

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук

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

Диссертация на соискание ученой степени

доктора химических наук

Научный консультант:

Доктор физико-математических наук, доцент

Парашук Дмитрий Юрьевич

Новосибирск – 2024

## СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	9
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	18
1.1    Органические полевые транзисторы .....	19
1.1.1 Структура и принципы работы органических полевых транзисторов.....	20
1.1.2 Органические амбиполярные и светоизлучающие транзисторы.....	25
1.2    Люминесценция органических соединений.....	30
1.3    Геометрия и кристаллическая структура органических сопряженных линейных малых молекул.....	36
1.4    Органические полупроводниковые материалы .....	39
1.5    Органические светоизлучающие полупроводники.....	41
1.5.1 Олиготиофены .....	41
1.5.2 Тиофен-фениленовые соолигомеры .....	46
1.5.3 Олигофенилен-винилены.....	52
1.5.4 Фуран-содержащие органические полупроводники .....	55
1.6    Варьирование структуры и свойств органических полупроводников .....	63
1.7    Кристаллизация органических полупроводников.....	70
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ.....	76
2.1    Материалы.....	76
2.2    Физико-химические методы .....	77
2.3    Рост и исследование кристаллов.....	80
2.4    Органические полевые транзисторы .....	82
2.5    Вычислительные детали .....	83
ГЛАВА 3. ТРАНСПОРТ ЗАРЯДОВ В КРИСТАЛЛАХ ТИОФЕН-ФЕНИЛЕНОВЫХ СООЛИГОМЕРОВ .....	87

ГЛАВА 4. ДИЗАЙН, СТРУКТУРНЫЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОИЗВОДНЫХ ФЛУОРЕНИЛИДЕНА.....	103
4.1 Бис(4-((9H-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофен.....	103
4.2 Алкил-замещенные производные бис(4-((9H-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена.....	116
4.3 Производные 2-((9H-флуорен-9-илиден)метил)пиридина.....	122
ГЛАВА 5. СТРУКТУРА И ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА НЕЗАМЕЩЕННЫХ ФУРАН-ФЕНИЛЕНОВЫХ СООЛИГОМЕРОВ.....	138
5.1 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензол.....	138
5.2 Исследование влияния длины цепи сопряжения на структуру и оптоэлектронные свойства фуран-фениленовых соолигомеров.....	153
ГЛАВА 6. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СТРУКТУРУ И ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ 1,4-БИС(5-ФЕНИЛФУРАН-2-ИЛ)БЕНЗОЛА.....	164
6.1 Метильные заместители.....	164
6.2 Трифторметильные заместители.....	170
6.3 Фторфенильные производные.....	177
ГЛАВА 7. МОЛЕКУЛЯРНОЕ ДОПИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОПРЯЖЕННЫХ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ.....	203
7.1 Эффект самодопирования в кристаллах 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола.....	203
7.2 Синтетический подход к использованию эффекта самодопирования на примере 1,2-бис(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)этена.....	214
7.3 Исследование молекулярного допирования органических сопряженных малых молекул: критерии выбора матрицы/допанта.....	224
ГЛАВА 8. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОПРЯЖЕННЫХ МОЛЕКУЛ В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК.....	241
8.1 Полиморфизм 2,5-бис(4-((2,7-диоктил-9H-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена.....	241
8.2 Полиморфизм перилена при кристаллизации в присутствии добавок.....	245
8.3 Полиморфизм 9,10-дифенилантрацена при кристаллизации в присутствии добавок.....	256

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	266
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	269
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	271

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ОПТ – органический полевой транзистор (OFET, Organic Field-Effect Transistor)
- ОСТ – органический светоизлучающий транзистор (OLET, Organic Light-Emitting Transistor)
- ФЛ – Фотолюминесценция
- КВ ФЛ – квантовый выход фотолюминесценции
- $\mu$  – подвижность носителей заряда
- ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь
- НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь
- $E_g$  – энергетический зазор
- Допант – модифицирующая добавка, изменяющая электрическую проводимость или оптические свойства материала
- Парилен – полипараксилилен
- РСА – рентгеноструктурный анализ
- BFDH – анализ морфологии кристалла методом Bravais–Friedel–Donnay–Harker
- УЛАС – усиление люминесценции в агрегированном состоянии, *лит.* агрегационно-индуцируемая эмиссия (AIE)
- PDA – приближение точечных диполей (point dipole approximation)
- Длинная молекулярная ось – прямая, соединяющая углероды в *para*-положениях концевых фенильных или в  $\alpha$ -положениях концевых тиофеновых/фурановых фрагментов линейных соолигомеров
- Короткая молекулярная ось – прямая, перпендикулярная длинной оси молекулы, и проходящая через центр симметрии соолигомера
- Главная грань кристалла – грань с наибольшей площадью поверхности
- FRET – фёрстеровский перенос энергии
- Структурообразующий димер – ближайшие соседние молекулы, образующие структурные единицы кристаллической упаковки (напр. паркетную или  $\pi$ -стекинг)
- ВТВТ – [1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофен
- С8-ВТВТ – 2,7-диоктил[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофен
- 2Т – 2,2'-битиофен
- 3Т – 2,2':5',2"-тритиофен
- 4Т – 2,2':5',2":5",2'''-кватротиофен
- 5Т – 2,2':5',2":5",2''':5''',2''''-квинкетиофен
- 6Т – 2,2':5',2":5",2''':5''',2''''':5''''',2''''''-секситиофен

8Т – 2,2':5',2":5",2"":5""',2''':5''''',2''''':5''''',2''''':5''''',2''''':5'''''-октатиофен  
 ДН-4Т – 5,5'''-дигексил-2,2':5',2":5",2""-кватротиофен  
 ДН-5Т – 5,5''''-дигексил-2,2':5',2":5",2"":5''''',2'''''-квинкетиофен  
 ДН-6Т – 5,5''''''-дигексил-2,2':5',2":5",2"":5''''',2''''':5''''',2'''''-секситиофен  
 ДН-8Т – 5,5''''''''-дигексил-2,2':5',2":5",2"":5''''',2''''':5''''',2''''':5''''',2''''':5''''',2''''''-октатиофен  
 DD-nТ – дидецилзамещенные олиготиофены  
 DDQT – 5,5'''-дидецил-2,2':5',2":5",2""-кватротиофен  
 3F – 2,2':5',2"-трифуран  
 4F – 2,2':5',2":5",2""-кватрофуран  
 5F – 2,2':5',2":5",2"":5''''',2'''''-квинкефуран  
 6F – 2,2':5',2":5",2"":5''''',2''''':5''''',2'''''-сексифуран  
 8F – 2,2':5',2":5",2"":5''''',2''''':5''''',2''''':5''''',2''''':5''''''-октафуран  
 9F – 2,2':5',2":5",2"":5''''',2''''':5''''',2''''':5''''',2''''':5''''',2''''':5''''''-нонафуран  
 ДН-6F – 5,5''''''-дигексил-2,2':5',2":5",2"":5''''',2''''':5''''',2'''''-сексифуран  
 TMS-4Т – 5-триметилсилил-2,2':5',2":5",2""-кватротиофен  
 2TMS-4Т – 5,5'''-бис(триметилсилил)-2,2':5',2":5",2""-кватротиофен  
 ТФСО – тиофен-фениленовые соолигомеры, тиофен-фенилены  
 ФФСО – фуран-фениленовые соолигомеры, фуран-фенилены  
 Т1Р – 1,4-ди(тиофен-2-ил)бензол  
 Т2Р – 1,4-ди([2,2'-битиофен]-5-ил)бензол  
 Р2Т – 5,5'-дифенил-2,2'-битиофен  
 Р3Т – 5,5''-дифенил-2,2':5',2"-тритиофен  
 Р4Т – 5,5'''-дифенил-2,2':5',2":5",2""-тетратиофен  
 Р5Т – 2,2':5',2":5",2"":5''''',2'''''-фенилпентатиофен  
 Р6Т – 5,5''''''-дифенил-2,2':5',2":5",2"":5''''',2''''':5''''',2''''''-секситиофен  
 РТТР – 5,5'-дифенил-2,2'-битиофен  
 РТРТР – 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензол  
 АС7 – 2,5-бис(4-(5-фенилтиофен-2-ил)фенил)тиофен  
 ВР3Т – 5,5''-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)-2,2':5',2"-тритиофен  
 ВР1Т – 2,5-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)тиофен  
 ВР2Т – 2,5-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)-2,2'-битиофен  
 ВРТВ – 4,4'-бис(5-фенилтиофен-2-ил)-1,1'-бифенил  
 ВР2F – 2,5-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)-2,2'-бифуран  
 ВРFT – 2-([1,1'-бифенил]-4-ил)-5-(5-([1,1'-бифенил]-4-ил)тиофен-2-ил)фуран  
 ДСБ – дистирилбензол, 1,4-ди((Е)-стирил)бензол

CN-ДСБ – (2Z,2'Z)-3,3'-(1,4-фенилен)бис(2-фенилакрилонитрил)  
ТСNQ – 2,2'-(циклогекса-2,5-диен-1,4-диилиден)дипропандинитрил,  
тетрацианохинодиметан  
ОФВ – олигофениленвинилены  
TMS-РТТР – 5,5'-бис(4-(триметилсилил)фенил)-2,2'-битиофен  
TMS-РТРТР – 1,4-бис(5-(4-(триметилсилил)фенил)тиофен-2-ил)бензол  
DHex-ТТРТТ – 1,4-бис(5'-гексил-[2,2'-битиофен]-5-ил)бензол  
ФПТ – физический паровый транспорт  
МДП – метод диффузии паров растворителей  
МИ – метод медленного испарения  
ТГ – термогравиметрия  
ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия  
ЯМР – ядерный магнитный резонанс  
BFMPT – бис(4-((9H-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофен  
C2-BFMPT – 2,5-бис(4-((2,7-диэтил-9H-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофен  
C8-BFMPT – 2,5-бис(4-((2,7-диоктил-9H-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофен  
FTR – 2-((9H-флуорен-9-илиден)метил)-5-(5-фенилтиофен-2-ил)пиридин  
FTT – 2-((9H-флуорен-9-илиден)метил)-5-([2,2'-битиофен]-5-ил)пиридин  
F-Br – 2-((9H-флуорен-9-илиден)метил)-5-бромпиридин  
FP5 – 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензол  
FP4 – 5,5'-дифенил-2,2'-бифуран  
FP6 – 4,4'-бис(5-фенилфуран-2-ил)-1,1'-бифенил  
FP7 – 2,5-бис(4-(5-фенилфуран-2-ил)фенил)фуран  
2Me-FP5 – 1,4-бис(5-(4-метилфенил)фуран-2-ил)бензол  
4Me-FP5 – 1,4-бис(5-(3,5-диметилфенил)фуран-2-ил)бензол  
CF<sub>3</sub>-FP5 – 1,4-бис[5-[4-(трифторметил)фенил]фуран-2-ил]бензол  
F5-FP5 – 1,4-бис(5-(перфторфенил)фуран-2-ил)бензол  
FP<sub>F5</sub> – 5,5'-(перфтор-1,4-фенилен)бис(2-фенилфуран)  
F1-FP<sub>F5</sub> – 5,5'-(перфтор-1,4-фенилен)бис(2-(4-фторфенил)фуран)  
F2-FP<sub>F5</sub> – 5,5'-(перфтор-1,4-фенилен)бис(2-(3,5-дифторфенил)фуран)  
F5-FP<sub>F5</sub> – 5,5'-(перфтор-1,4-фенилен)бис(2-(перфторфенил)фуран)  
FP8 – 5,5'-бис(4-(5-фенилфуран-2-ил)фенил)-2,2'-бифуран  
C8-ВРТЕ – 1,2-бис(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)этен  
C8-ВРТЕТ – 2,5-бис(4-((2,7-диоктил-9H-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофен  
РТР – 2,5-дифенилтиофен

PRN – перилен  
PYR – пирен  
ANT – антрацен  
TET – тетрацен  
RUB – рубрен (5,6,11,12 – тетрафенилтетрацен)  
DPA – 9,10-дифенилантрацен  
ТГФ – тетрагидрофуран  
ДМСО – диметилсульфоксид  
ПММА – полиметилметакрилат  
DAS – спектры ФЛ, соотнесенные с временами распада (Decay Associated Spectra)  
IRF – функция отклика спектрометра (Instrument Response Function)  
DFT – теория функционала плотности (Density Functional Theory)  
TD-DFT – динамическая теория функционала плотности (Time-Dependent Density Functional Theory)  
ППЭ – поверхность потенциальной энергии  
RDG – приведенный градиент электронной плотности (Reduced Density Gradient)  
TDA – приближение Тамма-Данкова (Tamm-Dankoff approximation)  
BLA – величина альтернирования длин связей (Bond Length Alternation)  
WBO – порядок связей по Вибергу (Wiberg Bond Order)  
QТАИМ – квантовая теория атомов в молекулах Бейдера (Quantum Theory of Atoms in Molecules)  
CHELPG – заряды из электростатических потенциалов с использованием сеточного метода (CHarges from ELectrostatic Potentials using a Grid-based method)  
 $\lambda_h$  – энергия реорганизации для транспорта дырок  
 $\lambda_e$  – энергия реорганизации для транспорта электронов

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Органическая оптоэлектроника – область знаний на стыке физической и органической химии, материаловедения, кристаллографии, физики конденсированного состояния, физики полупроводников, оптики, квантовой химии и др. Междисциплинарный характер исследований, а также возможность коммерциализации и промышленного производства устройств привели к бурному развитию органической электроники и смежных областей в последние десятилетия.[1] Например, в настоящее время, светодиоды на основе органических материалов активно используются в экранах смартфонов, телевизоров, планшетов и прочих электронных устройств.[2] Другие устройства, например, органические солнечные батареи,[3] полевые транзисторы[4] и сенсоры,[5-7] находятся на стадии развития, исследования, улучшения свойств и поиска возможных применений. Устройства на основе органических молекул обладают рядом преимуществ перед традиционными аналогами (например, на основе кремния), в частности, следует отметить: гибкость; легкость; прозрачность; легкость настройки параметров, благодаря высокой вариативности химической структуры и свойств соединений; возможность переработки и повторного использования; малое количество вещества, необходимое для изготовления устройства; простота и дешевизна используемых процессов, благодаря печатным и растворным технологиям нанесения; биосовместимость; высокая чувствительность к воздействиям внешних факторов и др. Эти преимущества позволяют органической оптоэлектронике конкурировать с традиционной, а в некоторых областях находить свои уникальные применения.

Линейные,  $\pi$ -сопряженные малые молекулы – один из основных классов соединений в органической оптоэлектронике. Материалы на основе этих соединений находят свое применение в целом ряде технологий, в частности – в светодиодах, органических полевых и светоизлучающих транзисторах, органических лазерах, сенсорах и др.[8, 9] Такое разнообразие потенциальных применений достигается благодаря сочетанию двух, зачастую трудносовместимых свойств: яркой люминесценции и эффективного транспорта зарядов. Можно отметить несколько классов линейных сопряженных молекул: олигоацены,[10]  $\alpha,\alpha'$ -олиготиофены,[11] тиофен-фениленовые соолигомеры,[12] производные дистирилбензола,[13]  $\alpha,\alpha'$ -олигофураны,[14] и фуран-фениленовые соолигомеры.[15]

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 контролирования кристаллической упаковки и свойств.

**Степень разработки темы исследования.** Первые полевые транзисторы на основе органических соединений были продемонстрированы в конце 80-х г. прошлого столетия.[16] Активным компонентом таких устройств выступали тонкие полимерные пленки, наносимые из раствора. Первые полевые транзисторы на основе монокристаллов сопряженных соединений,[17] а также первые светоизлучающие транзисторы были получены и исследованы в начале 2000-х.[18] Однако реализация эффективного сбалансированного амбиполярного транспорта зарядов в сочетании с яркой фото- и электролюминесценцией, стабильностью всё еще труднодостижима.[19] К моменту начала выполнения диссертационной работы в литературе были представлены несколько классов светоизлучающих полупроводниковых кристаллов на основе олигоаценов,[10] олиготиофенов,[11] тиофен-фениленовых соолигомеров,[12] производных дистирилбензола,[13] олигофуранов,[14] и один пример фуран-фениленового соолигомера.[15] Кристаллы последнего были получены только методом физического парового транспорта и проявили дырочную проводимость с электролюминесценцией. Благодаря более жесткой молекулярной структуре (по сравнению с олиготиофенами), планарности, делокализации зарядов и растворимости фуран-содержащие олигомеры представляются перспективными для получения светоизлучающих полупроводниковых материалов, однако систематического исследования связей структуры фуран-фениленов 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.[20-22] Данные материалы находят все новые применения и активно исследуются и по сей день.[23] Востребованными представляются многофункциональные материалы с оптическим откликом на внешние воздействия.[22] Помимо варьирования структуры с помощью органического синтеза[24] чрезвычайно востребованными являются подходы контролирования кристаллической структуры и свойств материалов с помощью физико-химических методов, в частности направленной кристаллизации[25] и молекулярного допирования.[26] К началу выполнения диссертационной работы был предложен ряд подходов для кристаллизации органических полупроводников – из пара, например, метод физического парового транспорта,[27] и из раствора – кристаллизация отдельных образцов

с помощью испарения, смешивания растворителей, охлаждения и др.,[28] а также кристаллизация на подложках с помощью метода вращающейся подложки, струйной печати, погружения подложки и т.д.[29] Допирование полупроводниковых материалов повсеместно применяется для неорганических полупроводников для реализации необходимых параметров транспорта зарядов. В органической электронике допирование используется для производства светодиодов и проводящих полимеров, однако молекулярное допирование органических светоизлучающих кристаллов представлено единичными примерами.[26] Для целенаправленного использования всего доступного инструментария (как синтетического, так и физико-химического) для варьирования структуры и свойств органических полупроводников необходимы систематические исследования параметров транспорта зарядов и оптических свойств в зависимости от структуры и способа получения материала.

**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 гетероарилен-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 библиотеки новых фуран- и тиофен-содержащих производных, аценов. Полученные знания о фундаментальных закономерностях “структура-свойства” важны для последующего проведения молекулярного дизайна и целенаправленного получения соединений и материалов с заданными характеристиками. С прикладной точки зрения полученные материалы и их производные могут быть востребованы для изготовления устройств органической оптоэлектроники нового поколения, в частности, органических полевых и светоизлучающих транзисторов, лазеров, сенсоров, сцинтилляторов. Предложенные подходы для кристаллизации, допирования и варьирования свойств материалов могут быть использованы в области химического материаловедения, фотоники и инженерии новых оптоэлектронных систем. Данные подходы также можно применять и к другим классам сопряженных молекул для оптимизации их структуры и функциональных свойств.

**Методология и методы исследования.** В настоящей диссертации использовался мультидисциплинарный подход, включающий широкий набор физико-химических методов. Соединения были синтезированы и охарактеризованы в НИОХ СО РАН, и в ИСПМ РАН; кроме того, использовался ряд коммерчески-доступных аценов. Для исследования физико-химических свойств соединений использовалась комбинация методов циклической вольтамперометрии, термического анализа, оптической спектроскопии, в том числе метод фотолюминесцентной спектроскопии в твердом теле (метод интегрирующей сферы) и методы времяразрешенной флуоресцентной спектроскопии. Получение кристаллических образцов соединений выполнялось с использованием метода физического парового транспорта в потоке инертного газа и методов кристаллизации из раствора, в том числе на подложках. Исследование кристаллических образцов выполнялось с помощью оптической микроскопии и методов монокристалльной и порошковой рентгеновской дифракции; в некоторых случаях – при

переменной температуре. Для исследования молекулярной геометрии, параметров транспорта зарядов и понимания экспериментальных данных использовались методы квантовохимических расчетов. Для экспериментального исследования транспорта зарядов в полученных кристаллах на их основе были изготовлены органические полевые транзисторы в геометрии с верхним/нижним затвором и верхними электродами.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Дырочная подвижность монокристаллов фуран- и тиофен-фениленов в полевых транзисторах с верхним затвором находится в диапазоне  $\sim 0.05-0.3$  см<sup>2</sup>/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, фотолюминесцентные 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 - Паращуком 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., Францевой 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 термогравиметрии 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 фотолюминесценции 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), Тафеенко 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); всем 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; и 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”), РНФ № 18-73-00081 (“Высокоэффективные органические светоизлучающие материалы с программируемыми свойствами”), РНФ № 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”, кроме того 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 лично 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 настоящей диссертации, были опубликованы в 20 статьях [30-49] в рецензируемых престижных международных изданиях, индексируемых в системах Web of Science и Scopus (16 работ в журналах из первого квартиля на момент публикации).

**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 (5 глав), выводов, списка цитируемой литературы (332 наименований). Работа изложена на 300 страницах машинописного текста и содержит 196 рисунков, 24 таблицы.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

До конца 20 века органическая электроника оставалась объектом фундаментальных исследований, и не находила промышленных применений. Уже на протяжении нескольких десятилетий различные электронные и оптические явления в органических соединениях являются объектом активных исследований физиков и химиков.[50] Основными причинами, почему исследователей привлекает данная область, являются возможности изменять различные физические и химические свойства материалов путем изменения структуры. Считается, что уже во второй половине 19 века проводились исследования электрических свойств органических соединений: Генри Летеби впервые обнаружил электропроводящие свойства органического полупроводника - полианилина.[51] В 1960-ых начались исследования, связанные с другими полимерными соединениями. Например, в 1963 году был описан полипиррол и было показано, что материал является проводником, у которого сопротивление колеблется от 1 до 200 Ом·см в зависимости от условий полимеризации.[52] В 1977 году было обнаружено, что проводимость полиацетилена увеличивается на 11 порядков с увеличением количества допантов.[53] Показано, что с помощью использования допантов и замещения атома водорода различными функциональными группами можно контролировать электрические свойства полимера, варьируя их от изолятора до металла. В том числе за эту работу была присуждена Нобелевская премия по химии в 2000 году Алану Дж. Хигеру, Алану Г. Макдиармиду и Хидэки Сиракаве.

Помимо полимеров интерес также представляли и органические низкомолекулярные соединения. Было показано, что виолантрон, изовиолантрон и пирантрон обладают электропроводностью с удельным сопротивлением  $2 \cdot 10^{10}$ ,  $5 \cdot 10^9$  и  $3.9 \cdot 10^{15}$  Ом·см и энергией активации электропроводности 0.39, 0.37 и 0.53 эВ соответственно.[54] Авторы также заявили, что полученные значения для виолантрона и изовиолантрона позволяют предположить, что они являются собственными полупроводниками. В 1956 году было показано, что молекулярные кристаллы органических сопряженных соединений — антрацена и пирена обладают фотопроводимостью, а их значения удельного сопротивления равны  $10^{22}$  и  $10^{20}$  Ом·см соответственно.[55] В 1987 году разработчиками из компании Кодак был изготовлен первый органический светодиод на основе органической тонкой пленки.[56] Основным излучающим слоем этого устройства была пленка гидроксихинолята алюминия. Светодиод имел квантовую эффективность ~1%, световую эффективность 1.5 лм/Вт, яркость более 1000 кд/м<sup>2</sup> и напряжение включения менее 10 В. Несмотря на то, что данные характеристики не были выдающимися по сравнению с существующими (на основе неорганических полупроводников) эта разработка открыла возможность для использования

органических тонких пленок в качестве основы для нового поколения оптоэлектронных устройств. С тех пор органическая электроника показывает бурное развитие, было изготовлено множество различных устройств на основе органических соединений, среди которых светоизлучающие диоды, солнечные батареи, полевые и светоизлучающие транзисторы, фотодетекторы, сенсоры и др.

### ***1.1 Органические полевые транзисторы***

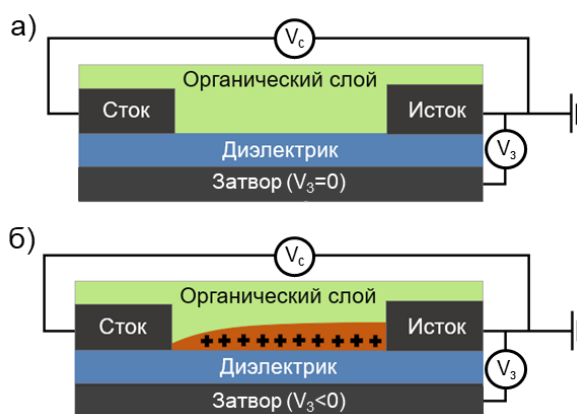
Полевой транзистор является одним из основных устройств не только органической, но и неорганической электроники.[4] Первый полевой транзистор был запатентован ещё в 1930 году Д. Лиленфилдом,[57] а первый органический полевой транзистор (ОПТ) был продемонстрирован только в 1987 году, в качестве активного полупроводникового слоя использовалась тонкая пленка политиофена, дырочная подвижность составила  $\sim 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/Вс.[16] ОПТ востребованы как с прикладной, так и с фундаментальной точки зрения. Эти устройства интересны для производства, так как могут найти свое применение в качестве главных компонентов в дешевых и гибких электронных схемах, дисплеях,[4] в качестве элементов печатных меток радиочастотной идентификации,[58, 59] химических и биологических сенсорах,[5-7, 60] датчиках температуры и давления, [61, 62] газоанализаторах[63, 64] и т. д. Считается, что для того, чтобы ОПТ мог конкурировать с устройствами на основе аморфного кремния, подвижность носителей зарядов  $\mu$  должна быть  $\geq 0.5$  см<sup>2</sup>/Вс.

С исследовательской точки зрения, полевые транзисторы (в особенности на основе гладких низкодефектных монокристаллов) позволяют провести характеризацию транспорта зарядов в материалах. Транзисторы относят к *p*-канальным, если они проявляют дырочную проводимость при приложении отрицательного напряжения затвора. *n*-канальные транзисторы проводят электроны, такие устройства, как правило, изготавливаются на основе органических соединений с низколежащими уровнями низшей свободной молекулярной орбитали. В неорганических полупроводниках разделение на «*p*-» и «*n*-тип» основано на наличии допантов, которые выступают донорами/акцепторами зарядов и вызывают либо дырочную проводимость в валентной зоне, либо электронную проводимость в зоне проводимости. Транспорт зарядов в органических полупроводниках зависит не только от химической структуры материала, но и от архитектуры устройства, используемых электродов, диэлектрика затвора, условий измерений[65] и механизма действия ловушек зарядов на интерфейсах.[4] Считается, что органические полупроводники являются амбиполярными, то есть, могут иметь и электронную и дырочную проводимость в определенной конфигурации устройства. Однако, на практике реализация электронного и амбиполярного транспорта зарядов является нетривиальной

задачей и большинство известных органических полупроводников проявляет либо дырочную (ввиду пи-донорной природы сопряженных соединений), либо электронную подвижность, причем, для реализации последней обычно, нужно использовать материалы на основе соединений с электроакцепторными группами. Кроме того, как правило, необходимы инжектирующие с электроды с низкой работой выхода и инертная атмосфера ( $<1 \text{ ppm H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$ ), либо хорошая инкапсуляция.

### 1.1.1 Структура и принципы работы органических полевых транзисторов

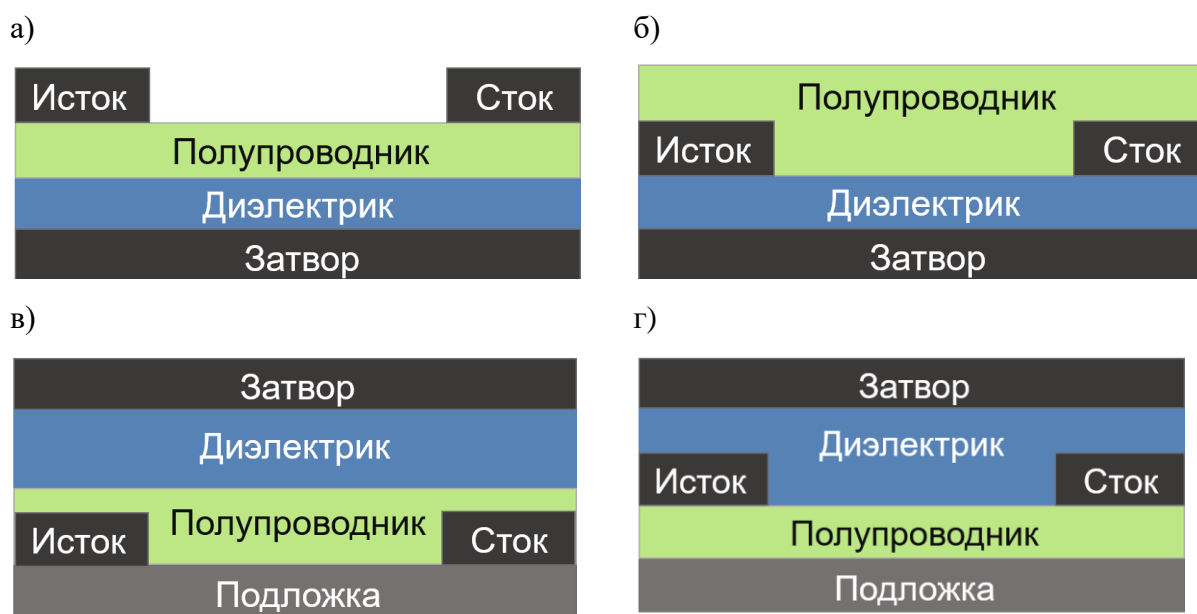
Полевой транзистор представляет собой многослойную структуру, содержащую электроды стока и истока, активный полупроводниковый слой, отделенный от электрода затвора слоем затворного диэлектрика (Рис. 1а).[4] Принцип работы полевого транзистора заключается в том, что при приложении напряжения затвора носители заряда накапливаются в полупроводниковом слое непосредственно на границе с диэлектриком. Функции истока и стока заключаются в инжекции и экстракции носителей заряда в/из полупроводника соответственно. Таким образом, с помощью приложенного напряжения затвора можно управлять сопротивлением канала транзистора и, соответственно, протекающим током (Рис. 1б).



**Рисунок 1.** Структура и схема работы органического полевого р-канального транзистора: а) при напряжении на затворе 0В и б) при приложении отрицательного напряжения на затворе.

Существует четыре типа архитектуры ОПТ, в зависимости от расположения электродов, затвора и подложки (Рис. 2): нижний затвор/нижние электроды; нижний затвор/верхние электроды; верхний затвор/нижние электроды и верхний затвор/верхние электроды. Степень влияния конфигурации устройства на его электрические характеристики еще не до конца изучена. Считается,[66] что устройства с расположением электродов и затвора по одну сторону полупроводникового слоя (Рис. 2б и г) обладают лучшими транспортными характеристиками, поскольку инжекция зарядов идет

непосредственно в канал транзистора на границе с диэлектриком. Конфигурация с нижними электродами и нижним затвором обладает преимуществом с точки зрения простоты и масштабируемости процесса изготовления устройства – можно нанести (из раствора или вакуума) полупроводниковый слой на заранее подготовленную подложку (например, из проводящего кремния, покрытого слоем  $\text{SiO}_2$ ) с проводящими электродами.[4] В свою очередь конфигурация с верхним затвором обладает преимуществом с точки зрения инкапсуляции полупроводникового слоя, поскольку исключается взаимодействие активного слоя с атмосферой.[27] Хорошая функциональность ОПТ может быть достигнута при оптимизации интерфейсов между органическим полупроводниковым слоем и электродами/диэлектриком.[66]



**Рисунок 2.** Основные архитектуры ОПТ: а) нижний затвор, верхние электроды; б) нижний затвор, нижние электроды; в) верхний затвор, нижние электроды; г) верхний затвор, верхние электроды.

Энергетический барьер инжекции зарядов в полупроводник зависит от разницы работы выхода ( $\phi$ ) электродов и энергии высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) или низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО), в зависимости от вида носителя заряда. Например, нанесение золотого электрода ( $\phi=5.1$  эВ) на полупроводниковую пленку поли(3-гексилтиофен)а с уровнем ВЗМО  $\sim 4,8$  эВ дает низкое контактное сопротивление, нанесение медного электрода ( $\phi=4.7$  эВ) – повышает контактное сопротивление, а для алюминиевого ( $\phi=4.0$  эВ) – инжекция дырок крайне затруднена.[67] Electroдами могут выступать металлы (Au, Pd, Pt Ag),[66] углеродные материалы[27] или проводящие полимерные комплексы поли(этилендиокситиофен)а.[68, 69] Сравнение работы выхода электрода истока и энергий ВЗМО/НСМО помогает приблизительно оценить возможность

инжекции зарядов в активный слой полупроводника и следует ли ожидать высокого или низкого контактного сопротивления. Для некоторых соединений возможно подобрать электроды таким образом, чтобы достичь одновременной инжекции как дырок на ВЗМО, так и электронов на НСМО, что дает возможность работы одного транзистора в n- и p-канальном (амбиполярном) режиме. Для дырок инжекция достаточно легко достижима, так как ВЗМО у большинства сопряженных соединений может быть от  $-4.8$  до  $-5.5$  эВ, что сравнительно близко к работе выхода многих металлов. Однако, НСМО, как правило, у органических сопряженных молекул находится в диапазоне от  $-2$  до  $-3$  эВ, поэтому чтобы добиться инжекции электронов (n-канальный транзистор), необходимо подобрать материалы электродов с низкой работой выхода, такие, как кальций, иттербий и т.п., которые являются высоко реакционноспособными. Также большую роль в инжекции зарядов играют интерфейсные дипольные эффекты, позволяющие варьировать барьер инжекции за счет дополнительных тонких слоев[66] или донорных/акцепторных групп.[70, 71]

Еще одним важным компонентом ОПТ является подзатворный диэлектрик, поскольку именно на интерфейсе полупроводник/диэлектрик происходит накопление и транспорт зарядов. Поэтому, параметры устройства, например знак и величина подвижности зарядов, пороговое напряжение зависят не только от природы полупроводника, но также от химической структуры диэлектрика и концентрации ловушек зарядов на интерфейсе полупроводник/диэлектрик.[4, 66] Использование диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью дает возможность уменьшить рабочие напряжения (пороговое напряжение) и увеличить концентрацию носителей заряда. Зачастую для лабораторных исследований, в качестве подложки, затвора и диэлектрика используется кремниевые допированные пластины с термически выращенным слоем  $\text{SiO}_2$ , ввиду доступности, гладкости поверхности, простоты изготовления устройств и воспроизводимости характеристик ОПТ. В роли диэлектрика затвора также используются полимеры, например, полиметилметакрилат (ПММА), поли(4-винилфенол), полиимиды.[72] Также полимерные пленки парилена (полипараксилилена), наносимые из газовой фазы, являются хорошими подзатворными диэлектриками ввиду высокой стойкости к пробоям, сочетаемости с органическими материалами, воспроизводимости, возможности нанесения на поверхности любой формы и шероховатости, простоты нанесения и инкапсуляции.[27]

Полупроводниковый органический слой может быть представлен как тонкой полимерной/поликристаллической пленкой,[4] так и монослойными структурами[7, 69, 73-75] или монокристаллами.[76] Например, для изготовления тонкой полупроводниковой

пленки хорошо растворимые соединения могут быть нанесены на подложку с помощью метода вращающейся подложки, трафаретной печатью с напылением, погружением или даже струйной печатью. Такие способы для изготовления активного слоя поликристаллической пленки более предпочтительны для практических применений из-за их масштабируемости.[77] Однако, из-за присутствия большой концентрации дефектов и ближнего порядка в тонких пленках функциональные свойства, например, такие как подвижность зарядов и люминесценция могут быть хуже, чем в их монокристаллах.[78] Поэтому для более надежного установления подвижности зарядов, оптических свойств, присущих материалу, и установления фундаментальных закономерностей «структура-свойства» необходимо исследовать наиболее упорядоченные и низкодефектные структуры – монокристаллы.[8, 79] Выбор конфигурации устройства, материалов диэлектрика и электродов сильно зависит от природы полупроводникового слоя, уровней энергии ВЗМО/НСМО, стабильности материалов и пр.

Эффективность работы ОПТ оценивают по таким ключевым параметрам, как значение подвижности носителей зарядов ( $\mu$  – скорость движения носителей заряда на единицу электрического поля), пороговое напряжение ( $V_{п}$  – минимальное напряжение необходимое для включения транзистора), и отношения тока в открытом состоянии к минимальному току в закрытом состоянии (высокие значения данного отношения означают более высокую стабильность и помехоустойчивость).[80]

Рассмотрим более подробно работу ОПТ. Количество индуцированных зарядов  $Q_0$  в канале транзистора на единицу поверхности выражается следующим образом:

$$Q_0 = C_i(V_3 - V_{п} - V(x)),$$

где  $C_i$  – это емкость диэлектрика на единицу площади, а  $V_3$  и  $V_n$  – это затворное и пороговое напряжения. Пренебрегая диффузионным током, можно рассчитать ток между стоком и истоком  $I_c$ :

$$I_c = WQ_0E_x\mu,$$

$$I_c dx = WQ_0\mu C_i(V_3 - V_{п} - V(x)) dV,$$

где  $W$  – это ширина полупроводникового канала,  $E_x = dV/dx$  – это электрическое поле вдоль канала, а  $\mu$  – это подвижность носителей заряда. Если проинтегрировать последнее выражение справа по  $x$  (от 0 до  $L$  – длина канала) и слева по  $V$  (от 0 до  $V_c$ ) получим:

$$I_c = \frac{W}{L} \mu C_i [(V_3 - V_{п})V_c - \frac{V_c^2}{2}].$$

Таким образом, подвижность носителей заряда можно измерять в линейном режиме  $\mu_{лин}$  ( $V_c \ll V_n$ ), когда ток между стоком и истоком зависит линейно от приложенного

напряжения на затворе и в режиме насыщения  $\mu_{нас}$  ( $V_c \sim V_3 - V_n$ ), когда ток уже перестает быть линейно зависимым от приложенного напряжения и можно заменить  $V_c$  на  $V_3 - V_n$ :

$$I_{c,лин} = \frac{W}{L} \mu_{лин} C_i (V_3 - V_n) V_c,$$

$$I_{c,нас} = \frac{W}{2L} \mu_{нас} C_i (V_3 - V_n)^2.$$

Тогда, если ток в линейном режиме зависит линейно от приложенного напряжения, то подвижность будет пропорциональна градиенту:

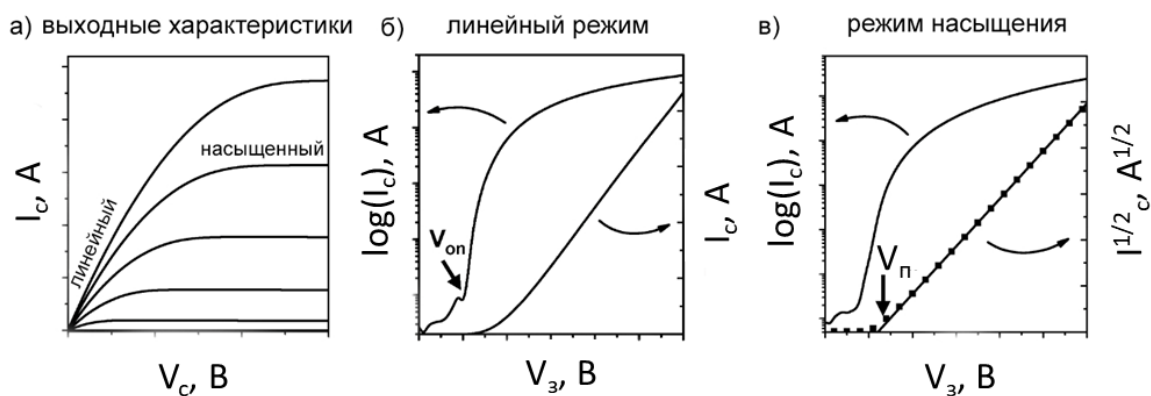
$$\mu_{лин} = \frac{L}{W} \frac{\partial I_{c,лин}}{\partial V_3} \frac{1}{C_i V_c}.$$

В режиме насыщения ток пропорционален квадрату приложенного напряжения, тогда подвижность зарядов можно представить следующим образом:

$$\mu_{нас} = \frac{2L}{W} \left( \frac{\partial \sqrt{I_{c,нас}}}{\partial V_3} \right)^2 \frac{1}{C_i}.$$

На рисунке 3 представлены характерные вольтамперные характеристики n-канального ОПТ. Для p-канального транзистора данные аналогичны с точностью до знака. Выходные характеристики (Рис. 3а) представляют собой зависимость тока стока  $I_c$  от напряжения сток-исток  $V_c$  для различных постоянных напряжений затвора. У «идеального» транзистора в выходных характеристиках при низких напряжениях сток-исток  $V_c$  наблюдается линейная зависимость тока  $I_c$ , и при высоких напряжениях  $V_c$  ток выходит в режим насыщения. Типичные передаточные характеристики в линейном режиме ( $V_c \ll V_3$ ) – это зависимость тока стока  $I_c$  от приложенного напряжения на затворе  $V_3$  при постоянном напряжении сток-исток  $V_c$  (Рис. 3б). Из градиента тока можно извлечь данные для определения подвижности. Можно представить эту зависимость в логарифмическом масштабе, чтобы удобнее рассматривать напряжение открытия  $V_{on}$ . В эксперименте часто зависимость может отличаться от линейной, так как подвижность может зависеть от приложенного напряжения затвора.

В режиме насыщения передаточные характеристики (Рис. 3в) удобно представить в виде зависимости квадратного корня из тока стока  $I_c$  от напряжения затвора  $V_3$ , так как ток  $I_c$  линейно зависит от квадрата напряжения затвора  $V_3$ . Здесь пороговое напряжение  $V_n$  определяется из точки пересечения прямой с  $I_c=0$ . Также важной характеристикой ОПТ является отношение тока в включенном и выключенном состоянии  $I_{on}/I_{off}$ , которое должно быть как можно больше.

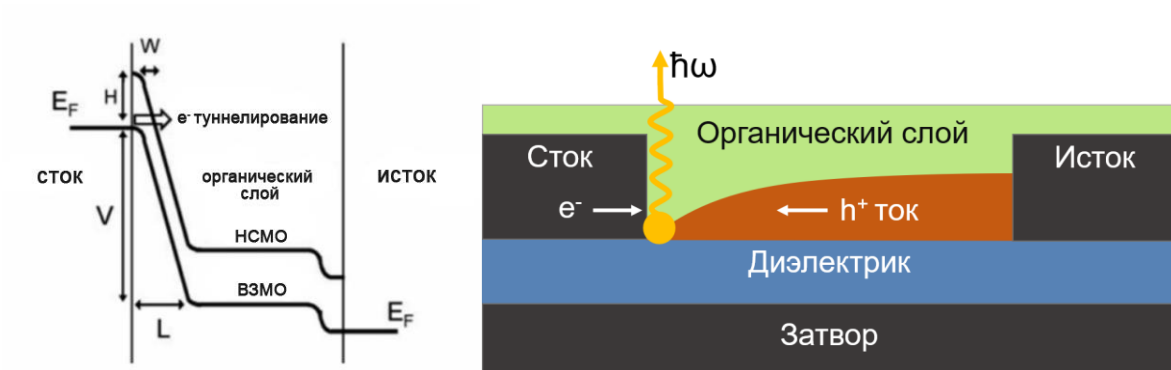


**Рисунок 3.** Характерные вольтамперные характеристики  $n$ -канального ОПТ: а) выходные характеристики и б) передаточные характеристики в линейном режиме; в) передаточные характеристики в режиме насыщения. Рисунок доработан и заимствован из работы.[80]

### 1.1.2 Органические амбиполярные и светоизлучающие транзисторы

Для получения амбиполярных транзисторов необходимо обеспечить транспорт как дырок, так и электронов в канале транзистора. Главное преимущество амбиполярных транзисторов заключается в возможности обеспечить излучательную рекомбинацию зарядов внутри канала вдали от электродов[80] и возможность контролировать зону и интенсивность излучения. Преимущество светоизлучающих транзисторов (ОСТ) перед органическими светодиодами — это их потенциальное использование в различных световых приборах без применения дополнительных переключающих элементов, что заметно уменьшает размеры конечных устройств и расходы на материалы, а также упрощает схему. Кроме того, в ОСТ возможно создать большую мощность генерации света на единицу объема, что открывает перспективы получения органических инжекционных лазеров.[8, 81]

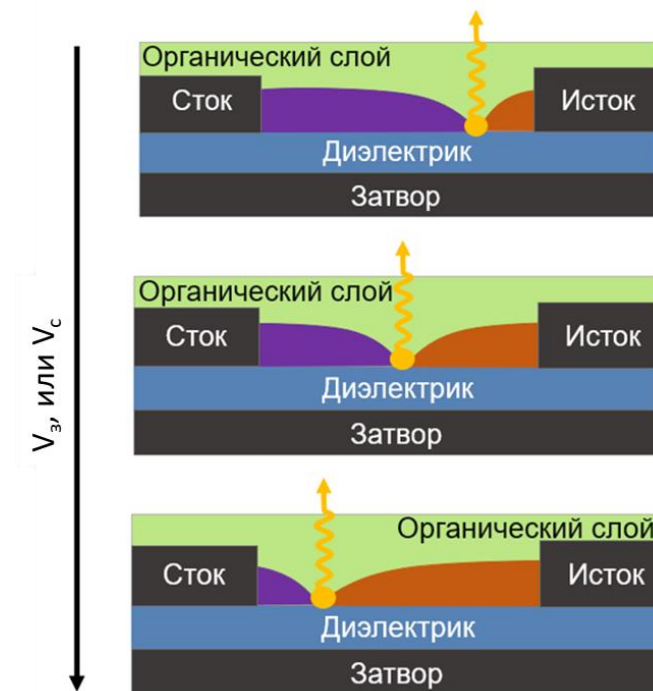
Существует несколько видов органических светотранзисторов. Наиболее часто реализуется униполярный светотранзистор, в котором излучательная рекомбинация происходит у одного из электродов из-за транспорта только одного типа зарядов. На рисунке 4 представлена структура и принцип работы такого устройства. В данном случае в канале транзистора происходит транспорт дырок, а электроны туннелируют из электрода стока, вследствие чего излучение наблюдается только вблизи стока. Впервые светоизлучающий транзистор был получен на основе пленки тетрацена с золотыми электродами, нижним затвором в  $p$ -канальном режиме и излучение наблюдалось только у электрода стока.[18]



**Рисунок 4.** Униполярный светоизлучающий транзистор: а) диаграмма уровней энергий, показывающая механизм инжекции электронов; б) схема работы.

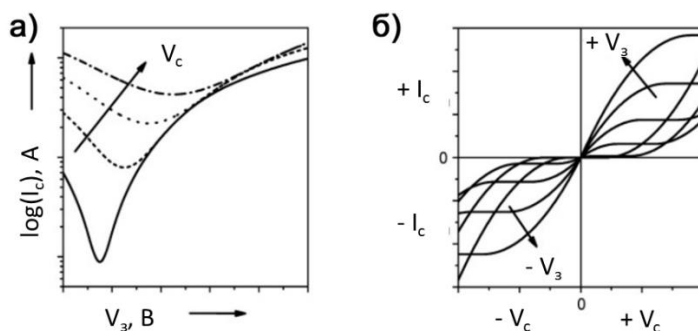
Первый амбиполярный ОСТ был получен на основе двухкомпонентной пленки р- и п-типа на основе  $\alpha$ -квинкетиофена и N,N'-дитридецилперилен-3,4,9,10-тетракарбоксилдиимида.[82] Было продемонстрировано излучение света внутри канала вдали от электродов с контролированием интенсивности напряжениями на затворе и стоке. Дырочная и электронная подвижности для такого транзистора составляли  $10^{-4}$  см<sup>2</sup>/Вс и  $10^{-3}$  см<sup>2</sup>/Вс, соответственно, что на порядок меньше в сравнении с однокомпонентными аналогами.

Амбиполярные характеристики возможно получить и в устройстве на основе одного компонента. В частности, было показано, что полоса излучения может смещаться от одного электрода к другому при изменении напряжения затвора или между стоком и истоком (Рис. 5).[80] Например, такое поведение амбиполярного полевого транзистора со смещением полосы излучения было продемонстрировано для устройства на основе пленки светоизлучающего сополимера с подвижностями  $3 \times 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/Вс и  $6 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/Вс для дырок и электронов соответственно.[83] В таких устройствах, как правило, необходимо использовать электроды с различной работой выхода для инжекции как дырок, так и электронов.



