристаллических структур сокристаллов PYR-DPA (синий) и PRN-DPA (зеленый), вид сбоку и сверху.

Наиболее выраженный эффект контроля полиморфизма 9,10-дифенилантрацена был обнаружен при использовании в качестве добавки тетрацена (Рис. 46). При концентрации тетрацена ниже 1% кристаллизуется стабильная α -форма DPA; использование ~ насыщенных концентраций тетрацена (до 3 мольн. %) приводит к пластинчатым кристаллам β -DPA, а промежуточных концентраций 1-2% – к γ -форме DPA. Согласно анализу кристаллических упаковок тетрацена и полиморфов DPA, молекула

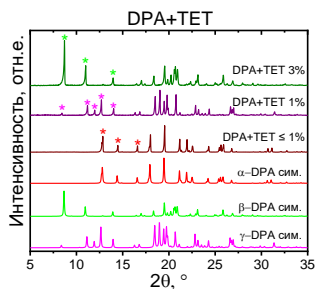


Рисунок 46. Данные порошковой рентгеновской дифракции образцов дифенилантрацена, кристаллизованных с тетраценом.

тетрацена (и соответственно, молекулярный слой в кристалле тетрацена) имеет схожую длину (~10 Å) с толщиной слоя дифенилантрацена в β - и γ -полиморфах (но не в α -форме). По всей видимости, молекулы/агрегаты тетрацена образуют зародыши, способствующие кристаллизации слоистой структуры метастабильных полиморфов дифенилантрацена за счет инициирования послышной кристаллизации со схожей толщиной слоев.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Систематически изучены структура, физико-химические и оптические свойства серии новых сопряженных малых молекул, включающей тиофен- и фуран-фениленовые соолигомеры, производные ((9Н-флуорен-9-илиден)метил)фенила, олигоаценов. Предложены подходы для кристаллизации, варьирования химической и кристаллической структуры соединений. Изучены люминесцентные и электрические характеристики серии кристаллов и транзисторов на их основе. Установлены связи структуры, в частности длины цепи сопряжения, наличия заместителей, гетероциклических фрагментов, типа упаковки и агрегации, способа кристаллизации и молекулярного допирования с оптоэлектронными свойствами кристаллов и устройств. Разработаны подходы для дизайна и настройки функциональных характеристик органических светоизлучающих полупроводников.

1. Для кристаллов линейных тиофен- и фуран-фениленов, содержащих 4–7 ароматических фрагментов, показано, что дырочная подвижность в монокристаллических полевых транзисторах с верхним затвором находится в диапазоне $\sim 0.05\text{--}0.3\text{ см}^2/\text{Вс}$ и не зависит от количества сопряженных фрагментов соолигомера и метода роста кристаллов. Установлено, что в исследуемой серии фуран-фениленов транзисторы на основе кристаллов 2,5-бис(4-(5-фенилфуран-2-ил)фенил)фурана имеют существенно меньшее пороговое напряжение, обусловленное меньшей чувствительностью полупроводника к приповерхностным глубоким ловушкам носителей заряда.

2. Выявлены перспективные многофункциональные кристаллы 1,4-бис(5'-гексил-[2,2'-битиофен]-5-ил)бензола, сочетающие транспорт зарядов, фотолюминесценцию и высокую механическую гибкость. Показано, что многократное изгибание кристалла с деформацией $\sim 5\%$ не снижает эффективность фотолюминесценции, но приводит к снижению подвижности зарядов в ~ 2 раза после 50 циклов изгиба.

3. Для производных ((9Н-флуорен-9-илиден)метил)фенила показан эффект усиления фотолюминесценции в агрегированном состоянии и чувствительность к механическому (в том числе обратимый механофлуорохромизм для 2-((9Н-флуорен-9-илиден)метил)-5-([2,2'-битиофен]-5-ил)пиридина) и температурному воздействиям за счет конформационных перестроек в кристаллах.