**Рисунок 5.** Принцип работы амбиполярного светоизлучающего транзистора.

Вольтамперные характеристики для амбиполярных ОПТ немного отличаются от униполярных устройств (Рис. 6). Передаточные характеристики (Рис. 6а) имеют V-образную форму, одно плечо которого соответствует транспорту электронов, а другое транспорту дырок. Выходные характеристики (Рис. 6б) характеризуются суперпозицией стандартного поведения в области насыщения для одной из кривых при высоком  $V_3$  и сверхлинейного увеличения тока при низком  $V_3$  и высоком  $V_c$  из-за инжекции противоположных по знаку зарядов.



**Рисунок 6.** Характерные вольтамперные характеристики амбиполярного полевого транзистора: а) передаточные характеристики и б) выходные характеристики.[80]

Для описания транспорта зарядов в органических полупроводниках должны быть приняты во внимание электрон-электронные взаимодействия и электрон-фононные взаимодействия, например, в рамках модели Холстейна. Фонон — это квазичастица, представляющая собой квант колебательного движения атомов кристалла. Тепловые флуктуации нарушают молекулярный порядок и влияют на транспорт заряда. В

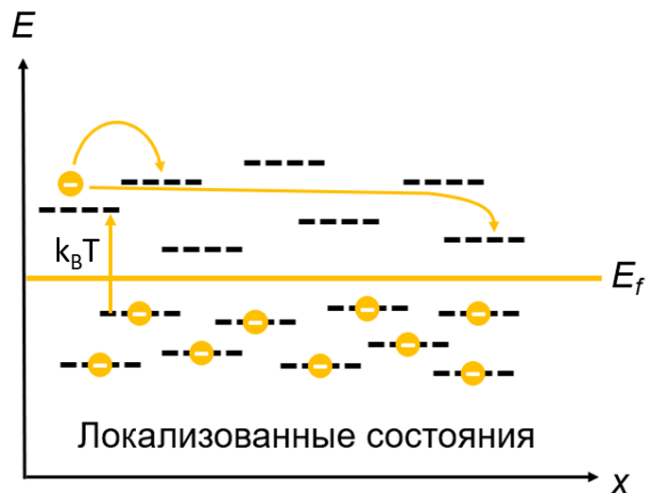
зависимости от поведения системы при изменении температуры рассматриваются различные модели переноса заряда: прыжковая модель транспорта заряда, которая предполагает снижение подвижности при понижении температуры, либо модель когерентного (зонного) транспорта зарядов, обычно используемая в органических монокристаллах (рубрен, тетрацен и пентацен), которые демонстрируют увеличение подвижности зарядов при охлаждении.[80]

### Прыжковый транспорт зарядов

Модель прыжкового транспорта зарядов обычно рассматривается для поликристаллических материалов и полимеров.[84] Рассматриваются локализованные состояния в запрещенной зоне, через которые осуществляются переходы зарядов при приложении электрического поля (Рис. 7). Основное отличие между делокализованным и локализованным переносом в том, что в первом случае перенос ограничен рассеянием фононов, тогда как второй осуществляется с их помощью.[85] Соответственно, подвижность зарядов в полупроводнике уменьшается с повышением температуры.[86] Такой процесс характеризуется скоростью перехода  $v_{ij}$  между локализованными состояниями:

$$v_{ij} = v_0 \exp(-2\gamma\Delta R_{ij}) \begin{cases} \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{k_B T}\right); & E_j - E_i > 0 \\ 1; & E_j - E_i < 0, \end{cases}$$

где  $\gamma$  – это постоянная затухания,  $\Delta R_{ij}$  – это расстояние между электронными узлами  $i$  и  $j$  с энергиями  $E_i$  и  $E_j$ , соответственно;  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура.



**Рисунок 7.** Схематическое представление модели прыжкового транспорта заряда.  $E_f$  – уровень Ферми.

Предполагается, что основными сайтами переноса заряда являются молекулы и их сегменты,[87] которые подчиняются гауссову распределению плотности состояний:

$$N(E) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right),$$

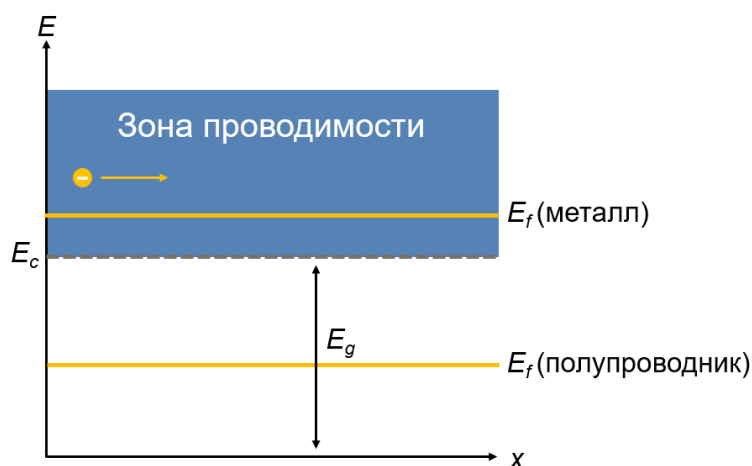
где  $\sigma$  – это ширина распределения локализованных состояний. А температурная зависимость подвижности при слабом электрическом поле определяется как

$$\mu(T) = \mu_0 \exp\left(-C\left(\frac{\sigma}{k_B T}\right)^2\right),$$

где  $\mu_0$  – это подвижность без беспорядка при  $T \rightarrow \infty$ , а  $C$  – коэффициент масштабирования.[88]

### Зонный транспорт зарядов

Транспорт зарядов в некоторых органических полупроводниках можно описать с помощью зонной теории.[89] Самая высокая занятая энергетическая зона (валентная зона) и самая низкая вакантная зона (зона проводимости) разделены запрещенной зоной  $E_g$ , где не существует доступных состояний для переноса электронов. Самый высокий энергетический уровень, на котором электроны могут находиться при 0 К – это уровень Ферми  $E_f$ . Электроны в зонных состояниях сильно делокализованы, а их количество определяется уровнем Ферми  $E_f$ . Электроны при конечной температуре имеют вероятность перейти из валентной зоны в зону проводимости, то есть быть термически возбуждены и стать подвижными для электропроводности. В металлах уровень Ферми  $E_f$  находится уже в зоне проводимости (зона частично заполнена), а значит существует много свободных электронов. В диэлектриках и полупроводниках уровень Ферми находится внутри запрещенной зоны и при 0 К электроны в зоне проводимости отсутствуют, однако при ненулевой температуре количество свободных электронов пропорционально  $n_0 \propto \exp(-E_g/2k_B T)$ , где  $k_B$  – это постоянная Больцмана, а  $T$  – температура (Рис. 8).



**Рисунок 8.** Схематическое представление зон в полупроводниках.

Модель Друде описывает перенос свободных электронов под действием приложенного электрического поля. При этом происходят случайные столкновения, среднее время и расстояние между которыми обозначается  $\tau$  и  $\lambda = v_{th}\tau$ , соответственно, где  $v_{th}$  – это тепловая скорость. Тогда дрейфовая скорость электронов  $v_d$  и подвижность зарядов  $\mu$  при дрейфе могут быть получены через уравнения:

$$v_d = \frac{e\tau}{m^*} \varepsilon;$$

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} = \frac{e\lambda}{m^*v_{th}},$$

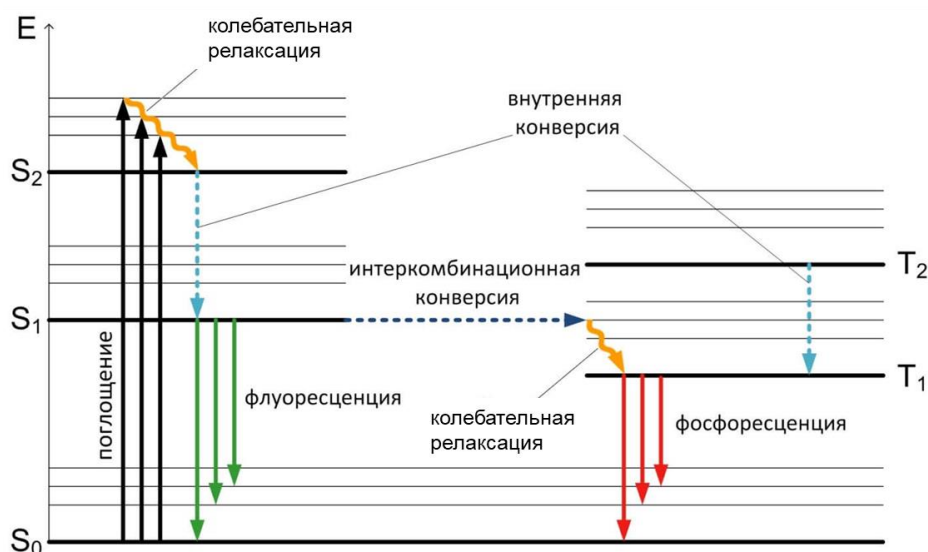
где  $e$  – элементарный заряд,  $\varepsilon$  – приложенное электрическое поле, а  $m^*$  – это эффективная масса электрона.

Основными источниками рассеяния являются фононы и дефекты (включая примеси). В случае с низкодефектными полупроводниками подвижность зарядов имеет тенденцию увеличиваться с понижением температуры из-за более слабых колебаний решетки при низких температурах  $\mu(T) \propto T^{-n}$ . Зонный транспорт может происходить только в том случае, если ширина зоны больше неопределенности энергии узла носителя заряда. Это требование означает, что при нулевом порядке подвижность носителей заряда должна превышать  $e a^2 W / \hbar k_B T$ , [88] где  $e$  — элементарный заряд,  $a$  — постоянная решетки,  $W$  — ширина зоны. Для органических полупроводников  $W \approx 10$  кВТ и  $a \approx 0.6$  нм, таким образом, зонный транспорт может осуществляться, если подвижность  $\geq 5$  см<sup>2</sup>/Вс. Например, монокристаллы рубрена являются одними из органических полупроводников с высокой подвижностью дырок в монокристаллах ( $\sim 8$  см<sup>2</sup>/Вс при 300К). [90] В работе [17] и [91] исследовалась температурная зависимость подвижности зарядов в рубрене, в которой было показано, что при снижении температуры происходит рост подвижности.

## 1.2 Люминесценция органических соединений

Светоизлучающие материалы на основе  $\pi$ -сопряженных малых органических молекул представляют большой интерес для современной науки и техники, поскольку могут применяться в качестве активных компонентов светодиодов, [2] сенсоров, [92, 93], фотопереклюателей, [94] лазеров, [8, 81] катализаторов, [95] для биовизуализации [96-98] и др. [9] Большой прогресс в области развития органических люминесцентных материалов в последние десятилетия достигнут благодаря междисциплинарному подходу к исследованиям в сочетании с новыми синтетическими методиками и доступными вычислительными мощностями. Это позволило успешно использовать различные явления для управления люминесценцией органических материалов. [9] В частности, востребованными являются такие свойства, как эффективная люминесценция в твердом

теле в сочетании с полупроводниковыми свойствами, фосфоресценция при комнатной температуре, термически-активируемая задержка флуоресценции, механохромные и механофлуорохромные свойства, усиление люминесценции в агрегированном состоянии. Такие свойства позволяют создавать новые материалы с востребованными практическими применениями. Однако, принципы молекулярного дизайна подобных систем и целенаправленного получения материалов с заданными свойствами всё еще остаются не до конца изученными. Достаточно хорошо изучено оптическое поглощение органических красителей в растворах, однако понимание процессов, происходящих в твердом теле, осложняется множеством внутримолекулярных и межмолекулярных факторов.[9]



**Рисунок 9.** Диаграмма уровней и переходов Яблонского.[99]

Оптические свойства материалов зависят от экситонных взаимодействий – взаимодействий дипольных моментов перехода соседних молекул.[13] Экситонное взаимодействие зависит от кулоновских взаимодействий, пространственного распределения дипольных моментов перехода. Поглощение и излучение света сопряженными органическими молекулами иллюстрирует диаграмма Яблонского (Рис. 9).[99] При поглощении света происходит возбуждение системы из основного состояния  $S_0$  в возбужденное  $S_n$ . Для молекул в конденсированной фазе характерна релаксация с высоких синглетных состояний  $S_n$  на самый нижний колебательный уровень  $S_1$  (внутренняя конверсия, переход между состояниями одной мультиплетности, безызлучательный переход). Внутренняя конверсия, как правило, на несколько порядков быстрее перехода  $S_1 \rightarrow S_0$ . Для достижения высокой эффективности излучения необходимо, чтобы константа скорости излучательного перехода  $k_r$  из  $S_1 \rightarrow S_0$  была высокой, а безызлучательного  $k_{nr}$  – низкой. Молекулы в состоянии  $S_1$  могут также подвергаться переходу в первое триплетное состояние  $T_1$  (интеркомбинационная конверсия, переход между состояниями разной

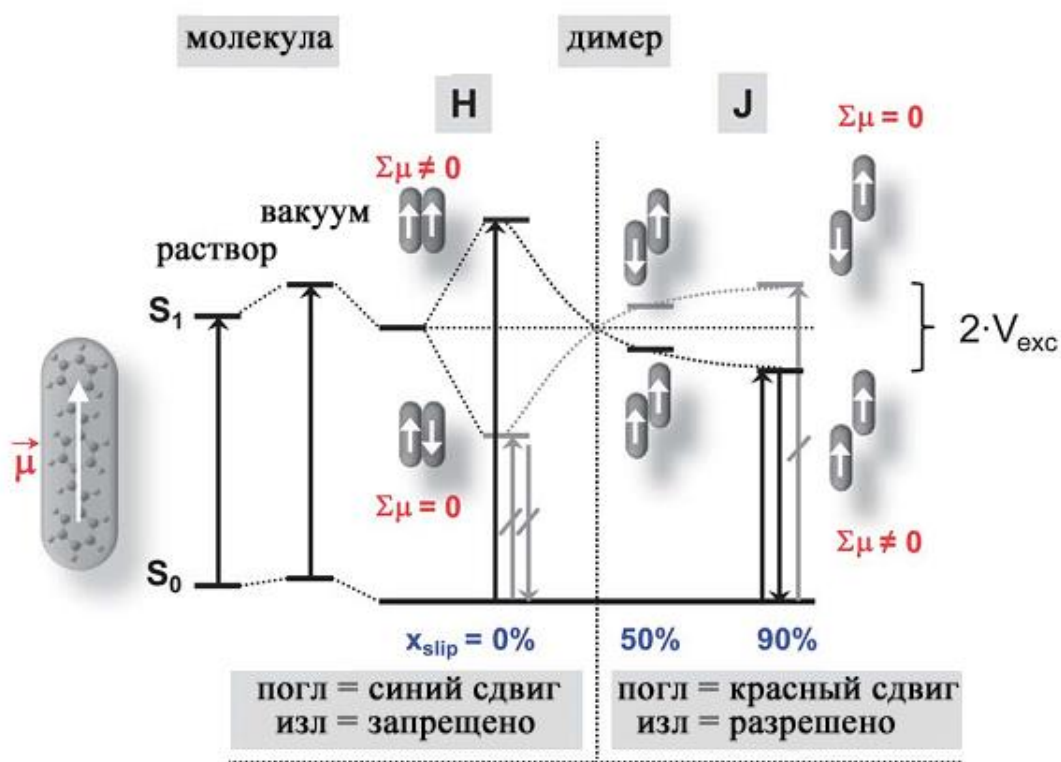
мультиплетности). Излучение из  $S_1$  в  $S_0$  называется флуоресценцией, из  $T_1$  – фосфоресценцией.

Важными параметрами фотолюминесценции светоизлучающих материалов являются время жизни фотолюминесценции  $\tau_F$  и квантовый выход фотолюминесценции  $\Phi_F$  (КВ ФЛ):

$$\tau_F = \frac{1}{k_r + k_{nr}}$$

$$\Phi_F = k_r \times \tau_F$$

Первый подход для количественного описания экситонных взаимодействий в конденсированной фазе предпринял Каша в 1950-х годах в рамках «модели молекулярного экситона».[100] Изначально модель была основана на приближении точечных диполей (point dipole approximation, PDA) с большим межцентровым расстоянием (Рис. 10). В усовершенствованной модели рассматриваются расщепления молекулярных электронных переходов межмолекулярными взаимодействиями с помощью квантово-химических расчетов, где расстояние между молекулами небольшое.[9]



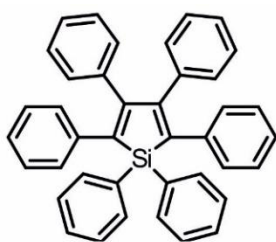
**Рисунок 10.** H- и J-агрегация в кристаллах линейных сопряженных симметричных молекул.[13]

Согласно приближению точечных диполей, H-агрегаты соответствуют сближенным («бок о бок») дипольным моментам перехода, которые для основного оптического поглощения ( $S_0 \rightarrow S_1$  переход) ориентированы приблизительно вдоль длинной оси молекулы (соединяет углероды в *para*-положениях концевых фенильных фрагментов).[101]

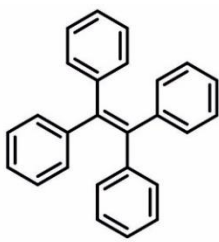
В *H*-агрегатах переход в нижнее из двух возбужденных состояний, образуемых в результате экситонного взаимодействия, является дипольно запрещенным, а в верхнее – разрешенным (Рис. 10). Из этого следует: (1) спектр поглощения *H*-агрегатов имеет гипсохромный сдвиг по сравнению с раствором, и (2) *H*-агрегаты имеют низкую константу скорости излучательного перехода  $k_r$ . Константа скорости излучательного перехода возрастает при слабом расщеплении молекулярных орбиталей благодаря слабому экситонному взаимодействию по типу эффекта Герцберга-Теллера.[9]

В соответствии с квантово-химическими расчетами, сила экситонного взаимодействия увеличивается для коротких олигомеров и уменьшается с увеличением длины цепи сопряжения. Увеличение экситонного взаимодействия отражается в смещении спектров поглощения и фотолюминесценции *H*-агрегатов в коротковолновую область. *J*-агрегаты демонстрируют батохромный сдвиг в спектре поглощения, ФЛ и высокую скорость излучательного перехода. Переходной точкой между *H*- и *J*-типами агрегации является угол наклона дипольных моментов перехода по отношению к линии, соединяющей центры симметрии в  $54.7^\circ$  (Рис. 10). *J*-агрегаты имеют бóльший батохромный сдвиг спектров поглощения и ФЛ по отношению к растворным, что объясняется выгодностью перехода в энергетически более выгодное состояние. Благодаря высокой скорости излучательного перехода, *J*-агрегаты более эффективно излучают свет. Однако, низкая скорость излучательного перехода не обязательно влечет за собой низкий квантовый выход флуоресценции.[78] Например, безызлучательная дезактивация в монокристаллах может быть слабой за счет малой концентрации ловушек возбуждения на границах зерен. Таким образом, монокристаллы *H*-агрегатов, имеющие малую концентрацию дефектов, могут иметь высокий квантовый выход ФЛ.[78]

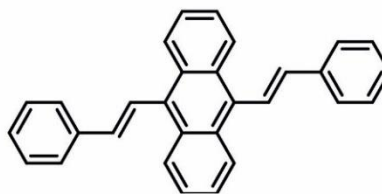
Особое внимание в последние годы уделялось соединениям, которые не обладают ФЛ в растворе, однако интенсивно излучают в агрегированном состоянии, то есть обладают эффектом усиления люминесценции в агрегированном состоянии (УЛАС), это явление также получило название агрегационно-индуцируемой эмиссии. Интенсивное развитие данная область начала с работ проф. Tang с соавт. поскольку данные материалы имеют большой потенциал для использования в качестве флуоресцентных меток, активных компонентов сенсоров и биовизуализации.[20-22] Примерами таких люминофоров являются (Рис. 11): производные силсила,[20] тетрафенилэтилена,[102] дистирилантрацена,[103], дибензофулвена [104-110] и другие.[22]



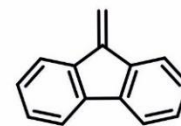
гексафенилсилол



тетрафенилэтилен



дистирилантрацен



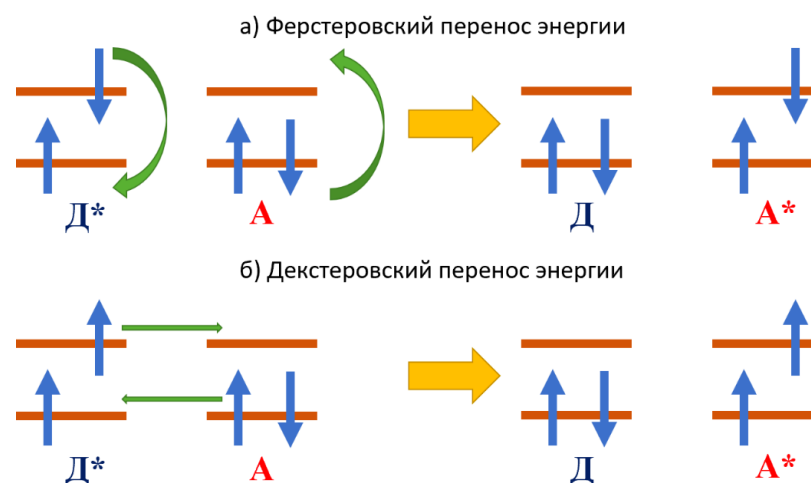
дибензофульвен

**Рисунок 11.** Примеры люминофоров с эффектом усиления люминесценции в агрегированном состоянии.[22]

Соединения, обладающие эффектом УЛАС обычно имеют непланарную структуру, позволяющую отдельным молекулярным фрагментам вращаться в мономерном состоянии (в растворе). Считается, что основным механизмом тушения ФЛ в этом случае выступает безызлучательная релаксация возбужденного состояния за счет конических пересечений. В твердых средах (т.е. твердых или замороженных растворах, супрамолекулярных ансамблях, твердых молекулярных телах) происходит блокирование внутримолекулярных вращений, что ограничивает доступ к коническим пересечениям. Следует отметить, что подобные системы, ввиду непланарной структуры, как правило, не обладают полупроводниковыми свойствами.[22] Востребованные для полупроводниковых устройств, сочетание эффективной люминесценции и транспорта зарядов достигается для линейных планарных симметричных сопряженных молекул, которые будут рассмотрены в разделе 1.5

### Транспорт энергии в молекулярных кристаллах

Обычно рассматривают два основных механизма переноса энергии в кристаллах органических сопряженных молекул (Рис. 12). Декстеровский перенос энергии и фёрстеровский перенос энергии (FRET). Оба эти механизма представляют собой перенос возбуждения с молекулы донора на молекулу акцептора, другими словами, акцептор принимает на себя энергию с молекулы донора в результате чего происходит переход молекулы акцептора в возбужденное состояние и возвращение донора в основное состояние.[111]

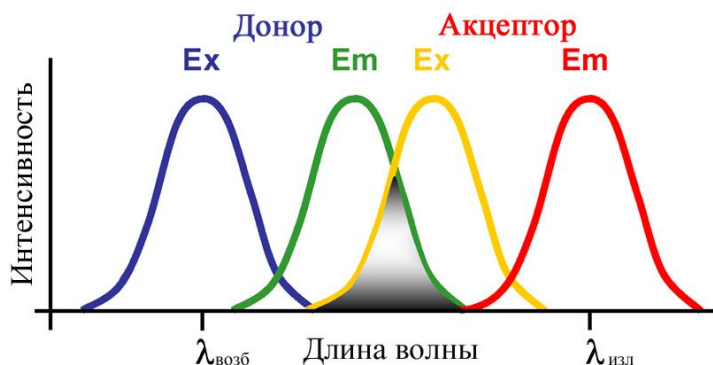


**Рисунок 12.** а) фёрстеровский перенос энергии и б) декстеровский перенос энергии триплетных экситонов; горизонтальные линии – уровни нижней свободной молекулярной орбитали и высшей занятой молекулярной орбитали донора (Д) и акцептора (А); звездочкой отмечено возбужденное состояние; стрелками показано параллельное перестроение электронной конфигурации.[111]

Для реализации фёрстеровского переноса энергии необходимо значительное перекрытие спектров фотолюминесценции донора и поглощения акцептора (Рис. 13). Данный механизм переноса энергии основан на диполь-дипольном электромагнитном взаимодействии и его эффективность сильно зависит от расстояния между донором и акцептором, пропорционально расстоянию в 6 степени ( $r^{-6}$ ).

$$k_F(r) = \frac{1}{\tau_{\text{hop}}} = \frac{1}{\tau_0} \left( \frac{R_0}{r} \right)^6$$

Где  $k_F$  – константа скорости передачи энергии по фёрстеровскому механизму,  $\tau_{\text{hop}}$  – время скачка между хромофорами,  $\tau_0$  – время жизни экситона,  $r$  – расстояние между хромофорами,  $R_0$  – фёрстеровский радиус.



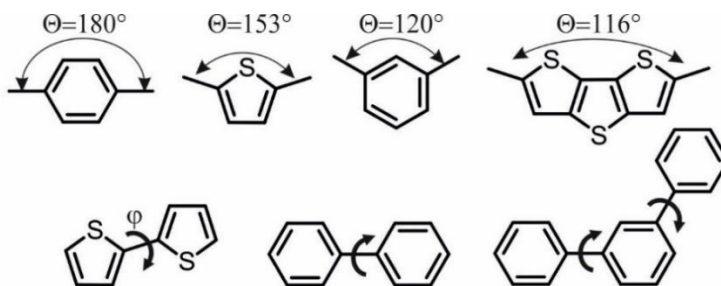
**Рисунок 13.** Перекрытие спектров поглощения и флуоресценции донора и акцептора для реализации фёрстеровского переноса энергии.

Зачастую FRET реализуется преимущественно для синглетных состояний, а расстояние между молекулами донора и акцептора должно быть не более 5 нм,[112-114] но иногда по данному механизму может также осуществляется перенос триплетных экситонов для фосфоресцирующего донора.

В отличие от фёрстеровского переноса энергии, для которого перенос триплетных экситонов является скорее исключением и накладывает необходимые условия на молекулы донора, по декстеровскому механизму (Рис. 12б) возможен перенос как триплетов, так и синглетов вне зависимости от способности донора люминесцировать. Декстеровский перенос энергии представляет собой одновременный перенос зарядов, что накладывает серьезные ограничения для его реализации. В частности, для реализации переноса энергии по данному механизму необходимо значительное перекрытие электронных орбиталей донора и акцептора, и, соответственно, расстояние между молекулами не должно превышать двух нанометров. Аналогично механизму FRET, эффективность декстеровского переноса энергии сильно падает с расстоянием, однако она имеет экспоненциальную, а не степенную зависимость.[111]

### 1.3 Геометрия и кристаллическая структура органических сопряженных линейных малых молекул

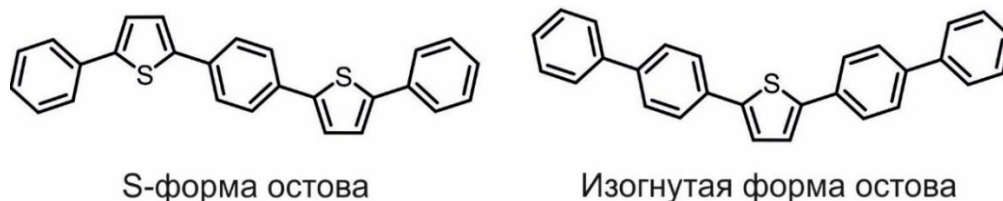
Молекулярную геометрию сопряженных малых молекул можно описать углом изгиба остова ( $\theta$ ) и торсионным углом ( $\phi$ ) между ароматическими фрагментами (Рис. 14).[115] Наличие изогнутого остова ( $180^\circ < \theta$ ) и заместителей усложняет кристаллическую структуру сопряженных молекул. Молекулярные структуры олиготиофенов и *p*-олигофениленов в кристаллах характеризуются торсионными углами  $\phi$  близкими к  $0^\circ$ , а, к примеру, в *m*-олигофениленах – углами, находящимися в интервале от  $30^\circ$  до  $55^\circ$ . [116] Большой торсионный угол в *m*-олигофениленах нарушает  $\pi$ -сопряжение остова. В растворе олиготиофены и олигофенилены имеют непланарную геометрию остова.



**Рисунок 14.** Молекулярные остовы с различными углами изгиба ( $\theta$ ) и торсионными углами ( $\phi$ ).

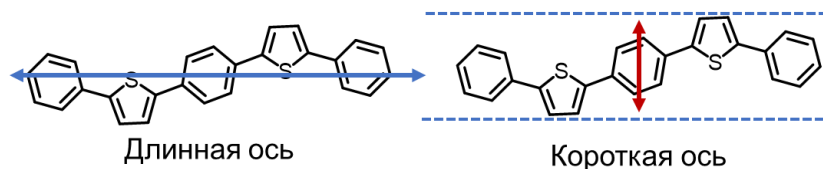
В тиофен-фениленовых соолигомерах остов является нелинейным. Если тиофен является связующим звеном, а на концах молекулы находятся фенилы, то молекулы

принимают изогнутую форму или S-образную форму (Рис. 15). Изогнутая форма молекулы достигается при нечетном, а S-образная форма при четном количестве тиофеновых фрагментов.[12]



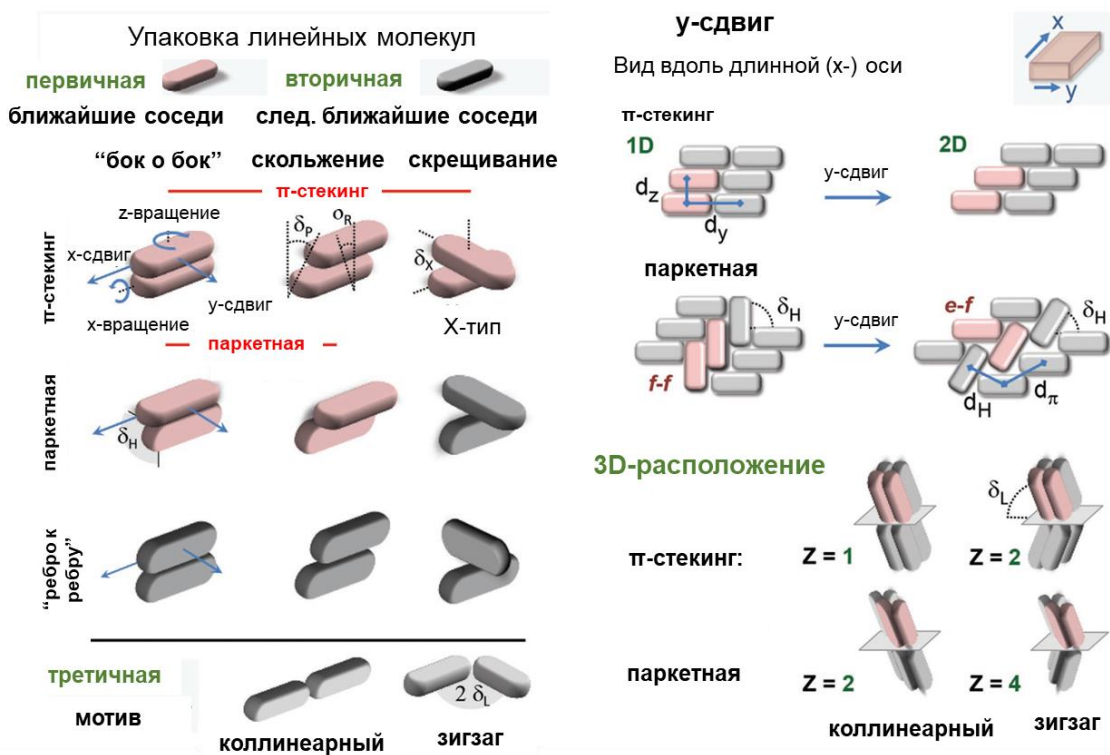
**Рисунок 15.** Геометрии остова тиофен-фениленовых соолигомеров.

Для того, чтобы рассматривать молекулярные упаковки введём 2 понятия: длинная молекулярная ось (ось x) - прямая, соединяющая углероды в *para*-положениях концевых фенильных фрагментов и короткая молекулярная ось – прямая, перпендикулярная длинной оси молекулы, и проходящая через центр симметрии линейного соолигомера (ось y, рис. 16). Данные понятия были предложены ранее, в частности, в работах.[9, 13, 117]



**Рисунок 16.** Схематичное представление длинной и короткой осей линейной планарной молекулы.

Кристаллическую структуру малых сопряженных молекул можно определить методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Для наночастиц и поликристаллических образцов можно использовать методы порошковой рентгеновской дифракции, а также косвенные поляризационные измерения ФЛ.[9] С помощью рентгеноструктурного анализа было найдено множество разных, в том числе сложных, структур органических сопряженных молекул. Кристаллическая упаковка таких систем определяется различными внутримолекулярными и межмолекулярными факторами, в частности, на кристаллическую структуру влияют: электронные эффекты, размер и конформационная подвижность молекул, стерические затруднения, количество и положение заместителей, условия кристаллизации, примеси, межмолекулярные взаимодействия и пр.[9]



**Рисунок 17.** Классификация упаковок линейных сопряженных молекул.[9]

Рассмотрим типы упаковки линейных сопряженных симметричных молекул. Поскольку экситонные взаимодействия сильно зависят от расстояния, необходимо рассматривать характеристичные расположения ближайших соседних молекул (здесь и далее — структурообразующие димеры), так как именно они вносят наибольший вклад в оптические и полупроводниковые свойства. Для простых симметричных линейных сопряженных молекул можно рассматривать размеры  $d_x$ ,  $d_y$  вдоль длинной и короткой осей молекулы соответственно. Принципиальное различие можно провести между  $\pi$ -стекингом (Рис. 17) и паркетной упаковкой, полученной путем вращения одной из молекул в димере вокруг оси  $x$  (длинной оси молекулы, см. рис. 17). При этом рассматривается паркетный угол –  $\delta_H$ . Типичные расстояния для  $\pi$ -стекинга составляют  $d_z = 3.3\text{--}3.6 \text{ \AA}$ , а для паркетной упаковки  $\sim 5 \text{ \AA}$ . При этом молекулы могут быть смещены вдоль длинной молекулярной оси ( $x$ -скольжение) и/или короткой оси ( $y$ -скольжение), характеризующиеся углами  $\delta_p$  (“pitch angle”) и  $\delta_R$  (“roll angle”). Также немаловажным параметрам для рассмотрения транспорта зарядов и волноводных свойств кристаллов выступает угол наклона длинных осей молекул относительно грани кристалла –  $\delta_{inc}$ . Для незамещенных олигомеров обычно реализуется паркетная упаковка, поскольку в этом случае минимизируется  $\pi$ - $\pi$  отталкивание и образуются C-H... $\pi$  взаимодействия.  $\pi$ -стекинг, в основном, реализуется для соединений, замещенных акцепторными заместителями, например, фторсодержащих производных. В слоистых структурах степень скольжения по  $x/y$  определяет, будет ли упаковка 1D (стопки),

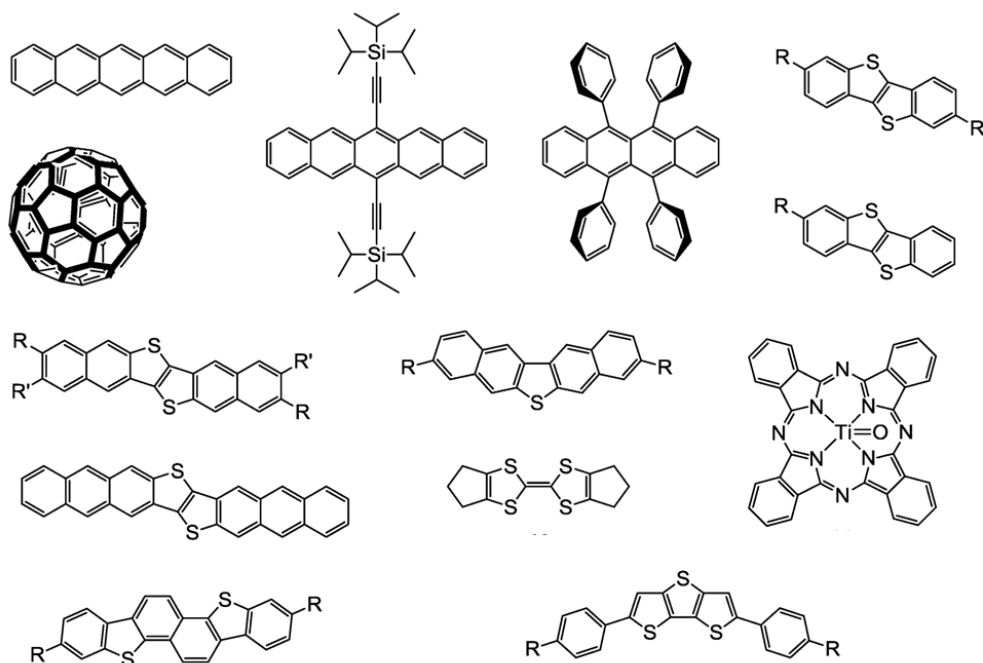
2D (кирпичная кладка), или 3D, в последнем случае скольжение по оси  $x$  и  $y$  должно быть близко к 50%. Довольно редким примером упаковки в молекулярных кристаллах являются скрещенные  $\pi$ -стопки, полученные путем вращения по оси  $Z$ , и характеризующиеся углом  $\delta_x$  (X-тип; Рис. 17), о которых сообщалось в последние годы.[118-120] Такая упаковка X-типа часто встречается в низкоразмерных агрегатах в растворе красителей, таких как цианины,[121] мероцианины,[122] производные перилендиимида,[123] фталоцианины[124, 125] и др.[126, 127] Вторичные мотивы упаковки (следующие ближайшие соседние молекулы) могут быть представлены положениями типа “бок о бок” и скрещенными.[128] Третичный мотив включает коллинеарные упаковки (голова к хвосту) и зигзагообразное расположение длинных осей молекул.[13] Количество молекул в элементарной ячейке, обычно, варьируется от 1 до 4. Следует отметить, что скольжение по оси  $x$  в целом напрямую не коррелирует с образованием J-агрегатов. Однако, идеальная упаковка “бок о бок”, с небольшим скольжением, как правило, соответствует H-агрегации.[9] Кроме того, введение стерически-объемных заместителей обычно не позволяет образовываться сильным взаимодействиям между  $\pi$ -системами, что приводит к ослаблению экситонных взаимодействий. Такие люминофоры, формально, могут упаковываться со смещением или скрещиванием, однако из-за больших расстояний в структурообразующих димерах (т.е. типичное расстояние между центрами симметрии  $\sim 7$  Å и более) взаимодействия вполне сравнимы со вторичными или третичными взаимодействиями линейных люминофоров. Таким образом, такие структуры лучше описывать, как квазиизолированные архитектуры (Q-типа).[9]

Отметим, что незамещенные линейные симметричные сопряженные молекулы, которые образуют светоизлучающие полупроводниковые материалы, как правило, имеют паркетную слоистую упаковку с коллинеарным расположением молекул в слоях и с 1-2 молекулами в элементарной ячейке.

#### ***1.4 Органические полупроводниковые материалы***

К органическим полупроводникам предъявляются следующие требования: высокая подвижность зарядов, физико-химическая стабильность, легкость и масштабируемость производства. Для того, чтобы полупроводниковые пленки можно было получать растворными методами необходима хорошая растворимость соединений и пленкообразующая способность. В последние десятилетия было получено множество органических полупроводниковых материалов, как на основе полимеров, так и малых молекул.[129] На рисунке 18 представлены структуры сопряженных малых молекул, на основе которых были получены полупроводники с высокой подвижностью зарядов. Одними из наиболее распространенных соединений являются ацены, в частности,

пентацен[130-132] и фуллерен[133, 134]. Подвижность зарядов для пленок пентацена достигает  $\sim 5 \text{ см}^2/\text{Вс}$ . [130, 131] Для производных фуллерена (PCBM) была показана подвижность  $>1 \text{ см}^2/\text{Вс}$ . Триизопропилсилилилэтинилпентацен, также обладает существенно лучшей способностью формирования пленок из раствора (по сравнению с пентаценом) благодаря растворимости; сообщается, что подвижность дырок для данного производного достигает  $10 \text{ см}^2/\text{Вс}$ . [132] Одним из наиболее изученных соединений является рубрен, монокристаллы которого проявляют зонный транспорт зарядов с подвижностью до  $20 \text{ см}^2/\text{Вс}$  (при низкой температуре). [76, 135] Производные бензотиенобензотиофена (BTBT) также обладают высокой растворимостью и для пленок данного соединения, полученных из раствора, обнаружена дырочная подвижность до  $2 \text{ см}^2/\text{Вс}$ . [136] Фталоцианины представляют важный класс промышленных красителей, известных своей химической стабильностью. [137] Фталоцианины также имеют дополнительное преимущество, заключающееся в том, что можно использовать различные атомы металла и, таким образом, варьировать энергетические характеристики, кристаллическую упаковку и подвижность зарядов. Подвижность зарядов для фталоцианинов также высокая и достигает  $10 \text{ см}^2/\text{Вс}$ . [138, 139] Следует отметить, что большинство молекул, представленных на рисунке 18 являются слабополярными или неполярными, это связано с тем, что акцепторные группы могут взаимодействовать с зарядами, давая ловушки. С другой стороны, молекулы с акцепторными группами взаимодействуют между собой гораздо сильнее, что позволяет получить упаковку типа  $\pi$ -стекинг и улучшить перенос зарядов. [140]



**Рисунок 18.** Структуры органических сопряженных малых молекул, на основе которых были получены ОПТ с высокими значениями подвижности зарядов.

Следует отметить, что высокие и наиболее надежные[136] значения подвижности зарядов были получены для монокристаллов,[76, 141] поскольку дальний порядок, отсутствие границ поликристаллических доменов, низкая концентрация примесей/ловушек зарядов, делает монокристаллы термически и фотохимически стабильными и, по этой причине, идеальными объектами для исследования транспортных свойств. Органические монокристаллы могут демонстрировать анизотропию подвижности вдоль кристаллографических осей, это зависит от молекулярной упаковки и интегралов переноса между соседними молекулами.[142] Представленные “классические” органические полупроводники обладают высокими (по сравнению с аморфным кремнием) значениями подвижности зарядов, многие из них продемонстрировали зонный транспорт, однако эти соединения, как правило, проявляют низкую эффективность люминесценции в твердой фазе и не пригодны для использования в качестве активных слоев эффективных органических светоизлучающих устройств.

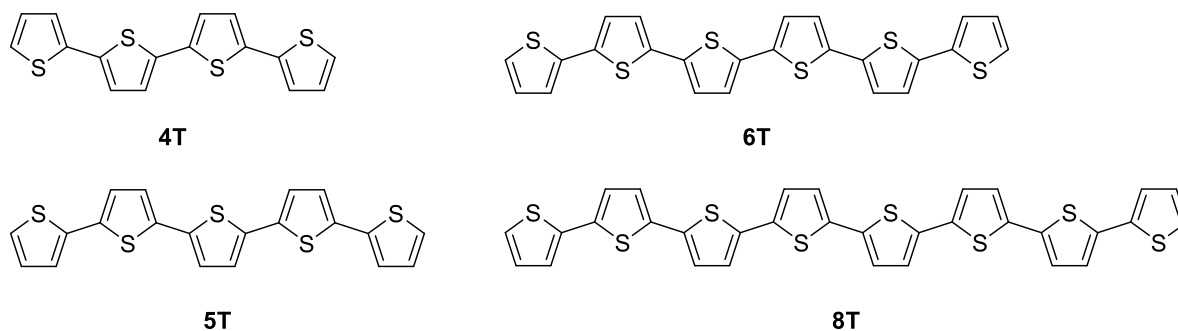
### ***1.5 Органические светоизлучающие полупроводники***

Получение материалов, сочетающих эффективный транспорт зарядов и яркую люминесценцию, является нетривиальной задачей, поскольку для переноса зарядов необходимо хорошее перекрытие молекулярных орбиталей в кристаллах, что часто приводит к тушению люминесценции,[143] в частности, для систем, представленных в предыдущем разделе. Однако, материалы, сочетающие эти два востребованных свойства, все же были найдены – это, например, ряд линейных  $\pi$ -сопряженных малых молекул, способных образовывать высокоупорядоченные пленки и кристаллы.[8, 9] Рассмотрим подробнее наиболее изученные классы соединений, на основе которых были получены светоизлучающие полупроводники.

#### ***1.5.1 Олиготиофены***

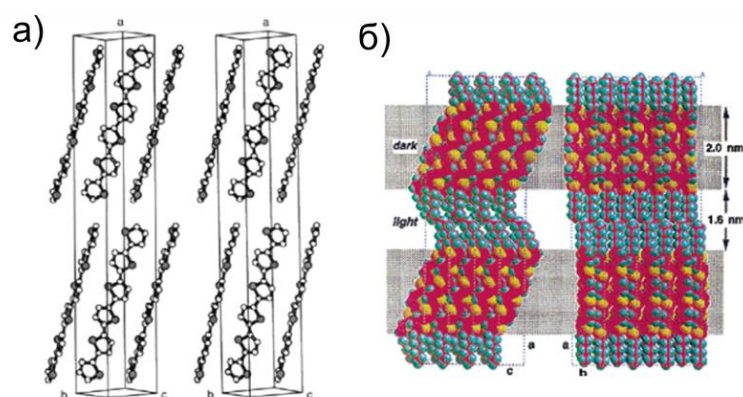
Полимерные пленки на основе тиофеновых производных были одними из первых соединений, использованных в ОПТ.[144] Однако незамещенные политиофены сложны в обработке ввиду их низкой растворимости в органических растворителях.[145] Свойства полимеров также часто сильно зависят от метода получения и очистки ввиду дисперсии молекулярной массы, различной степени полимеризации и супрамолекулярных эффектов. Одним из широко-используемых полимеров в органической электронике является поли-3-гексилтиофен.[145] Пленки и композиты данного полимера используются в органических солнечных элементах. Помимо полимеров, интерес также представляют  $\alpha,\alpha'$ -олиготиофены (здесь и далее – олиготиофены). Главными преимуществами олиготиофенов выступают низкая себестоимость и масштабируемость синтеза, возможность функционализации и

хорошие полупроводниковые свойства.[11, 146] Помимо этого, олиготиофены, в отличие от своих полимерных аналогов, могут быть получены с высокой степенью чистоты. Структуру полупроводниковых слоёв олиготиофенов можно однозначно установить с помощью методов рентгеновской дифракции, что позволяет выявить фундаментальные взаимосвязи “структура-свойства”. Таким образом, олиготиофены представляют собой удобную модель с возможностью изменения молекулярной и кристаллической структуры и функциональных свойств.



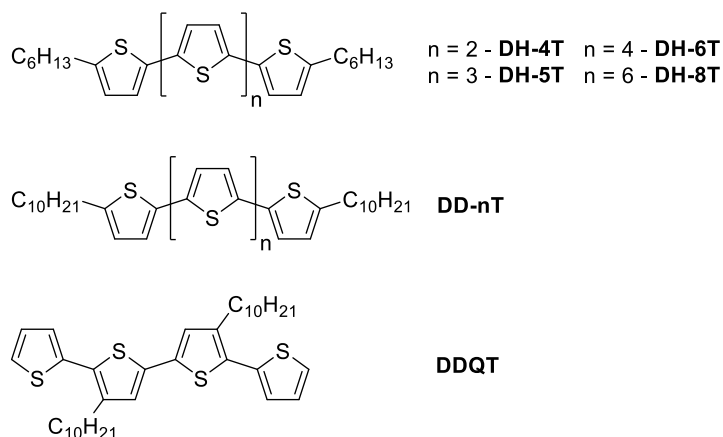
**Рисунок 19.** Структурные формулы и условные обозначения некоторых незамещенных, линейных олиготиофенов.

Поликристаллические пленки линейных, незамещенных олиготиофенов (Рис. 19) были одними из первых органических полупроводников, что нашли применение в тонкопленочных полевых транзисторах. В частности, проводились исследования олигомеров с четырьмя (2,2':5',2":5",2'''-кватротиофен, 4Т– здесь и далее впереди стоящая цифра обозначает количество сопряженных тиофеновых гетероциклов), пятью (2,2':5',2":5",2''':5''",2''''-квинкетиофен, 5Т), шестью (2,2':5',2":5",2''':5''",2''''':5''''',2''''''-секситиофен, 6Т) и восемью (2,2':5',2":5",2''':5''",2''''':5''''',2''''''':5''''''',2''''''''-октатиофен, 8Т) тиофеновыми фрагментами.[147] Согласно данным рентгеноструктурного анализа (РСА), данные олигомеры обладают схожей структурой с планарной молекулярной конформацией и паркетной упаковкой, как в случае поликристаллической пленки, так и в монокристаллах. (Рис. 20).[147] Подвижность зарядов при этом сильно зависит от степени упорядоченности материала и всегда выше для монокристаллов.[148]



**Рисунок 20.** Кристаллические структуры 6Т (а) и его дигексил-производного (б), полученные из данных рентгеновской дифракции.[147]

Было показано, что подвижность зарядов в монокристаллах и поликристаллических пленках олиготиофенов растет по мере увеличения количества тиофеновых гетероциклов и длины цепи сопряжения соответственно. Так, для олиготиофенов 4Т[149] и 5Т[150] были показаны подвижности в 0.006 и 0.08 см<sup>2</sup>/Вс. Низкая подвижность в случае 4Т преимущественно связана с затрудненной инжекцией зарядов вследствие низкорасположенного уровня ВЗМО.[151] Для пленок олигомера с шестью тиофеновыми гетероциклами 6Т была показана подвижность зарядов в 0.03 см<sup>2</sup>/Вс [152] и 0.075 см<sup>2</sup>/Вс[148] для поликристаллических и монокристаллических образцов соответственно. Наивысшая подвижность в 0.33 см<sup>2</sup>/Вс для 8Т[153] была продемонстрирована для пленки, которая подвергалась отжигу при 120° при осаждении, что связано с образованием кристаллических доменов большего размера.

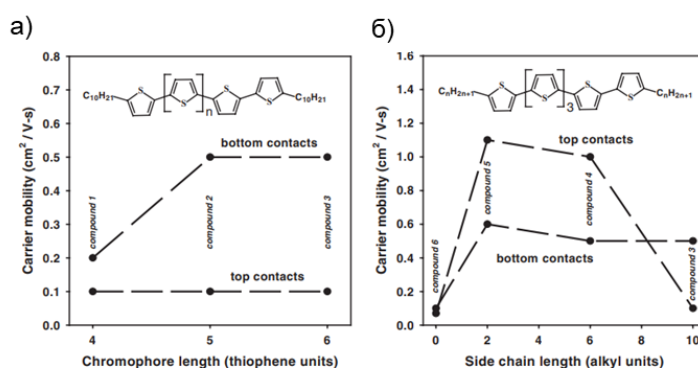


**Рисунок 21.** Структуры и условные обозначения некоторых алкил-замещенных, линейных производных олиготиофенов.

Введение заместителей в α- и β-положения тиофеновых фрагментов является одним из возможных путей для их химической модификации с целью увеличить растворимость и упорядоченность структуры монокристаллов и пленок. Введение заместителей в концевые

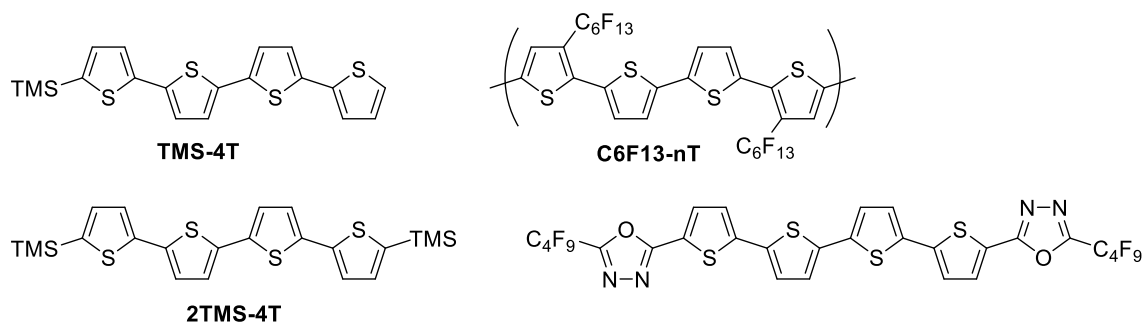
$\alpha$ -положения обычно не приводит к изменению планарности и вызывает увеличение растворимости. Введение алкильных заместителей также придает материалам свойства жидких кристаллов, что иногда приводит к увеличению подвижности зарядов в тонких пленках.[154] Введение заместителей в  $\beta$ -положение может серьезно увеличить растворимость, однако это также приводит к потере планарной структуры олиготиофенов и в большинстве случаев значительно снижает подвижность зарядов за счет уменьшения  $\pi$ - $\pi$  контактов.

Были синтезированы и охарактеризованы диметил- и дигексилзамещенные олиготиофены (Рис. 21), содержащие четыре (5,5''-дигексил-2,2':5',2'':5'',2'''-кватротиофен, DH-4T) пять (5,5''''-дигексил-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-квинкетиофен, DH-5T), шесть (5,5''''''-дигексил-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''-секситиофен, DH-6T) и восемь (5,5''''''''-дигексил-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''':5''''''',2''''''''-октатиофен, DH-8T) тиофеновых фрагментов.[154] Сообщается, что введение алкильных заместителей привело к увеличению подвижности зарядов по сравнению с незамещенными аналогами как в случае поликристаллических, так и монокристаллических пленок (вплоть до  $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ).[154] Данный эффект достигается за счет того, что дополнительные нековалентные взаимодействия между алкильными фрагментами приводят к упорядочиванию кристаллической структуры олигомеров. Согласно данным рентгеновской дифракции, алкил-замещенные олиготиофены обладают слоистой структурой, где  $\pi$ -системы молекул располагаются перпендикулярно по отношению к главной грани кристалла (с наибольшей площадью поверхности) или пленки. Особенно ярко выражен данный эффект для производных с протяженными алкильными заместителями. Было показано, что в случае дидецилзамещенных олиготиофенов (DD-nT) величина подвижности зарядов может достигать  $0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . [155]



**Рисунок 22.** (а) Зависимость подвижности зарядов в ОПТ на основе олиготиофенов с различным числом фрагментов; (б) зависимость подвижности зарядов в полевых транзисторах алкилзамещенных секситиофенов от длины заместителя и архитектуры ОПТ.[156]

Подвижность зарядов в пленках олиготиофенов зависит не только от их химических свойств и структуры. Было показано,[156] что подвижность зарядов зависит от конфигурации ОПТ (Рис. 22б). Для устройств с нижними электродами подвижность не зависела ни от длины цепи сопряжения различных олиготиофенов (от четырех до шести тиофеновых гетероциклов), ни от длины алкильных заместителей (от двух до десяти атомов углерода). Однако, в случае ОПТ с верхними электродами установлено, что олиготиофены с короткими алкильными заместителями (меньше шести атомов углерода) обладают на порядок большими подвижностями зарядов. Данный эффект объясняется дополнительным диэлектрическим слоем, создаваемым алкильными группами и вызывающим энергетический барьер для инжекции заряда.[156]



**Рисунок 23.** Структура и условные обозначения замещенных олиготиофенов.

Помимо тонкопленочных ОПТ, олиготиофены также активно исследовались в качестве активных материалов для полевых транзисторов на основе монокристаллов. Так, проф. Бао и соавторы[157] изучили монокристаллы двух производных 4Т с триметилсилильными группами (5-триметилсилил-2,2':5',2'':5'',2'''-кватротиофен TMS-4Т и 5,5'''-бис(триметилсилил)-2,2':5',2'':5'',2'''-кватротиофен 2TMS-4Т, Рис. 23) и показали, что концевые заместители приводят к уменьшению перекрытия молекулярных орбиталей, что, в свою очередь, приводит к снижению подвижности зарядов. Также было исследовано влияние длины цепи сопряжения на кристаллическую структуру и полупроводниковые свойства олиготиофенов. Было показано, что степень упорядоченности монокристаллов и подвижность зарядов, существенно снижаются по мере увеличения длины цепи сопряжения.[158]

Ввиду своей высокой электроотрицательности, атомы фтора часто вводятся в структуру органических, сопряженных молекул с целью снижения энергии граничных орбиталей и получения полупроводников с электронным транспортом.[159] Различные олиготиофены с перфторированными гексильными заместителями в  $\beta$ -положении продемонстрировали амбиполярный транспорт зарядов.[160] Однако, введение электрон-акцепторных заместителей далеко не всегда приводит к преобладанию подвижности  $p$ -типа. Так, было показано, что введение концевых тетраперфторбутаноксадиазольных групп

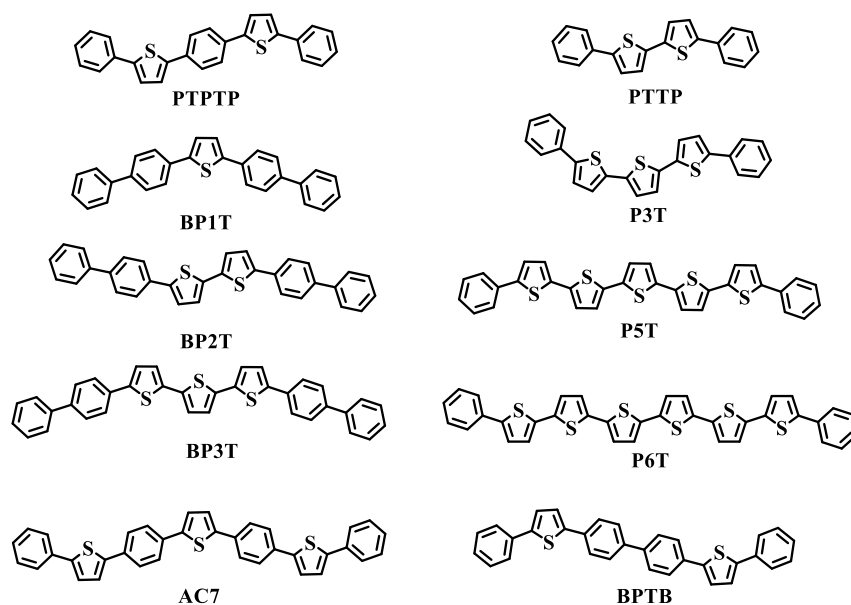
в структуру 4Т позволяет получить материал с преобладающим дырочным транспортом (с подвижностью  $\sim 0.18 \text{ см}^2/\text{Вс}$ ).[161] Вероятнее всего, данное явление связано с тем, что положение граничных орбиталей и материал электродов в большей мере способствует инжекции и транспорту дырок нежели электронов.

Большинство олиготифенов обладают относительно небольшими квантовыми выходами фотолюминесценции в растворе до 30%. [162, 163] Согласно данным квантово-химических расчетов, [164] одним из источников (помимо спин-орбитального взаимодействия) безызлучательного тушения фотолюминесценции в олиготиофенах является коническое пересечение синглетных и триплетных состояний. Подобное вырождение происходит при вращении вокруг С-С связей между гетероциклами. Изучение механизмов тушения люминесценции олиготиофенов на примере 2,2'-битиофена и 2,2':5',2''-трितिофена методом многоуровневой теории возмущений второго порядка показало, что в результате перехода к геометрии с искаженной конформацией происходит коническое пересечение  $S_1$  возбужденного состояния с триплетными возбужденными состояниями  $T_2$ ,  $T_3$  и  $T_4$  в случае 2,2'-битиофена 2Т и 2,2':5',2''-трितिофена 3Т. [164] Данное коническое пересечение приводит к заселению триплетных возбужденных состояний олиготиофенов в обход запрета по симметрии из-за спин-орбитального взаимодействия, что снижает КВ ФЛ как в растворе, так и в газовой фазе.

### **1.5.2 Тиофен-фениленовые соолигомеры**

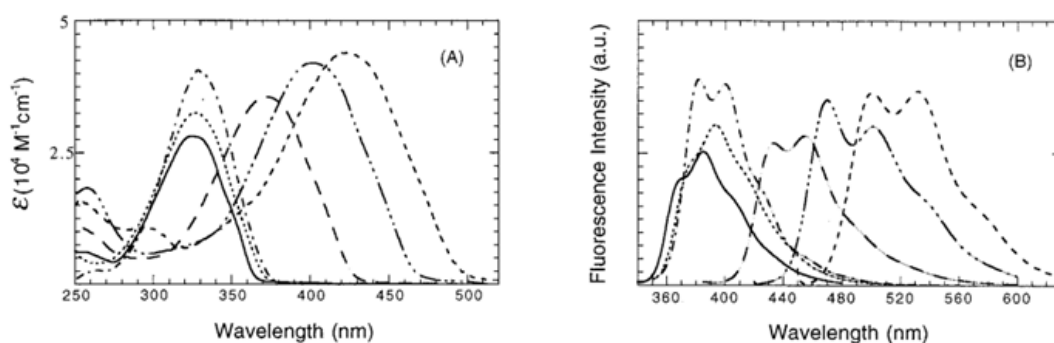
Материалы на основе тиофен-фениленовых соолигомеров (ТФСО) в настоящее время являются одними из перспективных для органической оптоэлектроники, поскольку обладают широкой синтетической вариативностью и сочетают необходимые свойства — транспорт зарядов и яркую люминесценцию в твердой фазе. ТФСО (Рис. 24) представляют собой класс сопряженных соединений, которые содержат в своем составе тиофеновые гетероциклы и фениленовые фрагменты в различной последовательности и соотношении. Первые ТФСО были предложены и синтезированы с помощью комбинации реакции Гриньяра и кросс-сочетания Сузуки в 1999 году проф. Ш. Хоттой с соавт. [165] ТФСО являлись развитием, популярных на тот момент времени классов сопряженных органических соединений для транзисторов и светодиодов — олиготиофенов и олигофениленов. С тех пор ТФСО получили большое внимание исследователей и интерес к данным соединениям не угасает и по сей день. Хотта и соавт. опубликовали цикл работ по синтезу и исследованию ТФСО и их возможных применений [8, 12, 166-170] В частности, был получен широкий набор тиофен-фениленов с различными длиной цепи сопряжения, взаимной ориентацией сопряженных фрагментов и заместителями. [12] Примеры незамещенных ТФСО представлены на рис. 24. Синтетическая вариативность структуры

ТФСО позволяет придать этим молекулам множество разнообразных форм: изогнутые, зигзагообразные, псевдопрямые, “птичье крыло” и т. д.[12, 170] Подобное разнообразие обусловлено расположением пентагональных тиофеновых и гексагональных фениленовых фрагментов в молекулах, позволяющим варьировать углы изгиба сопряженного остова (Рис. 24).



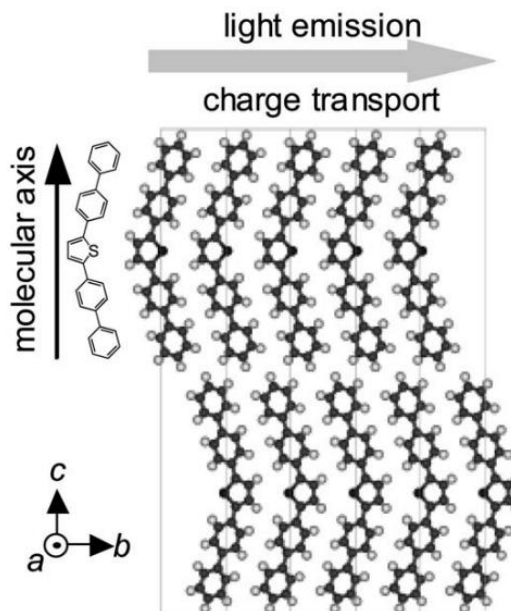
**Рисунок 24.** Структуры и условные обозначения некоторых незамещенных тиофен-фениленовых соолигомеров.

Благодаря большому количеству комбинаций тиофенового и фениленового фрагмента, а также возможности варьирования длины цепи сопряжения ТФСО покрывают существенно более широкий спектр длин волн поглощения и излучения по сравнению с олиготиофенами и олигофениленами. На рисунке 25 представлены спектры поглощения и ФЛ в растворе для: Т1Р – 1,4-ди(тиофен-2-ил)бензола, Т2Р – 1,4-ди([2,2'-битиофен]-5-ил)бензола, Р2Т – 5,5'-дифенил-2,2'-битиофена, Р3Т – 5,5''-дифенил-2,2':5',2''-тертиофена и Р4Т – 5,5'''-дифенил-2,2':5',2''':5'',2'''-кватротиофена. Следует отметить, что влияние на спектр поглощения и ФЛ перестановки тиофеновых и фениленовых фрагментов при сохранении количества сопряженных циклов сопоставимо с влиянием удлинения цепи сопряжения. Таким образом, возможна тонкая настройка оптических свойств тиофен-фениленов за счет удлинения цепи сопряжения или перестановки фрагментов.[171]



**Рисунок 25.** Спектры поглощения (А) и флуоресценции (В) для ТФСО в  $10^{-5}$ М растворе в хлороформе. Значения линий: Т1Р (—), Т2Р (---), Р2Т (· · ·), Р3Т (- · ·), Р4Т (- - -).[171]

Тиофен-фениленовые сополимеры обладают исключительно высокими КВ ФЛ как в растворе, так и в твердой фазе. Так, например, было показано, что кристаллы 5,5"-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)-2,2':5',2"-тертиофена ВР3Т обладают внутренним КВ ФЛ  $\sim 80\%$ [172] при 300К, что значительно превышает характерные квантовые выходы (порядка 1–2%) для кристаллов аценов. Один из рекордных КВ ФЛ для ТФСО  $\sim 87\%$  был представлен для сополимера ВРТВ.[173] Высокий КВ ФЛ в сочетании с полупроводниковыми свойствами открывает перспективы использования ТФСО в качестве активных слоев светоизлучающих транзисторов.

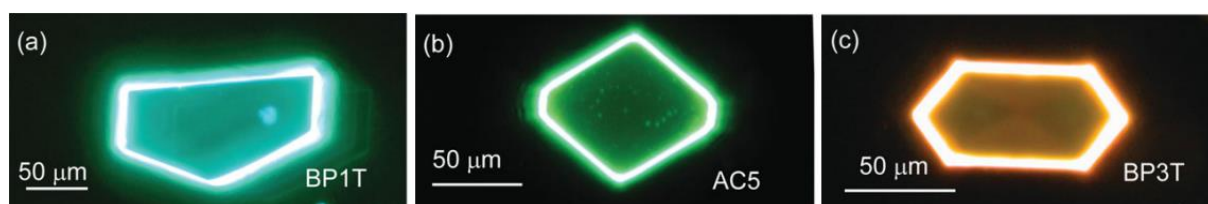


**Рисунок 26.** Структура монокристалла тиофен-фениленового сополимера 2,5-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)тиофена ВР1Т (плоскость с-б). Серая стрелка в верхней части рисунка указывает на направление транспорта заряда и распространения света.[174]

Для тиофен-фениленовых сополимеров, как и для олиготиофенов, характерна паркетная упаковка, однако углы наклона длинных осей молекул относительно главной

границы кристалла ближе к  $90^\circ$  в случае ТФСО (Рис. 26).[12] Ввиду низкой растворимости в большинстве органических растворителей ТФСО с более чем 4-мя сопряженными фрагментами для роста их монокристаллов необходимо использовать трудозатратные, а зачастую немасштабируемые методы, в частности – метод сублимации в закрытом объеме, метод физического парового транспорта, двухзонный метод физического парового транспорта, метод градиентного охлаждения и др.[12, 175-177]

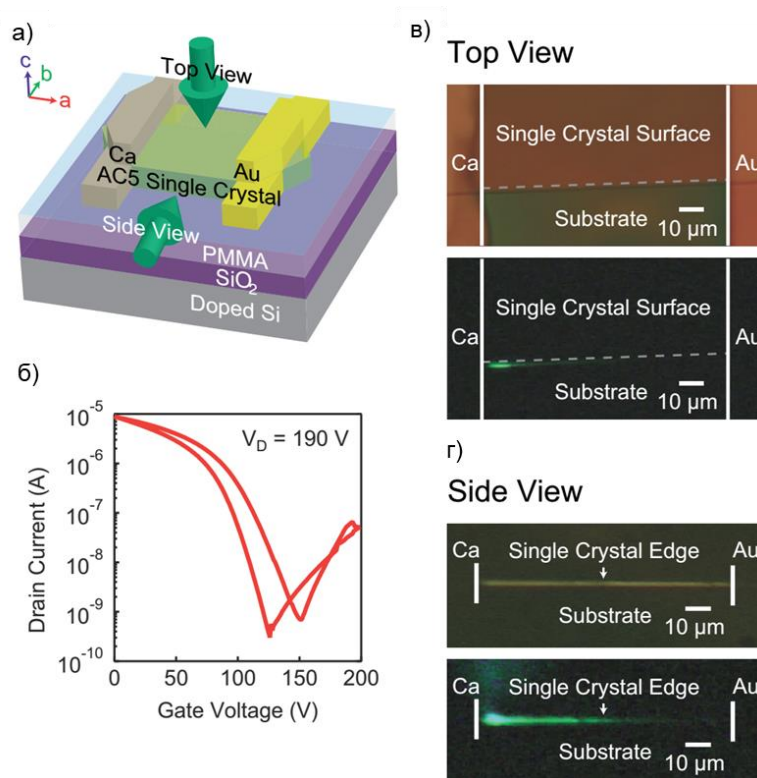
Все известные кристаллы ТФСО обладают волноводным эффектом – существенная часть излучения кристалла выходит через края и дефекты (Рис. 27).[178] Это объясняется практически перпендикулярным расположением дипольных моментов перехода по отношению к главной грани кристалла. Отражение излучения от граней кристалла является важной предпосылкой для эффекта усиленной спонтанной эмиссии или суперлюминесценции – сужения ширины пиков в спектре излучения при лазерной накачке за счет вынужденного излучения. Так, в 2002 году данный эффект был впервые показан для монокристаллов ВР1Т при облучении лазером с длиной волны  $\sim 340$  нм.[179] При увеличении интенсивности накачки интенсивность пиков излучения кристалла увеличивается, а их ширина уменьшается. Впоследствии, эффект суперлюминесценции был обнаружен и для других представителей тиофен-фениленов.[173, 180, 181] Кроме того исследования группы проф. Хотта показали и другие, не менее важные оптические свойства монокристаллов тиофен-фениленов: высокую прозрачность, низкое рассеивание света, эффективное удержание волноводного излучения. Такие свойства кристаллических пленок ТФСО являются хорошими предпосылками для получения органических инжекционных лазеров на основе данных материалов, однако для этого необходимо получить образцы с высокой подвижностью зарядов и высокой эффективностью генерации излучения.[8, 12]



**Рисунок 27.** Микрофотографии монокристаллов некоторых ТФСО, демонстрирующих волноводный эффект фотолюминесценции (а – ВР1Т, б -РТРТР, с – ВР3Т).[8]

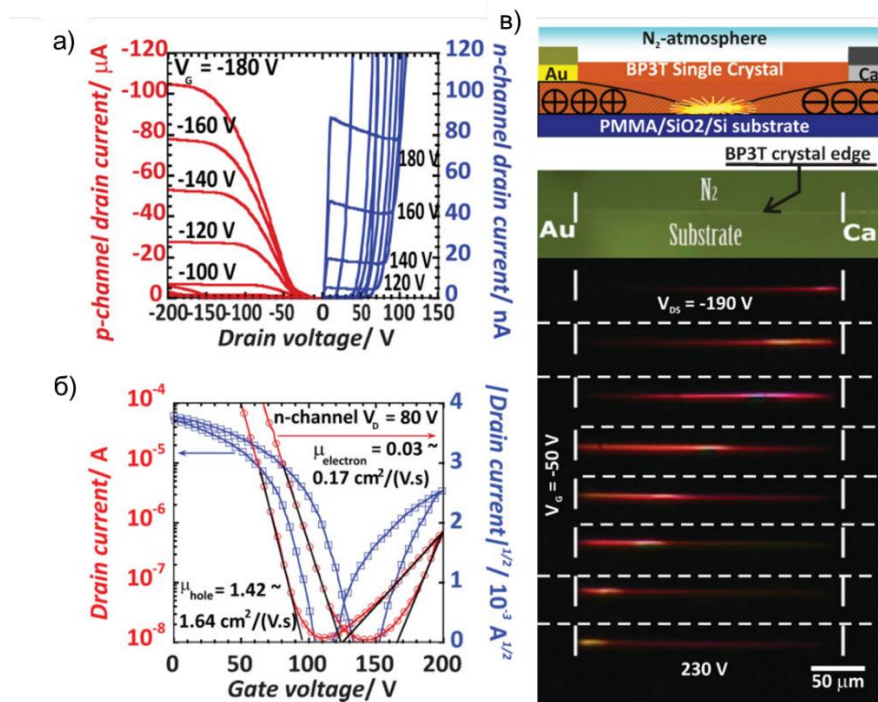
На рисунке 28 представлены изображения и вольтамперные характеристики светотранзистора на основе кристалла РТРТР, полученного из пара. Для инжекции обоих типов носителей заряда использовались ассиметричные электроды на основе кальция и золота. Устройство имело амбиполярную проводимость с максимальными подвижностями зарядов  $2.9 \times 10^{-1}$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$  для дырок и  $6.7 \times 10^{-3}$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$  для электронов. При этом излучение наблюдалось как с поверхности кристалла, так и с боковых граней (Рис. 28в, г). Следует

отметить, что полученные ОПТ имели достаточно высокие пороговые напряжения (>100 В).[182]



**Рисунок 28.** а) Схема, б) вольтамперные характеристики, оптические изображения в) вид сверху и г) вид сбоку светотранзистора на основе кристалла РТРТР.[182]

Одним из “рекордсменов” по подвижности зарядов в полевых транзисторах среди тиофен-фениленов, как сообщается, является соолигомер ВРЗТ (Рис. 24). Для монокристаллов этого соединения опубликованы данные о подвижности дырок  $\sim 1.6$  см<sup>2</sup>/Вс.[172] Кроме того, полевые транзисторы на основе ВРЗТ демонстрируют амбиполярный транспорт, подвижность электронов составила  $\sim 0.2$  см<sup>2</sup>/Вс. Светотранзистор на основе монокристалла ВРЗТ имел электролюминесценцию в красной области, причем зону излучения можно сдвигать варьируя напряжение на затворе или стоке (Рис. 29).



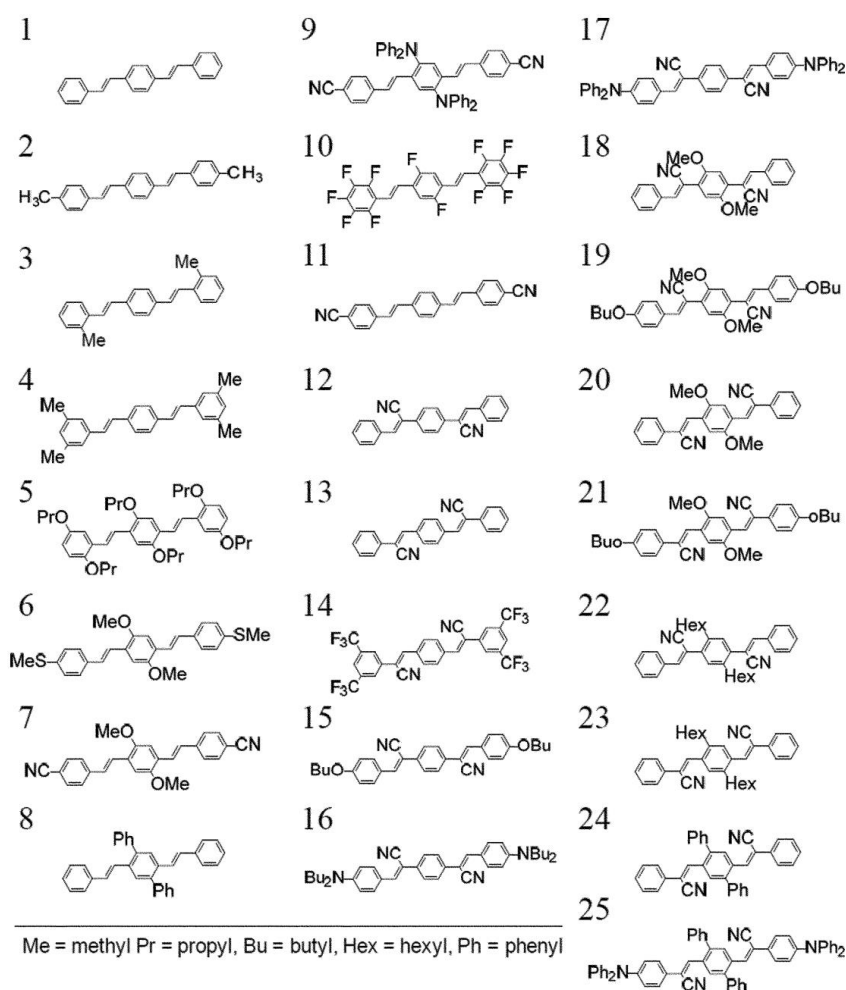
**Рисунок 29.** Вольтамперные характеристики (а, б) и демонстрация электролюминесценции (в) светотранзистора на основе кристалла BP3T.[172]

Полупроводниковые свойства прочих тиофен-фениленовых соолигомеров также активно изучались. Так, монокристаллы 5,5''-дифенил-2,2':5',2'':5'',2'''-тетратиофена P4T[183] и 5,5''''-дифенил-2,2':5',2'':5'',2'':5''',2''''-пентатиофена P5T[184] обладают дырочной подвижностью  $0.09 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  и  $0.13 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  соответственно. Особый интерес исследователей так же привлекли фторсодержащие тиофен-фениленовые соолигомеры[37, 183] благодаря их подвижности n-типа. Так, соолигомеры на основе битиофена и кватротиофена с трифторметильными концевыми заместителями продемонстрировали электронные подвижности  $0.025 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  и  $0.18 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  соответственно: видно, что удлинение цепи сопряжения в данном случае приводит к значительному улучшению полупроводниковых свойств.[185]

Активное изучение тиофен-фениленовых соолигомеров[12, 32, 75, 186, 187] за последние два десятилетия показало их большую перспективность в органической электронике. Выдающиеся полупроводниковые свойства и высокие КВ ФЛ позволяют им находить применение в амбиполярных светоизлучающих транзисторах. Однако, их низкая растворимость и низкая торсионная жесткость, эффект тяжелого атома серы являются недостатками, что вызвали интерес исследователей к разработке других классов светоизлучающих полупроводников, в частности – фуран-содержащих полупроводников, рассматриваемых в разделе 1.5.4.

### 1.5.3 Олигофенилен-винилены

Производные олигофенилен-виниленов (ОФВ) также представляют большой класс соединений с выдающимися оптическими и полупроводниковыми свойствами. Одними из наиболее перспективных и изученных классов молекул являются производные дистирилбензола (ДСБ, рис. 30). Данные соединения представляют большой интерес, т. к. во-первых, их кристаллы часто обладают яркой люминесценцией и полупроводниковыми свойствами, а во-вторых, они имеют еще большую синтетическую вариативность (по сравнению с ТФСО), поскольку можно вводить заместители не только в концевые и боковые положения ароматических фрагментов, но также и по двойной связи, что открывает широкие возможности для тонкой настройки структуры и свойств материалов.[9, 13] Для производных дистирилбензола была получена и исследована библиотека из более чем сорока соединений с различными заместителями.[9, 13] На рисунке 30 представлены структуры представительных молекул, которые были получены, описаны и исследованы с точки зрения фотофизических свойств.

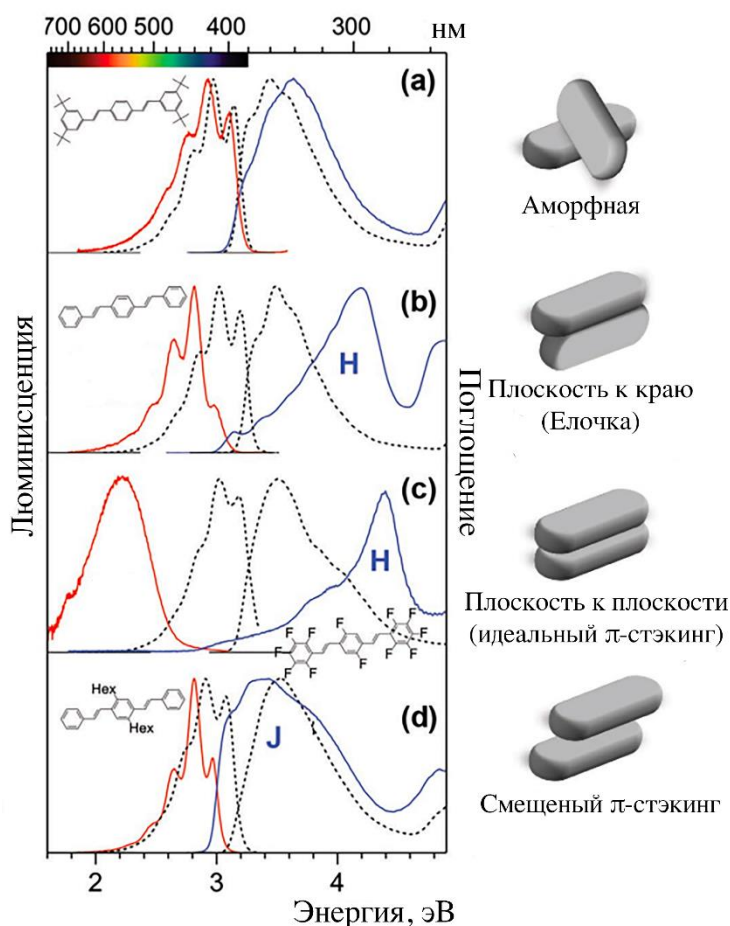


**Рисунок 30.** Библиотека синтезированных и изученных производных дистирилбензола.[13]

Исследовались производные ДСБ со следующими заместителями: метил- [143, 188], трет-бутил- [101], метокси- [189], циано- [189, 190], фтор- [101, 189, 191],

трифтометил- [81, 190] и др.[13] Показано, что при введении заместителей по двойной связи нарушается планарность молекулы и спектры поглощения и ФЛ смещаются в коротковолновую область, введение сильных донорно-акцепторных заместителей в терминальные фенильные фрагменты приводит к смещению спектров в длинноволновую область.[13] Введение цианогруппы нарушает планарность молекулы, повышая константу скорости безызлучательного перехода, уменьшая, тем самым, КВ ФЛ. При введении фторных заместителей плоская геометрия, характерная для незамещенного дистирилбензола, искажается,[191] а при замещении центрального ароматического кольца наблюдается батохромный сдвиг спектра поглощения и ФЛ, а также сильное скручивание структуры.[192]

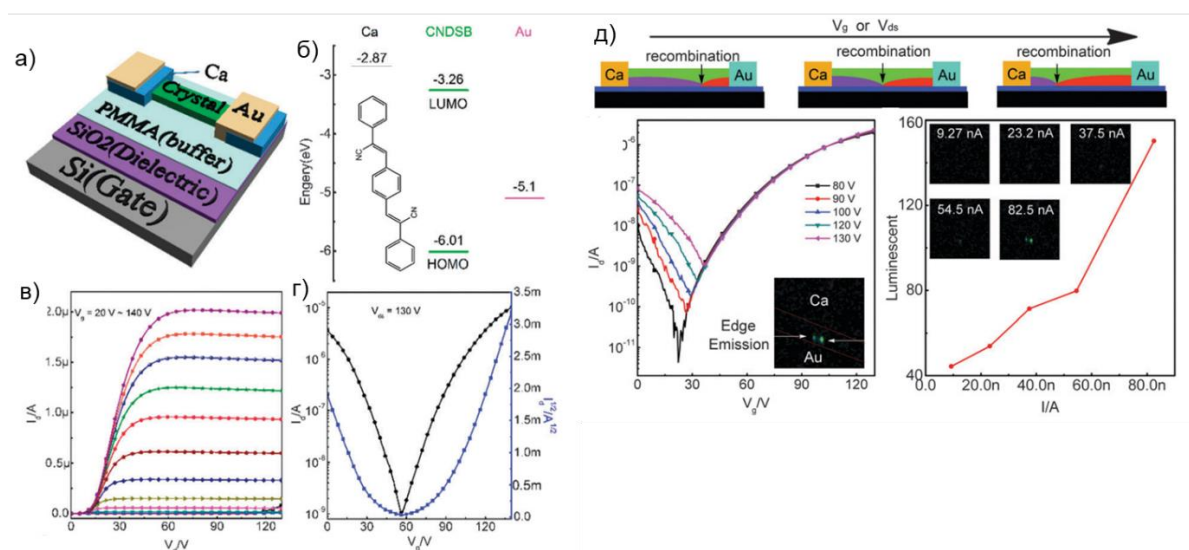
Расположение молекул друг относительно друга в агрегированном состоянии зачастую является ключевым параметром, влияющим на оптические свойства исследуемых материалов. Этот эффект был продемонстрирован на примере ДСБ, и его замещенных производных[13, 101] (Рис. 31). Спектры поглощения и фотолюминесценции в растворе (черный пунктир Рис. 31), незначительно отличаются из-за индуктивных и мезомерных эффектов. С другой стороны, оптические свойства в конденсированной фазе (измерения проводились в суспензиях наночастиц) сильно различаются от соединения к соединению (красные линии, Рис. 31). Подобные различия обуславливаются межмолекулярными взаимодействиями. Третбутил-замещенный ДСБ в твердом состоянии является аморфным, в результате наблюдается лишь небольшой гипсохромный сдвиг спектра поглощения относительно раствора и незначительное батохромное смещение спектра фотолюминесценции (Рис. 31а) из-за увеличения поляризуемости среды.[193] Однако, для молекул дистирилбензола, не содержащего никаких заместителей характерна паркетная упаковка с расположением “ребро к ребру”, таким образом, наблюдается сильный сдвиг спектра поглощения в синюю область относительно спектра в растворе, (Рис. 31b, c), что указывает на H-агрегацию. С другой стороны, для упаковки с  $\pi$ -стэкингом со скольжением вдоль длинной молекулярной оси наблюдается батохромный сдвиг спектра поглощения из-за J-агрегации (Рис. 31d).



**Рисунок 31.** Спектры поглощения (справа), фотолюминесценции (слева) суспензий наночастиц для замещенных производных и не замещенного ДСБ. Для сравнения показаны спектры в растворе (штриховые линии).[13]

Кристаллические образцы производных ДСБ интенсивно исследовались в качестве активных слоев как p-, так и n-канальных ОПТ. Несмотря на то, что библиотека производных ДСБ, проявляющих полупроводниковые свойства достаточно обширная, систематические исследования фундаментальных закономерностей “структура-свойства” для таких систем и установление связи структуры с подвижностью зарядов достаточно немногочисленны.[13] Введение заместителей, например, акцепторных групп позволяет существенно снизить уровни энергии граничных орбиталей и добиться эффективного электронного и амбиполярного транспорта. В частности, для циано-замещенного дистирилбензола (CN-ДСБ) были показаны выдающиеся транспортные характеристики и квантовый выход фотолюминесценции кристаллов  $\sim 75\%$ .[194] Для примера, на рисунке 32 представлены структура данного производного и устройства. Для ОПТ на основе CN-ДСБ достигнут эффективный амбиполярный транспорт зарядов с подвижностью  $\sim 2 \text{ см}^2/\text{Вс}$  как для дырок, так и для электронов. На рисунке 32д представлены микроизображения и

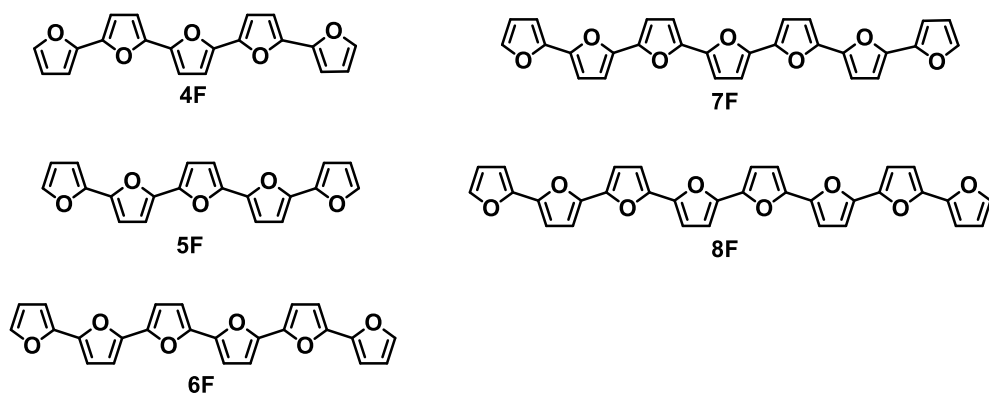
вольтамперные характеристики светоизлучающего транзистора на основе данного соединения.



**Рисунок 32.** а) Схема ОПТ; б) структура и уровни ВЗМО/НСМО CN-ДСБ, в) выходные и г) передаточные вольтамперные характеристики ОПТ на основе кристалла CN-ДСБ д) изображение и характеристики светотранзистора на основе кристалла CN-ДСБ.[194]

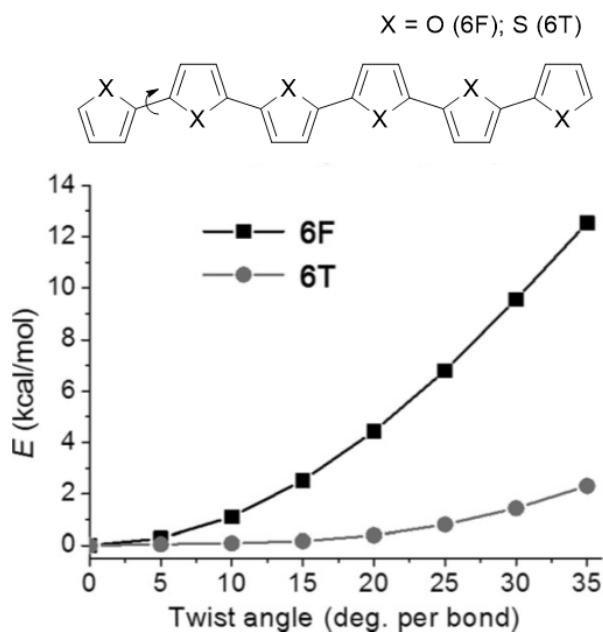
#### 1.5.4 Фуран-содержащие органические полупроводники

Несмотря на свою распространенность в органической электронике, олиготиофены не лишены недостатков. К таковым, в первую очередь, стоит отнести их низкую растворимость, что затрудняет их синтез, очистку и обработку. Кроме того, для олиготиофенов характерна низкая торсионная жесткость и эффект тяжелого атома серы, усиливающий спин-орбитальное взаимодействие и интеркомбинационную конверсию. Несмотря на планарную геометрию в кристалле, 6Т обладает искаженной конформацией в газовой фазе с двухгранными углами в 25°-30°.[195] Низкая торсионная жесткость олиготиофенов уменьшает степень сопряжения между гетероциклами, а также затрудняет введение функциональных заместителей (в особенности в  $\beta$ -положение) ввиду потери планарности. Ближайшим аналогом тиофена является фуран: он является менее ароматичным гетероциклом, что обуславливает его большую реакционную способность и лучшую степень сопряжения в фуран-содержащих олигомерах. Кроме того, сам фуран может быть получен из возобновляемых источников,[196] а некоторые его производные, в том числе и те, что применяются в органической электронике, являются биоразлагаемыми.[197] Данные преимущества не могли остаться без внимания, однако только в 2010 году в литературе впервые была продемонстрирована солнечная панель с эффективностью, превышающей 4%, на основе фуран-содержащего полимера.[198]



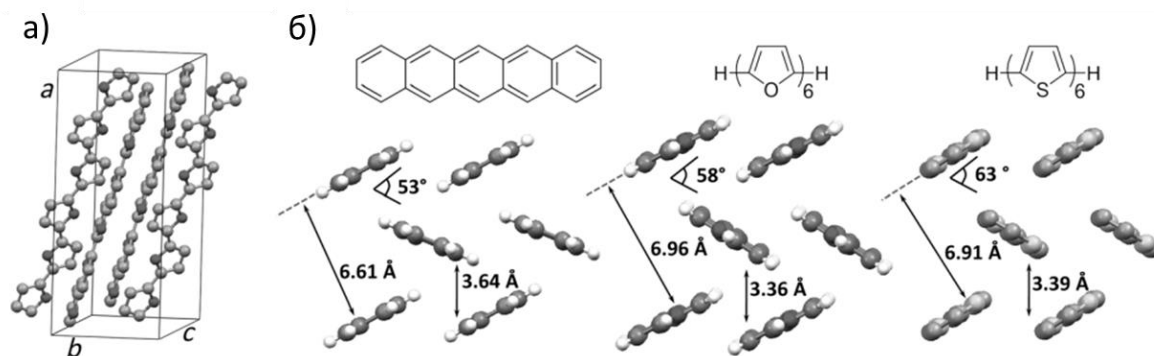
**Рисунок 33.** Структура и условные обозначения некоторых незамещенных, линейных олигофуранов.[199]

Ключевым отличием и преимуществом  $\alpha,\alpha'$ -олигофуранов (здесь и далее – олигофураны, рис. 33) по сравнению с олиготиофенами является их большая торсионная жесткость. Так, согласно данным квантово-химических расчетов, 2,2':5',2":5"',2''':5''''',2''''':5''''''-сексифуран 6F (здесь и далее незамещенные олигофураны именуются аналогично, как и олиготиофены) обладает значительно более крутым сечением поверхности потенциальной энергии (ППЭ, рис. 34)[199] вблизи локального минимума по сравнению с 6T при вращении сопряженных циклов относительно друг друга: для двугранного угла в  $35^\circ$  разница составляет  $\sim 10$  кДж/моль (12.5 кДж/моль для 6F, 2.3 кДж/моль для 6T). Поскольку фуран является менее ароматичным гетероциклом, чем тиофен, наблюдаемая разница в торсионной жесткости может быть объяснена более выраженным хиноидным характером олигофуранов.



**Рисунок 34.** Сечение поверхности потенциальной энергии для 6F и 6T при вращении вокруг связи между соседними сопряженными ароматическими циклами.[199]

Олигофураны являются стабильными как в растворе, так и в твердой фазе на протяжении длительного времени в отсутствие света.[199] Однако при условии одновременного облучения и присутствия кислорода они могут подвергаться разложению. Растворимость олигофуранов на порядок превосходит их тиофен-содержащие аналоги (0.7 мг/мл для 6F против ~ 0.05 мг/мл для 6Т), что является серьезным преимуществом в дальнейшей обработке материалов (например, при очистке, кристаллизации или осаждении).



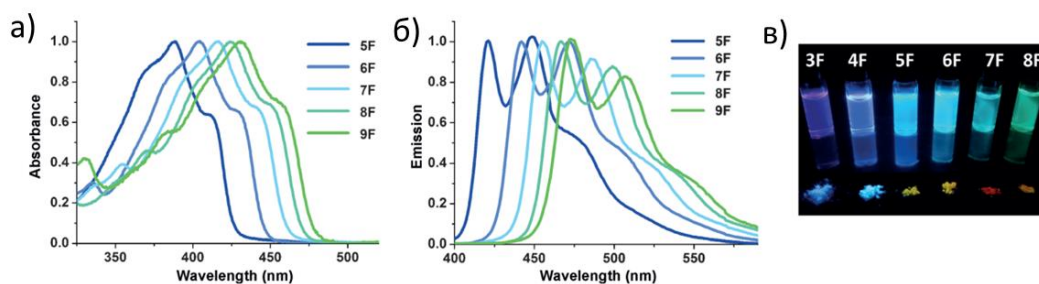
**Рисунок 35.** а) Элементарная кристаллическая ячейка 6F; б) Кристаллические упаковки для (слева-направо): пентацена; 6F; 6Т.[14]

Одиночные молекулы в монокристаллах олигофуранов обладают планарной конформацией, а их кристаллическая структура, так же, как и для многих сопряженных соединений, представлена паркетной упаковкой (Рис. 35). Плотность ячейки при этом выше на 17% в случае олигофуранового производного 6F по сравнению с олиготиофеновым 6Т.[199] Подобная разница, вероятно, связана с более сильными межмолекулярными взаимодействиями в случае фуран-содержащего олигомера.