4. На основе физико-химических исследований и квантовохимических расчетов, для фуран-фениленовых соолигомеров показана более высокая торсионная жесткость (по сравнению с тиофен-фениленами), выраженная в наличии тонкой структуры спектра

поглощения в растворе и обусловленная эффективным сопряжением фуран-фениленового фрагмента.

5. Показано, что введение заместителей (в том числе атомов фтора) в фуран-фенилены позволяет варьировать кристаллическую структуру, тип агрегации, фотоокислительную стабильность, фотолюминесцентные и полупроводниковые свойства: относительный сдвиг молекул вдоль длинных осей в структурообразующих димерах кристаллических структур приводит к увеличению эффективности фотолюминесценции и снижению подвижности зарядов.

6. Показано, для исследуемой серии производных 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола избирательное введение атомов фтора в пара- и мета-положения фенильных фрагментов и наличие центрального перфторфениленового фрагмента - наиболее эффективные подходы с точки зрения торсионной жесткости, растворимости, эффективности фотолюминесценции, снижения энергии граничных орбиталей, а также увеличения фотоокислительной стабильности, варьирования анизотропии и полярности транспорта зарядов. Выявлено, что в исследуемой серии фуран-фениленов 5,5'-(перфтор-1,4-фенилен)бис(2-(3,5-дифторфенил)фуран) является наиболее перспективным и полевые транзисторы на основе его монокристаллов проявляют уникальный для фуран-содержащих полупроводников сбалансированный амбиполярный транспорт зарядов и электролюминесценцию.

7. Установлена связь молекулярного допирования со свойствами серии органических полупроводниковых светоизлучающих кристаллов. Показано, что молекулярное допирование позволяет увеличить эффективность фотолюминесценции образцов, при этом с увеличением содержания допанта наблюдается ухудшение полупроводниковых характеристик, что свидетельствует о необходимости контролируемого допирования и использования оптимального содержания допанта.

8. Показано, что предложенный подход к кристаллизации полупроводниковых пленок 1,2-бис(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)этена на наклонных подложках позволяет ориентировать домены вдоль направления наклона и увеличить их латеральные размеры. Полупроводниковые пленки данного соединения, выращенные из раствора, обладают подвижностью зарядов $\sim 0.1 \text{ см}^2/\text{Вс}$.

9. Дизайн допированных светоизлучающих полупроводниковых кристаллов сопряженных симметричных молекул необходимо осуществлять с учетом соответствия молекулярной планарности соединений матрицы и допанта, размеров молекул вдоль коротких осей, отсутствия фторфенильных фрагментов. Возможно использовать

соединения с различными: ароматическими/гетероциклическими фрагментами, их последовательностью, длиной цепи сопряжения, а также терминальными заместителями.