Низкая ароматичность и высокая торсионная жесткость оказывают положительное влияние на степень сопряжения и делокализации зарядов в олигофуранах, несмотря на большую величину энергетического зазора ( $E_g$ ) между ВЗМО и НСМО по сравнению с олиготиофенами. Делокализация зарядов в фуран- и тиофен-содержащих олигомерах была изучена на примере двух производных с ферроценильными концевыми заместителями.[200] Факт того, что замещенные олигофураны обладают большим потенциалом окисления двух концевых ферроценильных групп по сравнению с тиофен-содержащим аналогом свидетельствует о большей степени сопряжения между ними через ароматический остов. Помимо этого, согласно смещению полос рассеивания в спектре комбинационного рассеяния, длина цепи сопряжения в полифуранах может достигать 14-15 последовательных фурановых гетероциклов.[201]

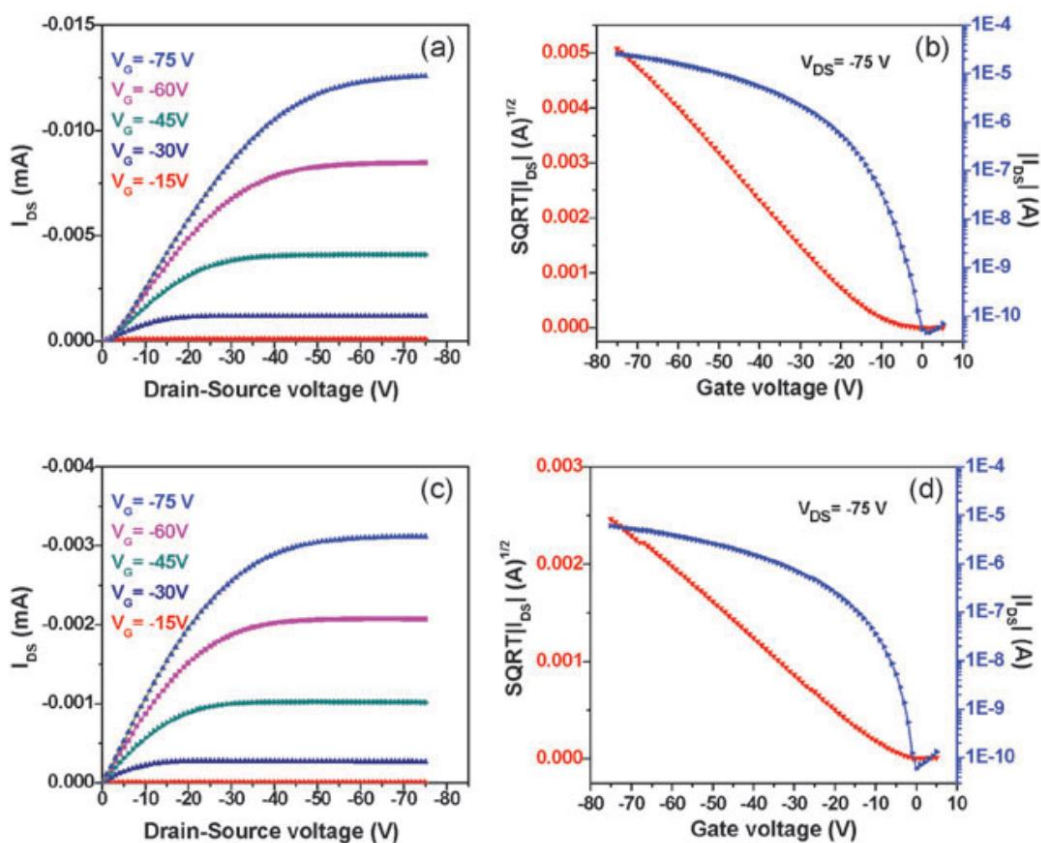
Высокая торсионная жесткость и планарная конформация олигофуранов оказывают благоприятное влияние на их оптические свойства. В отличие от олиготиофенов и

олигофенилен-виниленов для олигофуранов наблюдается тонкая, колебательная структура спектра поглощения при комнатной температуре (Рис. 36). Их стоксовы сдвиги также меньше ( $\sim 0.25$  эВ для олигофуранов между 2,2':5',2"-трифураном 3F и 2,2':5',2":5",2""':5""',2""":5""",2""":5""",2""":5""",2""":5""",2""":5"""-нонафураном 9F;  $\sim 0.40$  эВ для 3Т – 9Т). Оба этих фактора свидетельствуют о большей торсионной жесткости олигофуранов по сравнению с олиготиофенами. КВ ФЛ в растворе олигофуранов на порядок выше по сравнению с их тиофен-содержащими аналогами (78% для 3F против 6.6% для 3Т).[202, 203] Помимо этого, КВ ФЛ уменьшается по мере увеличения длины цепи сопряжения (80% для 2,2':5',2":5",2""-тетрафуран 4F, 58% для 9F).



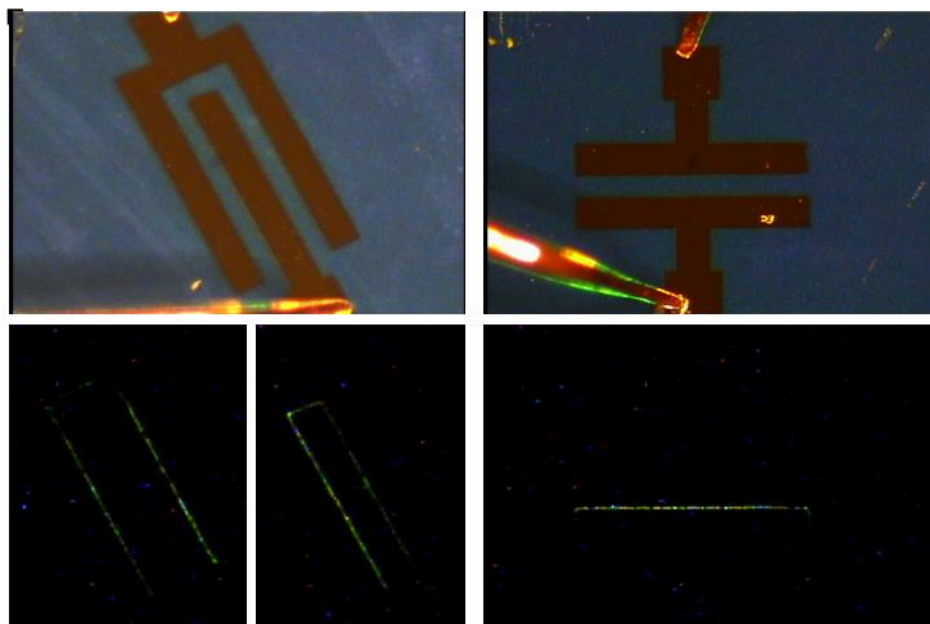
**Рисунок 36.** Спектры поглощения (а) и ФЛ олигофуранов; (в) фотография фотолюминесценции растворов в 1,4-диоксане и порошков олигофуранов от 3F до 8F.[199]

Подвижности зарядов для транзисторов на основе поликристаллических тонких пленок олигофуранов сопоставимы с измеренными ранее значениями для аналогичных устройств на основе тиофен-содержащих олигомеров (подвижности  $\sim 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/Вс).[14] Кроме того, олигофураны обладают более высокорасположенным уровнем ВЗМО, что в свою очередь, снижает контактное сопротивление с золотым электродом.[14] Исследования группы проф. Бендикова с соавт.[200, 204] опровергли общепринятое мнение,[205] что наличие большого, хорошо поляризуемого атома (такого, как сера) необходимо для наличия высокой подвижности зарядов в случае материалов на основе ароматических гетероциклов. На рисунке 37 представлены выходные и передаточные характеристики устройств на основе пленок дигексил-замещенного 6F и незамещенного 8F. Устройства показали дырочную подвижность  $\sim 0.03-0.05$  см<sup>2</sup>/Вс и пороговые напряжения до  $-15$ В. Следует отметить, что все ОПТ на основе олигофуранов имели только дырочную подвижность.[14, 200]



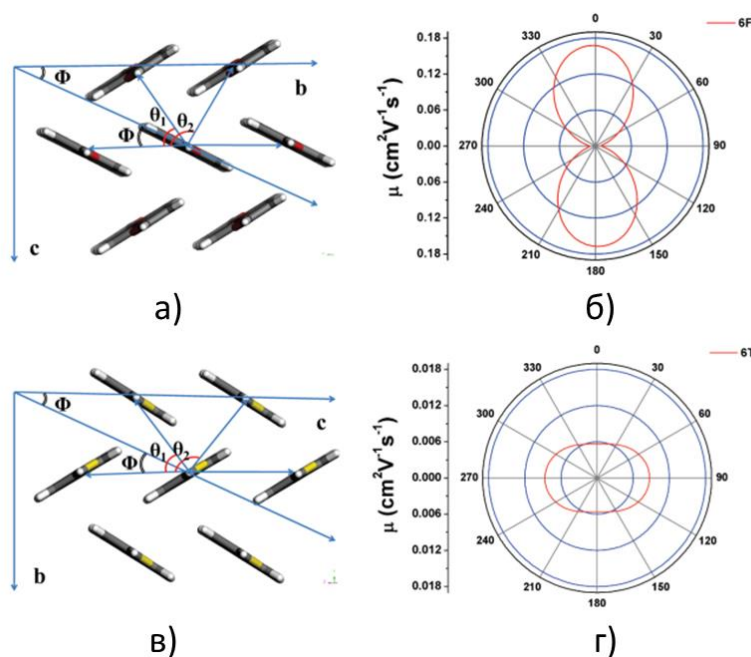
**Рисунок 37.** Выходные (слева) и передаточные (справа) вольтамперные характеристики ОПТ на основе DH-6F (сверху) и 8F (снизу).[204]

Для светотранзисторов (Рис. 38) на основе дигексил-замещенных олигофуранов было показано появление электролюминесценции при подаче напряжения на устройство.[200, 204] Этот результат в сочетании с высоким соотношением токов включения и выключения, а также низкое пороговое напряжение для полевых транзисторов на основе олигофуранов послужил важной отправной точкой для их дальнейшего применения светоизлучающих транзисторах, которые сочетают в себе как полупроводниковые, так и светоизлучающие функции.



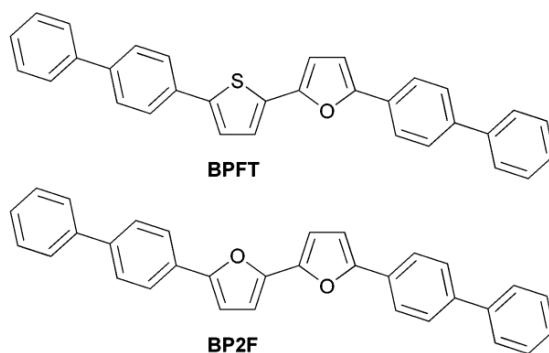
**Рисунок 38.** Оптические микроизображения светотранзисторов на основе DH-6F. Сверху представлены фото устройств при дневном освещении, снизу представлена электролюминесценция вблизи катода при протекании тока через ОПТ.[204]

Согласно данным квантово-химических расчетов,[206] олигофураны обладают меньшей энергией реорганизации для транспорта дырок ( $\lambda_h$ , величина энергетического барьера при транспорте зарядов) по сравнению с олиготиофенами. Кроме того, энергия реорганизации снижается по мере удлинения цепи сопряжения. Благодаря меньшему барьеру для транспорта зарядов и большей величине транспортных интегралов (по причине более плотной кристаллической упаковки), расчетные подвижности зарядов для олигофуранов превышают таковые для соответствующих олиготиофенов с одинаковым количеством сопряженных циклов. Последующее квантово-химическое изучение транспорта зарядов в монокристаллах олигофуранов и олиготиофенов[207] показало, что подвижность дырок для 6F практически на порядок больше, чем для 6T (Рис. 39).



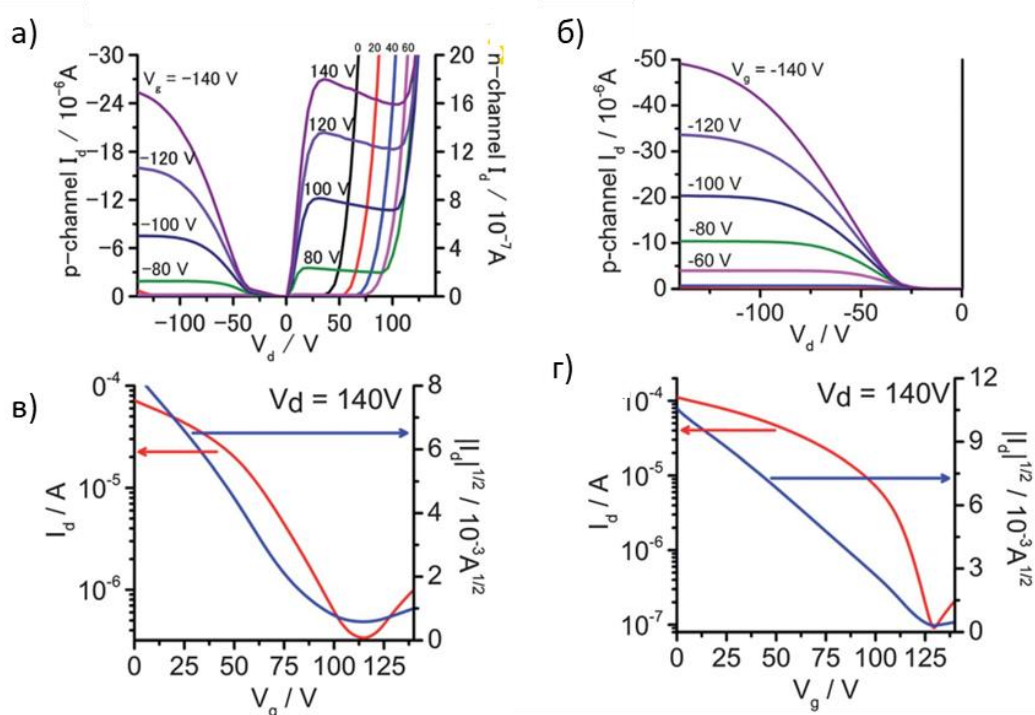
**Рисунок 39.** (а), (в) – различные пути прыжков зарядов кристалле в плоскости a-b для 6F и 6T соответственно; (б) и (г) – расчетная анизотропия подвижности в плоскости a-b в зависимости от угла пути переноса заряда в кристаллах 6F и 6T соответственно.[207]

Исследования олигофуранов позволяют сделать однозначный вывод, что замена тиафенового цикла на фурановый приводит улучшению целого ряда важных для органической оптоэлектроники свойств: растворимости, эффективности фотолюминесценции, торсионной жесткости. Часть характеристик при этом остается на прежнем, высоком уровне: например, величина подвижности зарядов и стабильность (в кристаллическом состоянии) к воздействию окружающей среды. Однако ключевым недостатком как олиготиафенов, так и олигофуранов является их низкое структурное разнообразие. Перспективными соединениями для органической электроники выступали также фуран-фениленовые соолигомеры, которые были изучены существенно в меньшей степени (по сравнению с тиафен-фениленовыми соолигомерами).



**Рисунок 40.** Структурные формулы и условные обозначения фуран-содержащих соолигомеров.[15]

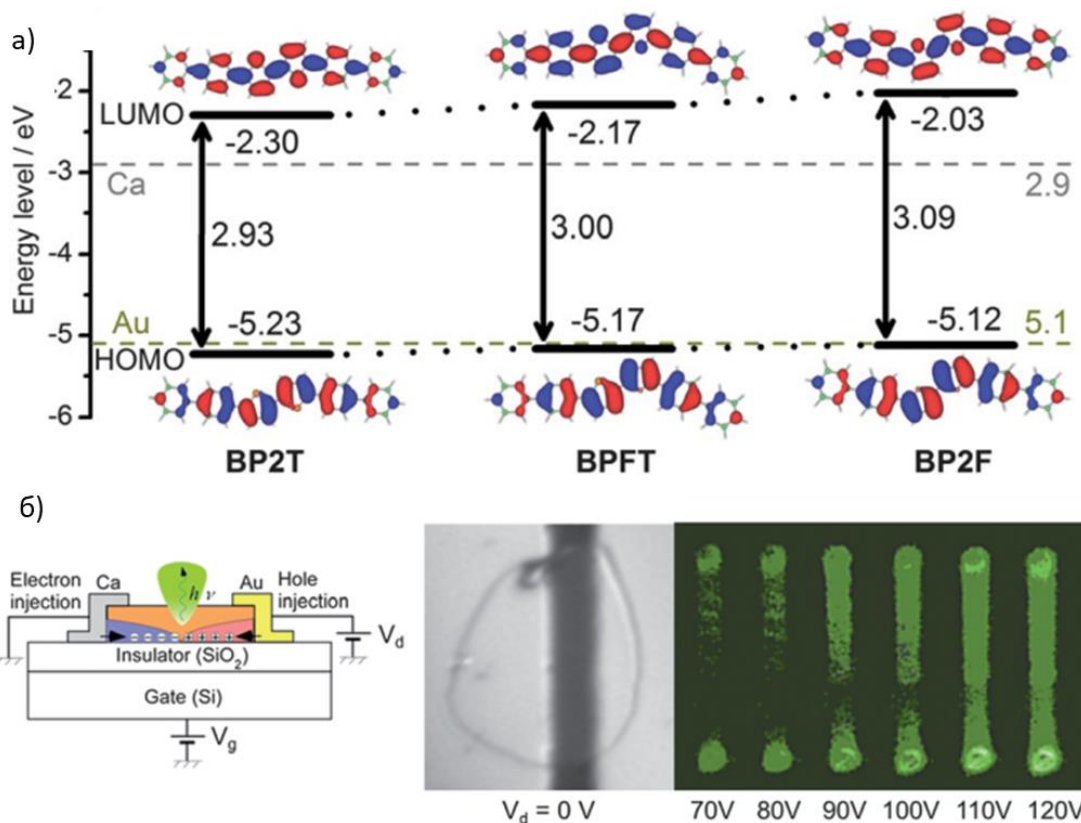
В 2013 г. проф. Tanigaki с соавт. были получены и изучены фуран-содержащие сополимеры BP2F и BPFT (по аналогии с ТФСО BP2T, рис. 40).[15] Для фуран-фениленового сополимера (ФФСО) BP2F были получены пластинчатые монокристаллы, которые обладали фотолюминесценцией с максимумом 516 нм и квантовым выходом 37%. Показано, что замена тиофеновых фрагментов на фурановые приводит к гипсохромному сдвигу спектров ФЛ кристаллов. Интригующие данные были получены для тонкопленочных и монокристаллических транзисторов на основе фуран-содержащих олигомеров (Рис. 41) – для производного BP2F был достигнут только дырочный транспорт зарядов, даже с электродами с низкой работой выхода (Ca), в то время как для BP2T и BPFT показан амбиполярный транспорт.[15]



**Рисунок 41.** Выходные (а, б) и передаточные (в, г) вольтамперные характеристики ОПТ на основе монокристаллов BPFT (слева) и BP2F (справа).[15]

Для гибридного производного BPFT, содержащего как тиофен, так и фуран, был продемонстрирован амбиполярный светотранзистор (Рис. 42), который имел электролюминесценцию в канале, контролируруемую напряжением на затворе. Данная работа являлась пионерской для фуран-фениленовых сополимеров и послужила мотивацией к исследованиям, выполненным в диссертации. Несмотря на то, что данных о полупроводниковых свойствах для фуран-фениленов к началу выполнения работы практически не было, в литературе были представлены исследования транспорта зарядов для других фурансодержащих производных – олигофуранов (рассмотренных выше), производных нафтодифурана[208] и фталиимидных производных бифурана[209] – для всех

известных фурановых полупроводников (не содержащих тиофена) был показан только дырочный транспорт зарядов, и даже светотранзисторы на основе фурановых олигомеров были униполярными (р-канальными).[14, 200] В том числе эту проблему необходимо было решить в ходе данной работы.



**Рисунок 42.** а) Уровни энергии граничных орбиталей по данным квантовохимических расчетов; и б) органический светоизлучающий транзистор на основе тонкой пленки BPFT.[15]

### 1.6 Варьирование структуры и свойств органических полупроводников

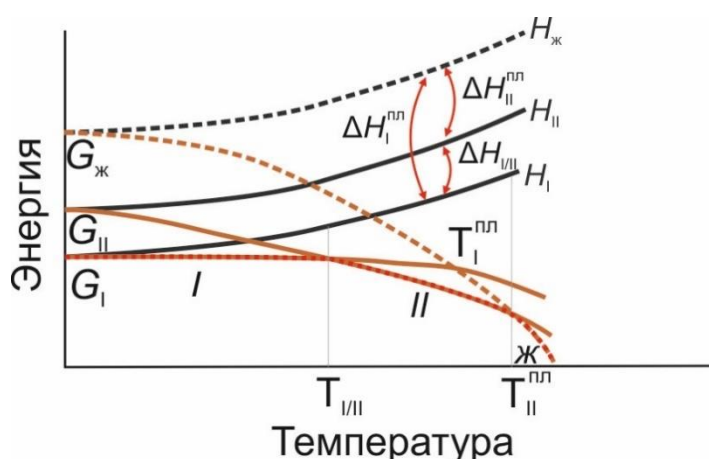
Оптоэлектронные свойства органических материалов зависят непосредственно от кристаллической структуры и взаимной ориентации соседних молекул,[13] поэтому разработка методов управления кристаллической структурой и свойствами является актуальной задачей для исследователей в области органической электроники. Изменение длины и состава сопряженного остова, введение заместителей, полиморфизм и допирование являются наиболее распространенными и общими подходами для контроля свойств органических полупроводников.[206, 210-212] Подход с варьированием длины цепи сопряжения и состава молекул подробно рассмотрен на примере олиготиофенов, ТФСО и производных ДСБ. Также в предыдущих разделах затронута тема введения различных заместителей в производные ТФСО и ДСБ. Введение электроноакцепторных заместителей, особенно атомов фтора, является одной из наиболее эффективных стратегий реализации или улучшения транспорта электронов в сопряженных органических

материалах. Такие нековалентные взаимодействия как  $\pi \cdots \pi$ ,  $F \cdots F$  и  $F \cdots H$  часто приводят к более плотной кристаллической упаковке, которая положительно сказывается на полупроводниковых свойствах органических материалов.[213] Более того, введение атомов фтора в линейные сопряженные молекулы приводит к снижению энергии, как ВЗМО, так и НСМО, при этом повышается электрохимическая стабильность.[170] Недавно также было показано, что введение перфторфенильной группы улучшает стабильность работы органических полевых транзисторов за счет повышения гидрофобности и стерической защиты  $\pi$ -сопряженных фрагментов.[214] Частично замещенные атомами фтора производные сопряженных органических соединений зачастую демонстрируют лучшую кристаллическую упаковку и оптоэлектронные характеристики, как ранее сообщалось для производных TCNQ,[140] бензодифурандионов,[215] фталоцианинов,[24] олигоаценов,[213] олигофениленов [216, 217] и ТФСО с перфторированными фениленовыми фрагментами.[37] Таким образом, введение заместителей в различные положения может сильно влиять на оптоэлектронные свойства материала в зависимости от природы заместителя, что является одним из эффективных инструментов настройки функциональных свойств органических светоизлучающих полупроводников.

Полиморфизм молекулярных кристаллов – существование одного и того же вещества в разных кристаллических формах, отличающихся пространственными группами симметрии, параметрами элементарной ячейки, упаковкой молекул и, в ряде случаев, разной молекулярной конформацией. Считается, что конформационная подвижность и размер молекулы не влияют на способность соединения образовывать полиморфы.[218] Однако, сообщается, что хиральные молекулы менее склонны к полиморфизму чем centrosymmetric, а наличие водородных связей дает немного более высокую склонность к полиморфизму. Разница между энергиями упаковочных полиморфных модификаций, обычно составляет  $\sim 1$  ккал/моль,[219] между конформационными полиморфными модификациями немного больше  $\sim 2.5$  ккал/моль. Каждое третье соединение в Кембриджской базе структурных данных (КБСД) является полиморфным, а каждое второе из них имеет более трех полиморфных форм по оценкам швейцарской фармацевтической компании Hoffmann-La Roche и американской фармацевтической компании Eli Lilly and Company.[218] Соответственно, контроль полиморфизма имеет практическое значение во многих областях химической индустрии, касающихся твердого состояния органических веществ (фармацевтика,[220] красители,[221] высокоэнергетические вещества,[222] и, конечно, органическая оптоэлектроника[25]). Полиморфные формы одного и того же соединения могут обладать (или не обладать) различными важными свойствами, влияющими на получение, хранение, транспортировку

вещества (морфология кристаллов, температура плавления, скорость растворения, электронные, оптические и механические свойства).

В рамках термодинамического подхода полиморфные модификации рассматриваются как различные фазы одного соединения (Рис. 43). При заданной температуре и давлении только одна форма является термодинамически стабильной и обладает наименьшей свободной энергией Гиббса  $G$ , за исключением точки перехода  $T_{I/II}$ , где обе формы находятся в равновесии. Все прочие фазы находятся выше по энергии и являются метастабильными по отношению к термодинамически устойчивой модификации. Переход менее устойчивой формы в более устойчивую форму связан с преодолением энергетического барьера  $\Delta H_{I/II}$ . Энтальпия сублимации полиморфных модификаций  $\Delta H_{I/II}^{пл}$  определяется энергией взаимодействия молекулы с окружением и составляет, обычно, около 10–25 ккал/моль.[223]



**Рисунок 43.** Кривые зависимости свободной энергии Гиббса  $G$  (оранжевый) и энтальпии  $H$  (черный) от температуры для форм I, II и расплавленного вещества (ж).

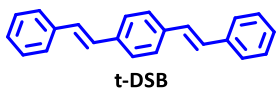
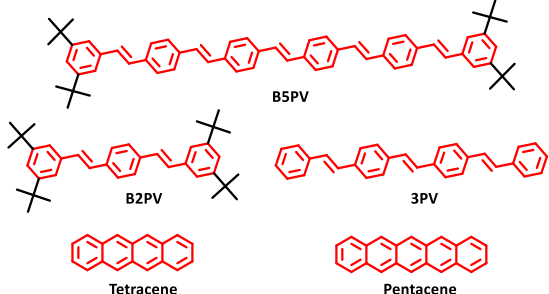
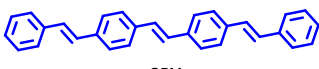
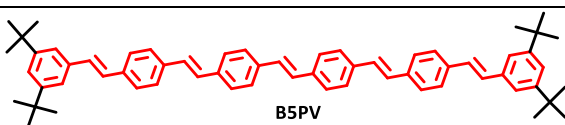
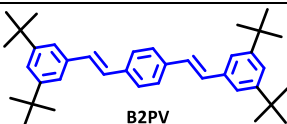
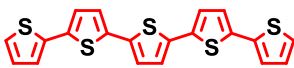
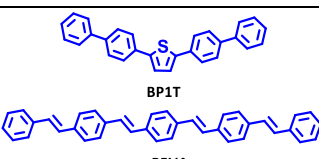
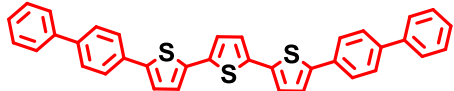
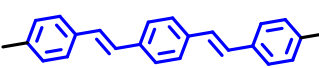
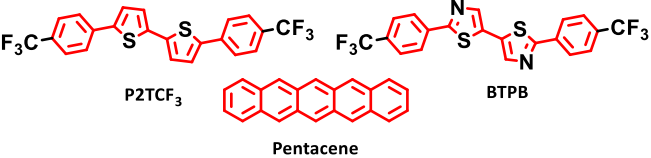
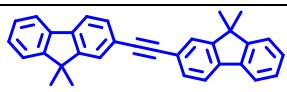
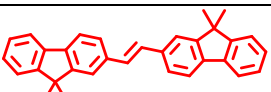
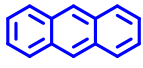
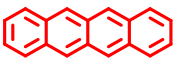
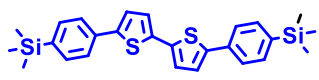
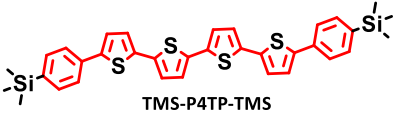
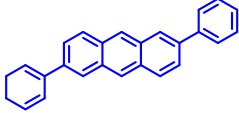

Можно выделить два вида полиморфизма: *монотропный* и *энантиотропный*. Монотропный полиморфизм включает в себя две модификации, из которых одна претерпевает необратимый фазовый переход в другую, а энантиотропный — обе фазы могут обратимо переходить друг в друга. Согласно правилу Оствальда: метастабильные полиморфные модификации легче растворимы, имеют более низкие температуры плавления и большую скорость образования и роста кристаллов по сравнению со стабильной модификацией.

Полиморфизм в органических материалах является прекрасной возможностью для систематического исследования природы и механизмов транспорта зарядов и энергии. Кроме того, полиморфизм может служить стратегией дизайна и получения новых материалов с улучшенными свойствами.[25, 224] Многие классические органические полупроводниковые материалы являются полиморфными: пентацен,[225] рубрен,[17, 141, 226] триизопротилсилилэтинил-пентацен,[227] секситиофен[228] (Рис. 18). Например, рубрен —

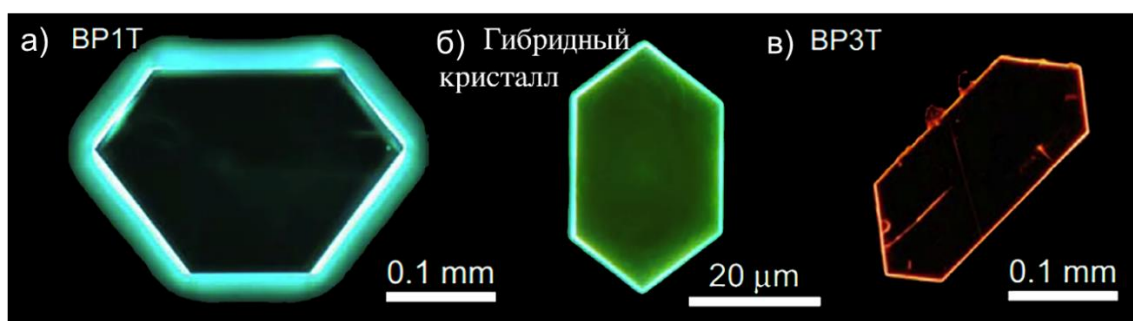
один из наиболее изученных органических полупроводниковых материалов с дырочной подвижностью в монокристаллах (ромбической формы), достигающей  $20 \text{ см}^2/\text{Вс}$ . [226] Ромбическая форма рубрена является стабильной и ее структура представлена паркетной упаковкой с наибольшим перекрытием  $\pi$ -орбиталей по сравнению с другими формами. Однако рубрен при нормальных условиях имеет еще две метастабильные полиморфные формы, с существенно меньшей подвижностью зарядов, [229] что обуславливается тем, что в этих полиморфах молекулы значительно сдвинуты вдоль остова, что уменьшает перекрытие орбиталей. [230] Для триизопротилсилилэтинил-пентацена было найдено три полиморфные модификации, которые отличаются степенью перекрытия  $\pi$ -орбиталей и расстоянием между сопряженными системами. [227] Термодинамически стабильная форма с наименьшим значением дырочной подвижности  $\sim 0.1 \text{ см}^2/\text{Вс}$  имеет слабое перекрытие орбиталей и наименьшее расстояние между сопряженными молекулами. Наибольшая дырочная подвижность ( $\sim 11 \text{ см}^2/\text{Вс}$ ) [231] была обнаружена для метастабильной формы, в которой межмолекулярные расстояния меньше и степень перекрытия выше.

Еще одним из эффективных подходов для дизайна светоизлучающих материалов является молекулярное допирование – введение в структуру малых количеств добавок (допантов) выступающих акцепторами (донорами) зарядов и/или энергии. В современной микроэлектронной промышленности допирование полупроводников является основным методом для настройки их свойств в зависимости от необходимых параметров. В частности, допирование неорганических полупроводников может сильно повысить проводимость и уменьшить сопротивление на контактах даже при введении малых концентраций допантов. [232, 233] Незаменимым инструментом также выступает допирование органических полупроводников. В данной работе рассматривается молекулярное допирование акцепторами энергии, хотя известны примеры допирования и сокристаллизации, где происходит перенос заряда в основном или возбужденном состоянии. [26, 234]

**Таблица 1.** Структуры и литературные ссылки для известных допированных органических светоизлучающих систем.

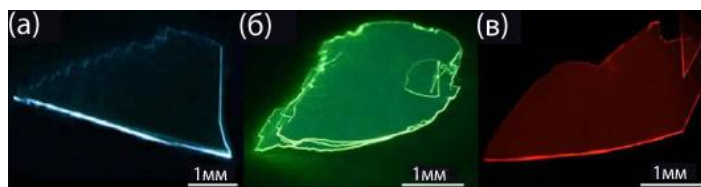
Матрица	Допант	Литература
 <p>t-DSB</p>	 <p>B5PV B2PV 3PV Tetracene Pentacene</p>	[235-238]
 <p>3PV</p>	 <p>B5PV</p>	[235]
 <p>B2PV</p>	 <p>5T</p>	[193]
 <p>BP1T P5V4</p>	 <p>BP3T</p>	[217, 239]
 <p>DSB-Me</p>	 <p>P2TCF<sub>3</sub> Pentacene BTPB</p>	[240, 241]
 <p>Bifluorene acetylene</p>	 <p>Bifluorene ethylene</p>	[242]
 <p>Anthracene</p>	 <p>Tetracene</p>	[243]
 <p>TMS-P2TP-TMS</p>	 <p>TMS-P4TP-TMS</p>	[244]
 <p>2,6-Diphenylanthracene</p>	 <p>Tetracene Pentacene</p>	[245]

В таблице 1 даны структуры представленных в литературе допированных систем на основе светоизлучающих полупроводниковых кристаллов линейных сопряженных малых молекул. Уже в 1990 году и ранних 2000-х сообщалось об обнаружении эффективного переноса энергии, а также увеличения КВ ФЛ в наночастицах олигофениленвиниленов, допированных гомологами с более длинной цепью сопряжения.[193, 235, 246] Спустя десятилетие были получены и исследованы гибридные кристаллы на основе ТФСО,[239] которые были выращены, как растворными методами, так и методом сублимации. В качестве соединения матрицы использовался соолигомер 2,5-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)тиофен (ВР1Т), в качестве допанта - 5,5''-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)-2,2':5',2''-тертиофен (ВР3Т, Рис. 44). В результате смешивания образцов матрицы и допанта в соотношении 1:1, соответственно, и последующего роста кристаллов методом ФПТ были получены гибридные монокристаллы с яркой люминесценцией в зеленой области. В свою очередь кристаллы чистого ВР1Т и ВР3Т – имеют ФЛ в голубой и красной области соответственно (Рис. 44).



**Рисунок 44.** Флуоресцентные микроизображения кристаллов ВР1Т, ВР3Т, и гибридного допированного кристалла.[239]

Также была продемонстрирована серия монокристаллов ДСБ, допированных тетраценом и пентаценом (Рис. 45).[237] Благодаря эффективному переносу энергии в допированных кристаллах, введение допантов позволило изменить цвет фотолюминесценции с голубого для недопированного дистирилбензола, на зеленый и красный для кристаллов, допированных тетраценом и пентаценом соответственно (Рис. 45). Более того наблюдалось существенное влияние на КВ ФЛ, в частности для недопированного дистирилбензола, квантовый выход в кристалле составил 65%, в то время как для кристаллов, допированных тетраценом КВ ФЛ вырос до 74%, однако для образца, допированного пентаценом он составил 28%, по всей видимости, из-за низкой излучательной константы пентацена и перехода в триплетные состояния. Аналогичный эффект усиления фотолюминесценции также наблюдался для допированных монокристаллов производных флуорена с метильными боковыми заместителями.[242]



**Рисунок 45.** Флуоресцентные микроизображения кристаллов: а) ДСБ, б) ДСБ, допированный тетраценом, в) ДСБ, допированный пентаценом.[237]

Проф. Паращуком с соавт., была предложена новая концепция подхода к допированию – молекулярное самодопирование, где в качестве допанта выступает примесь, образующаяся в ходе синтеза.[244] Так, для ТФСО TMS-PTTP было показано самодопирование соолигомером TMS-P4TP-TMS, который образуется как побочный продукт реакции кросс-сочетания Сузуки. Намеренное добавление данного соединения в раствор для кристаллизации в концентрациях ~1% позволяет улучшить КВ ФЛ в 2 раза и сдвинуть спектр ФЛ в красную область. Установлено, что подвижность дырок в допированных кристаллах также снижается почти в 3 раза при увеличении концентрации допанта от 0.01% до 1%. Однако, для достижения максимального КВ ФЛ необходимо использовать концентрацию  $\geq 0.9\%$ . Еще одним очень перспективным направлением допирования органических полупроводниковых кристаллов является получение светодиодов белого цвета. Для получения белого света обычно требуется смешать по меньшей мере два цвета – синий и желтый. Однако данное условие сильно усложняет использование допированных кристаллов, поскольку при допировании матрицы только одним соединением спектр представлен излучением допанта. Для получения кристаллов с белым цветом требуется введение нескольких допантов с необходимой концентрацией. Подходом получения высококачественного белого излучения является смешение трех цветов: синего, желтого и красного.[247, 248] Для получения таких материалов был разработан новый подход, который использует последовательное наложения активных слоев, которые в свою очередь были получены путём допирования матрицы.

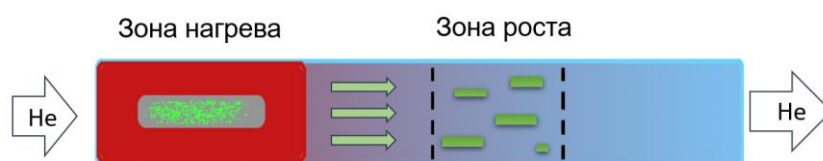
Использование 2,2'-бис[4-(трифторметил)фенил]-5,5'битиазола в качестве соединения допанта, а 1,4-бис(4-метилстирил)бензола в качестве матрицы, позволило улучшить полупроводниковые свойства последней – удалось достичь оптимальных значений подвижности носителей заряда и изготовить органические светодиоды на основе допированных монокристаллов.[240] Поскольку молекулярное допирование, в данном контексте, обычно используется для оптимизации светоизлучающих характеристик органических полупроводников за счет переноса энергии излучения от матрицы к допанту, критерии выбора матрицы/допанта в настоящее время можно сформулировать следующим образом: 1) спектры фотолюминесценции матрицы и спектры поглощения допанта должны

перекрываться для реализации эффективного процесса переноса энергии; 2) молекулы допанта должны иметь «схожую» структуру и «природу» (например, в литературе использовались соединения из одного класса); 3) желательно, чтобы допант имел высокий КВ ФЛ и высокую скорость излучательной релаксации, обеспечивающие эффективный канал люминесценции.[26] Однако, несмотря на то что было опубликовано достаточно примеров допированных систем (Табл. 1) следует подчеркнуть, что к началу выполнения данной работы не было представлено систематического исследования и формулирования требований к структуре используемых допантов/матриц.

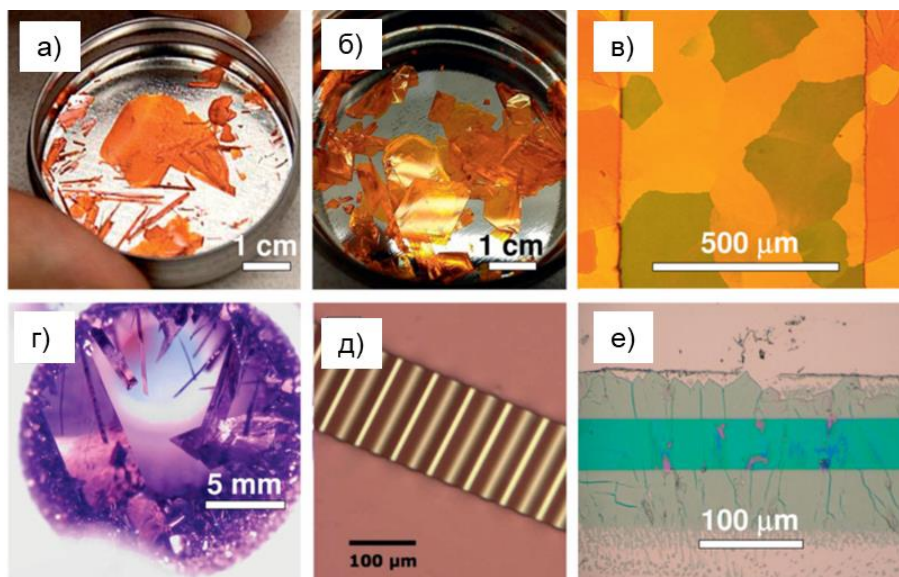
### 1.7 Кристаллизация органических полупроводников

Одним из немаловажных параметров органических полупроводниковых материалов является способ получения и нанесения активного слоя на подложку или изготовление на его основе устройства, например ОПТ. Для получения кристаллов органических соединений существует несколько подходов – кристаллизация из пара, из расплава, из раствора, причем в последнем случае можно использовать различные методики для получения как отдельных образцов, так и уже нанесенных активных слоев на подложке. Рассмотрим кратко наиболее часто используемые подходы для получения органических кристаллических пленок.

Метод физического парового транспорта (ФПТ) представляет собой градиентную сублимацию в горизонтальном реакторе с потоком инертного газа (Рис. 46).[27] Образец соединения помещается в зону нагрева, где происходит возгонка вещества, далее, за счет потока инертного газа, пары переносятся в более холодную часть, где происходит кристаллизация. Наиболее часто, в качестве инертного газа используется аргон. Данный метод также достаточно эффективен для перекристаллизации соединения и очистки от примесей с различной молекулярной массой. Например, монокристаллы рубрена, полученные с помощью многократной перекристаллизации методом ФПТ характеризуются низким количеством дефектов, зонным транспортом и рекордными значениями подвижности зарядов.[17, 27, 90] На рисунке 47 также представлены микроизображения органических полупроводниковых кристаллов. Отметим, что метод ФПТ позволяет получать достаточно гладкие кристаллы с мономолекулярными ступенями латеральным размером до нескольких сантиметров.[27, 76]



**Рисунок 46.** Схематическое изображение выращивания монокристаллов методом физического парового транспорта.



**Рисунок 47.** Изображения монокристаллов органических полупроводников, полученных методом ФПТ (кроме е)): а) Рубрен, б) тетрацен, в) 5,11-биз(триэтилсилилэтинил)антрадитиофен, г) диметилпентацен, д) периодическая структура смятого слоя рубрена, е) 2,7-диоктил[1]бензотиено[3,2-б][1]бензотиофен.[76]

Помимо роста из паровой фазы, используются и другие методы кристаллизации, такие как метод Бриджмена – рост из расплава в закрытой герметичной ампуле. Данный метод применялся для получения крупных, объемных монокристаллов тетрацена (Рис. 48) с размерами до нескольких сантиметров. Такие кристаллы использовались для измерения подвижности зарядов методом измерения времени пролета.[27, 249]

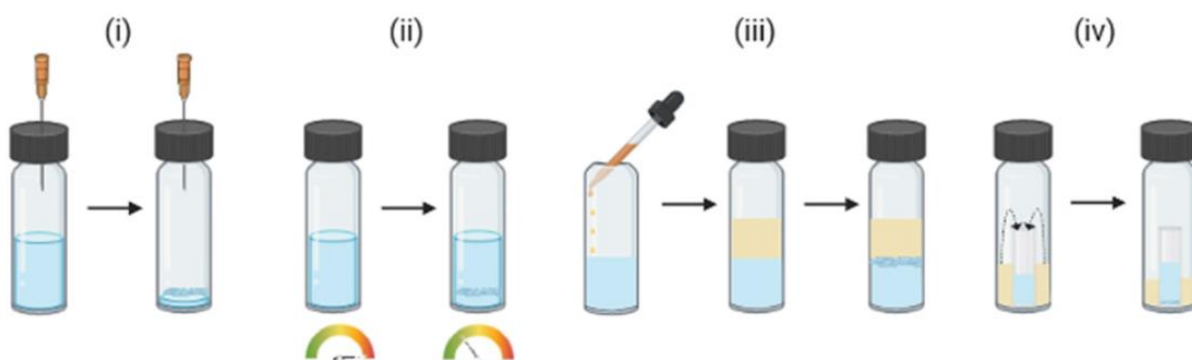


**Рисунок 48.** Кристаллы тетрацена, полученные методом Бриджмена.[249]

Считается, что кристаллизация из раствора обычно приводит к материалам с меньшей подвижностью зарядов, по сравнению с таковыми, полученными методом ФПТ. Так, например, кристаллы производного тетрацена, полученные из раствора, имели подвижность зарядов  $\sim 10^{-3} \text{ см}^2/\text{Вс}$ , в то время как кристаллы этого соединения из пара имели подвижность  $1.6 \text{ см}^2/\text{Вс}$ . [250] Примером с противоположным эффектом – высокой

подвижностью для устройств на основе кристаллов из раствора, служат производные дитиофен-тетрагидрофульвалена с подвижностью до  $1.4 \text{ см}^2/\text{Вс}$ . [251]

Кристаллизация из раствора является одним из главных преимуществ органических полупроводников и дает широкий набор возможностей и способов получения активного слоя, от кристаллизации отдельных кристаллов путем выпаривания раствора до специфических методов нанесения на подложку. Самый простой способ кристаллизации органических соединений из раствора – метод медленного испарения при постоянной (в частности, при комнатной) температуре (Рис. 49i). Данный метод применим практически ко всем растворимым сопряженным соединениям. Недостатком данного метода является низкое качество получаемых кристаллов ввиду невозможности контролировать процесс пересыщения. Для того, чтобы добиться более плавного пересыщения используется кристаллизация из смеси растворителей, например метод диффузии жидкостей (Рис. 49iii). Также эффективным подходом является кристаллизация при медленном охлаждении насыщенного раствора (Рис. 49ii).