10. На примере 3-х модельных планарных и непланарных сопряженных соединений - 2,5-бис(4-((2,7-диоктил-9H-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена, перилена и 9,10-дифенилантрацена показана применимость подхода к кристаллизации в присутствии добавок для контроля полиморфизма, в частности, для получения метастабильных фаз и настройки фотолюминесцентных характеристик материалов. На основе структурных данных полиморфов и полученных сокристаллов предложено, что влияние добавок заключается в индуцировании зародышеобразования метастабильных полиморфов посредством межмолекулярных взаимодействий агрегатов матрицы и добавки.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Sonina A. A., Cheshkina D. S., Kazantsev M. S. Additive-Assisted Crystallization of 9,10-Diphenylanthracene // **Crystals**. – 2023. – Т. 13, № 6. – С. 861. (IF:2.7)
2. Sonina A. A., Kuimov A. D., Shumilov N. A., Koskin I. P., Kardash T. Y., Kazantsev M. S. Additive-Assisted Perylene Polymorphism Controlled via Secondary Bonding Interactions // **Crystal Growth & Design**. – 2023. – Т. 23, № 4. – С. 2710-2720. (IF:3.8)
3. Trukhanov V. A., Kuevda A. V., Dominskiy D. I., Mannanov A. L., Rybalova T. V., Tafeenko V. A., Sosorev A. Y., Konstantinov V. G., Kazantsev M. S., Borshchev O. V., Ponomarenko S. A., Pshenichnikov M. S., Paraschuk D. Y. Strongly polarized surface electroluminescence from an organic light-emitting transistor // **Materials Chemistry Frontiers**. – 2023. – Т. 7, № 2. – С. 238-248. (IF:7.0)
4. Kuimov A. D., Becker C. S., Sonina A. A., Kazantsev M. S. Host-guest molecular doping guide for emissive organic semiconductor crystals // **New Journal of Chemistry**. – 2022. – Т. 46, № 44. – С. 21257-21267. (IF:3.3)
5. Kuimov A. D., Becker C. S., Shumilov N. A., Koskin I. P., Sonina A. A., Komarov V. Y., Shundrina I. K., Kazantsev M. S. Synthetic approach for the control of self-doping in luminescent organic semiconductors // **Materials Chemistry Frontiers**. – 2022. – Т. 6, № 16. – С. 2244-2255. (IF:7.0)
6. Koskin I. P., Becker C. S., Sonina A. A., Trukhanov V. A., Shumilov N. A., Kuimov A. D., Zhuravleva Y. S., Kiseleva Y. O., Shundrina I. K., Sherin P. S., Paraschuk D. Y., Kazantsev M. S. Selectively Fluorinated Furan-Phenylene Co-Oligomers Pave the Way to Bright Ambipolar Light-Emitting Electronic Devices // **Advanced Functional Materials**. – 2021. – Т. 31, № 48. – С. 2104638. (IF:19)

7. Sonina A. A., Becker C. S., Kuimov A. D., Shundrina I. K., Komarov V. Y., Kazantsev M. S. Alkyl-substituted bis(4-((9H-fluoren-9-ylidene)methyl)phenyl)thiophenes: weakening of intermolecular interactions and additive-assisted crystallization // **CrystEngComm**. – 2021. – T. 23, № 14. – C. 2654-2664. (IF:3.1)
8. Sosorev A. Y., Trukhanov V. A., Maslennikov D. R., Borshchev O. V., Polyakov R. A., Skorotetcky M. S., Surin N. M., Kazantsev M. S., Dominskiy D. I., Tafeenko V. A., Ponomarenko S. A., Paraschuk D. Y. Fluorinated Thiophene-Phenylene Co-Oligomers for Optoelectronic Devices // **ACS Applied Materials & Interfaces**. – 2020. – T. 12, № 8. – C. 9507-9519. (IF:9.5)
9. Kuimov A. D., Becker C. S., Koskin I. P., Zhaguparov D. E., Sonina A. A., Shundrina I. K., Sherin P. S., Kazantsev M. S. 2-((9H-fluoren-9-ylidene)methyl)pyridine as a new functional block for aggregation induced emissive and stimuli-responsive materials // **Dyes and Pigments**. – 2020. – T. 181. – C. 108595. (IF:4.5)
10. Kazantsev M. S., Sonina A. A., Koskin I. P., Sherin P. S., Rybalova T. V., Benassi E., Mostovich E. A. Stimuli responsive aggregation-induced emission of bis(4-((9H-fluoren-9-ylidene)methyl)phenyl)thiophene single crystals // **Materials Chemistry Frontiers**. – 2019. – T. 3. – C. 1545-1554. (IF:7.0)
11. Mannanov A. A., Kazantsev M. S., Kuimov A. D., Konstantinov V. G., Dominskiy D. I., Trukhanov V. A., Anisimov D. S., Gultikov N. V., Bruevich V. V., Koskin I. P., Sonina A. A., Rybalova T. V., Shundrina I. K., Mostovich E. A., Paraschuk D. Y., Pshenichnikov M. S. Long-range exciton transport in brightly fluorescent furan/phenylene co-oligomer crystals // **Journal of Materials Chemistry C**. – 2019. – T. 7, № 1. – C. 60-68. (IF:6.4)
12. Sosorev A. Y., Nuraliev M. K., Feldman E. V., Maslennikov D. R., Borshchev O. V., Skorotetcky M. S., Surin N. M., Kazantsev M. S., Ponomarenko S. A., Paraschuk D. Y. Impact of terminal substituents on the electronic, vibrational and optical properties of thiophene–phenylene co-oligomers // **Physical Chemistry Chemical Physics**. – 2019. – T. 21, № 22. – C. 11578-11588. (IF:3.3)
13. Sonina A. A., Koskin I. P., Sherin P. S., Rybalova T. V., Shundrina I. K., Mostovich E. A., Kazantsev M. S. Crystal packing control of a trifluoromethyl-substituted furan/phenylene co-oligomer // **Acta Crystallographica Section B**. – 2018. – T. B74. – C. 450-457. (IF:1.9)
14. Kazantsev M. S., Beloborodova A. A., Kuimov A. D., Koskin I. P., Frantsev E. S., Rybalova T. V., Shundrina I. K., Becker C. S., Mostovich E. A. Synthesis, luminescence and charge transport properties of furan/phenylene co-oligomers: The study of conjugation length effect // **Organic Electronics**. – 2018. – T. 56. – C. 208-215. (IF:3.2)
15. Koskin I. P., Mostovich E. A., Benassi E., Kazantsev M. S. A quantitative topological descriptor for linear co-oligomer fusion // **Chemical Communications**. – 2018. – T. 54, № 52. – C. 7235-7238. (IF:4.9)