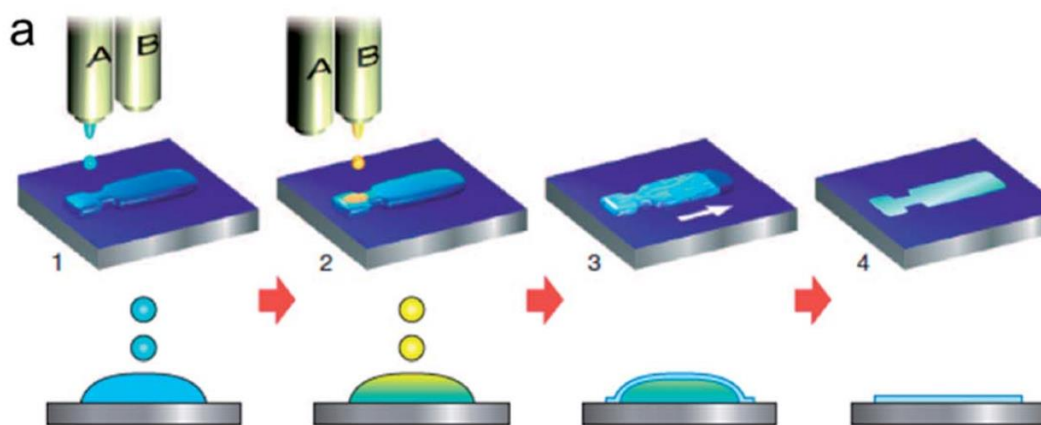


**Рисунок 49.** Схематическое изображение распространенных методов кристаллизации из раствора: i) метод медленного испарения, ii) метод медленного охлаждения, iii) метод диффузии растворителей, iv) метод диффузии паров растворителей. [252]

В методе диффузии паров (Рис. 49iv) для выращивания монокристаллов используется два раствора: растворитель и осадитель. Вещество растворяется до насыщенного состояния в растворителе, а затем сосуд с получившимся раствором помещается в более большой сосуд с раствором – осадителем. За счет медленной диффузии паров растворителей происходит пересыщение раствора с веществом и получают крупные монокристаллы органических соединений. В некоторых случаях, при наличии концевых терминальных групп, можно контролировать поверхностную энергию кристаллов, и их образование идет на границе раздела фаз жидкость-воздух. Это позволяет получать молекулярно-гладкие кристаллические пленки. [28]

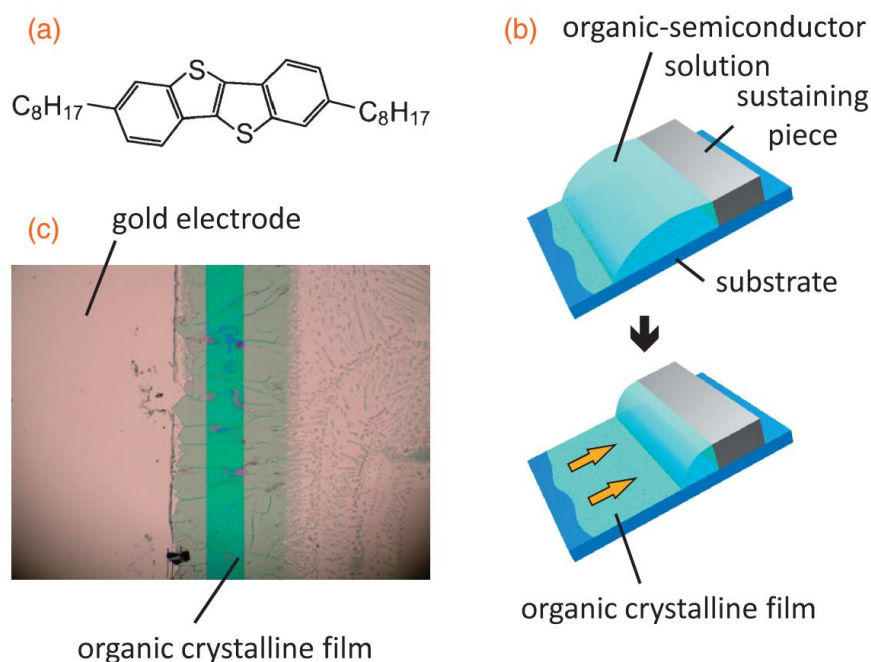
Нельзя недооценивать и методы кристаллизации непосредственно на подложках. Благодаря таким подходам можно получать устройства органической электроники

простыми и доступными методами. Самый простой способ – это медленное испарение капли раствора, которое приводит к самоорганизации молекул при пересыщении раствора и образованию протяженных пленок (Рис. 49i). Для реализации такого метода необходимы соединения с хорошей растворимостью и пленкообразующей способностью. Также немаловажным выступает и растворитель, который, предпочтительно, должен иметь высокую температуру кипения и, соответственно, небольшую скорость испарения. Существуют модификации данного метода, с использованием щеток, наклонных подложек с поддержкой и смесей растворителей (Рис. 50, 52) На рисунке 50 представлена схема подхода для печати полупроводниковых слоев с использованием двух растворителей и последовательного нанесения. Такой подход позволил получить высокоупорядоченные полупроводниковые слои 2,7-диоктил[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (С8-ВТВТ) с высокой подвижностью зарядов.[253]



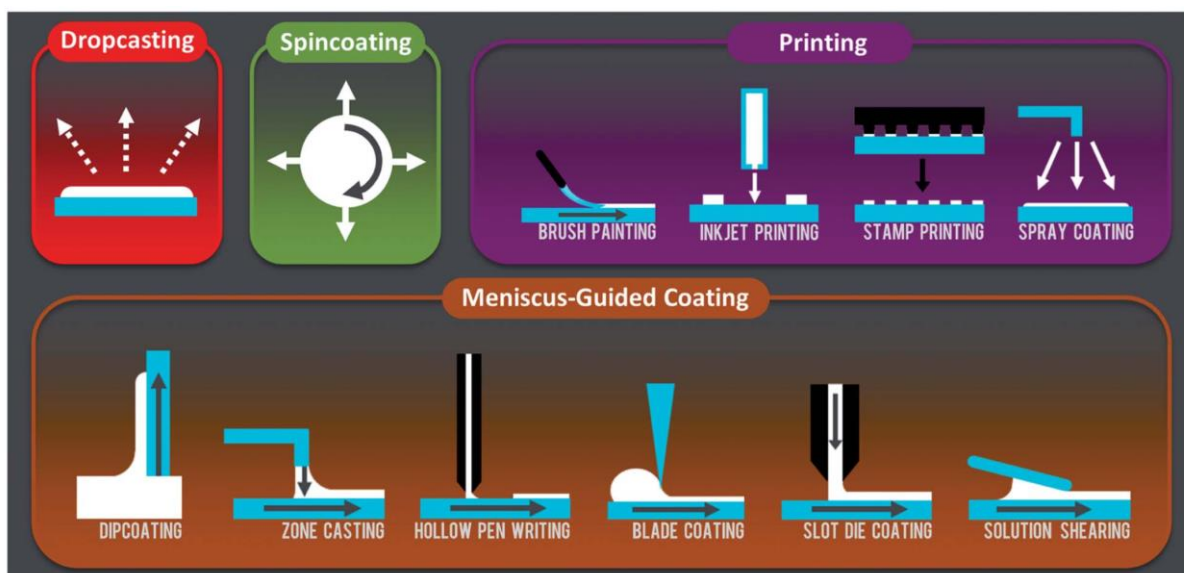
**Рисунок 50.** Схема кристаллизации методом испарения капли раствора на подложке с использованием двух растворителей.[253]

Одним из простых и перспективных методов кристаллизации органических полупроводников на подложке является также кристаллизация на наклонной подложке с использованием поддержки капли (Рис. 51) такой подход был предложен проф. Takeya с соавт. и позволил получить полупроводниковые пленки С8-ВТВТ с подвижностью зарядов  $\sim 5 \text{ см}^2/\text{Вс}$ . [254, 255] Однако, следует отметить, что в представленных работах не проводилось исследование морфологии в зависимости от угла наклона, а также в экспериментах обязательно использовался поддерживающий блок для предотвращения стекания капли раствора с подложки (Рис. 51).



**Рисунок 51.** Схема кристаллизации органического полупроводникового слоя методом медленного испарения на наклонной подложке с использованием поддержки.[254, 255]

Одним из эффективных подходов нанесения на подложку является метод вращающейся подложки (spin-coating, рис. 52.) Благодаря оптимизации растворителя (или смеси растворителей) скорости вращения, гидрофобности используемой поверхности и пр. можно добиться получения низкодефектных протяженных образцов полупроводниковых пленок на проводящих подложках или подложках с подготовленной структурой ОПТ (с нижним затвором и нижними электродами). Толщина наносимой пленки обратно пропорциональна скорости вращения и также зависит от концентрации и вязкости растворителя. Метод вращающейся подложки чаще всего используется для последовательного нанесения полупроводниковых или диэлектрических слоев, однако есть примеры с использованием двухкомпонентной смеси полупроводник-диэлектрик, что, при реализации вертикального разделения фаз, позволяет получать низкодефектные структуры с оптимизированной морфологией и хорошие характеристики ОПТ.[256-258] Существуют также и специфические методы вращающейся подложки, в частности, метод подложки, смещенной от центра на 20-40 мм. Данный подход позволяет изменять центробежную силу и контролировать кристаллизацию пленки. Ввиду кинетической природы процесса и быстрого испарения растворителя таким способом можно получить метастабильные формы органических полупроводников имеющие лучшие транспортные характеристики.[259]



**Рисунок 52.** Схематическое представление методов нанесения органических полупроводниковых слоев на подложки, рисунок взят из работы.[29]

Для нанесения полупроводниковых пленок на подложку были разработаны также и подходы для кристаллизации с использованием различных методов печати (Рис. 52), например, использование щеток и сопла разного диаметра позволяет контролировать скорость процесса и качество получаемого материала.[29] Нельзя недооценивать и различные методы кристаллизации, позволяющие управлять фронтом кристаллизации с помощью лезвия, скорости нанесения, растворителя.[231] Например, метод погружения подложки (dipcoating) позволяет контролировать скорость кристаллизации путем изменения скорости поднятия подложки (Рис. 52). Данный подход является одним из самых простых в реализации и эффективен для массового производства дешевых устройств органической оптоэлектроники.

Таким образом, рассмотренные способы кристаллизации являются ценным инструментом в арсенале исследователей и инженеров, позволяющие получать органические полупроводники для различных приложений. Однако, необходимо помнить, что для реализации многих подходов есть требования к используемым органическим полупроводникам, в частности, для кристаллизации из раствора необходимы соединения с высокой растворимостью, для использования методов кристаллизации на подложке нужно, чтобы вещества обладали хорошей пленкообразующей способностью. Вариативность структуры (как химической, так и кристаллической) для органических полупроводников является одним из их главных преимуществ. Для целенаправленного получения устройств и материалов с заданными свойствами необходимы исследования закономерностей связи структуры со свойствами и развитие подходов для их контролирования.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### 2.1 Материалы

Исследуемые соединения на основе соолигомеров были синтезированы в НИОХ СО РАН, а также в ИСПМ РАН, согласно следующим литературным методикам: 5,5'-дифенил-2,2'-битиофен (РТТР),[260] 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензол (РТРТР),[165] 5,5'-бис(4-(триметилсилил)фенил)-2,2'-битиофен (TMS-РТТР),[28] 1,4-бис(5-(4-(триметилсилил)фенил)тиофен-2-ил)бензол (TMS-РТРТР),[261] 1,4-бис(5'-гексил-[2,2'-битиофен]-5-ил)бензол (DHex-ТТРТТ),[262] бис(4-((9Н-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофен (BFMPT),[39] 2,5-бис(4-((2,7-диэтил-9Н-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофен (C2-BFMPT),[36] 2,5-бис(4-((2,7-диоктил-9Н-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофен (C8-BFMPT),[36] 2-((9Н-флуорен-9-илиден)метил)-5-(5-фенилтиофен-2-ил)пиридин (FTP),[38] 2-((9Н-флуорен-9-илиден)метил)-5-([2,2'-битиофен]-5-ил)пиридин (FTT),[38] 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензол (FP5),[49] 5,5'-дифенил-2,2'-бифуран (FP4),[43] 4,4'-бис(5-фенилфуран-2-ил)-1,1'-бифенил (FP6),[43] 2,5-бис(4-(5-фенилфуран-2-ил)фенил)фуран (FP7),[43] 1,4-бис(5-(4-метилфенил)фуран-2-ил)бензол (2Me-FP5),[47] 1,4-бис(5-(3,5-диметилфенил)фуран-2-ил)бензол (4Me-FP5),[47] 1,4-бис[5-[4-(трифторметил)фенил]фуран-2-ил]бензол (CF<sub>3</sub>-FP5),[42] 1,4-бис(5-(перфторфенил)фуран-2-ил)бензол (F5-FP5),[35] 5,5'-(перфтор-1,4-фенилен)бис(2-фенилфуран) (FP<sub>F</sub>5),[35] 5,5'-(перфтор-1,4-фенилен)бис(2-(4-фторфенил)фуран) (F1-FP<sub>F</sub>5),[35] 5,5'-(перфтор-1,4-фенилен)бис(2-(3,5-дифторфенил)фуран) (F2-FP<sub>F</sub>5),[35] 5,5'-(перфтор-1,4-фенилен)бис(2-(перфторфенил)фуран) (F5-FP<sub>F</sub>5),[35] 5,5'-бис(4-(5-фенилфуран-2-ил)фенил)-2,2'-бифуран (FP8),[40] 1,2-бис(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)этен (C8-ВРТЕ),[34] 2,5-дифенилтиофен (РТР).[263]

Антрацен (ANT), перилен (PRN), пирен (PYR), рубрен (RUB), 9,10-дифенилантрацен (ДФА), тетрацен (ТЕТ), полиметилметакрилат (10<sup>6</sup> г/моль), Paraloid В72™, [2.2]парациклофан, 4,13-дихлор-[2.2]парациклофан, 1,4-бис(5-фенилоксазол-2)бензол, ферроцен, гексафторфосфат тетрабутиламмония, а также используемые растворители были приобретены в коммерческих источниках. Очистка исследуемых соединений производилась с использованием метода физического парового транспорта. Растворители были очищены и осушены по стандартным методикам. Для изготовления ОПТ с нижним затвором использовались подложки Si<sup>++</sup>/SiO<sub>2</sub> (300 нм) производства Ossilla™. Для нанесения проводящих электродов использовалась графитовая суспензия Pelco, Ted Pella™.

## 2.2 Физико-химические методы

Данные дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрические кривые были записаны с использованием прибора NETZSCH STA 409, в атмосфере гелия (а также в смеси He:O<sub>2</sub> 4:1) со скоростью нагрева 10 °С/мин. Измерения методом циклической вольтамперометрии проводились в дегазированном растворе CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и в пленке на поверхности рабочего электрода в растворе CH<sub>3</sub>CN. Для записи вольтамперограмм использовался потенциостат р-8 nano (Элинс, Россия) в комбинации с трехэлектродной ячейкой Dr. Bob Gamry (США). 0.1 М раствор гексафторфосфата тетрабутиламмония использовался в качестве сопутствующего электролита. Платиновый дисковый электрод (3 мм), платиновая проволока и Ag/AgCl электрод использовались в качестве рабочего электрода, противоиэлектрода и электрода сравнения соответственно. Скорость развертки – 0.1 В/с. Измерения стандартизировались путем измерения Red/Ox потенциала ферроцена после анализа каждого соединения. Все значения потенциалов в работе приводятся относительно ферроценовой пары. Уровни энергии ВЗМО и НСМО оценивались с помощью следующих уравнений:

$$E_{\text{ВЗМО}} = -(E_{\text{onset}}^{\text{ox}} + 4.8) \text{ (эВ)};$$

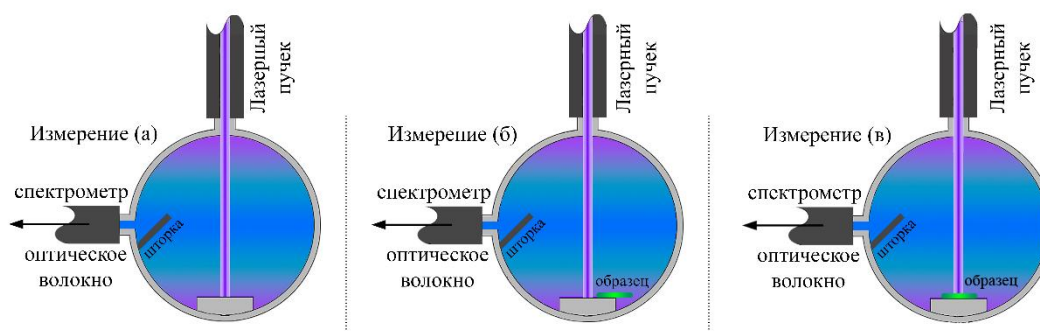
$$E_{\text{НСМО}} = -(E_{\text{onset}}^{\text{red}} + 4.8) \text{ (эВ)};$$

Где  $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$  и  $E_{\text{onset}}^{\text{red}}$  – соответствующие потенциалы начала окисления/восстановления относительно ферроценовой пары.

Спектры фотолюминесценции и поглощения регистрировались в 1 см кварцевой кювете в разбавленных ( $10^{-6}$  –  $10^{-5}$  М) и концентрированных ( $10^{-3}$  М) растворах с использованием спектрофотометра Varian Cary 5000 UV-VIS-NIR и флуориметра Varian Cary Eclipse соответственно. Для определения величины квантового выхода фотолюминесценции использовался стандартный относительный метод,[264] в качестве стандартов использовались растворы 1,4-бис(5-фенил-2-оксазолил)бензола в этаноле и перилена в циклогексане. Для измерения КВ ФЛ исследуемых соединений использовали возбуждение на длине волны максимума поглощения исследуемого соединения. Энергия 0-0 перехода оценивалась из точки пересечения нормированных спектров поглощения и ФЛ в растворе. Для изучения оптических свойств допанта и обнаружения допанта в образцах FP5 спектры ФЛ записывались с варьированием длины волны возбуждения. Для изучения агрегации соединений были записаны спектры ФЛ в смесях ТГФ:Н<sub>2</sub>О с различным соотношением при постоянной концентрации соединения ( $10^{-5}$  М). Для исследования фотодеградации соединений были приготовлены растворы в толуоле, насыщенном кислородом воздуха. Образцы в кюветах 1 см подвергались облучению при 405 нм и через промежутки времени записывались спектры поглощения. Для построения кинетических

кривых использовалась интенсивность 0-0 перехода. Растворимость соединений оценивалась с помощью оптической спектроскопии. Аликвота из насыщенного раствора соединения растворялась в толуоле, далее измерялись спектры поглощения и с использованием коэффициента экстинкции рассчитывалась концентрация.

Для измерения абсолютного квантового выхода фотолюминесценции твердых образцов использовался метод интегрирующей сферы.[265] Использовалась сфера диаметром 3.3'' (Newport™ 819C-SL-3.3), в комбинации со спектрометром (QE Pro, Ocean Optics™, США) и диодным лазером с длиной волны излучения 405 нм (Laserglow™, Канада). Калибровку установки проводили с использованием источника DH-3 plus-CAL (Ocean Optics™, США). Погрешность измерений составляла ~3%. Для измерения абсолютного квантового выхода фотолюминесценции методом интегрирующей проводилось 3 измерения (Рис. 53): первое измерение (а) проводится без образца, во втором измерении (б) образец помещается внутрь сферы вне лазерного пучка, в третьем измерении (в) лазерное излучение попадает непосредственно на кристалл (Рис. 53).[49]



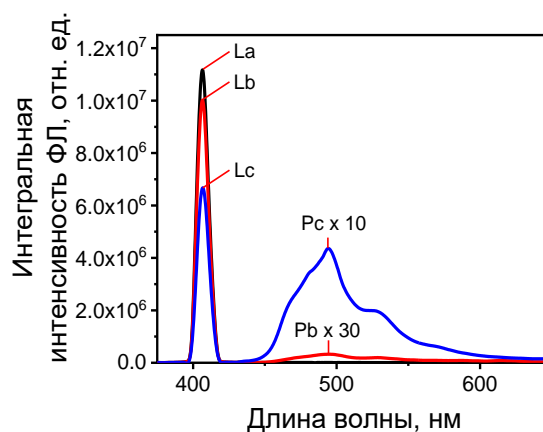
**Рисунок 53.** Схематичное изображение измерений КВ ФЛ в интегрирующей сфере.

В измерении а) записывается интенсивность рассеянного света возбуждающего лазера  $L_a$ . В измерении б) регистрируется интенсивность ФЛ образца  $P_b$ , а также интенсивность рассеянного света лазера  $L_b$  за вычетом света, поглощенного образцом. В измерении в) образец помещается в лазерный пучок и записывается интенсивность света лазера  $L_c$  за вычетом света, поглощенного образцом как напрямую, так и рассеянного сферой, а также интенсивность ФЛ образца  $P_c$ . Все интенсивности выражаются в числе фотонов. На рисунке 54 представлены типичные спектры, измеряемые в интегрирующей сфере.

Доля поглощенных фотонов ( $A$ ) и КВ ФЛ  $\eta$  рассчитываются следующим образом:

$$A = 1 - \frac{L_c}{L_b};$$

$$\eta = \frac{P_c - (1 - A)P_b}{L_a A}.$$



**Рисунок 54.** Характерный вид спектров, получаемых в интегрирующей сфере.

Для каждого типа образцов использовалась серия из 3-5 измерений и представлены данные среднего КВ ФЛ. Для образцов 2,5-бис(4-((2,7-диэтил-9Н-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена и 2,5-бис(4-((2,7-диоктил-9Н-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена производились также измерения непосредственно сразу после охлаждения подложки с кристаллом в жидком азоте. Для оценки эффекта перепоглощения были дополнительно записаны спектры измельченных кристаллов, и рассчитывались КВ ФЛ и доля перепоглощенных фотонов, согласно:

$$\eta_0 = \frac{\eta}{1-p+p\eta}$$

Где  $\eta$  – внешний квантовый выход;  $\eta_0$  – внутренний квантовый выход с учетом перепоглощения;  $p$  – вероятность перепоглощения,  $p = \frac{N_g - N_s}{N_g}$ ; где  $N_g$  – интегральная интенсивность спектра ФЛ измельчённого кристалла;  $N_s$  – интегральная интенсивность спектра ФЛ монокристалла.

Для записи спектров оптической плотности в твердом виде кристаллические образцы исследуемых соединений измельчались в шаровой мельнице и были спрессованы в таблетки из бромида калия, которые помещались в спектрофотометр. Для 2-((9Н-флуорен-9-илиден)метил)-5-([2,2'-битиофен]-5-ил)пиридина порошок подвергался сжатию с использованием лабораторного гидравлического пресса с ручным управлением (давление 0.5 ГПа и 1 ГПа), после чего были записаны спектры ФЛ в интегрирующей сфере. Твердые растворы были приготовлены методом испарения раствора в толуоле, содержащего Paraloid V72™ или полиметилметакрилат. Концентрация исследуемого соединения в твердых растворах составляла 0.6–2%. Кинетики ФЛ для 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола были записаны в 90° конфигурации на длине волны максимума ФЛ с использованием стрик-камеры (С5680, Hamamatsu, Япония). Длина волны возбуждения – 385 нм для растворов и 400 нм для кристаллов. Возбуждение производилось с использованием титан-сапфирового

лазера (Coherent Mira™) и импульсов длительностью 100 фс. Полученные кинетики аппроксимировались моноэкспоненциальной функцией. Кинетики ФЛ для остальных образцов исследовались с помощью TCSPC модуля спектрометра FLSP920 (Edinburgh Instruments™, UK). Для возбуждения использовался диодный лазер EPL-375 ( $\lambda = 375$  нм). Излучение собиралось под магическим углом по отношению к поляризации лазера. Полученные профили ФЛ были аппроксимированы с использованием глобального анализа суммой экспоненциальных функций с учетом функции отклика прибора. Для построения спектров, соотнесенных с временем распада (decay-associated spectra, DAS) амплитуды различных компонент на различных длинах волн скаллировались с использованием фактора  $F(\lambda)$ :

$$F(\lambda) = S(\lambda) / \sum a_i(\lambda) \tau_i$$

Где  $S(\lambda)$  – интенсивность в стационарном спектре на заданной длине волны и  $a_i(\lambda)$  – амплитуда соответствующей экспоненциальной функции с характерным  $\tau_i$ . Для некоторых образцов рассчитывались усредненные значения времени жизни ФЛ с учетом амплитуд компонент.

### **2.3 Рост и исследование кристаллов**

Для получения монокристаллов использовалась кристаллизация из раствора, в частности метод диффузии паров растворителей (МДП) и метод медленного испарения (МИ), а также метод физического парового транспорта. Для реализации метода диффузии паров растворителей навеска соединений растворялась в необходимой концентрации в растворителе. Полученный раствор выдерживался в ультразвуковой бане при комнатной температуре до полного растворения осадка. Затем полученный раствор фильтровался с использованием тефлонового фильтра с размерами пор 0.2/0.45 мкм. Далее раствор помещали в закрытую емкость с осадителем (если не указано иное - изопропанолом) на дне, который, в свою очередь, помещался еще в одну емкость для защиты от внешних воздействий. Отбор кристаллов проводили с использованием излучения с длиной волны 405 нм. В случае роста допированных кристаллов, для каждого эксперимента проводился контрольный эксперимент – кристаллизация матрицы в отсутствие допанта в тех же условиях (параллельно кристаллизации допированных образцов). Для кристаллизации из пара и очистки соединений использовался метод физического парового транспорта в токе гелия высокой чистоты (99.995%) с потоком 50-100 мл/мин. Использовалась установка на основе медной трубы и трубчатого нагревателя.[27] Температура в зоне нагрева варьировалась в диапазоне 220-300 °С в зависимости от используемого материала (вблизи температуры 10% потери массы в ТГ анализе). Полученные монокристаллы исследовались с помощью оптических микроскопов МП-7 и ПОЛАМ R-312 (ЛОМО, Россия) в

проходящем свете с использованием скрещенных поляризаторов и при облучении светом с длиной волны 405 нм. Для исследования механической гибкости кристаллов 1,4-бис(5'-гексил-[2,2'-битиофен]-5-ил)бензола один конец кристалла закрепляли на подложке, после чего производились многократные изгибания кристалла с помощью надавливания на другой конец образца. Минимальный радиус изгиба и размеры кристаллов измеряли с помощью оптического микроскопа. Нагрев монокристаллов бис(4-((9H-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена производился на стеклянной подложке, помещенной на лабораторную плитку в лабораторных условиях (на воздухе).

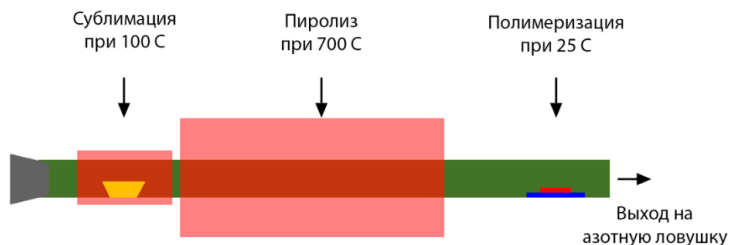
Монокристалльные рентгеновские эксперименты были выполнены на дифрактометре Bruker KAPPA APEX II (излучение Mo K $\alpha$ , графитовый монохроматор, CCD детектор), а также, частично, на дифрактометрах Bruker D8 Venture[36] (Cu K $\alpha$  излучение, CMOS-детектор) и STOE[46] (Cu K $\alpha$  излучение, Pilatus100 K детектор). Более подробные детали съемки образцов представлены в соответствующих публикациях. Обработка данных осуществлялась с использованием программы *S SAINT*. [266] Поправка на поглощение учтена с помощью программы *SADABS*. [267] Структуры расшифрованы прямыми методами с помощью программы *SHELXS-97* [268] и уточнены с помощью *SHELXL-2017*. [269]. Положения атомов водорода рассчитывались геометрически и уточнялись в изотропном приближении в модели «наездника». Межмолекулярные и внутримолекулярные контакты были проанализированы с помощью программы *PLATON, Mercury* и *Crystal Explorer*. [270] Все новые кристаллографические данные внесены в Кембриджскую базу структурных данных. Детали съемки и дополнительные рентгеновские данные представлены в соответствующих публикациях.

Порошковые рентгеновские дифракционные эксперименты при комнатной температуре выполнены на дифрактометре Stoe Stadi-MP (Cu K $\alpha$  излучение  $\lambda=1,54060$  Å, искривленный Ge (111) монохроматор, полупроводниковый линейный детектор DECTRIS MYTHEN1K, рабочее напряжение и ток 40 кВ/40 мА). Эксперименты при комнатной температуре выполнены в кювете на просвет в геометрии  $2\theta/\omega$ . Эксперименты при нагревании выполнены с высокотемпературной приставкой. Рентгеновские дифракционные эксперименты при переменной температуре выполнены в стеклянном капилляре (внешний диаметр капилляра 0.5 мм, длина 80 мм) в геометрии съемки Дебая-Шеррера. Образец в капилляре нагревался со скоростью 1°C/мин с шагом записи дифрактограмм 10-20 °C и временем накопления 10 мин. Данные обрабатывались в программе WinXPow2.25 и сравнивались с дифрактограммами, симулированными из монокристалльных данных. Статистический вклад межмолекулярных взаимодействий был рассчитан посредством анализа поверхностей Хиршфельда, выполненного в программном

пакете CrystalExplorer17.[271] Количественный фазовый анализ проводился с использованием программы Topas V.4.2 (Bruker, Германия). Инструментальный вклад в уширение линий моделировался методом фундаментальных параметров с использованием внешнего стандарта LaB6. Для всех рентгеновских данных были определены смещение образца, поглощение и асимметрия линий. Для каждой фазы уточнялись коэффициенты масштабирования, параметры ячейки и параметры формы пиков. Полученные коэффициенты масштабирования использовались для расчета фазового состава. Тепловые параметры и координаты атомов не изменялись по сравнению с монокристаллическими данными. Для всех образцов было получено достаточно хорошее соответствие экспериментальным данным (отклонение не более 5%).

## 2.4 Органические полевые транзисторы

Органические полевые транзисторы с верхним затвором изготавливались из низкодефектных монокристаллов, отобранных с помощью оптической микроскопии. Кристалл закреплялся на стеклянной подложке с помощью цианакрилатного клея. Электроды истока и стока наносились на поверхность кристалла с помощью графитовой суспензии (PELCO, TED PELLA™). Ширина и длина канала транзистора измерялись с помощью оптических микроскопов МП-7 и ПОЛАМ R-312 (ЛОМО, Россия). На поверхность кристаллов с нанесенными электродами истока и стока напылялся подзатворный диэлектрик (парилен N или C) толщиной  $\sim 1.5$  (емкость,  $\sim 1.6$  нФ/см<sup>2</sup>) согласно литературной методике.[27] На рисунке 55 представлена схема установки по напылению парилена. Процесс напыления парилена проводился при давлении  $10^{-3}$  торр и состоял из двух основных стадий. На первой стадии происходил нагрев, и возгонка парациклофана при температуре  $\sim 120^\circ\text{C}$  на второй стадии, внутри высокотемпературной печи происходил пиролиз ( $700^\circ\text{C}$ ) с образованием мономеров в газовой фазе, которые полимеризовались тонкой прозрачной пленкой на образце и стенках реактора



**Рисунок 55.** Принципиальная схема установки для напыления париленового диэлектрика.

Электрод затвора наносился на канал транзистора, покрытый париленом, с помощью графитовой суспензии. Вольтамперные характеристики устройств были записаны с помощью двухканальных прецизионных источников-измерителей Agilent B2902A и Keithley 2636A при комнатной температуре и атмосферном давлении. Скорость развертки

составляла 0.3 В/с. Для изготовления транзисторов с нижним затвором использовались кремниевые подложки с термически-выращенным слоем SiO<sub>2</sub> (300 нм). В случае 1,2-бис(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)этена проводилась кристаллизация соединения путем испарения капли раствора в 1,2-дихлорбензоле с подложки. В остальных случаях подложки покрывали слоем ~50 нм полиметилметакрилата с помощью метода вращающейся подложки, при скорости вращения 3000 об/мин в течение 30 сек, из раствора в толуоле с концентрацией 10 г/л. Далее полученные подложки отжигали при 70°C на воздухе 20 часов и 110°C в атмосфере аргона в течение 3 часов. На полученные подложки наносились кристаллы методом электростатического ламинирования. Электроды истока и стока, также, как и для конфигурации с верхним затвором, наносились с помощью графитовой суспензии. Для расчета подвижности носителей заряда использовались следующие уравнения:

$$I_c = \frac{W}{L} \mu_{лин} C (V_3 - V_n) V_c$$

$$I_c^{1/2} = \left( \frac{W}{2L} \mu_{нас} C \right)^{1/2} (V_3 - V_n)$$

Где  $C$  – поверхностная емкость диэлектрика;  $W$  и  $L$  – ширина и длина канала;  $\mu_{лин}$  и  $\mu_{нас}$  – подвижность в линейном режиме и в режиме насыщения соответственно;  $V_3$ ,  $V_n$  и  $V_c$  – напряжения на затворе, пороговое напряжение и напряжение на стоке соответственно.

## 2.5 Вычислительные детали

Квантово-химические расчеты проводились при помощи вычислительных пакетов Gaussian 09[272] и ORCA 4.2.0.[273] Последующая обработка электронной плотности (топологический анализ, вычисление RDG и WBO) проводилась при помощи вычислительного пакета MultiWFN.[274] Вычисление энергий взаимодействия между молекулами в кристаллах проводилось при помощи вычислительного пакета CrystalExplorer.[271]

Геометрия основных и заряженных (однозарядные катион и анион) состояний была оптимизирована в газовой фазе при помощи теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала (U)B3LYP[275] в сочетании с базисным набором 6-311++G\*\*[276] с добавлением дополнительного полуэмпирического термина дисперсионного взаимодействия по Гримме с затуханием по Бекке-Джонсону (GD3BJ)[277] с целью компенсировать свойственную данному функционалу недооценку дисперсионных взаимодействий. Для всех оптимизированных молекулярных геометрий были рассчитаны колебательные спектры и установлено отсутствие мнимых частот. Сканирование поверхности потенциальной энергии осуществлялось с применением уровня теории B3LYP[GD3BJ]/6-311++G\*\* посредством пошагового (шаг 10°) увеличения

соответствующего двухгранного угла с  $0^\circ$  до  $180^\circ$  и последующей оптимизации полученной молекулярной геометрии с зафиксированным углом. Симметрия молекулярной геометрии и электронной плотности не учитывалась.

Порядок связей по Вибергу (Wiberg Bond Order, WBO)[278] был рассчитан с использованием электронных плотностей оптимизированных и незаряженных геометрий (в газовой фазе) исследуемых соединений. Величины атомных зарядов были рассчитаны при помощи схемы CHELPG (CHarges from ELectrostatic Potentials using a Grid-based method).[279] Анализ нековалентных взаимодействий для основных и возбужденных состояний осуществлялся при помощи теории атомов в молекулах Бейдера (QTAIM),[280] а также приведенного градиента электронной плотности (RDG, reduced density gradient),[281] вычисленного согласно:

$$s = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}}$$

Для визуализации областей нековалентных взаимодействий использовалась изоповерхность (0.5 а.е.) приведенного градиента электронной плотности. Направленность взаимодействий определялась при помощи значения второго собственного значения гессиана электронной плотности  $\lambda_2$ , нанесенного на изоповерхность приведенного градиента электронной плотности.

Молекулярная геометрия  $S_{1g}$  возбужденного состояния была оптимизирована в газовой фазе при помощи TD-DFT с использованием функционала B3LYP и PBE0[282] в сочетании с базисным набором 6-311++G\*\*. Энергии поглощения, силы осцилляторов для синглетных возбужденных состояний были рассчитаны при помощи уровней теории B3LYP/6-311++G\*\* и PBE0/6-311++G\*\* с применением приближения Тамма-Данкова.

Чтобы оценить влияние кристаллического поля на геометрию молекулы, последняя была оптимизирована в присутствии окружающих молекул, атомы которых были заменены электростатическими зарядами (величины зарядов были рассчитаны ранее с использованием метода CHELPG). Для оценки влияния сжатия кристалла на его структуру, были проведены аналогичные оптимизации молекулярной геометрии в окружении статических зарядов с пошаговым, изотропным уменьшением расстояния между центрами масс центральной молекулы и молекул окружения. В рамках расчета расстояния уменьшались на 0.05, 0.10, 0.15 и 0.20 Å соответственно.

Энергия реорганизации для переноса зарядов (дырок –  $\lambda_h$  и электронов –  $\lambda_e$ ) была рассчитана с применением поверхностей потенциальных энергий согласно:

$$\lambda_h = (E_{0,eq}^+ - E_{0,eq}^0) + (E_{+,eq}^+ - E_{+,eq}^0)$$

$$\lambda_e = (E_{0,eq}^- - E_{0,eq}^0) + (E_{-,eq}^- - E_{-,eq}^0)$$

где  $E_{0,eq}^+$  – электронная энергия однозарядного катиона в (оптимизированной) геометрии основного состояния,  $E_{0,eq}^0$  – электронная энергия основного состояния,  $E_{+,eq}^+$  – электронная энергия однозарядного катиона,  $E_{+,eq}^0$  – электронная энергия незаряженной молекулы в оптимизированной геометрии однозарядного катиона,  $E_{0,eq}^-$  – электронная энергия однозарядного аниона в (оптимизированной) геометрии основного состояния,  $E_{-,eq}^-$  – электронная энергия однозарядного аниона.

Межмолекулярная энергия электронного взаимодействия (electron coupling) рассчитывалась согласно следующим формулам:

$$V = \frac{J_{ij} - S_{ij}(H_{ii} + H_{jj})/2}{1 - S_{ij}^2}$$

$$J_{ij} = \langle \varphi_i | h_{ks} | \varphi_j \rangle$$

$$S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$$

$$H_{ii} = \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle$$

$$H_{jj} = \langle \varphi_j | \varphi_j \rangle$$

где  $\varphi_i$  и  $\varphi_j$  – ВЗМО-1 и ВЗМО орбитали (в случае транспорта дырок), или НСМО и НСМО+1 орбитали (в случае транспорта электронов) пары молекул, между которыми происходит прыжковый перенос зарядов;  $h_{ks}$  – гамильтониан Кона-Шэма;  $J_{ij}$  – интеграл переноса;  $S_{ij}$  – интеграл перекрытия;  $H_{ii}$  и  $H_{jj}$  – энергии соответствующих состояний.

Требуемые электронные интегралы были рассчитаны при помощи DFT: (функционал – B3LYP, базисный набор – 6-31+G\*)[283] для всех уникальных пар молекул внутри молекулярного кластера, построенного по данным рентгеновской дифракции вокруг центральной молекулы.

Межмолекулярные константы переноса по прыжковому механизму были оценены согласно теории Маркуса-Хаша[284] с предположением, что движущая сила (разница в общей энергии между состояниями системы до и после акта переноса заряда)  $\Delta G = 0$ .

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |V|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} e^{\frac{-\lambda}{4k_B T}}$$

где  $\hbar$  – константа Планка;  $k_B$  – константа Больцмана;  $T$  – абсолютная температура.

Угловая зависимость подвижности зарядов исследуемых соединений вдоль главных граней кристалла была рассчитана по следующим формулам:

$$\mu(\theta_0) = \frac{e}{2k_B T} \sum_i W_i P_i R_i^2 \cos^2(\theta_i - \theta_0)$$

$$P_i = \frac{W_i}{\sum_i W_i}$$

где  $e$  – элементарный заряд;  $W_i$  – константа переноса вдоль  $i$ -го межмолекулярного прыжкового пути;  $P_i$  – статистический вес  $i$ -го прыжкового пути;  $R_i$  – дистанция между центрами масс двух молекул на  $i$ -м прыжковом пути;  $\Theta_0$  – угол между направлением транспорта заряда и кристаллографической осью;  $\Theta_i$  – угол между  $i$ -м прыжковым путем и кристаллографической осью.

Средняя подвижность зарядов была рассчитана по следующей формуле:

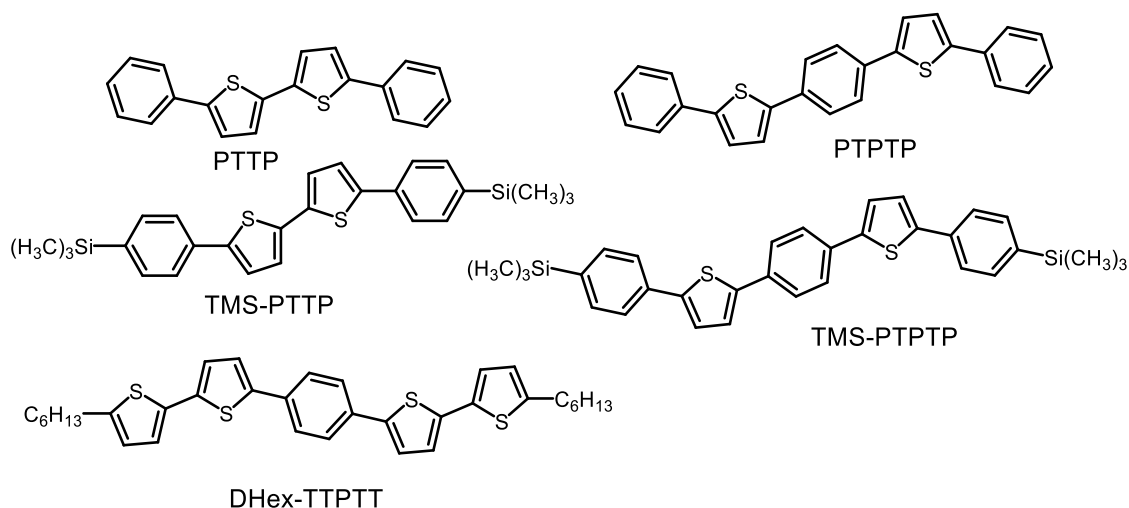
$$\mu_a = \frac{\sum_{\theta=0}^{2\pi} \mu(\theta)}{N}$$

где  $\Theta$  – угол между направлением транспорта зарядов и кристаллической осью;  $N$  – количество точек в выборке (обычно,  $N = 1000$ ).

### ГЛАВА 3. ТРАНСПОРТ ЗАРЯДОВ В КРИСТАЛЛАХ ТИОФЕН-ФЕНИЛЕНОВЫХ СООЛИГОМЕРОВ

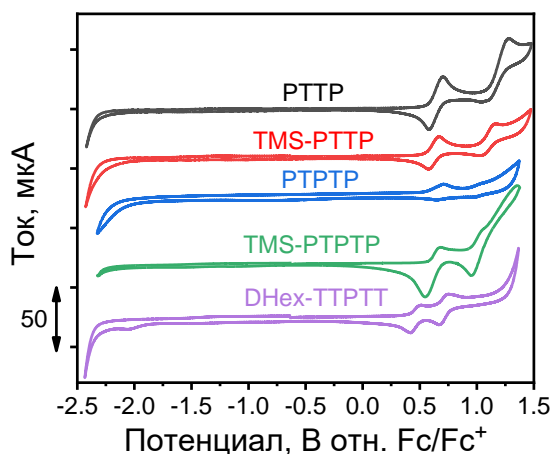
Тиофен-фениленовые соолигомеры хорошо зарекомендовали себя в качестве материалов, сочетающих полупроводниковые и люминесцентные свойства. Был получен и исследован ряд ТФСО с различным количеством и чередованием ароматических фрагментов (См. литературный обзор), однако не проводилось систематического и надежного исследования подвижности зарядов (не искаженной контактными эффектами) в кристаллах ТФСО, а также в их замещенных производных. Как правило, в литературе исследовались устройства с нижним затвором и термически-нанесенными металлическими электродами, что приводило к большому влиянию контактных эффектов и затрудненной инжекции зарядов. Наиболее надежные данные по подвижности зарядов в органических полупроводниковых материалах можно получить с использованием органических полевых транзисторов на основе их монокристаллов, причем желательно использовать такую конфигурацию устройства и электроды, которые дают наилучший контакт с полупроводниковым слоем. В ходе данной части работы были впервые изготовлены и изучены транзисторы на основе кристаллов ТФСО с верхним затвором и верхними электродами.

В качестве объектов исследования была выбрана серия ТФСО, содержащих сопряженные остовы из 4-х и 5-ти ароматических циклов без заместителей, а также с триметилсилильными группами и *n*-гексильными группами в *para*-положениях концевых фенилов и  $\alpha$ -положениях концевых тиофенов соответственно (Рис. 56). Соединения были синтезированы и охарактеризованы в Институте синтетических полимерных материалов РАН. Замещенные ТФСО представляют интерес, поскольку позволяют варьировать кристаллическую упаковку, при этом незначительно влияя на электронные свойства молекул. Кроме того, терминальные заместители увеличивают растворимость ТФСО (один из недостатков незамещенных тиофен-фениленов), позволяя использовать растворные методы получения функциональных материалов. В данной части работы было впервые проведено сравнительное исследование параметров транспорта зарядов в кристаллах ТФСО, полученных различными методами (из раствора и из пара).



**Рисунок 56.** Структурные формулы и условные обозначения серии исследуемых тиофен-фениленовых соолигомеров.

Поскольку энергетические характеристики органических молекул являются одними из ключевых для реализации того или иного типа электронных устройств на первом этапе работы были изучены электрохимические свойства серии ТФСО. На рисунке 57 представлены циклические вольтамперограммы исследуемых соединений в растворе дихлорметана. Производные на основе бифенилбитиофена имеют два окислительных пика с потенциалами полуволны  $\sim 0.6$  В и  $\sim 1.1$  В, при этом первый процесс является обратимым. Для производных на основе 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола первый процесс квазиобратимый с  $E_{1/2} = 0.63$  В. Для данных соединений не обнаружено электрохимического восстановления в пределах стабильности используемого растворителя. Для производного 1,4-бис(5'-гексил-[2,2'-битиофен]-5-ил)бензола обнаружены два обратимых окислительных процесса с  $E_{1/2} = 0.45$  В и  $0.69$  В и необратимое восстановление с  $E_{1/2} = -1.96$  В. В таблице 2 представлены электрохимические данные для исследуемой серии соединений и соответствующие оценки уровней ВЗМО и НСМО. Установлено, что как для производных на основе бифенилбитиофена с 4 сопряженными фрагментами, так и для 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола с 5 фрагментами энергия ВЗМО находится на одном уровне  $\sim 5.4$  эВ. Таким образом, влияние триметилсилильной группы, а также дополнительного центрального фениленового фрагмента на электронные свойства ТФСО незначительное. Для 1,4-бис(5'-гексил-[2,2'-битиофен]-5-ил)бензола уровень ВЗМО несколько выше ( $-5.21$  эВ), что по всей видимости связано с более узким энергетическим зазором за счет лучшего сопряжения битиофенового фрагмента по сравнению с фенил-тиофеновым. Следует отметить, что уровни ВЗМО для исследуемых ТФСО находятся близко к работе выхода для графита ( $\sim 5$  эВ), что является хорошей предпосылкой для использования последнего в качестве эффективно-инжектирующего дырки электрода.



**Рисунок 57.** Циклические вольтамперограммы исследуемых тиофен-фениленовых соолигомеров в растворе дихлорметана.

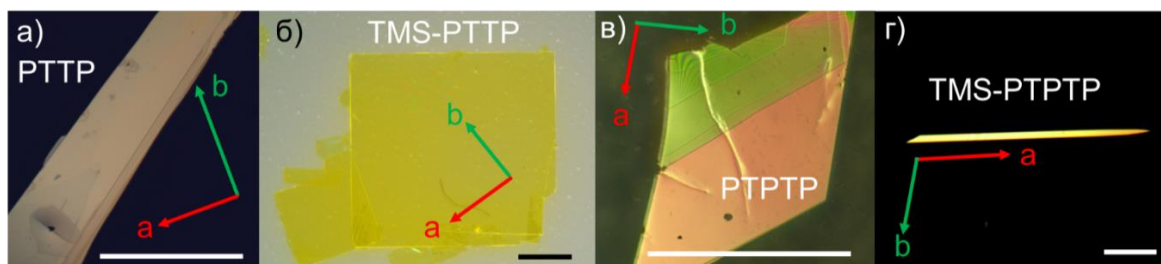
**Таблица 2.** Потенциалы полуволны ( $E_{1/2}$ ) и оценки уровней граничных орбиталей ( $E_{ВЗМО}$  и  $E_{НСМО}$ ) для исследуемых ТФСО по данным циклической вольтамперометрии.

	$E_{1/2}^{Ox}$ , В отн. Fc/Fc <sup>+</sup>	$E_{ВЗМО}$ , эВ	$E_{1/2}^{Ox2}$ , В отн. Fc/Fc <sup>+</sup>	$E_{1/2}^{Red}$ , В отн. Fc/Fc <sup>+</sup>	$E_{НСМО}$ , эВ
PTPP	0.63	-5.38	1.18	—	—
TMS-PTTP	0.60	-5.35	1.09	—	—
PTPTP	0.63	-5.37	—	—	—
TMS-PTPTP	0.64	-5.38	1.01	—	—
DHex-TTPPT	0.45	-5.21	0.69	-1.96	-2.91

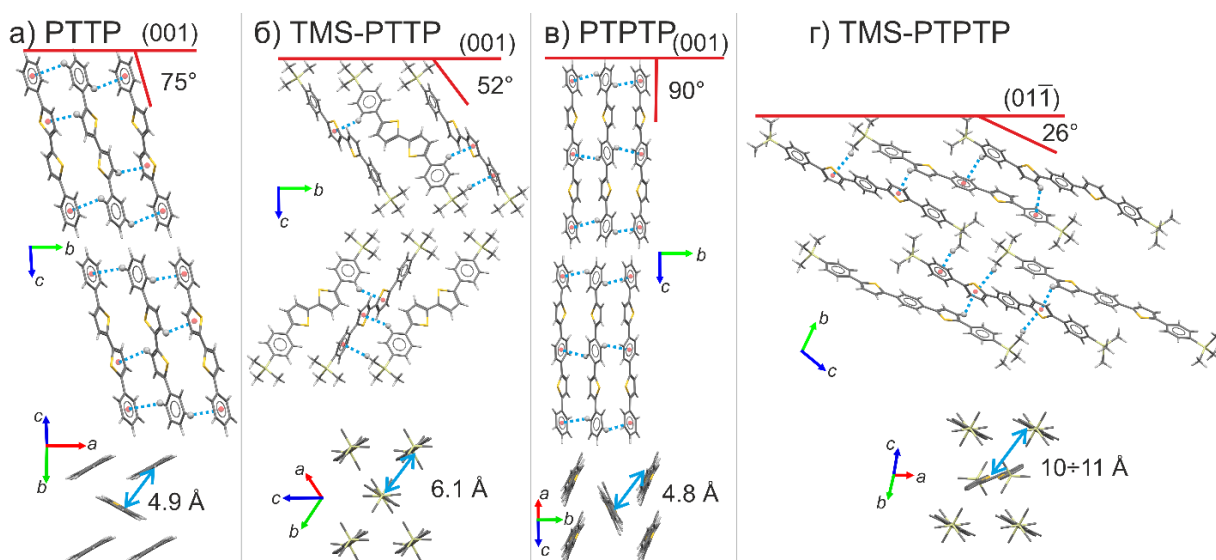
Из представленной серии соединений были выращены монокристаллы, причем для производных с триметилсилильными заместителями использовались как методы кристаллизации из раствора, так и метод физического парового транспорта для сравнения характеристик получаемых полупроводников. Для незамещенных производных использовался метод физического парового транспорта. Для производного DHex-TTPPT использовалась только кристаллизация из раствора, ввиду деградации при возгонке. Детальное исследование материалов на основе D-Нex-TTPPT (в том числе после механического воздействия) приводится во второй части данной главы.

На рисунке 58 представлены оптические микроизображения полученных кристаллов ТФСО и соответствующее расположение кристаллографических осей. Кристаллы незамещенных ТФСО имеют форму пластин и тонких пленок. При кристаллизации из раствора толщина кристалла обычно выше (~1-5 мкм), чем из пара (до 1 мкм). Для всех

исследуемых ТФСО главная грань кристалла соответствует плоскости  $ab$  (Рис. 58). Таким образом транспорт зарядов исследовался в этой плоскости, однако для производных РТТР, TMS-РТТР и РТРТР не проводилось ориентирования направления канала транзистора к кристаллографическим осям ( $a$  или  $b$ ). Поскольку кристаллы TMS-РТРТР имеют морфологию вытянутых игл, то для данных монокристаллов транспорт зарядов исследовался исключительно вдоль оси  $a$  (Рис. 58г).



**Рисунок 58.** Оптические микроизображения кристаллов исследуемых тиофен-фениленовых соолигомеров: а) РТТР из пара, б) TMS-РТТР из раствора, в) РТРТР из пара и г) TMS-РТРТР из раствора. Масштаб соответствует 0.5 мм. Стрелками обозначены направления кристаллографических осей.



**Рисунок 59.** Кристаллическая упаковка и межмолекулярные взаимодействия исследуемых ТФСО. Сверху изображены угол наклона длинной оси молекул (соединяющей углероды в *para*-положениях концевых фенилов,  $\delta_{inc}$ ) относительно главной грани кристаллов. Снизу изображена паркетная структура и расстояние между центрами симметрии соседних (близкорасположенных) молекул.

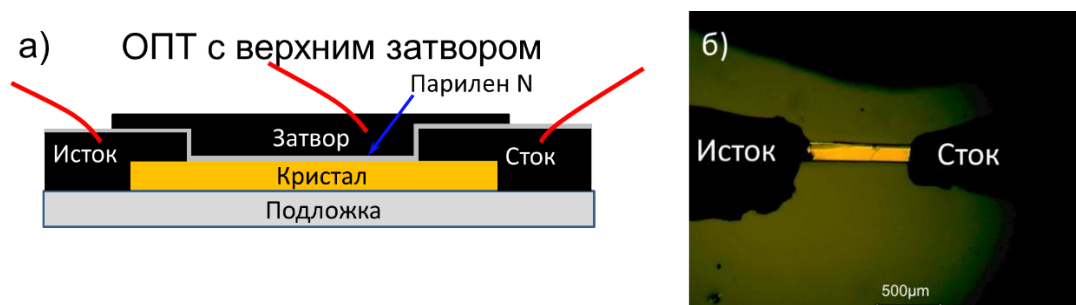
На рисунке 59 представлены изображения кристаллической упаковки исследуемых соолигомеров. Соединение РТТР кристаллизуется в триклинной группе симметрии  $P\bar{1}$  с двумя половинами молекул в независимой части. РТТР имеет паркетную структуру, образованную  $S-H \cdots \pi$  взаимодействиями между терминальными фенилами и  $S-H \cdots \pi$

взаимодействиями между тиофенами. Угол наклона длинной оси молекулы к главной грани кристалла (001) составляет  $\delta_{\text{inc}} = 75^\circ$  (Рис. 59а). Расстояние между центрами симметрии соседних молекул составляет 4.9 Å. TMS-PTTP кристаллизуется в моноклинной группе симметрии  $C_s$  с двумя молекулами в независимой части. Введение TMS-группы приводит к более сильному наклону ( $\delta_{\text{inc}} = 52^\circ$ ) молекул относительно главной грани кристалла (001) (Рис. 59б). Паркетная упаковка сохраняется, но расстояние между центрами молекул увеличивается до 6.1 Å, ввиду сдвига молекул вдоль длинной оси в структурообразующих димерах (Рис. 59). При таком расположении молекул структура образована С-Н $\cdots\pi$  взаимодействиями между атомами водорода фенильных фрагментов и  $\pi$ -системой тиофена, а также между метильными группами и фенильными фрагментами (Рис. 59б).

PTTP кристаллизуется в моноклинной группе симметрии  $P2_1/c$  с одной молекулой в независимой части. Молекулы расположены к главной грани (001) кристалла под прямым углом  $\delta_{\text{inc}} \approx 90^\circ$  (Рис. 59в). Соединение имеет паркетную упаковку, образованную С-Н $\cdots\pi$  взаимодействиями между фенильными группами. Расстояние между центрами симметрии соседних молекул сопоставимо с расстояниями в PTTP (Рис. 59в). TMS-PTTP кристаллизуется в триклинной группе симметрии  $P\bar{1}$  с двумя половинами молекул в независимой части. Соединение также имеет паркетную упаковку, но уже со значительно большим наклоном длинных осей молекул ( $\delta_{\text{inc}} = 26^\circ$ ) относительно главной грани кристалла (011) и продольным сдвигом молекул друг относительно друга в структурообразующих димерах (Рис. 59г). Такой большой наклон увеличивает расстояние между центрами симметрии соседних молекул практически в два раза (10÷11 Å). В структуре реализуются С-Н $\cdots\pi$  взаимодействия между фенильными фрагментами, между терминальными фенилами и  $\pi$ -системой тиофеновых колец и между метильными группами и  $\pi$ -системой терминальных фенилов.

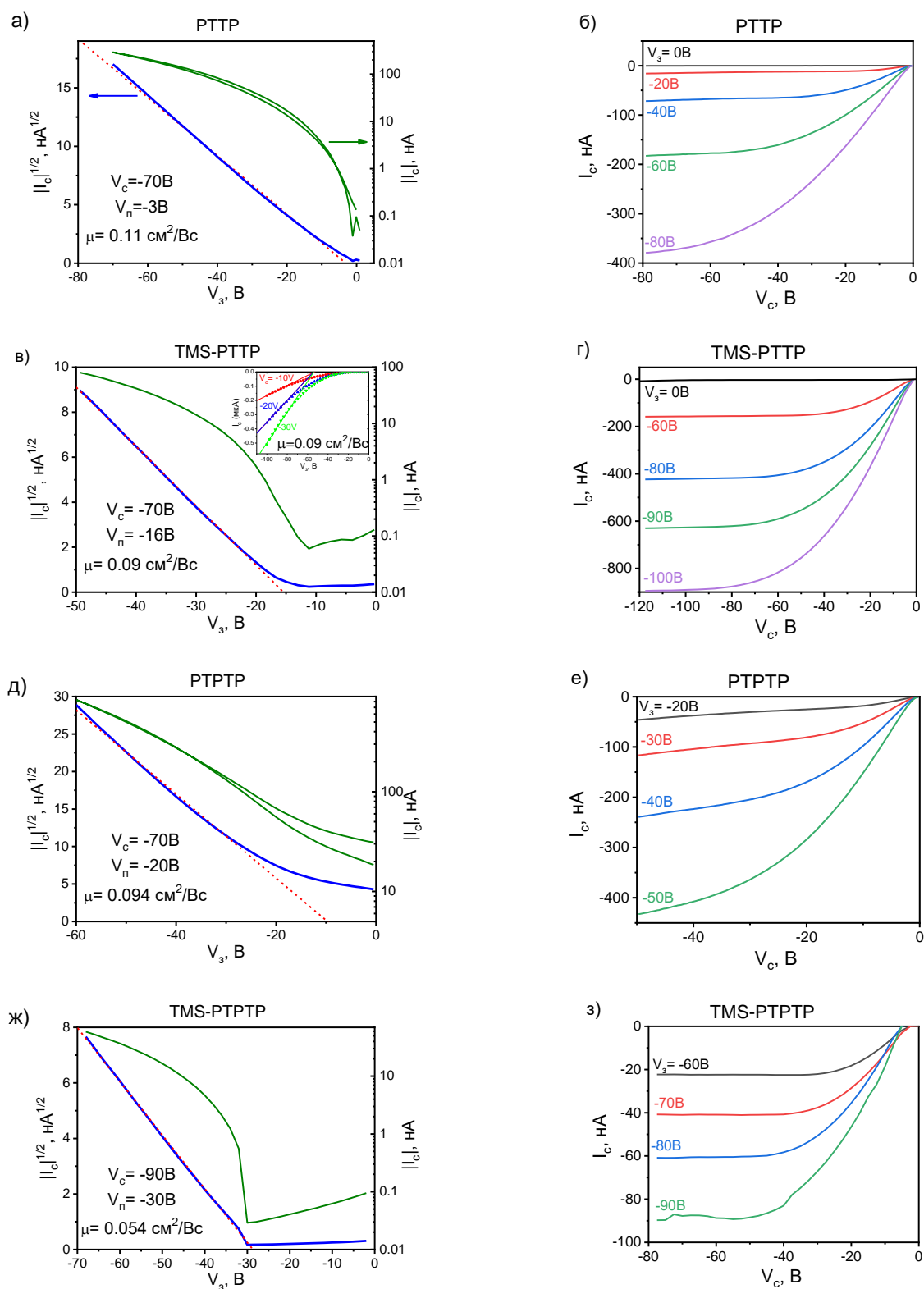
Для исследования транспорта зарядов в кристаллах ТФСО были изготовлены образцы монокристаллических органических полевых транзисторов в геометрии с верхними электродами на основе графита и верхним затвором с диэлектриком на основе парилена N (Рис. 60а). Следует отметить, что, графитовые электроды, как правило, дают хороший омический контакт с органическими сопряженными системами ввиду родственной природы (материалы на основе углерода) и “мягкого” метода нанесения без использования нагревания или механического воздействия. Парилена N, в свою очередь, позволяет получить хорошее диэлектрическое покрытие и позволяет работать с кристаллами любой формы и шероховатости (в частности, с игольчатыми кристаллами, кристаллами в форме призм). На рисунке 60б представлено оптическое микроизображение

кристалла TMS-PTPT с нанесенными электродами истока и стока, показывающее конфигурацию канала транзистора.



**Рисунок 60.** а) схематическое изображение конфигурации органического полевого транзистора с верхним затвором, б) оптическое микроизображение игольчатого кристалла TMS-PTPT с нанесенными электродами истока и стока (до напыления подзатворного диэлектрика).

На рисунке 61 представлены характерные вольтамперные характеристики транзисторов на основе исследуемых материалов. Устройства имеют дырочный тип проводимости. Для всех устройств измерялись вольтамперные характеристики в режиме насыщения и в линейном режиме, который, как считается, дает наиболее надежные данные по подвижности заряда.[141] Устройства на основе PTTP, TMS-PTTP и PTPTP имеют линейные выходные вольтамперные характеристики вблизи 0, что свидетельствует о хорошей инжекции дырок и пренебрежимых контактных эффектах в исследуемых устройствах. Также, следует отметить, что устройства на основе данных материалов имеют близкие значения подвижности зарядов в линейном режиме и в режиме насыщения (Рис. 61в). Максимальная подвижность зарядов для исследуемой серии устройств и материалов достигает  $0.1 \text{ см}^2/\text{Вс}$  (Рис. 62). Для TMS-PTPTP подвижность зарядов несколько ниже  $\sim 0.05 \text{ см}^2/\text{Вс}$ , что можно объяснить неблагоприятной упаковкой и большими межмолекулярными расстояниями (подобный эффект был также показан для метилзамещенных фуран-фениленовых соолигомеров, глава 5). Пороговые напряжения варьировались в диапазоне  $-3 - -25\text{В}$ , за исключением TMS-PTPTP, для которого пороговые напряжения значительно выше. Принимая во внимание близкую толщину диэлектрика ( $\sim 1.5 \text{ мкм}$ ) и поверхностную емкость, можно полагать, что увеличение порогового напряжения для TMS-PTPTP связано с образованием глубоких ловушек заряда на поверхности его монокристаллов, что, возможно, также связано с неблагоприятной кристаллической упаковкой и разупорядочиванием приповерхностного слоя, а также наличием дополнительного диэлектрического слоя в виде триметилсилильных групп.[156] Для устройств на основе PTPTP наблюдался ненулевой ток в закрытом состоянии, что было отнесено к окислению материала, наличию продуктов деградации и образованию дефектов.

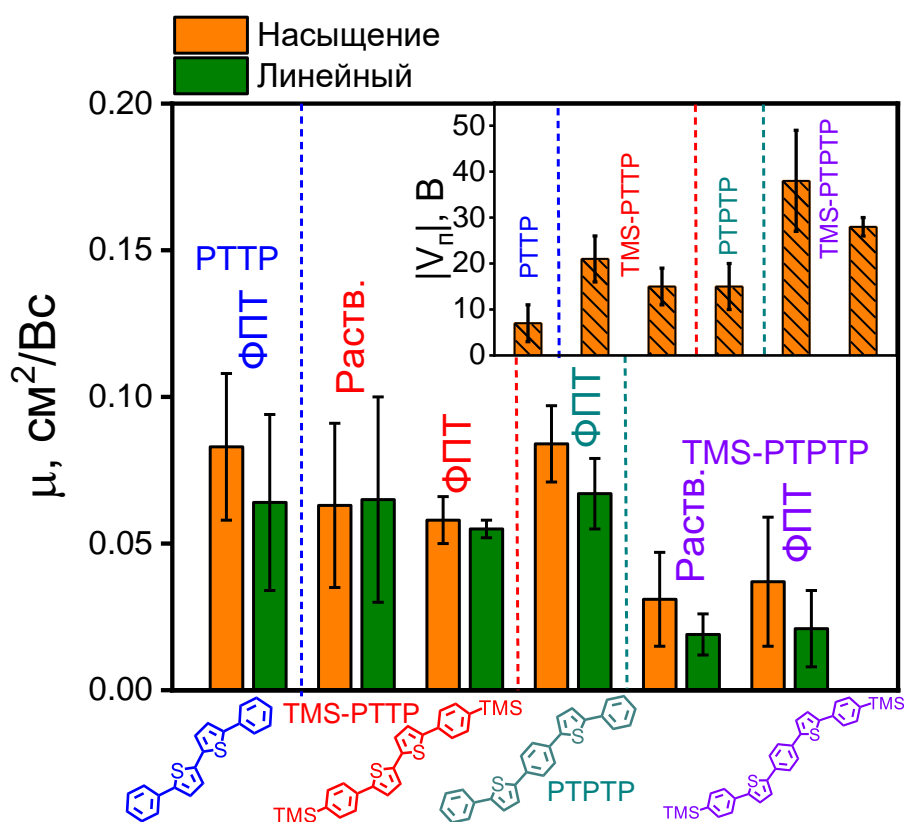


**Рисунок 61.** Вольтамперные характеристики органических полевых транзисторов на основе монокристаллов тиофен-фениленовых сополимеров: передаточные характеристики в режиме насыщения (слева) и выходные характеристики (справа);  $I_c$ ,  $V_c$ ,  $V_g$  и  $V_n$  – ток на стоке, напряжение на стоке, затворе и пороговое напряжение соответственно. На вставке на рисунке в) показаны вольтамперные характеристики транзистора на основе кристалла TMS-PTTP в линейном режиме.

Для всех исследуемых монокристаллов, полученных из пара и из раствора (из материалов с триметилсилильными-заместителями), были изготовлены серии из нескольких монокристаллических органических полевых транзисторов. В таблице 3 и на рисунке 62 представлены сводные данные по подвижности и пороговым напряжениям для устройств на основе различных монокристаллов, выращенных растворным и паровым методами. Согласно представленным данным, можно отметить следующее: 1) подвижности зарядов для исследуемых устройств в линейном режиме и в режиме насыщения, как правило, близки (за исключением TMS-PTPTP) разница составляет не более 20%, что свидетельствует о хорошей инжекции зарядов и надежном определении величин подвижности; 2) подвижность зарядов для исследуемых соолигомеров находится на одном уровне  $\sim 0.05-0.1$  см<sup>2</sup>/Вс, не обнаруживается корреляции значений подвижности зарядов с количеством сопряженных ароматических фрагментов и наличием заместителей (за исключением TMS-PTPTP, имеющего существенным образом измененную кристаллическую упаковку); 3) монокристаллы, полученные из раствора и, существенно более дорогим и чистым, методом физического парового транспорта имеют близкие значения подвижности носителей заряда; 4) пороговые напряжения для материалов на основе соолигомеров с триметилсилильными заместителями, в среднем, в  $\sim 2$  раза выше, чем для незамещенных производных, что (принимая во внимание сравнимую толщину диэлектрика для всех устройств), по всей видимости, связано с затрудненной инжекцией зарядов через дополнительный слой диэлектрика в виде заместителей. Представленные значения подвижности носителей заряда являются одними из наибольших для ТФСО, имеющих не более 5 ароматических фрагментов.[170]

**Таблица 3.** Значения дырочной подвижности ( $\mu_{\text{лин}}$  – в линейном режиме и  $\mu_{\text{насыщ}}$  – в режиме насыщения) для серий транзисторов на основе монокристаллов ТФСО с верхним затвором;  $V_{\text{п}}$ -пороговое напряжение в режиме насыщения.

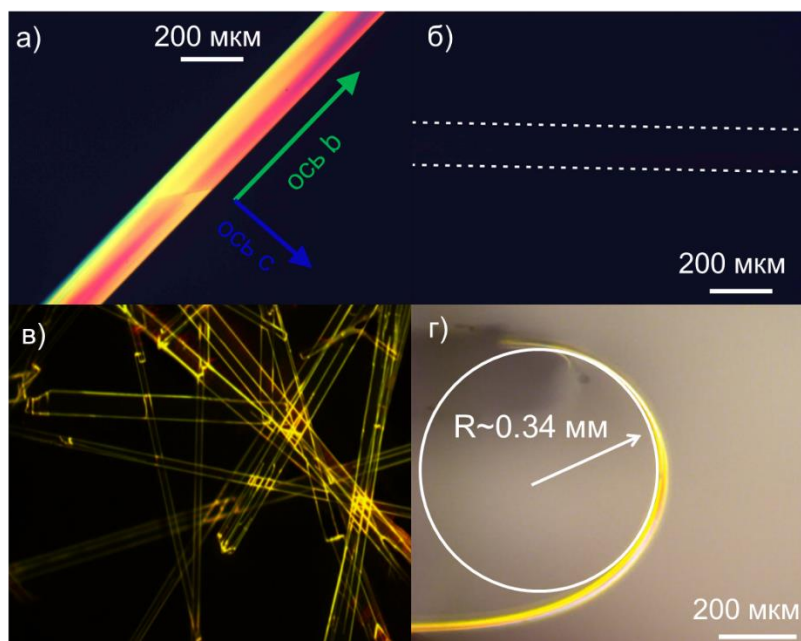
соединение	способ роста	номер устройства	$\mu_{\text{лин}}, \text{см}^2/\text{Вс}$	$\mu_{\text{насыщ}}, \text{см}^2/\text{Вс}$	$V_{\text{п}}, \text{В}$
РТТР	ФПТ	1	0.100	0.110	-3
		2	0.045	0.062	-8
		3	0.049	0.077	-10
		Среднее:	$0.064 \pm 0.030$	$0.083 \pm 0.025$	$-7 \pm 4$
TMS-РТТР	ФПТ	1	0.054	0.059	-10
		2	0.059	0.066	-18
		3	0.053	0.050	-16
		Среднее:	$0.055 \pm 0.003$	$0.058 \pm 0.008$	$-15 \pm 4$
	Раствор	1	0.090	0.090	-16
		2	0.082	0.065	-25
		3	0.025	0.034	-24
		Среднее:	$0.065 \pm 0.035$	$0.063 \pm 0.028$	$-21 \pm 5$
РТРТР	ФПТ	1	0.081	0.094	-20
		2	0.060	0.090	-12
		3	0.060	0.070	-12
		Среднее:	$0.067 \pm 0.012$	$0.084 \pm 0.013$	$-15 \pm 5$
TMS-РТРТР	Раствор	1	0.031	0.054	-30
		2	0.020	0.020	-59
		3	0.020	0.040	-32
		4	0.010	0.041	-31
		5	0.020	0.023	-34
		6	0.011	0.011	-42
		Среднее:	$0.019 \pm 0.007$	$0.031 \pm 0.016$	- $38 \pm 11$
	ФПТ	1	0.016	0.032	-26
		2	0.033	0.060	-31
		3	0.019	0.039	-27
		4	0.003	0.003	-28
		5	0.036	0.053	-26
		Среднее:	$0.021 \pm 0.013$	$0.037 \pm 0.022$	$-28 \pm 2$



**Рисунок 62.** Усредненные данные по дырочной подвижности (оранжевый – в режиме насыщения, зеленый – в линейном режиме) для серий транзисторов на основе монокристаллов ТФСО с верхним затвором; на вставке представлены данные среднего порогового напряжения для исследуемых устройств в режиме насыщения. Для производных с триметилсилильными заместителями (TMS) представлены данные как для кристаллов из раствора, так и полученных методом ФПТ. Вертикальные пунктирные линии даны для удобства восприятия и разделения данных по типу материала.

Были получены и исследованы уникальные кристаллы на основе 1,4-бис(5'-гексил-[2,2'-битиофен]-5-ил)бензола (DHex-TTPPT), сочетающие такие свойства, как фотолюминесценция, транспорт зарядов и механическая гибкость. На рисунке 63 представлены оптические микроизображения кристаллов DHex-TTPPT, полученных методом диффузии паров из смеси толуол-изопропанол. Кристаллы имеют форму вытянутых пластин с длиной до 1 см. Длина таких кристаллов существенно выше их ширины (50-200 мкм) и толщины (~20 мкм). На рисунке 63а, б представлены изображения монокристалла DHex-TTPPT с использованием скрещенных поляризаторов. При повороте кристалла в скрещенных поляризаторах изображение затемняется, что свидетельствует о наличии дальнего порядка и двулучепреломлении. При облучении светом с длиной волны

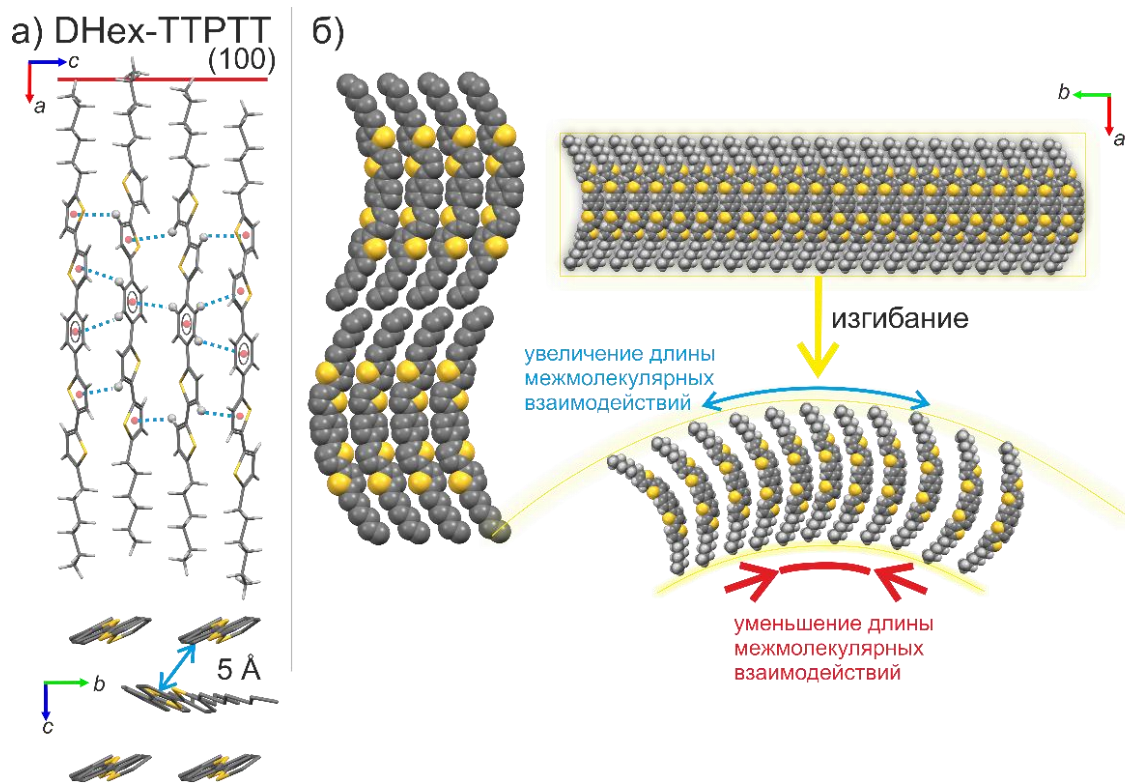
405 нм кристаллы DHex-ТТРГТ проявляют фотолюминесценцию, причем излучение, как и в случае других соолигомеров, выходит по краям и дефектам кристалла за счет волноводного эффекта (Рис. 63в). Обнаружено, что кристаллы данного соединения имеют превосходную механическую гибкость – одно из преимуществ органических полупроводниковых материалов (Рис. 63г). Монокристалл DHex-ТТРГТ можно сгибать много раз, вплоть до радиуса 0.2 мм, при этом не обнаруживается разрушения материала.



**Рисунок 63.** Оптические микроизображения кристаллов DHex-ТТРГТ: в отраженном свете и проходящем свете с использованием скрещенных поляризаторов с расположением  $45^\circ$  (а) и  $90^\circ$  по отношению к направлению игольчатого кристалла; при облучении светом с длиной волны 405 нм (в) и кристалла, согнутого с радиусом 0.34 мм (г). Стрелками показана ориентация кристаллографических осей.

Далее была расшифрована структура кристаллов DHex-ТТРГТ с использованием метода монокристаллической рентгеновской дифракции. Следует отметить, что расшифровка структуры оказалась достаточно нетривиальной ввиду большой разупорядоченности и структуру удалось расшифровать только при низкой температуре (110К). Соединение кристаллизуется в ромбической группе симметрии  $Pca2_1$  с двумя молекулами в независимой части. Структура имеет следующие параметры элементарной ячейки:  $a = 67.866(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.8425(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 14,7106(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ;  $V = 5832,9(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z=8$ ,  $d_{\text{расч}}=1,309 \text{ г см}^{-3}$ . Кристаллы DHex-ТТРГТ имеют слоистую структуру с паркетной упаковкой, образованную  $\text{C-H}\cdots\pi$  взаимодействиями между тиофеновыми фрагментами, между фениленовыми фрагментами и тиофеновыми (Рис. 64а). Молекулы имеют изогнутую конформацию. Тиофен-фениленовый остов имеет уплощенные эллипсоиды углеродов, что говорит об их плохой локализации, связанной с разупорядочением

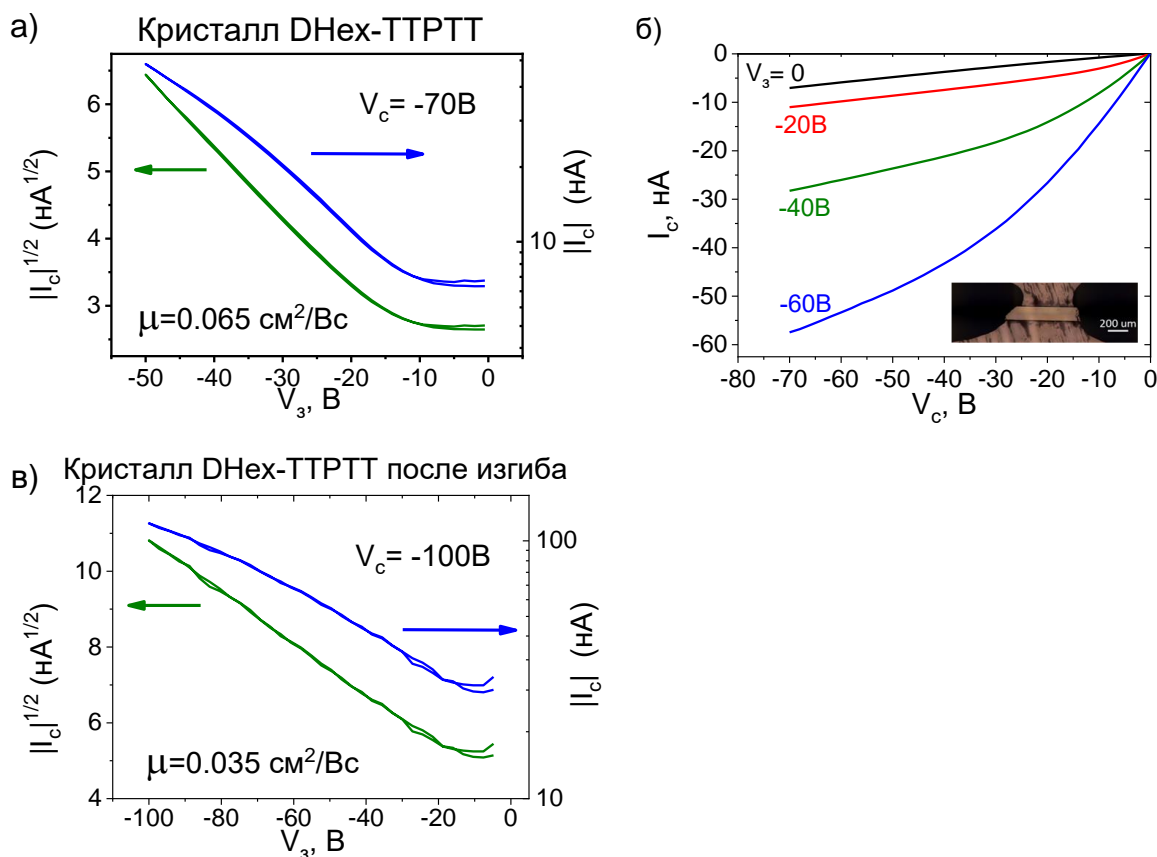
(вероятно, динамическим, так как только при низкой температуре 110К удалось расшифровать структуру). При сгибании кристалла происходит растяжение/сжатие вдоль оси  $b$  (Рис. 64б): сверху расстояние между молекулами увеличивается, снизу уменьшается, однако, по всей видимости, многочисленные  $C-H \cdots \pi$  взаимодействиями между остовами молекул, а также динамическая разупорядоченность тиофеновых фрагментов и изогнутая молекулярная конформация позволяют упруго деформировать кристалл не разрушая его.



**Рисунок 64.** Кристаллическая структура DHex-TTPPT (гексильные хвосты удалены для наглядности) с межмолекулярными взаимодействиями внутри слоя и паркетной упаковкой (а); деформация кристалла при изгибе (б).

Для исследования транспорта зарядов в кристаллах DHex-TTPPT были изготовлены образцы органических полевых транзисторов в геометрии с верхним затвором и верхними электродами, которая, как было показано, позволяет работать с кристаллами любой формы и достаточно надежно определить подвижность зарядов в исследуемых системах.[17] На рисунке 65 представлены передаточные (а) и выходные (б) вольтамперные характеристики транзистора на основе выращенного монокристалла DHex-TTPPT. Устройство имеет дырочный тип проводимости, причем гистерезис вольтамперных характеристик практически отсутствует. Выходные вольтамперные характеристики имеют линейный вид вблизи нулевого напряжения на стоке, что свидетельствует о хорошем омическом контакте полупроводника и графитовых электродов (Рис. 65б). Ток в открытом режиме наблюдался для всех исследуемых устройств и был отнесен к окислению материала кислородом

атмосферы. Подвижность зарядов для транзистора на основе кристалла DHex-ТТРТТ в режиме насыщения составила  $0.065 \text{ см}^2/\text{Вс}$ , что хорошо согласуется с данными для тонкопленочных устройств на основе данного материала.[285] Была изготовлена серия из 5 устройств, с хорошей воспроизводимостью параметров транспорта заряда и средним значением подвижности  $\approx 0.05 \pm 0.01 \text{ см}^2/\text{Вс}$ . На рисунке 65в представлены передаточные вольтамперные характеристики транзистора на основе кристалла DHex-ТТРТТ после 50 циклов сгибания-разгибания до радиуса 1.5–4 мм. Серия из 4 таких устройств продемонстрировала воспроизводимые характеристики со средним значением подвижности дырок  $0.02 \pm 0.01 \text{ см}^2/\text{Вс}$  (Табл. 4), что практически в 2 раза ниже, чем для кристаллов, неподвергавшихся механическому воздействию. Такое ухудшение подвижности зарядов объясняется образованием поверхностных дефектов на кристаллах DHex-ТТРТТ при их многократном сгибании. При этом пороговые напряжения для устройств на основе кристаллов после многократного изгиба находились на уровне устройств на основе кристаллов, неподвергавшихся механическому воздействию. Таким образом, многократное изгибание вызывает образование мелких ловушек зарядов на поверхности кристаллов DHex-ТТРТТ.



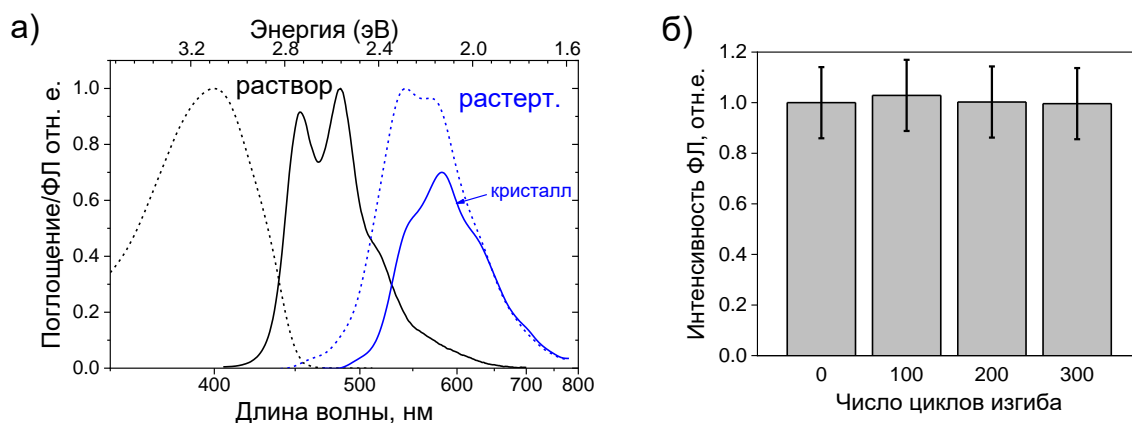
**Рисунок 65.** Передаточные в режиме насыщения (а, в) и выходные (б) вольтамперные характеристики транзисторов на основе кристаллов DHex-ТТРТТ до механического воздействия (а, б) и после 50 циклов изгиба с радиусом 1.5–4 мм (в).

**Таблица 4.** Параметры исследуемых ОПТ на основе кристаллов DHex-ТТРГТ.

Тип кристалла	№	$\mu$ , см <sup>2</sup> /Вс	$V_n$ , В
Без изгиба	1	0.065	-13
	2	0.033	-17
	3	0.037	-20
	4	0.055	-16
	5	0.055	-28
Среднее:		0.049±0.01	-19±3
После 50 циклов изгиба	1	0.017	-30
	2	0.035	-15
	3	0.016	-21
	4	0.022	-22
Среднее:		0.022±0.01	-22±3

Далее были исследованы оптические свойства DHex-ТТРГТ. На рисунке 66 представлены спектры поглощения и фотолюминесценции исследуемого соолигомера в растворе тетрагидрофурана. Максимумы поглощения и ФЛ соединения в растворе составили 400 нм и 440-480 нм, что согласуется с более ранними исследованиями.[285, 286] Фотолюминесценция в кристаллах DHex-ТТРГТ излучается преимущественно по краям и дефектам кристалла за счет волноводного эффекта и кристаллической структуры с практически перпендикулярной ориентацией молекул относительно главной грани кристалла. Такая упаковка молекул приводит к значительному вкладу эффекта перепоглощения в интенсивность ФЛ. Квантовый выход фотолюминесценции DHex-ТТРГТ в растворе составил 65%, однако, КВ ФЛ кристаллов DHex-ТТРГТ существенно ниже и составил ~10%. Для оценки эффекта перепоглощения был измерен спектр ФЛ кристалла после перемалывания (Рис. 66а), исходя из полученных данных был оценен внешний квантовый выход фотолюминесценции кристаллов DHex-ТТРГТ с поправкой на перепоглощение, который составил 17%. Далее было исследовано влияние многократных циклов изгиба на фотолюминесценцию кристаллов DHex-ТТРГТ. Установлено, что ФЛ кристалла не деградирует при облучении образца синим светом (405 нм) в течение 2ч., что позволяет исследовать влияние механического воздействия на образец в атмосфере воздуха. На рисунке 66б представлена зависимость интенсивности ФЛ кристалла DHex-ТТРГТ при многократных изгибах с радиусом 1.5–4 мм. Установлено, что интенсивность

ФЛ кристалла даже после 300 циклов изгиба находится на уровне кристалла, не подвергавшегося механическому воздействию.



**Рисунок 66.** Данные оптической спектроскопии. а) Спектры поглощения (черный пунктир) и ФЛ (черная линия) DHex-TTPPT в растворе ТГФ; спектры фотолюминесценции монокристалла (синяя линия) и растертого кристалла (синий пунктир), полученные в интегрирующей сфере (спектр ФЛ растертого кристалла нормирован на длинноволновую область для демонстрации эффекта перепоглощения); б) Интенсивность ФЛ кристалла DHex-TTPPT после многократных циклов изгиба с радиусом 1.5–4 мм.

Таким образом, кристаллы DHex-TTPPT сочетают три полезных функциональных свойства: транспорт зарядов, люминесценцию и механическую гибкость, что было показано в данной работе впервые. Следует отметить, что гибкость кристаллов DHex-TTPPT одна из наилучших среди органических монокристаллов.[287-289] Несмотря на то, что кристаллы DHex-TTPPT достаточно толстые (толщина  $d \approx 20$  мкм) они выдерживают изгибание с минимальным радиусом ( $R=0.2$  мм), что сравнимо с органическими полупроводниковыми полимерными пленками, имеющими толщину на несколько порядков меньше.[290-292] Максимальную деформацию кристаллов DHex-TTPPT можно оценить, как  $\varepsilon=d/2R$ , которая составила  $\sim 5\%$ .[293] Поскольку такие “толстые” кристаллы DHex-TTPPT выдерживают такую большую деформацию, материалы на основе DHex-TTPPT и его аналогов являются перспективными в качестве многофункциональных полупроводниковых подложек для гибкой оптоэлектроники. Показано, что фотолюминесценция кристаллов DHex-TTPPT не чувствительна к механическому воздействию (объемный эффект), в то время как наблюдается снижение подвижности зарядов при многократных циклах изгиба образца за счет образования мелких ловушек (поверхностный эффект). Микроскопическая природа высокой гибкости DHex-TTPPT требует дальнейших исследований. По всей видимости, гибкость связана со структурной разупорядоченностью и уникальной, изогнутой конформацией ароматического остова, что дает баланс между внутрислоевыми C-H $\cdots$  $\pi$  взаимодействиями и межслоевыми слабыми взаимодействиями гексильных групп, которые

образуют неплотную упаковку и позволяют упруго деформировать кристалл не разрушая его.

Таким образом, в данной главе был исследован транспорт зарядов серии замещенных и незамещенных тиофен-фениленовых соолигомеров, содержащих 4 и 5 ароматических фрагментов. Были впервые изготовлены и охарактеризованы органические полевые транзисторы в геометрии с верхним затвором и верхними электродами на основе гетероарилена-содержащих линейных сопряженных систем. Показано, что подвижности зарядов для исследуемых устройств в линейном режиме и в режиме насыщения близки и выходные вольтамперные характеристики имеют линейную зависимость при низких напряжениях на стоке, что свидетельствует о хорошей инжекции дырок с графитового электрода в полупроводниковые кристаллы ГФСО. Можно отметить, что подвижность зарядов для исследуемых соолигомеров находится на уровне  $0.05\text{--}0.1\text{ см}^2/\text{Вс}$ . Предварительно можно сказать, что не обнаруживается корреляции значений подвижности зарядов с количеством сопряженных ароматических фрагментов и наличием заместителей (данное заключение будет дополнено исследованиями фуран-фениленовых соолигомеров с различной длиной цепи сопряжения и заместителями (Глава 5). Кроме того, монокристаллы, полученные из раствора и методом физического парового транспорта имеют схожие характеристики транспорта зарядов, что позволяет использовать растворные методы для получения высокоэффективных и производительных органических полупроводников. Выявлено, что пороговые напряжения для материалов на основе соолигомеров с триметилсилильными заместителями в среднем в  $\sim 2$  раза выше, чем для незамещенных производных, что, по всей видимости, связано с затрудненной инжекцией зарядов через дополнительный слой диэлектрика в виде триметилсилильных групп. В ходе работы, также, были впервые получены и исследованы многофункциональные монокристаллы тиофен-фениленового соолигомера 1,4-бис(5'-гексил-[2,2'-битиофен]-5-ил)бензола, сочетающие транспорт зарядов, люминесценцию и высокую механическую гибкость. Такие материалы могут служить хорошей моделью для дальнейшего развития и молекулярного дизайна органических светоизлучающих и полупроводниковых материалов для оптоэлектроники.

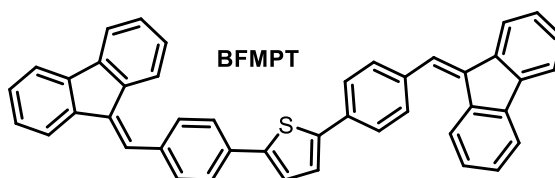
В качестве развития направления можно предложить несколько подходов для варьирования структуры и оптоэлектронных свойств линейных симметричных сопряженных систем, в частности: введение заместителей и функциональных сопряженных фрагментов, замена гетероатомов, изменение длины цепи сопряжения, полиморфизм, подходы направленной кристаллизации и др. Эти подходы рассматриваются в последующих главах.

## ГЛАВА 4. ДИЗАЙН, СТРУКТУРНЫЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОИЗВОДНЫХ ФЛУОРЕНИЛИДЕНА

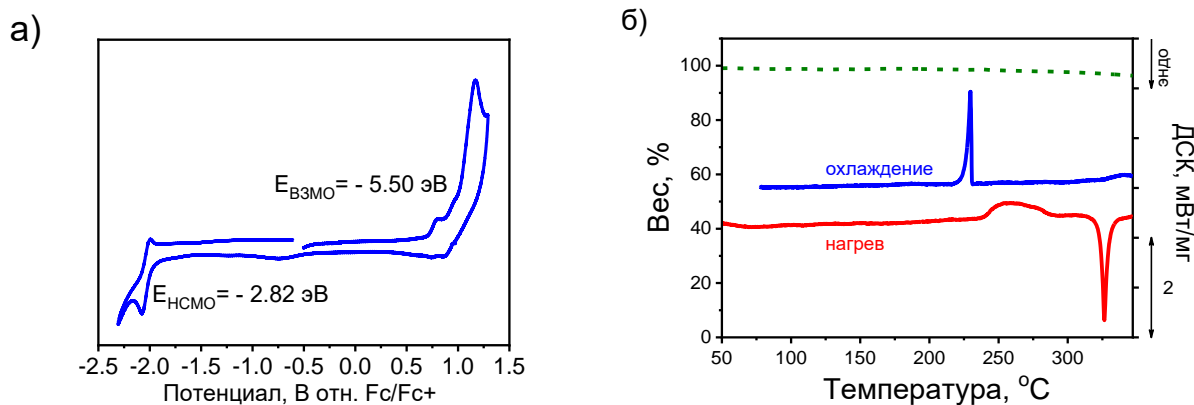
### 4.1 Бис(4-((9H-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофен

В предыдущей главе исследовалась серия тиофен-фениленовых соолигомеров с планарной структурой, триметилсилильными и гексилными заместителями. В данной части работы было исследовано производное тиофен-фениленового соолигомера с флуоренилиденовыми концевыми фрагментами - бис(4-((9H-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофен (BFMPT, рисунок 67), которое, согласно данным квантовохимических расчетов (См. ниже), обладает непланарной структурой и конформационной подвижностью ввиду отталкивания атомов водорода флуореновых и фениленовых групп. Благодаря этих свойствам, данное соединение обладает отличительной особенностью – усилением люминесценции в агрегированном состоянии и откликом на воздействия внешних стимулов. Соединение было синтезировано и охарактеризовано в НИОХ СО РАН, данные представлены в работе.[39]

С помощью метода циклической вольтамперометрии в растворе дихлорметана (Рис. 68а), установлено, что BFMPT имеет необратимый окислительный пик с  $E_{1/2} = 0.75$  В и квазиобратимый восстановительный процесс с  $E_{1/2} \sim -2.02$  В. Уровни ВЗМО и НСМО для исследуемого соединения оцениваются, как  $-5.50$  эВ и  $-2.82$  эВ. С помощью методов термического анализа (Рис. 68б) установлено, что BFMPT обладает высокой термической стабильностью, и не возгоняется вплоть до  $350^{\circ}\text{C}$ , дальнейший нагрев расплавленного образца в инертной атмосфере приводит к разложению. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии были получены для смеси полиморфов BFMPT – установлено, что при  $240-280^{\circ}\text{C}$  наблюдается необратимый фазовый переход формы I в форму II (отнесение полиморфных форм обсуждается ниже). Далее наблюдается плавление при  $326^{\circ}\text{C}$ ; расплав при охлаждении кристаллизуется при  $230^{\circ}\text{C}$  с образованием формы II.

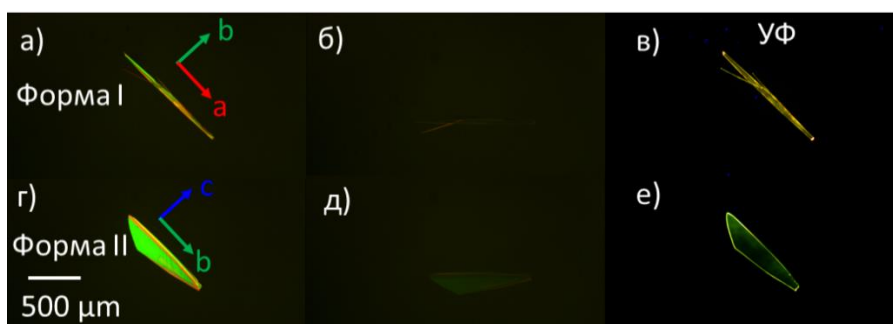


**Рисунок 67.** Структура бис(4-((9H-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена.

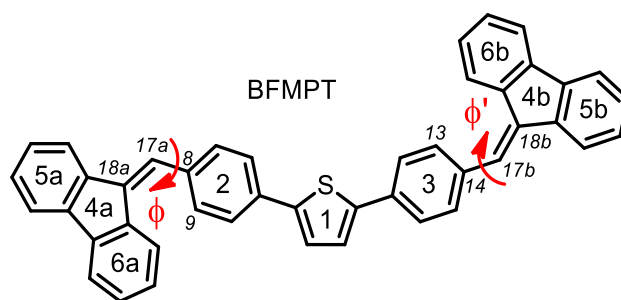


**Рисунок 68.** а) Циклическая вольтамперограмма VFMPТ в растворе дихлорметана, б) Данные термогравиметрии (зеленый пунктир) и дифференциальной сканирующей калориметрии (сплошные линии) VFMPТ (смесь полиморфов) в инертной атмосфере.

Монокристаллы VFMPТ были получены методом диффузии паров изопропанола в раствор соединения в толуоле. Были обнаружены 2 типа кристаллов: игольчатые (форма I, рис. 69а) и пластинчатые (форма II, рис. 69б). С помощью поляризационной оптической микроскопии установлено, что образцы являются монокристаллами и при повороте в скрещенных поляризаторах на  $45^\circ$  относительно поляризатора наблюдается затемнение, что свидетельствует о наличии дальнего порядка и линейном двулучепреломлении. Кристаллы имеют латеральные размеры до 2 мм и при облучении УФ излучением наблюдается яркая люминесценция (оранжевого цвета для формы I и зеленого – для формы II, Рис. 69в, е).