16. Koskin I. P., Mostovich E. A., Benassi E., Kazantsev M. S. Way to Highly Emissive Materials: Increase of Rigidity by Introduction of a Furan Moiety in Co-Oligomers // **The Journal of Physical Chemistry C**. – 2017. – T. 121, № 42. – C. 23359–23369. (IF:3.7)
17. Kazantsev M. S., Konstantinov V. G., Dominskiy D. I., Bruevich V. V., Postnikov V. A., Luponosov Y. N., Tafeenko V. A., Surin N. M., Ponomarenko S. A., Paraschuk D. Y. Highly bendable luminescent semiconducting organic single crystal // **Synthetic Metals**. – 2017. – T. 232. – C. 60-65. (IF:4.4)
18. Kazantsev M. S., Beloborodova A. A., Frantseva E. S., Rybalova T. V., Konstantinov V. G., Shundrina I. K., Paraschuk D. Y., Mostovich E. A. Methyl substituent effect on structure, luminescence and semiconducting properties of furan/phenylene co-oligomer single crystals // **CrystEngComm**. – 2017. – T. 19. – C. 1809-1815. (IF:3.1)
19. Kudryashova L. G., Kazantsev M. S., Postnikov V. A., Bruevich V. V., Luponosov Y. N., Surin N. M., Borshchev O. V., Ponomarenko S. A., Pshenichnikov M. S., Paraschuk D. Y. Highly Luminescent Solution-Grown Thiophene-Phenylene Co-Oligomer Single Crystals // **ACS Applied Materials & Interfaces**. – 2016. – T. 8. – C. 10088–10092. (IF:9.5)
20. Kazantsev M. S., Frantseva E. S., Kudriashova L. G., Konstantinov V. G., Mannanov A. A., Rybalova T. V., Karpova E. V., Shundrina I. K., Kamaev G. N., Pshenichnikov M. S., Mostovich E. A., Paraschuk D. Y. Highly-Emissive Solution-Grown Furan/Phenylene Co-Oligomer Single Crystals // **RSC Advances**. – 2016. – T. 6. – C. 92325-92329. (IF:3.9)