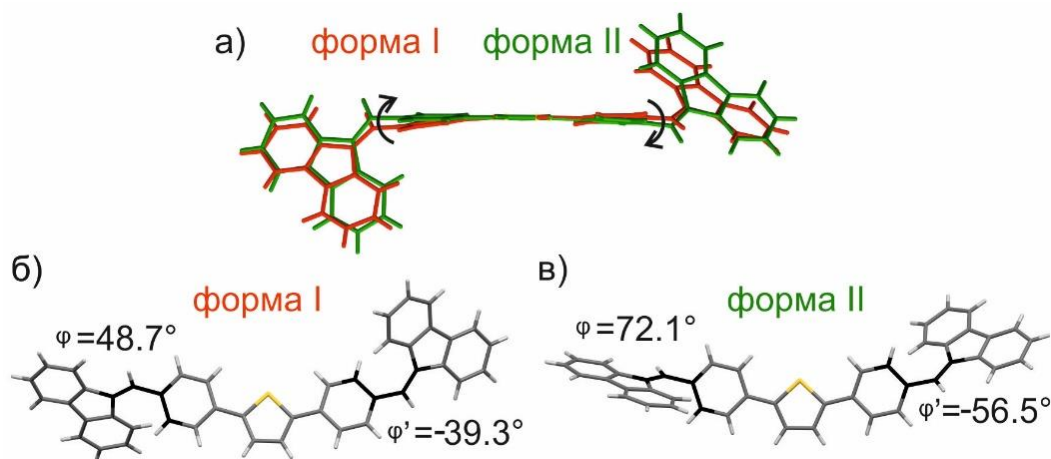


**Рисунок 69.** Оптические микроизображения монокристаллов формы I (сверху) и формы II (снизу) в проходящем свете в скрещенных поляризаторах (а, г), затемнение изображения при повороте кристалла на  $45^\circ$  относительно поляризации света (б, д) и при облучении светом с длиной волны 365 нм (в, е). Стрелками указаны направления кристаллографических осей.



**Рисунок 70.** Структурная формула бис(4-((9H-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена (BFMPT). Стрелками показаны двугранные углы, вокруг которых возможно конформационное вращение. Ароматические кольца пронумерованы для описания нековалентных взаимодействий

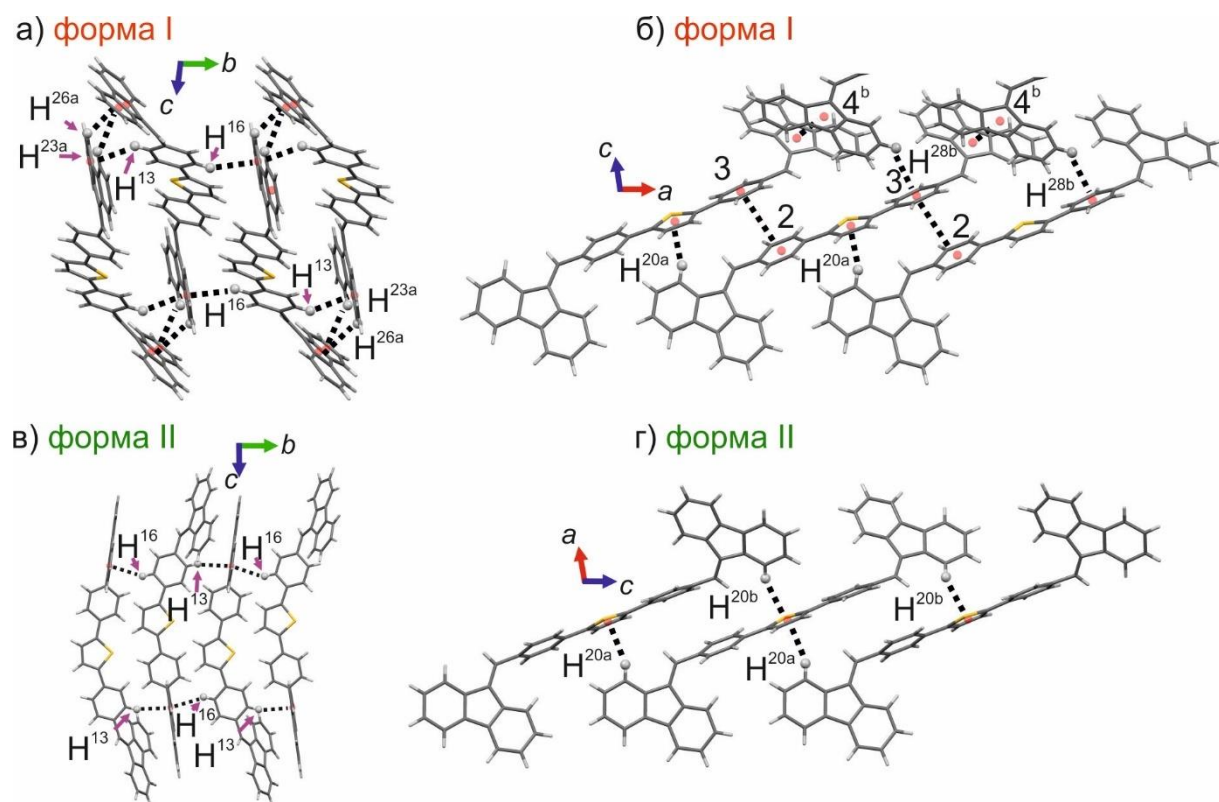
Полиморфные формы BFMPT кристаллизуются в разных пространственных группах симметрии: форма I в триклинной группе  $P-1$ , форма II в моноклинной –  $P2_1/c$ , в независимую часть элементарной ячейки обеих структур входит одна молекула. Конформации молекул форм I и II отличаются торсионными углами  $\phi$  (C18A-C17A-C8-C9) и  $\phi'$  (C18B-C17B-C14-C13) (Рис. 71), разница значений соответствующих углов равна  $\Delta\phi = 23^\circ$  и  $\Delta\phi' = 17^\circ$ . Поскольку разница торсионных углов молекул в разных формах составляет меньше  $25^\circ$ , данные полиморфные формы можно считать конформационными (Рис. 71).



**Рисунок 71.** Конформации молекул в полиморфах I и II BFMPT (б, в) и их наложение для одной из молекул структуры (а).

В кристаллической структуре обоих полиморфов реализуются C-H... $\pi$ -взаимодействия (Рис. 72). В форме I можно рассмотреть структурообразующие димеры, связанные тремя взаимодействиями: C<sup>13</sup>-H... $\pi$ , C<sup>23a</sup>-H... $\pi$  и C<sup>26a</sup>-H... $\pi$ , в свою очередь, димеры связаны C<sup>16</sup>-H... $\pi$ -взаимодействиями в цепочки вдоль кристаллографической оси  $b$ . В форме II, цепочки, параллельные кристаллографической оси  $b$ , связываются посредством C<sup>13</sup>-H... $\pi$  и C<sup>16</sup>-H... $\pi$ -взаимодействий.

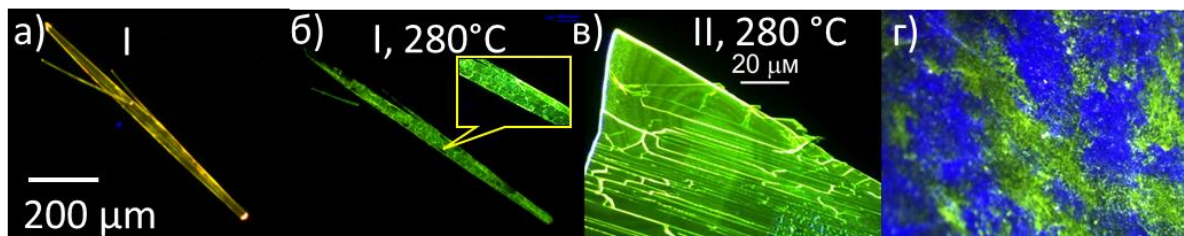
Вдоль оси *a* для формы I и вдоль оси *c* для формы II структуры имеют схожее расположение молекул, которое стабилизируется  $C^{20}-H \cdots \pi$ -взаимодействиями (Рис. 72б, г). Кроме того, в форме I присутствует  $\pi$ -стекинг между фенилами остовов ТФСО вдоль оси *a* ( $\pi^2-\pi^3$ -стекинг) и между флуоренилиденовыми фрагментами соседних слоев ( $\pi^{4b}-\pi^{4b}$ -стекинг), чего не наблюдается в форме II (Рис. 72б, г). Таким образом, обе формы имеют очень схожие упаковки (Ср. на рис. 72) и межмолекулярные взаимодействия, однако, можно отметить, что структура формы II более упорядоченная, по сравнению с формой I (все флуореновые и тиофеновые фрагменты “смотрят” в одну сторону, рис. 72а и б). Конформационная подвижность флуорен-илиденовых фрагментов позволяет им проворачиваться под воздействием внешних стимулов (см. ниже), что приводит к трансформации структуры в более упорядоченную и термодинамически стабильную форму II (Рис. 72а и в).



**Рисунок 72.** Кристаллические структуры полиморфных форм VFMP. Пунктиром указаны  $C-H \cdots \pi$ -взаимодействия и  $\pi-\pi$ -стекинг.

Для того чтобы исследовать, как можно влиять на фотолюминесцентные свойства материалов под воздействием внешних стимулов, кристаллы подвергались нагреванию или механическому воздействию (Рис. 73). При нагревании кристаллов формы I при  $280^\circ$  в течение 5 секунд обнаружено изменение цвета ФЛ – с желтого на зеленый (Рис. 73б). Морфология кристаллов формы I при этом остается прежней, тем не менее, данное превращение не является переходом типа «монокристалл-монокристалл», т.к. появляется

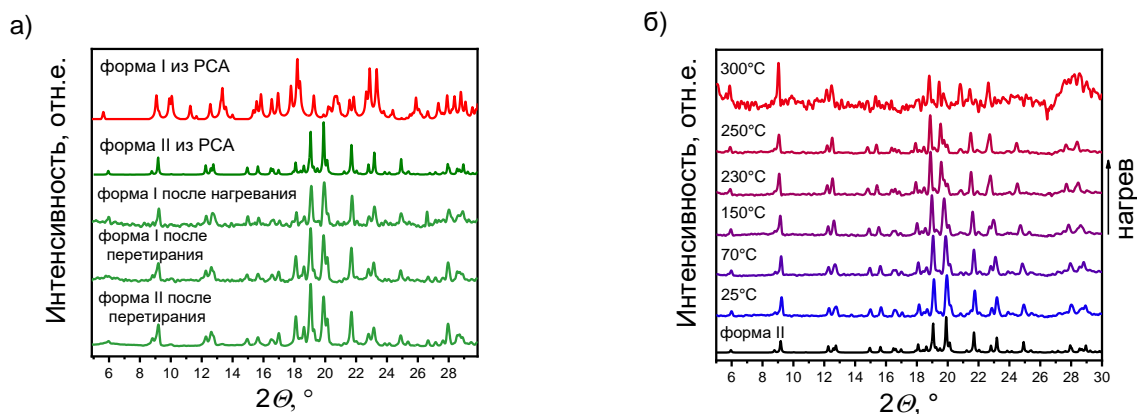
значительное количество трещин и дефектов. При нагревании в тех же условиях формы II не обнаружено изменения цвета фотолюминесценции (Рис. 73в), однако, как и в случае формы I, наблюдается образование подобных трещин и дефектов. Таким образом, можно полагать, что образование трещин и дефектов, в основном, связано с термическим расширением. Кроме того, при механическом воздействии на кристаллы формы I также обнаружено изменение цвета фотолюминесценции с оранжевого на зеленый (Рис. 73г).



**Рисунок 73.** Оптические микроизображения кристаллов VFMPТ при облучении УФ излучением: а) форма I, б) форма I после нагревания при 280 °С, в) форма II после нагревания при 280 °С, г) форма I после перетирания.

Дифрактограммы формы I, после термического и механического воздействий, полностью соответствовали симулированной по монокристалльным данным дифрактограмме формы II. Таким образом кристаллы формы I подвергаются необратимому фазовому переходу в форму II при нагревании и механическом воздействии (Рис. 74а). В свою очередь, форма II остается стабильной при перетирании (Рис. 74а). Для кристаллов формы II были записаны дифрактограммы при переменной температуре вплоть до температуры плавления; установлено, что форма II является термодинамически стабильной (Рис. 74б). Для смеси форм были записаны экспериментальные кривые ДСК (Рис. 68б). При температуре выше 240 °С наблюдается экзотермический процесс, указывающий на фазовый переход формы I в форму II, после чего форма II плавится при 326°С. Кристаллизация формы II из расплава при охлаждении наблюдается ниже 240°С.

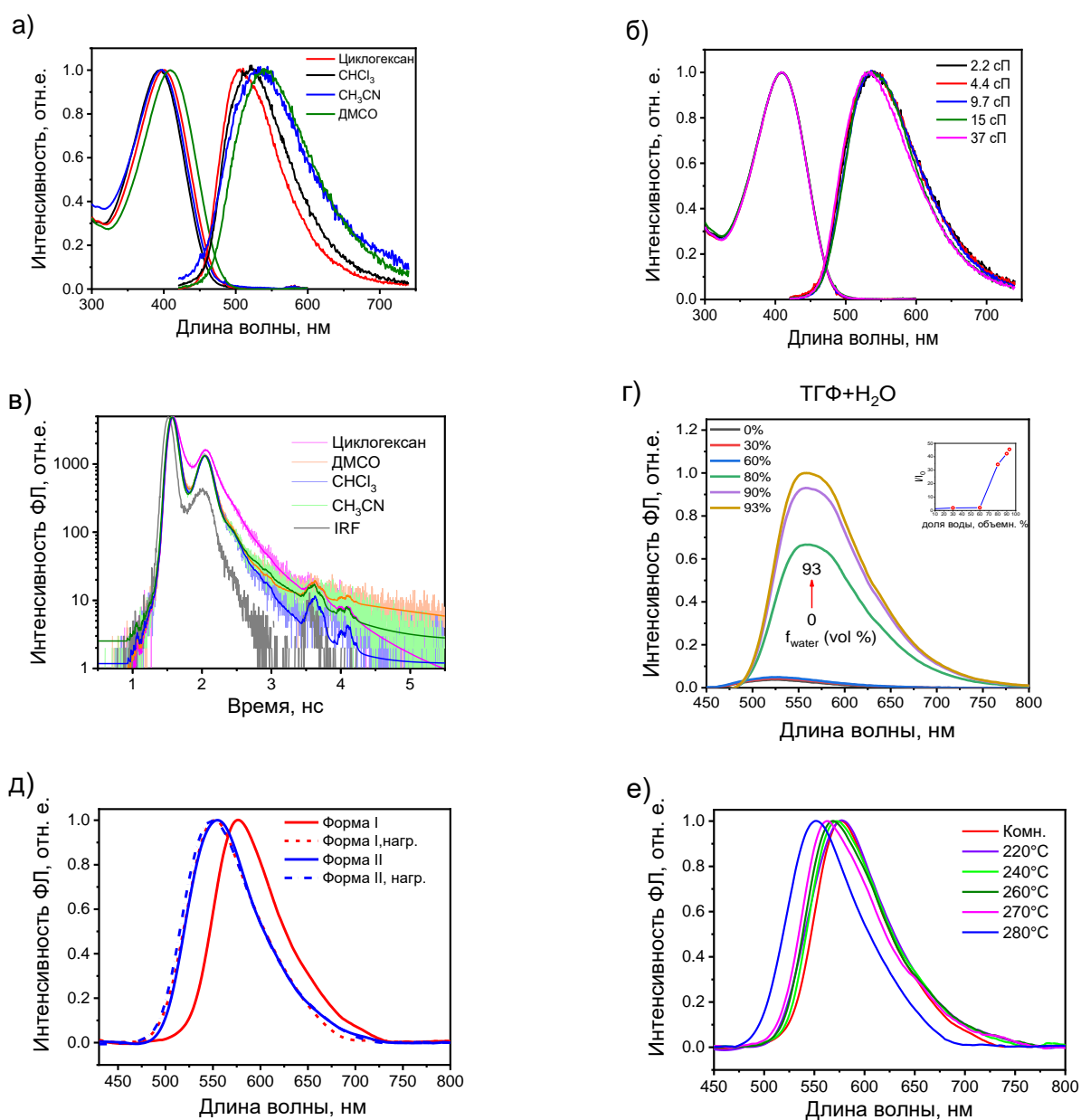
Спектры поглощения и фотолюминесценции VFMPТ были записаны в различных растворителях (Рис. 75а). Изменение полярности растворителя приводит к незначительному положительному сольватохромизму, как поглощения, так и ФЛ. Следует отметить, что VFMPТ имеет достаточно большой стоксов сдвиг (~0.7 эВ, табл. 5) во всех растворителях, что говорит о значительных перестройках молекулярной геометрии (вращения флуореновых фрагментов, см. ниже) в возбужденном состоянии по сравнению с основным состоянием. Также спектры поглощения и фотолюминесценции не имеют тонкой структуры, что связано с конформационной подвижностью молекулы.



**Рисунок 74.** Данные порошковой рентгеновской дифракции форм I и II после перетираания и формы I после нагревания (а); дифрактограммы формы II при нагревании до 300°C (б).

Исследование ФЛ растворов VFMPТ методом времязрешенной спектроскопии (Рис. 75в) показало, что молекула в возбужденном состоянии подвергается очень быстрой релаксации; время жизни оказалось меньше разрешения используемого прибора (<50 пс). В различных органических растворителях VFMPТ имеет очень низкий квантовый выход ФЛ <1% (Табл. 5), с минимальным значением для раствора в ацетонитриле 0.19%. Такая слабая излучающая способность данного соединения в растворе объясняется очень быстрой безызлучательной релаксацией возбужденного состояния за счет вращения флуоренилиденовых фрагментов. В этой связи увеличение квантового выхода в ДМСО, по всей видимости, связано с большей вязкостью данного растворителя (2.2 сП) по сравнению с ацетонитрилом (0.3 сП).

Для того, чтобы установить влияние вязкости растворителя на оптические свойства VFMPТ (эффект молекулярного ротора) были исследованы оптические свойства в смесях ДМСО:глицерин с различной вязкостью. Варьирование состава такой смеси (от 6:1 до 1:1 по массе) и исследование оптических свойств показали, что эффект вязкости на оптические свойства незначительный. Наблюдается линейный рост квантового выхода фотолюминесценции в диапазоне вязкости 2-10 сП из-за замедления внутримолекулярных вращений, однако далее КВ ФЛ выходит на плато в 2.3%, что можно объяснить межмолекулярными взаимодействиями с растворителем,[294, 295] которые становятся основным каналом релаксации на фоне замедления внутримолекулярных вращений. Для выявления эффекта кристаллизации на фотолюминесцентные свойства VFMPТ были записаны спектры ФЛ данного соединения в бинарных смесях тетрагидрофурана с водой при постоянной концентрации VFMPТ ( $10^{-5}$ М, рис. 75г). Установлено, что при увеличении доли воды  $\geq 80\%$  наблюдается резкое увеличение интенсивности фотолюминесценции, что свидетельствует о наличии эффекта усиления люминесценции VFMPТ в агрегированном состоянии.



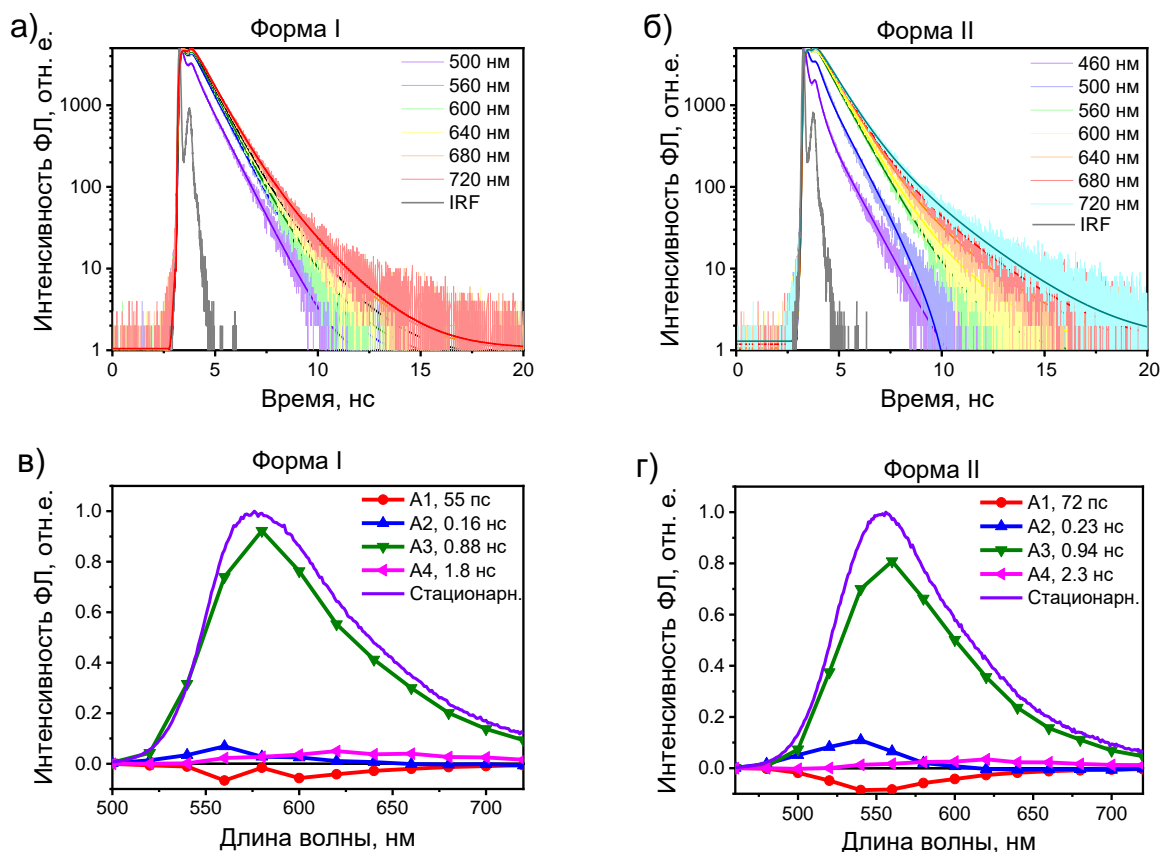
**Рисунок 75.** Данные оптической спектроскопии: спектры поглощения и ФЛ VFMPRT в различных органических растворителях (а) и смесях ДМСО:глицерин с различной вязкостью (2.2-37 сП) (б); кинетические профили ФЛ в различных растворителях (в), длина волны возбуждения 375 нм, сплошные линии представляют моноэкспоненциальную аппроксимацию с учетом функции отклика прибора (IRF), пики на спадах связаны с низким соотношением сигнал/шум и особенностями прибора; спектры ФЛ VFMPRT в бинарных смесях ТГФ+Н<sub>2</sub>О (г) с различным соотношением при постоянной концентрации соединения (10<sup>-5</sup>М), на вставке показан рост интенсивность в зависимости от доли воды; спектры ФЛ кристаллов VFMPRT, полученные в интегрирующей сфере (д): форма I до (красный) и после нагрева при 280 °С (красный пунктир); форма II до (синий) и после нагрева при 280 °С (синий пунктир); спектры ФЛ кристалла формы I при комнатной температуре после ступенчатого нагрева в течение 5 секунд при заданных температурах (220-280°C).

Для того, чтобы установить влияние кристаллического окружения на свойства ВФМРТ были измерены квантовые выходы фотолюминесценции кристаллов с помощью интегрирующей сферы (Рис. 75д). Установлено, что оба полиморфа имеют близкий квантовый выход ~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 совпадают со спектрами для формы II, что еще раз подтверждает фазовый переход формы I в форму II. Также был проведен эксперимент с последовательным нагревом кристалла формы I в течение 5 секунд при различных температурах (Рис. 75е). Установлено, что при увеличении температуры нагрева происходит плавный сдвиг спектра ФЛ кристаллов и (по всей видимости, частичный) переход формы I в форму II. Таким образом, цвет фотолюминесценции материалов на основе ВФМРТ можно переключать с оранжевого на зеленый. Важным также является вопрос о влиянии термического воздействия на эффективность ФЛ исследуемых материалов. Действительно, различные структурные дефекты могут давать ловушки экситонов и тушить ФЛ.[78] Для того, чтобы ответить на этот вопрос были записаны спектры ФЛ кристаллов после фазового перехода формы I в форму II, а также при нагревании формы II в тех же условиях (Рис. 75д). Для обоих образцов наблюдается спектр ФЛ, практически совпадающий со спектром формы II, и, практически, такой же квантовый выход фотолюминесценции ~40% (Табл. 6). Таким образом, можно сделать вывод, что фазовый переход и термическое воздействие не влияют на эффективность ФЛ кристаллических материалов на основе ВФМРТ.

**Таблица 5.** Оптические свойства ВФМРТ в органических растворителях.

Растворитель	$\lambda_{\text{погл}}$ , нм <sup>а</sup>	$\lambda_{\text{ФЛ}}$ , нм <sup>б</sup>	Стоксов сдвиг, эВ	КВ ФЛ, %
Циклогексан	394	505	0.69	0.90
CHCl <sub>3</sub>	396	520	0.75	0.51
CH <sub>3</sub> CN	400	532	0.76	0.19
ДМСО (2.2 сП)	409	540	0.73	0.81
ДМСО:Глиц. (4.4 сП)	409	540	0.73	1.0
ДМСО:Глиц. (9.7 сП)	409	540	0.73	1.9
ДМСО:Глиц. (15 сП)	409	536	0.72	2.3
ДМСО:Глиц. (33 сП)	409	532	0.70	2.3

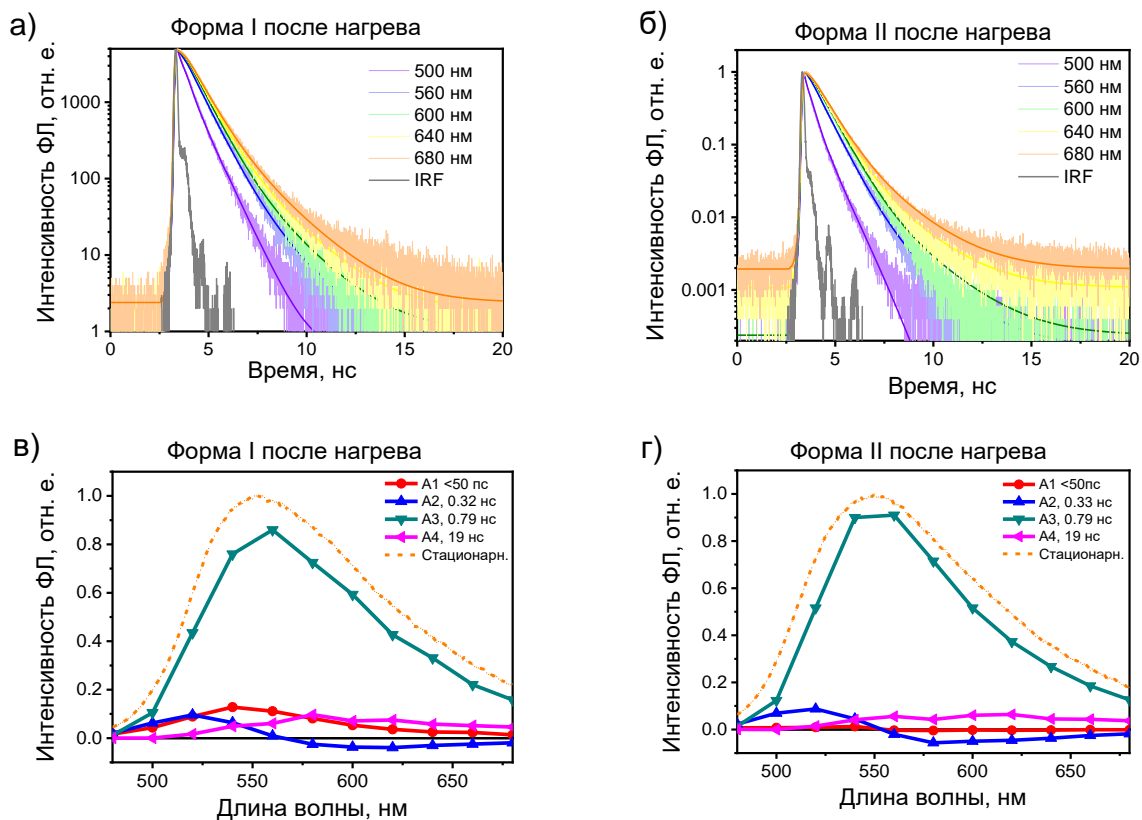
<sup>а</sup>Максимум спектра поглощения <sup>б</sup>Максимум спектра ФЛ; для смесей ДМСО:глицерин вязкость указана в скобках.



**Рисунок 76.** Кинетики ФЛ полиморфных форм кристаллов VFMPТ: временные профили записанные для формы I (а) и формы II (б) на различных длинах волн в пределах полосы излучения; длина волны возбуждения 375 нм; сплошные линии представляют собой аппроксимацию 4-х экспоненциальной функцией, с учетом функции отклика прибора (IRF); Спектры соотнесенные с различными временами релаксации (decay associated spectra, DAS), полученные из аппроксимации 4-х экспоненциальной функцией для формы I (v) и формы II (г) в сравнении со спектрами ФЛ в стационарных условиях при возбуждении на 375 нм.

Для дальнейшего исследования излучающих свойств полиморфных форм VFMPТ были записаны кинетики фотолюминесценции кристаллов обеих форм на различных длинах волн в пределах полосы излучения, а также для кристаллов после нагрева. На рисунке 76а, б представлены кинетические кривые для исследуемых образцов. Полученные временные профили хорошо аппроксимируются 4-х экспоненциальной функцией с учетом функции отклика используемого прибора. В таблице 6 представлены полученные временные константы. Для визуализации вклада различных компонент в общий спектр эмиссии были построены спектры, соотнесенные с различными временами релаксации (Decay Associated Spectra, DAS) для обоих полиморфов (Рис. 76в, г). Положительная амплитуда на таких спектрах соответствует релаксации сигнала, в то время как отрицательная – росту. Спектры первых двух компонент имеют положительные и

отрицательные полосы, соответствующие быстрой релаксации или миграции экситонов в кристалле. Эта динамика более выражена для формы II по сравнению с формой I (Рис. 76в, г). Основная компонента ( $\tau_3$ ), по всей видимости, соответствует фотолюминесценции VFMPТ в твердом состоянии и практически совпадает для обеих полиморфных форм (0.9 нс). Это можно объяснить очень схожей кристаллической структурой и межмолекулярными взаимодействиями полиморфных форм. Последняя компонента ( $\tau_4$ ) имеет низкий вклад, и по всей видимости соответствует примесям, присутствующим в кристаллах в небольших количествах.



**Рисунок 77.** Кинетики ФЛ полиморфных форм VFMPТ после нагревания: временные профили записанные для формы I (а) и формы II (б) после нагревания при  $280^{\circ}\text{C}$  в течение 5 секунд на различных длинах волн в пределах полосы излучения; длина волны возбуждения 375 нм; сплошные линии представляют собой аппроксимацию 4-х экспоненциальной функцией, с учетом функции отклика прибора (IRF); Спектры соотнесенные с различными временами релаксации (Decay Associated Spectra, DAS), полученные из аппроксимации 4-х экспоненциальной функцией для формы I (в) и формы II (г) в сравнении со спектрами ФЛ в стационарных условиях при возбуждении на 375 нм.

Кинетики ФЛ обоих полиморфов после нагрева (Рис. 77) схожи, с наибольшим вкладом  $\tau_3 \sim 0.8$  нс. Такое снижение основного времени жизни ФЛ кристаллов после нагревания, действительно, можно отнести к образованию дефектов в кристаллах. Однако,

следует отметить, что хотя и фазовый переход и перестройка структуры кристаллов VFMPТ приводит к снижению времени жизни ФЛ, эти негативные факторы существенным образом не влияют на эффективность ФЛ, и кристаллы после нагрева имеют практически такой же квантовый выход (Табл. 6).

**Таблица 6.** Фотофизические параметры кристаллов VFMPТ.

Форма	$\lambda_{em}$ , нм <sup>а</sup>	КВ ФЛ, %	$\tau_1$ , пс	$\tau_2$ , пс	$\tau_3$ , пс	$\tau_4$ , пс
Форма I	576	40	55	160	880	1800
Форма II	554	41	72	230	940	2300
Форма I после нагрева	551	38	< 50*	320	790	1900
Форма II после нагрева	549	40	< 50*	330	790	1900

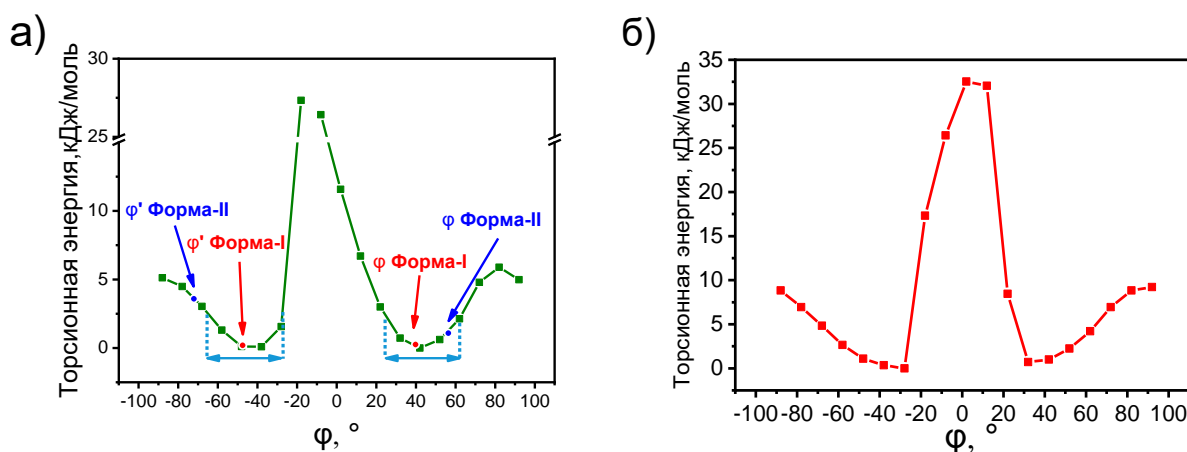
<sup>а</sup>Максимум ФЛ. \* - меньше разрешения используемого прибора.

Следует отметить, что на основе кристаллов формы I и формы II были изготовлены органические полевые транзисторы в геометрии с верхним затвором на основе парилена N и верхними графитовыми электродами. Однако, ни одно из исследуемых устройств не показало работоспособности и токи были на уровне шумов. Таким образом, подвижности зарядов в материалах на основе VFMPТ не обнаружено. Это можно объяснить, отчасти низким уровнем ВЗМО (-5.50 эВ), и, в большей степени, непланарной, “пропеллерной” структурой молекулы и неблагоприятной для транспорта зарядов кристаллической упаковкой.

Для более детального понимания связи структуры (как молекулярной, так и кристаллической) VFMPТ со свойствами было проведено исследование при помощи методов квантовой химии. Молекулярные геометрии VFMPТ были оптимизированы в газовой фазе начиная с геометрий, полученных из данных рентгеновской дифракции, для кристаллов соответствующих полиморфов формы I и формы II. В результате оптимизации были получены идентичные молекулярные геометрии с характеристичными двухгранными углами  $\phi$ ,  $\phi' = \pm 42^\circ$ , а также углами  $\pm 22^\circ$  для тиофен-фениленового фрагмента, что согласуется с данными для тиофен-фениленовых соолигомеров (Глава 5). Молекулярная геометрия, оптимизированная в трех различных растворителях, демонстрирует тенденцию к планаризации двухгранного угла  $\phi$  по мере роста полярности растворителя: хлороформ ( $42.5^\circ$ ), ацетонитрил ( $38.3^\circ$ ), диметилсульфоксид ( $37.7^\circ$ ).

Анализ поверхности потенциальной энергии (ППЭ) как функции двухгранного угла  $\phi$  (Рис. 78) показывает наличие трех локальных максимумов на  $-10^\circ$  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. Кроме того, экспериментальные (полученные из данных РСА) значения двухгранных углов формы I практически полностью совпадают с положением минимума ППЭ в то время, как для формы II они сильно отличаются. В частности, разность торсионной энергии между значением для формы II в геометрии из данных РСА и значением, полученным из оптимизации молекулярной геометрии, согласно ППЭ, составляет примерно 5 кДж/моль. Эта разница в торсионных энергиях конформеров должна рассматриваться как один из факторов, определяющих кинетическую стабильность формы I: для того, чтобы произошла трансформация ВФМРТ из формы I в форму II молекула должна преодолеть кинетический торсионный барьер, что компенсируется термодинамически за счет эффекта кристаллического окружения.

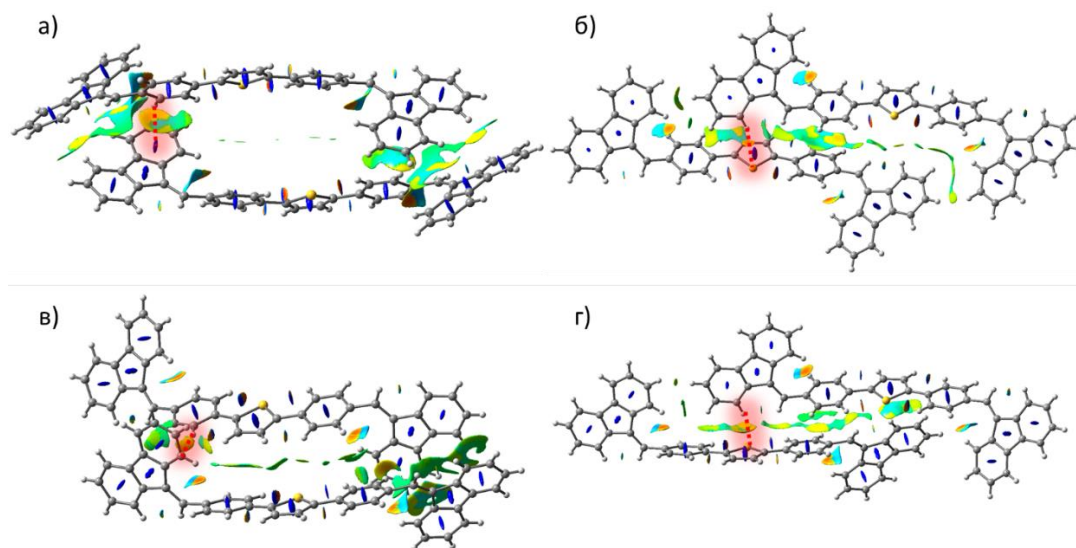


**Рисунок 78.** Поверхность потенциальной энергии ВФМРТ как функция двухгранного угла  $\phi$  в основном (а) и возбужденном  $S_{1r}$  (б) состояниях. Красные и синие точки и стрелки обозначают экспериментальные (из данных РСА) значения углов  $\phi$  для формы-I и формы-II соответственно. Голубые стрелки и пунктирные линии обозначают степень торсионной свободы при комнатной температуре.

Оптимизированная геометрия состояния  $S_{1r}$  является более планарной, чем оптимизированное основное, невозбужденное состояние с характеристическими углами:  $\phi(\phi') = \pm 26^\circ$ . Таким образом наблюдается значительная реорганизация молекулярной геометрии при возбуждении, что согласуется с большим стоковым сдвигом для данного соединения. Было показано, что вращательные барьеры в возбужденном состоянии на оптимизированной ППЭ при вращении вокруг двухгранного угла  $\phi$  в  $\sim 1.5$  раза выше по

сравнению с основным, невозбужденным состоянием (Рис. 78б). Тем не менее, несмотря на увеличение жесткости возбужденного состояния, его молекулярная геометрия все еще остается депланаризованной, что, вероятно, приводит к отсутствию тонкой структуры спектра фотолюминесценции (в отличие от олиготиофенов, олигофуранов, аценов, производных дистирилбензола и других планарных систем).

Энергия 0-0 перехода была рассчитана для молекулярных геометрий, полученных из данных рентгеновской дифракции без дополнительного окружения, а также в присутствии электростатических зарядов, имитирующих эффект кристаллического окружения. Согласно расчетным данным, 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 I). Таким образом, можно сделать вывод, что разница в конформации между геометрией формы I и формы II дает основной вклад в разницу между их ФЛ свойствами.



**Рисунок 79.** Изоповерхности приведенного градиента электронной плотности ( $s = 0.5$  а.е. красные и синие значения на изоповерхности соответствуют шкале  $-0.010$  а.е.  $< \text{sign}(\lambda_2) \rho(r) < +0.010$  а.е.) рассчитанные для (а, б) – димеров формы-I, (в, г) – димеров формы-II. Синие цвета соответствуют отталкивающим, красные/желтые – связывающим и слабо связывающим взаимодействиям.

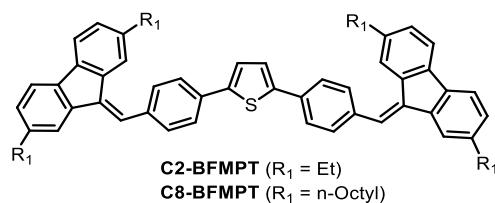
Анализ приведенного градиента электронной плотности (RDG)[281] основного, оптимизированного состояния показал (Рис. 79) присутствие нескольких областей нековалентных взаимодействий: между атомами  $H^6 \dots S^1$  и между атомами  $H^{10} \dots H^2$ , которые сочетают связывающие и отталкивающие взаимодействия в равной мере; между атомом  $H^{29b}$  и  $\pi$ -системой ароматического кольца. Анализ RDG для димеров формы I и формы II

показал, что близкие контакты, обнаруженные по данным рентгеноструктурного анализа, в действительности соответствуют областям связывающих взаимодействий, форма которых схожа для обоих димеров. Помимо этого, анализ поверхности Хиршфельда для кристаллической структуры формы I и формы II показывает, что статистический вклад различных межмолекулярных взаимодействий в поверхность идентичен для обеих форм, данные представлены в работе.[39]

Принимая во внимание привлекательные ФЛ свойства для твердых материалов на основе ВФМРТ, конформационную подвижность, усиление люминесценции в агрегированном состоянии, а также отсутствие ухудшения оптических свойств кристаллических материалов после термического воздействия можно отметить перспективность производных на основе ВФМРТ для дальнейшего получения механо- и термо-активных светоизлучающих материалов. В частности, чрезвычайно востребованными являются материалы, обладающие обратимым откликом на воздействия внешней среды (механические, термические, растворитель, давление и т.п.).

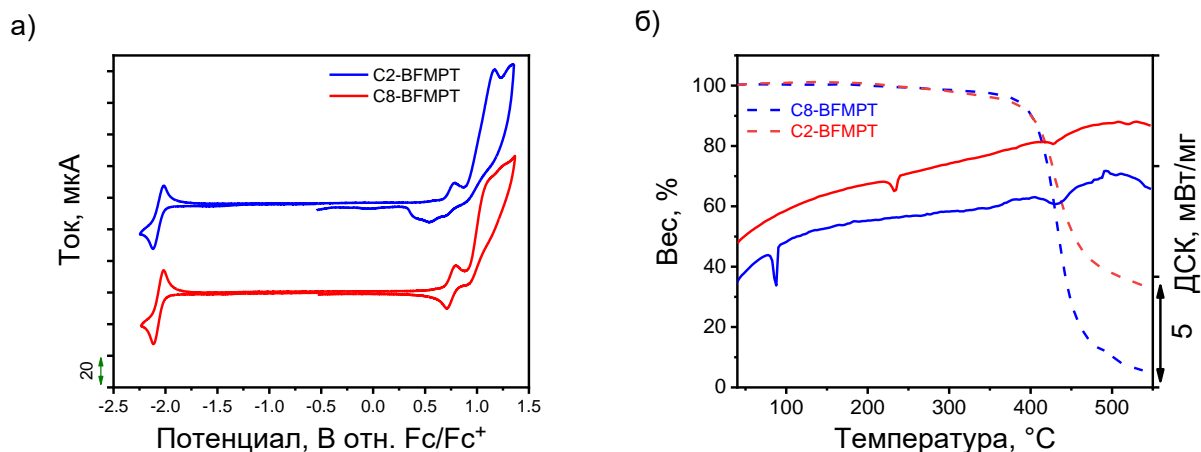
#### **4.2 Алкил-замещенные производные бис(4-((9H-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена**

Одним из недостатков бис(4-((9H-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена рассмотренного в предыдущем разделе, является низкая растворимость, что приводит к долгой кристаллизации и, возможно, необратимости фазовых переходов. Для решения данных проблем, а также, потенциально, для придания материалам “мягкости” и гибкости, с учетом результатов полученных для гибких кристаллов на основе 1,4-бис(5'-гексил-[2,2'-битиофен]-5-ил)бензола было проведено исследование производных бис(4-((9H-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена с октильными и этильными заместителями. Структуры 2,5-бис(4-((2,7-диэтил-9H-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена (C2-ВФМРТ) и 2,5-бис(4-((2,7-диоктил-9H-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена (C8-ВФМРТ) представлены на рисунке 80. Соединения были синтезированы и охарактеризованы комплексом физико-химических методов в НИОХ СО РАН, данные представлены в работе.[36] Методом циклической вольтамперометрии в растворе (Рис. 81а) показано, что исследуемые производные обладают обратимыми первыми волнами окисления и восстановления. Оценка энергии граничных орбиталей для алкилированных производных дает схожие значения с ВФМРТ,  $E_{\text{ВЗМО}} = -5.50$  эВ;  $E_{\text{НСМО}} = -2.78$  эВ, что свидетельствует о незначительном влиянии заместителей на соответствующие энергетические уровни.



**Рисунок 80.** Структуры 2,5-бис(4-((2,7-диалкил-9H-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофенов.

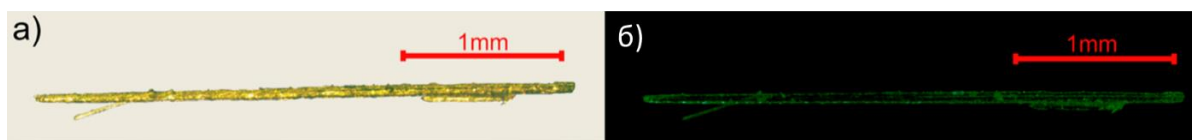
2,5-бис(4-((2,7-диалкил-9H-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофенов.



**Рисунок 81.** а) Циклические вольтамперограммы C2- и C8-BFMPT в растворе дихлорметана, б) Данные термогравиметрии (пунктирные линии) и дифференциальной сканирующей калориметрии (сплошные линии) C2-BFMPT (красный) и C8-BFMPT (синий) в атмосфере гелия.

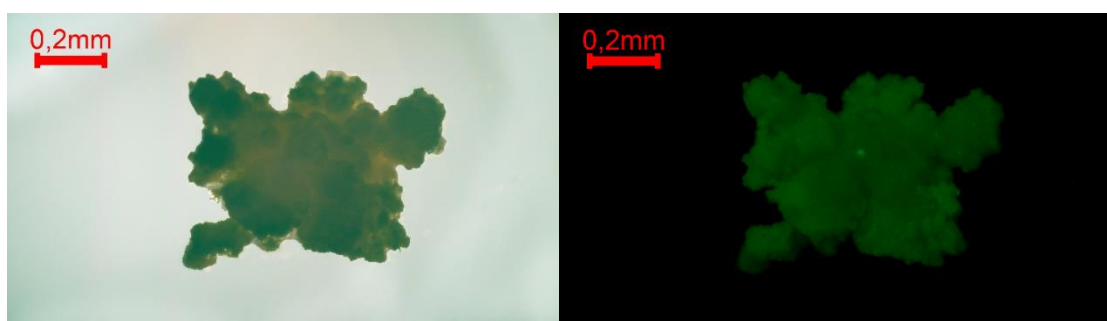
На рисунке 81б представлены данные термического анализа исследуемых соединений. Установлено, что оба производных имеют высокую термическую стабильность, с температурой потери 10% массы  $\sim 400^\circ\text{C}$ . При этом температуры плавления существенно ниже по сравнению с незамещенным производным ( $326^\circ\text{C}$ ) и составили  $226^\circ\text{C}$  и  $84^\circ\text{C}$  для C2-BFMPT и C8-BFMPT соответственно. Растворимость полученных соединений возрастает при введении заместителей: в то время, как BFMPT имеет достаточно низкую растворимость в толуоле  $\sim 2.5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ , растворимость C2-BFMPT составила  $\sim 1.3 \cdot 10^{-2}\text{M}$ , а оценка нижней границы растворимости для C8-BFMPT в толуоле составила 0.2 M. Таким образом, введение алкильных заместителей существенно ослабляет межмолекулярные взаимодействия, что сказывается на кристалличности, структуре и оптических свойствах исследуемых материалов.

Кристаллы C2-BFMPT были получены методом диффузии паров растворителей (толуол-изопропанол), и имели игольчатую морфологию (Рис. 82а). При облучении светом с длиной волны 405 нм кристаллы излучают в зеленой области (Рис. 82б).



**Рисунок 82.** Оптические микроизображения кристаллов C2-BFMPT в проходящем свете (a) и при облучении светом с длиной волны 405 нм (b).

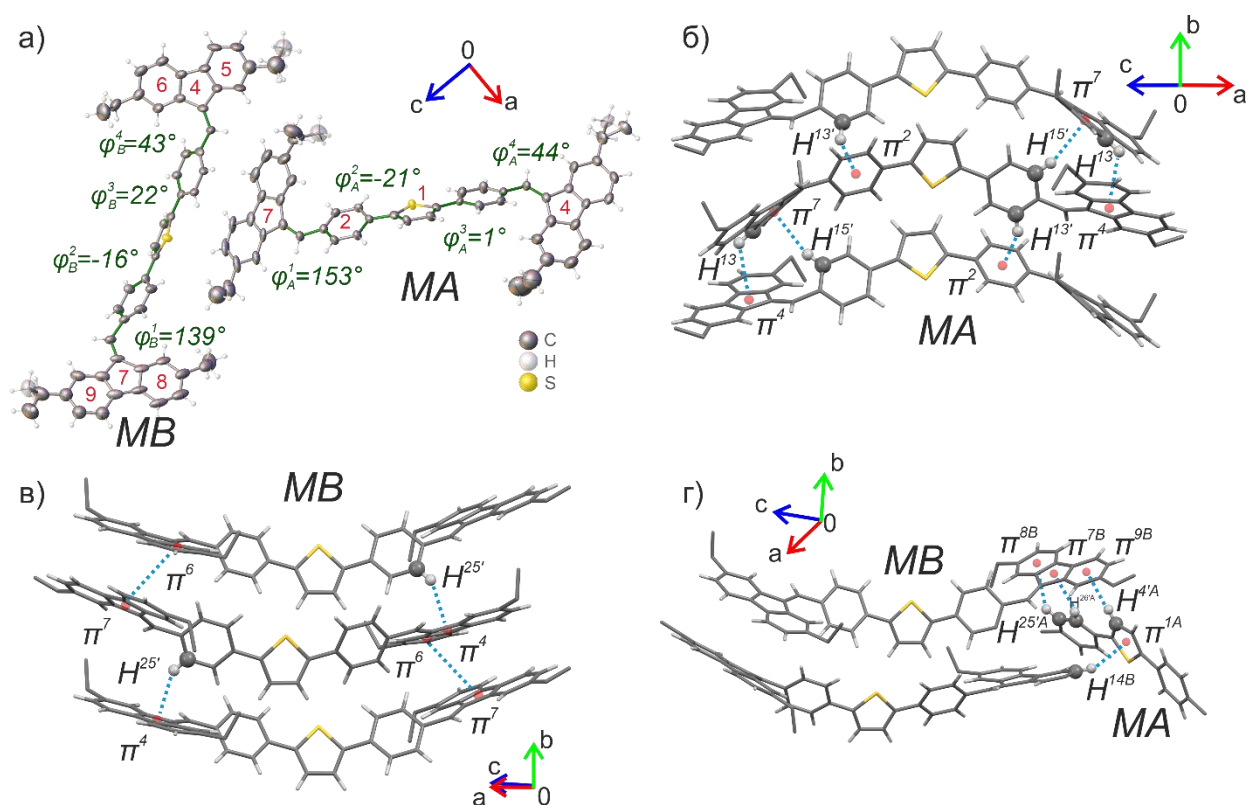
Кристаллы C8-BFMPT выращивались из смеси растворителей, а также методом медленного испарения, однако ни одна из используемых систем (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, толуол, бензол, дихлорбензол, этилацетат, ТГФ, ацетон, ацетонитрил (в качестве растворителей) и гексан, *i*-PrOH и MeOH (в качестве осадителей) не позволила получить кристаллы приемлемого качества. Образец, как правило, кристаллизовался в форме поликристаллического порошка (Рис. 83), не пригодного для исследования методом монокристаллической рентгеновской дифракции. Это было отнесено к разупорядочиванию алкильных групп и слабым межмолекулярным взаимодействиям в твердых материалах на основе (чистого) C8-BFMPT. Однако для того, чтобы получить кристаллы приемлемого качества был использован многообещающий подход кристаллизации с использованием низкомолекулярной добавки – антрацена (результаты представлены в главе 8).



**Рисунок 83.** Оптические микроизображения кристаллизованных образцов C8-BFMPT в проходящем свете (слева) и при облучении светом 405 нм (справа).

C2-BFMPT кристаллизуется в хиральной моноклинной группе симметрии ( $P2_1$ ) с двумя молекулами в независимой части элементарной ячейки, обозначенными как *Молекула А (МА)* и *Молекула В (МВ)*. Независимая часть элементарной ячейки с соответствующими обозначениями представлена на рисунке 84а. Этильные группы разупорядочены и не образуют С-Н $\cdots$ π взаимодействий (Рис. 84). Конформация молекул описывается 4 торсионными углами  $\varphi$  (Рис. 84а). Молекулярная конформация молекул C2-BFMPT является непланарной из-за внутримолекулярного отталкивания тиофениленового остова и флуоренилиденовых фрагментов, как и в случае BFMPT. Нековалентные взаимодействия в структуре образуются вдоль оси *b* – вдоль направления наиболее быстрого роста кристаллов. *Молекулы А* образуют стопки за счет С-Н $\cdots$ π взаимодействий между фенильными и флуореновыми группами ( $C^{13'}-H\cdots\pi^2$ ,  $C^{13(C8)}-H\cdots\pi^4$

и  $C^{15'}-H\cdots\pi^8$ ) (Рис. 84б). Молекулы *B* образуют стопки за счет  $\pi$ -стекинг взаимодействий между флуореновыми группами ( $\pi^7-\pi^6$ ) и С-Н $\cdots\pi$  взаимодействиями между фенильными фрагментами и флуореном ( $C^{25'}-H\cdots\pi^4$ ; Рис. 84в). Таким образом, флуореновые фрагменты молекул *B* образуют  $\pi$ -стекинг, в то время как флуореновые группы молекул *A* участвуют только в С-Н $\cdots\pi$  взаимодействиях. Молекулы *A* и *B* связаны С-Н $\cdots\pi$  контактами между флуореновыми фрагментами ( $C^{14B}-H\cdots\pi^{1A}$ ,  $C^{25'A}-H\cdots\pi^{8B}$ ,  $C^{26'A}-H\cdots\pi^{7B}$ ,  $C^{4'A}-H\cdots\pi^{9B}$ ; Рис. 84г). Кристаллизация и анализ структуры С8-BFMPT представлены в главе 8.



**Рисунок 84.** Кристаллическая структура С2-BFMPT с разупорядоченными этильными группами, двугранными углами ( $\varphi^1$ ,  $\varphi^2$ ,  $\varphi^3$ ,  $\varphi^4$ ) и нумерацией циклов, участвующих в нековалентных взаимодействиях (а); фрагменты кристаллической структуры С2-BFMPT и межмолекулярные взаимодействия между молекулами *A* (б) и молекулами *B* (в) и между молекулами *MA* и *MB* (часть молекулы *MA* удалена для наглядности) (г). Пунктирными линиями указаны нековалентные взаимодействия. Стрелками показаны направления кристаллографических осей.

Спектры поглощения и ФЛ для С2-BFMPT и С8-BFMPT были записаны в растворе тетрагидрофурана. Соответствующие кривые и фотофизические параметры представлены на рисунке 85 и в таблице 7. Оба производных имеют низкую излучающую способность и широкий, неразрешенный спектр ФЛ в растворе, что объясняется высокой торсионной свободой и быстрой излучательной релаксацией возбужденного состояния, что было показано для незамещенного соединения. Относительно большой стоксов сдвиг для С2-

BFMPT и C8-BFMPT (0.8 эВ и 0.72 эВ) также свидетельствует о существенной перестройке молекулярной геометрии в возбужденном состоянии. Далее были исследованы ФЛ свойства в бинарных смесях ТГФ-вода с различным соотношением и постоянной концентрацией соединения (Рис. 85в, г). Оба исследуемых соединения имеют усиление люминесценции в агрегированном состоянии и интенсивность ФЛ возрастает в 32 и 11 раз при добавлении 90% воды соответственно для C2-BFMPT и C8-BFMPT. Большой рост интенсивности ФЛ для C2-BFMPT объясняется более сильными межмолекулярными взаимодействиями и более плотной структурой.

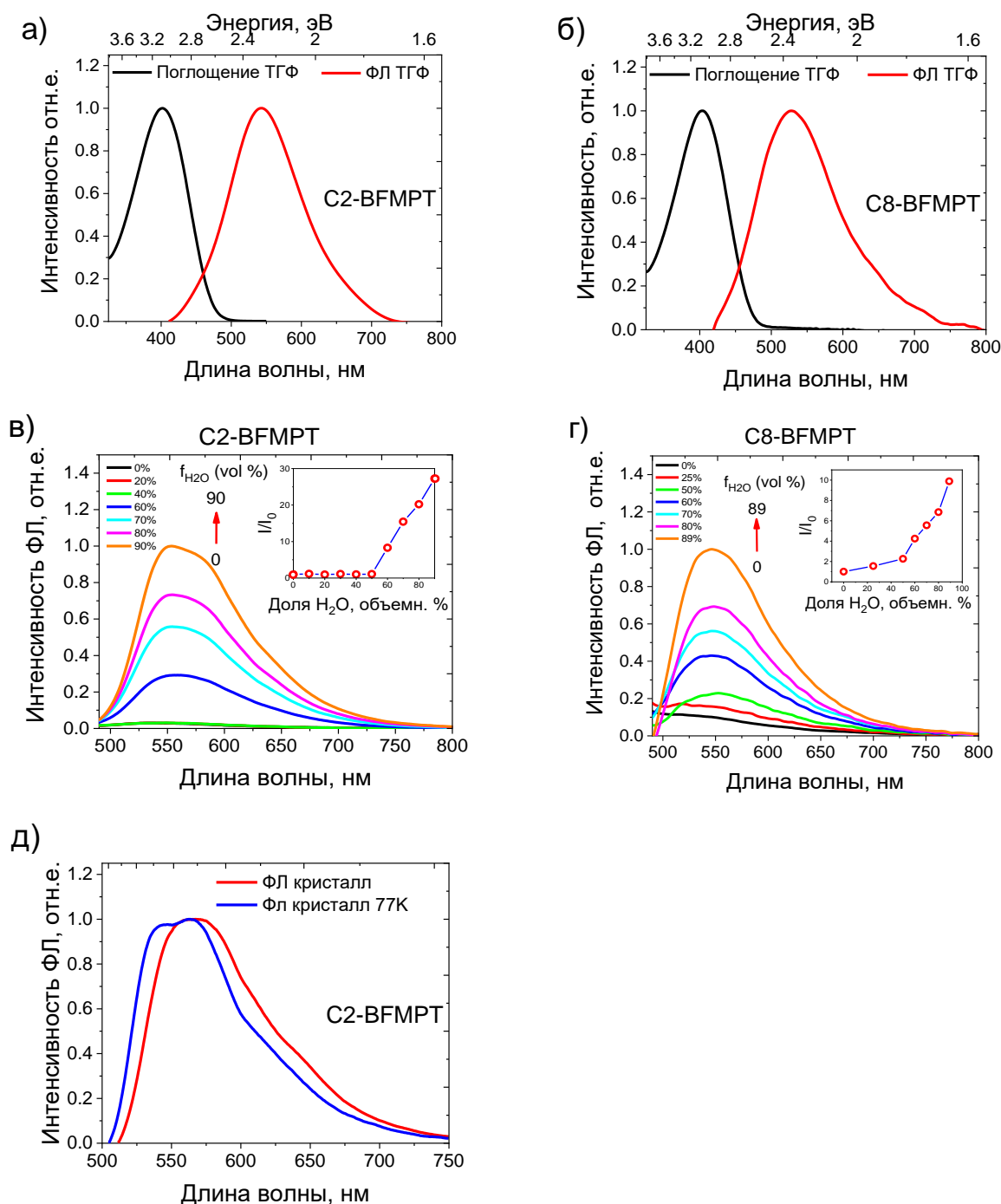
**Таблица 7.** Фотофизические свойства C2-BFMPT в растворе и твердой фазе и C8-BFMPT в растворе.

	$\lambda_{\text{погл}}$ , нм	$\lambda_{\text{ФЛ}}$ , нм	Стоксов сдвиг, эВ	КВ ФЛ, %
C2-BFMPT в ТГФ	402	542	0.80	<0.1
C8-BFMPT в ТГФ	404	528	0.72	<0.1
C2-BFMPT кристалл	–	562	–	5
C2-BFMPT кристалл при охлаждении (~77К)	–	547, 562	–	5

$\lambda_{\text{погл}}$  и  $\lambda_{\text{ФЛ}}$  – максимумы поглощения и ФЛ.

Далее были исследованы ФЛ свойства кристаллов C2-BFMPT с помощью интегрирующей сферы. Максимум ФЛ кристалла C2-BFMPT имеет батохромный сдвиг по сравнению с раствором, КВ ФЛ составил 5%. Для кристаллов C8-BFMPT не удалось измерить сигнал ФЛ ввиду низкой излучающей способности данного материала, что объясняется высокой структурной разупорядоченностью, дефектами и рассеянием. Однако, следует отметить, что с помощью кристаллизации методом добавок был получен полиморф C8-BFMPT, который имеет другую структуру (отличную от выделенного после синтеза образца) и большую эффективность фотолюминесценции (данные представлены в главе 8). Таким образом, ослабление межмолекулярных взаимодействий в кристаллах алкил-замещенных производных BFMPT приводит к снижению эффективности фотолюминесценции данных материалов, причем, чем длиннее алкильный заместитель, тем меньше КВ ФЛ. Для того, чтобы дальше исследовать оптические свойства производных C2-BFMPT и установить эффект жесткого молекулярного окружения были записаны спектры ФЛ кристаллов при охлаждении (образцы охлаждались в жидком азоте и затем, непосредственно сразу после этого, были записаны спектры ФЛ в интегрирующей сфере). Не обнаружено существенного влияния охлаждения на КВ ФЛ, наблюдался только

незначительный гипсохромный сдвиг и появление более разрешенной структуры спектра (данные для C8-BFMPT обсуждаются в главе 8).

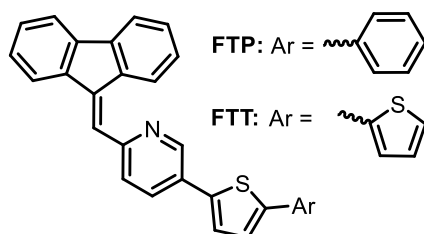


**Рисунок 85.** Данные оптической спектроскопии для C2-BFMPT (слева) и C8-BFMPT (справа): а), б) спектры поглощения (черный) и фотолюминесценции (красный) в растворе ТГФ ( $10^{-5}$ М); в), г) спектры фотолюминесценции бинарных смесей ТГФ-вода с различным соотношением (0 – 90%) при постоянной концентрации соединения ( $10^{-5}$ М); на вставке показана зависимость отношения спектральной интенсивности ( $I$ ) к начальной интенсивности ( $I_0$ ) от доли воды; длина волны возбуждения 365 нм; д) спектры ФЛ кристаллов C2-BFMPT при комнатной температуре (красный) и при охлаждении (синий).

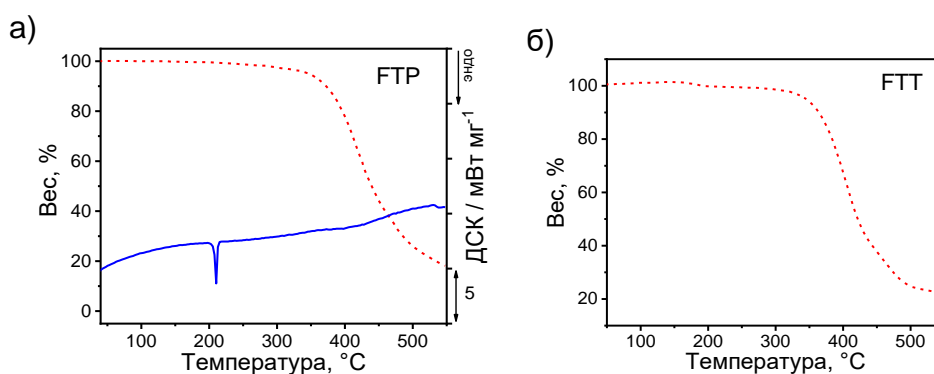
Таким образом, в данной части работы было изучено влияние введения алкильных заместителей на структуру, физико-химические и оптические свойства производных бис(4-((9Н-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена. Установлено, что введение алкильных заместителей приводит к ослаблению межмолекулярных взаимодействий, что отражается в снижении плотности, температуры плавления и увеличении растворимости. Несмотря на то, что оба производных, качественно, показали эффект усиления люминесценции в твердом теле, квантовый выход данных материалов очень низкий, что объясняется ослаблением межмолекулярных взаимодействий и неплотной кристаллической упаковкой. Таким образом, введение алкильных заместителей является одним из инструментов ослабления межмолекулярных взаимодействий и улучшения растворимости, однако необходим баланс между количеством заместителей их “длиной” и “жесткостью” (кристаллической) структуры для сохранения высокой излучающей способности в твердой фазе.

#### 4.3 Производные 2-((9Н-флуорен-9-илиден)метил)пиридина

Одной из особенностей производных бис(4-((9Н-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена является внутримолекулярное отталкивание атомов водорода флуоренового и фениленового фрагментов. В данной части работы, для того, чтобы исследовать эффект возможной планаризации флуоренилиденовых производных исследовались соединения на основе 2-((9Н-флуорен-9-илиден)метил)пиридинового структурного фрагмента. Синтез и характеристика соединений представлены в работе.[38] Поскольку атом азота пиридинового цикла имеет неподеленную пару, в таких соединениях могут возникать внутримолекулярные взаимодействия. На рисунке 86 представлены структуры исследуемых соединений. Согласно данным термогравиметрии оба соединения разлагаются при возгонке и не наблюдается полной потери массы образца (Рис. 87), как и в случае ВФМРТ, что свидетельствует о том, что флуоренилиденовые производные нестабильны при сублимации.

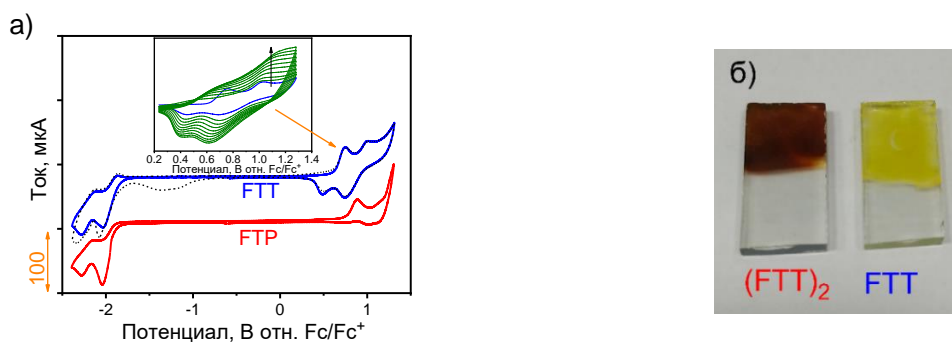


**Рисунок 86.** Структуры 2-((9Н-флуорен-9-илиден)метил)-5-(5-фенилтиофен-2-ил)пиридина (FTP) и 2-((9Н-флуорен-9-илиден)метил)-5-([2,2'-бителиофен]-5-ил)пиридина (FTT).



**Рисунок 87.** а) Данные термогравиметрии (красный пунктир) и дифференциальной сканирующей калориметрии (синий) FTP в инертной атмосфере; б) данные термогравиметрии FTT в инертной атмосфере (данные ДСК данного соединения представлены на рис. 96).

Электрохимические свойства соединений были изучены методом циклической вольтамперометрии в растворе дихлорметана (Рис. 88а, табл. 8). Оба производных имеют необратимый пик окисления с немного большим потенциалом для FTP. FTT, благодаря наличию незамещенного  $\alpha$ -положения тиофена, подвергается необратимой электрохимической димеризации (Рис. 88а, вставка)[296] с образованием пленки коричневого цвета на поверхности рабочего электрода (Рис. 88б). Полученный  $(FTT)_2$  димер имеет меньший электрохимический зазор  $\sim 1.38$  эВ; также в результате димеризации потенциал восстановления смещается сильнее чем окисления (Рис. 88а). Поскольку производное FTP не имеет незамещенного по  $\alpha$ -положению тиофена оно не участвует в процессах электрохимической окислительной димеризации.

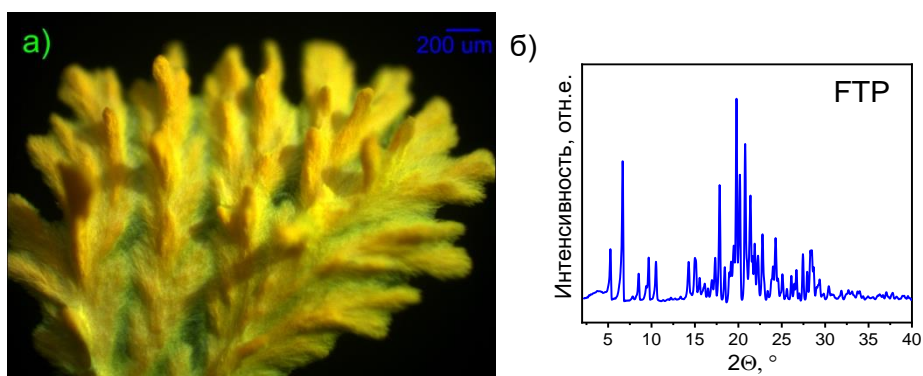


**Рисунок 88.** а) Циклические вольтамперограммы исследуемых соединений в растворе дихлорметана FTP (сплошной красный), FTT первый скан (сплошной синий) и второй скан (черный пунктир); на вставке показано циклирование потенциала в диапазоне 0.2-1.3В; б) оптическое изображение пленки димера  $(FTT)_2$ , полученной с помощью электрохимической димеризации на поверхности прозрачного проводящего электрода (оксид олова, допированный фтором; слева) в сравнении с нанесенной пленкой FTT (справа).

**Таблица 8.** Электрохимические характеристики исследуемых соединений.  $E_{Ox}$  и  $E_{Red}$  – потенциалы начала окисления и восстановления,  $E_g$  – электрохимический зазор.

	$E_{Ox}$ , В отн. $Fc/Fc^+$	$E_{Red}$ , В отн. $Fc/Fc^+$	$E_{ВЗМО}$ , эВ	$E_{НСМО}$ , эВ	$E_g$ , эВ
FTP	0.76	-1.84	-5.56	-2.96	2.60
FTT	0.63	-1.83	-5.43	-2.97	2.46
(FTT) <sub>2</sub>	0.45	-0.93	-5.25	-3.87	1.38

В ходе работы удалось получить кристаллы, пригодные для PCA, только для FTT, путем медленной диффузии паров гексана в раствор соединения в  $CH_2Cl_2$ . В случае FTP использовались различные методы кристаллизации, такие как диффузия паров растворителей и медленное испарение (системы:  $CH_2Cl_2$ /гексан, толуол/*i*-PrOH, бензол/*i*-PrOH, этилацетат, ТГФ, дихлорбензол, ацетон, ацетонитрил в качестве растворителей), однако это не улучшило качество поликристаллических образцов с «ватной» микроструктурой (Рис. 89а). Поэтому, для FTP приведена только порошковая дифрактограмма, свидетельствующая о кристаллической природе образца (Рис. 89б).

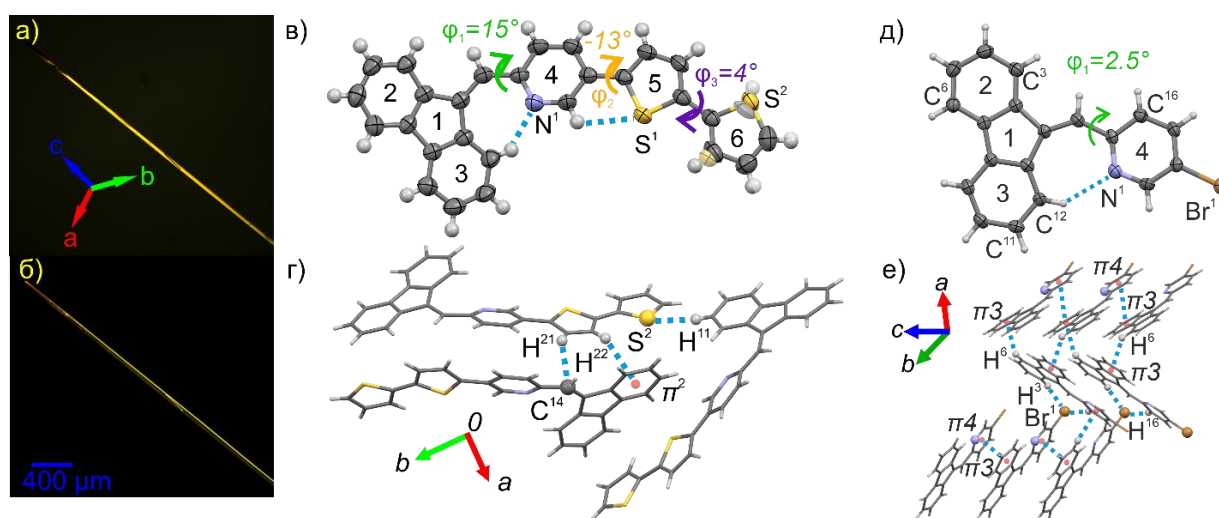


**Рисунок 89.** а) оптическое микроизображение при облучении синим светом (405 нм) и б) рентгеновская порошковая дифрактограмма поликристаллического образца FTP.

На рис. 90а представлено изображение кристалла FTT, полученное с помощью оптической микроскопии в скрещенных поляризаторах и при облучении синим светом. Кристаллы FTT имеют игольчатую форму с направлением роста вдоль оси *c*; при оптическом возбуждении на длине волны 405 нм наблюдалась флуоресценция оранжевого цвета (Рис. 90б). Конформация FTT в кристалле является непланарной, двугранный угол  $\phi_1$  между пиридиновым циклом и флуореновым фрагментом составляет  $15^\circ$  (Рис. 90в), что отличается от плоской геометрии FTT в газовой фазе в основном состоянии (см. ниже). Следует отметить, что концевой тиофеновый фрагмент разупорядочен в соотношении 3:1, с альтернативной конформацией развернутой на  $180^\circ$  (Рис. 90в). Молекулы FTT образуют

паркетную упаковку за счет  $C^{21}-H \cdots C^{14}$  и  $C^{22}-H \cdots \pi^2$  взаимодействий и цепочки вдоль оси  $c$  за счет  $C^{11}-H \cdots S^2$  взаимодействий (Рис. 90г). Перечисленные взаимодействия могут быть причиной депланаризации флуорен-пиридинового фрагмента. Таким образом, ФТТ принимает неплоскую конформацию при кристаллизации из-за эффекта кристаллического окружения.

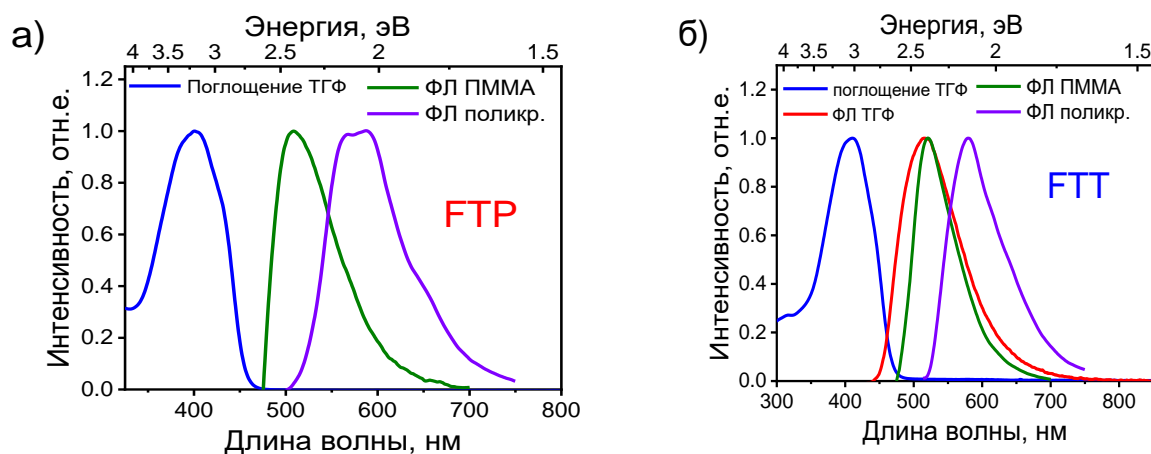
Чтобы показать возможность 2-((9Н-флуорен-9-илиден)метил)пиридина к планаризации была исследована структура предшественника ФТР и ФТТ – 2-((9Н-флуорен-9-илиден)метил)-5-бромпиридина (F-Br). Соединение было кристаллизовано методом физического парового транспорта, кристаллическая структура изображена на Рис. 90д, е. В отличие от ФТТ производное F-Br продемонстрировало почти планарную конформацию флуоренового и пиридинового циклов ( $\varphi_1=2.5^\circ$ ), стабилизированную  $\pi$ -стекинг и  $C-H \cdots Br$  межмолекулярными взаимодействиями (Рис. 90б). Таким образом, в кристаллическом состоянии возможно сохранение планарности флуоренилиденового и пиридинового фрагментов, что подтверждает влияние кристаллического поля на депланаризацию ФТТ.



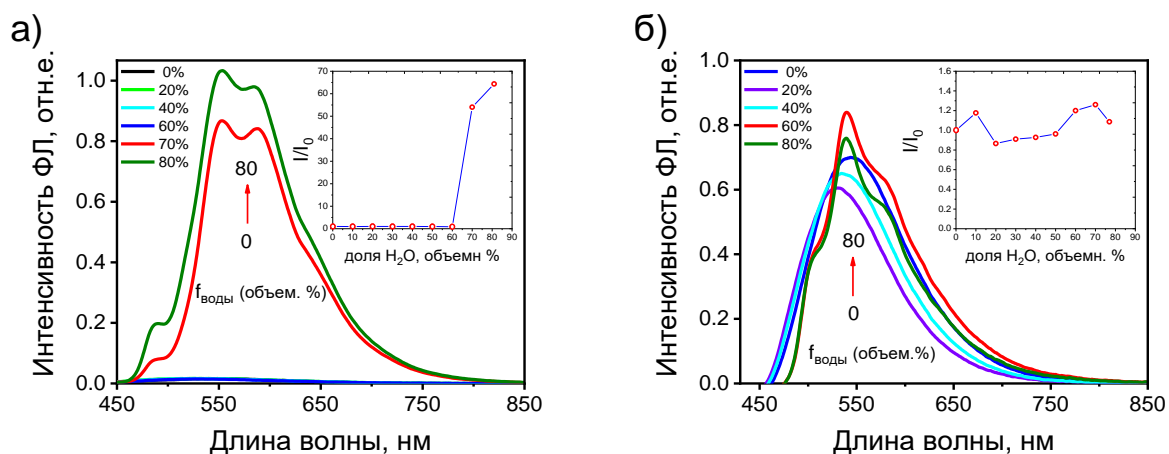
**Рисунок 90.** (а) Оптические микроизображения монокристаллов ФТТ в скрещенных поляризаторах и (б) при облучении синим лазером (405 нм); (в) разупорядоченная молекулярная структура, нумерация циклов и двугранные углы ( $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ ,  $\varphi_3$ ) ФТТ; (г) фрагмент кристаллической структуры и межмолекулярные взаимодействия ФТТ, вид вдоль оси  $c$ . (д) Молекулярная структура, нумерация атомов и циклов, участвующих в нековалентных взаимодействиях и (е) фрагмент кристаллической структуры с межмолекулярными взаимодействиями F-Br. Пунктирными линиями указаны нековалентные взаимодействия, а стрелками – ориентация кристаллографических осей.

На рисунке 91 представлены спектры поглощения и фотолюминесценции ФТР и ФТТ в растворе ТГФ. Соответствующие параметры представлены в таблице 9. Производное ФТР в растворе имеет очень слабую ФЛ, которую не удалось надежно измерить из-за

присутствия небольших количеств высоколюминесцентных примесей (предположительно ТФСО, ввиду самодопирования).[244] Квантовый выход ФЛ ФТР в растворе оценивается как <0.04%. ФТТ дает измеримый сигнал ФЛ в растворе, однако КВ ФЛ также очень низкий – 0.28%. Измерения методом времязрешенной ФЛ спектроскопии (Рис. 91а) показали, что сигнал ФЛ ФТТ в растворе ТГФ спадает моноэкспоненциально с характеристическим временем 0.3 нс. Несмотря на планарную геометрию, низкий квантовый выход ФЛ исследуемых соединений в растворе можно объяснить образованием внутримолекулярных N...N взаимодействий с частичным переносом заряда. Для того, чтобы установить поведение исследуемых систем при кристаллизации были записаны спектры ФЛ в бинарных смесях ТГФ:H<sub>2</sub>O (Рис. 92). Производное тиофен-фениленового сополимера ФТР имеет выраженный эффект усиления люминесценции с ростом интенсивности в ~60 раз при добавлении 80% воды (Рис. 92а, вставка). Для ФТТ не обнаружено явного тренда усиления ФЛ при кристаллизации из тетрагидрофурана.



**Рисунок 91.** Данные оптической спектроскопии: а) ФТР и б) ФТТ; поглощение (синий) и ФЛ (красный) в растворе ТГФ ( $10^{-5}$ М); спектры ФЛ в матрице полиметилметакрилата (зеленый) и спектры ФЛ поликристаллического образца (фиолетовый); длина волны возбуждения 365 нм для раствора в ТГФ и 405 нм для твердых растворов и поликристаллических образцов.



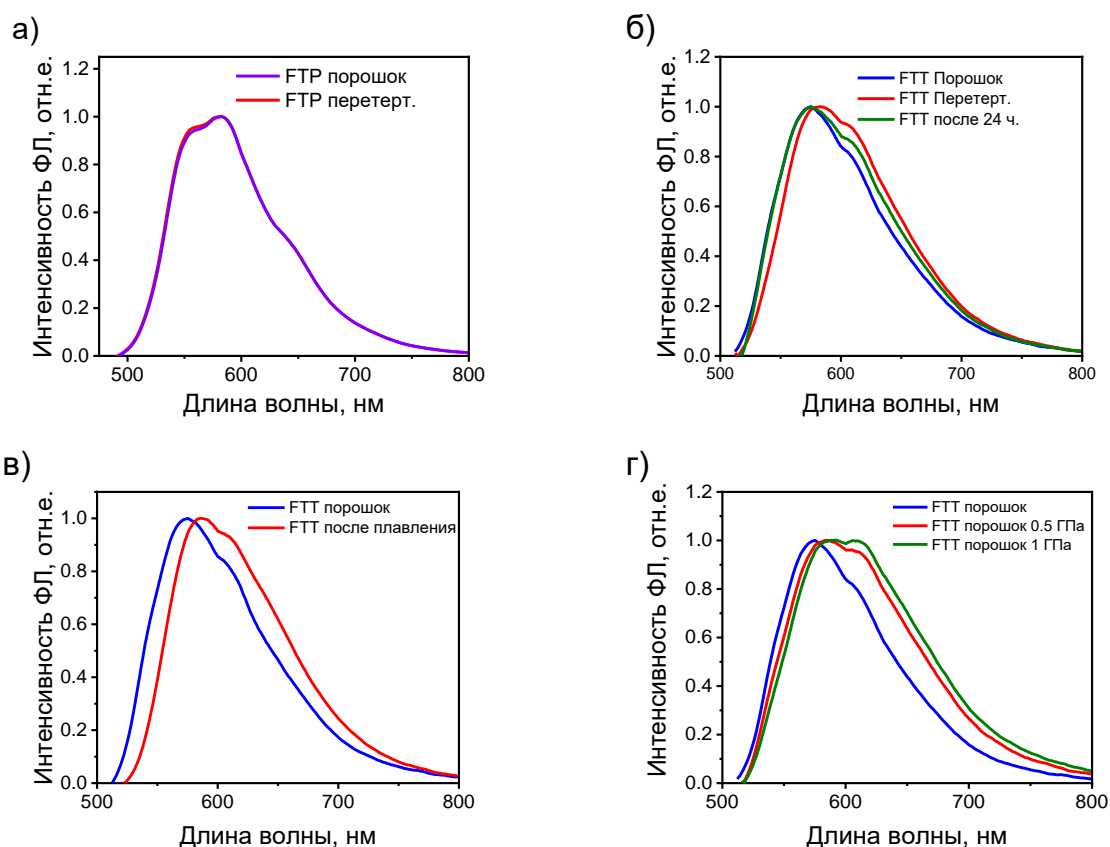
**Рисунок 92.** Спектры ФЛ ФТР (а) и ФТТ (б) в бинарных смесях ТГФ:Н<sub>2</sub>О с различным содержанием воды (0-80%) при постоянной концентрации соединения (10<sup>-5</sup>М); на вставках показаны зависимость отношения спектральной интенсивности (I) к начальной интенсивности (без добавления воды, I<sub>0</sub>) от доли воды; длина волны возбуждения 365 нм.

**Таблица 9.** Данные оптической спектроскопии для исследуемых соединений в жидких и твердых растворах.

	$\lambda_{\text{погл}}$ , нм <sup>а</sup>	$\lambda_{\text{ФЛ}}$ , нм <sup>б</sup>	Стоксов сдвиг, эВ	КВ ФЛ, %	$\tau$ , нс
ФТР в ТГФ	404	—	—	< 0.04	< 0.05
ФТТ ТГФ	410	512	0.62	0.28	0.30
ФТР в ПММА	406	501	0.57	1.0	0.63
ФТТ в ПММА	412	513	0.59	6.0	0.80

$\lambda_{\text{погл}}$  и  $\lambda_{\text{ФЛ}}$  – максимумы поглощения и ФЛ.

Далее были исследованы ФЛ свойства ФТР и ФТТ в твердых растворах (2% по массе в полиметилметакрилате, ПММА) и кристаллических образцах. Спектры поглощения исследуемых соединений в твердых растворах в ПММА имели практически такую же форму и положение, как и в растворах в ТГФ. Квантовые выходы ФЛ ФТР и ФТТ в твердых растворах составили 1% и 6% соответственно, что можно объяснить фиксацией молекул в непланарной конформации полимерной матрицей. Аналогично жидким растворам, кинетика ФЛ в твердых растворах для исследуемых систем описывалась моноэкспоненциальной функцией с небольшим вкладом сигналов высоколюминесцирующих примесей. В таблице 9 представлены КВ ФЛ и времена жизни для исследуемых систем в растворах и полимерной матрице. Видно, что включение исследуемых молекул в полимерную матрицу приводит к росту квантовых выходов и увеличению времени жизни ФЛ исследуемых молекул.



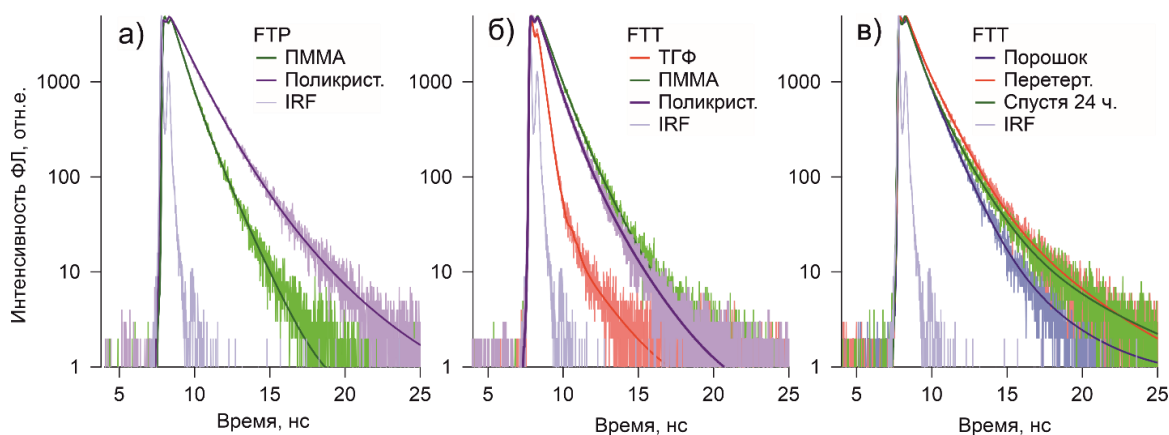
**Рисунок 93.** Спектры ФЛ исследуемых соединений полученные в интегрирующей сфере: а) FTP до (фиолетовый) и после (красный) растирания; б) FTT кристаллизованный образец (синий), после перетиравания (красный) и этот же образец после выдерживания в течение 24 ч. (зеленый); в) порошок FTT до (синий) и после нагрева при 200°C и плавления (красный); г) порошок FTT до (синий) и после приложения механического воздействия 0.5 ГПа (красный) и 1 ГПа (зеленый); длина волны возбуждения 405 нм.

В кристаллическом состоянии оба соединения имеют bathochromic shift of the fluorescence spectrum (Fig. 93a, б) compared to solutions, which can be explained by an increase in the polarizability of the medium and reabsorption. Moreover, a crystalline environment leads to a significant increase in the quantum yield of fluorescence up to 33% for FTP and 13% for FTT. Crystallization of FTP and FTT leads to a more complex fluorescence dynamics: the fluorescence kinetics for both crystalline samples is well described by a 2-exponential function. The two components have comparable amplitudes, which allows us to assume the coexistence of two emitting forms in the crystals. This can be explained by molecular disorder or by the self-dimerization effect. Average lifetimes were calculated for the studied crystals (Table 10). It is established that FTP has a longer average fluorescence lifetime, which is well consistent with the larger quantum yield of fluorescence for this compound compared to FTT.

Далее были исследованы механофлуорохромные свойства FTR и FTT при растирании в агатовой ступке (далее – порошковые образцы). Обнаружено, что при растирании FTT наблюдается батохромный сдвиг (~10 нм) спектра ФЛ (Рис. 93б), в то время как для FTR данный эффект не обнаруживается. Следует отметить, что механофлуорохромный эффект FTT частично обратимый, поскольку наблюдается обратный гипсохромный сдвиг спектра ФЛ при выдерживании образца при нормальных условиях без какой-либо дополнительной обработки (Рис. 93б). Таким образом, для производного FTT обнаружен редкий обратимый механофлуорохромизм.[297-299] Были также исследованы ФЛ свойства образца FTT после плавления и последующего охлаждения (Рис. 93в) и воздействия лабораторного гидравлического пресса (Рис. 93г). При плавлении наблюдается батохромный сдвиг спектра ФЛ, что объясняется фазовым переходом и аморфизацией образца. В случае воздействия давления также наблюдается батохромный сдвиг ФЛ, что можно объяснить увеличением плотности и диэлектрической проницаемости среды. Для того, чтобы более детально изучить механофлуорохромный эффект были записаны кинетики ФЛ образца FTT до и после растирания. Кинетики ФЛ для FTT в максимуме спектра излучения представлены на рисунке 94в. Как и в случае поликристаллического образца, кинетика ФЛ описывалась двухэкспоненциальной функцией. Средние времена жизни представлены в таблице 10. Установлено, что растирание приводит к незначительному (~17%) увеличению времени жизни ФЛ (с 0.92 нс до 1.08 нс). Кроме того, в результате выдерживания образца в лабораторных условиях время жизни ФЛ сокращается до 0.98 нс. По всей видимости, растирание образца FTT приводит к разнообразию конформаций и взаимной ориентации молекул в порошковом образце и при этом растёт вклад конформаций с длинными временами жизни. Это также согласуется с данными для кристаллов FTT – в наиболее плотноупакованной среде (кристалле) FTT имеет наименьшее время жизни ФЛ (Табл. 10). По всей видимости изменение конформации FTT путем планаризации (См. ниже) приводит к росту излучательной константы, что удлиняет время жизни ФЛ.

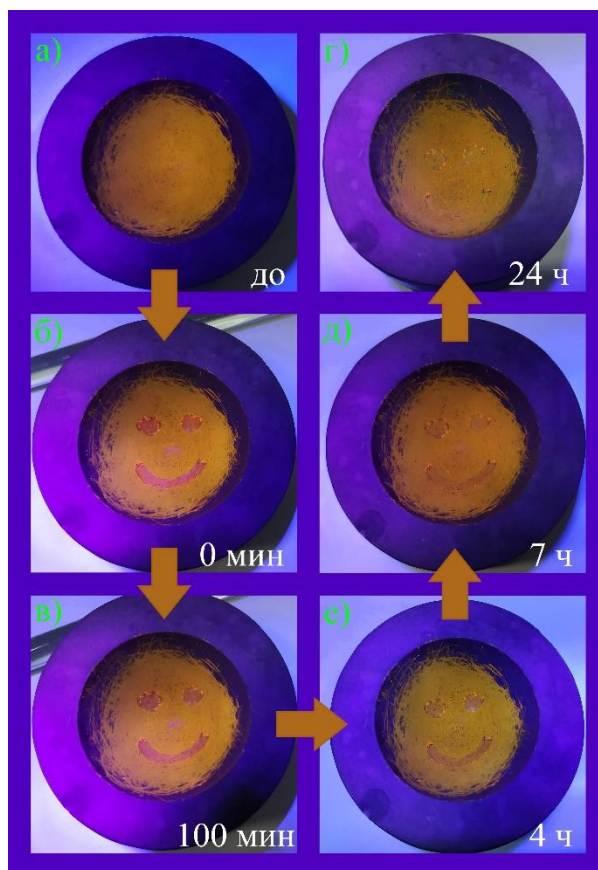
**Таблица 10.** Фотофизические свойства поликристаллических образцов FTR и FTT.

	$\lambda_{\text{ФЛ}}$ , нм	КВ ФЛ, %	$\tau_{\text{ср.}}$ , нс
FTR поликрист.	588	33	1.13
FTT поликрист.	580	13	0.81
FTT порошок	575	12	0.92
FTT перетерт.	584	10	1.08
FTT перетерт, 24ч.	575	9	0.99



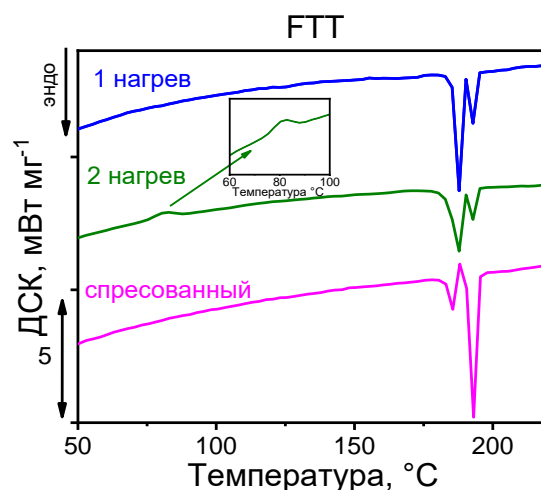
**Рисунок 94.** Временные профили ФЛ записанные в максимумах полосы излучения при возбуждении на 375 нм. а) FTR в матрице ПММА (зеленый) и поликристалле (фиолетовый); б) FTT в растворе ТГФ (красный), ПММА (зеленый) и поликристаллическом образце (фиолетовый); в) порошок FTT (синий), перетертый порошок FTT (красный) и этот же образец после выдерживания в течение 24 ч. (зеленый). Пурпурными линиями показана функция отклика прибора (IRF).

Для того, чтобы продемонстрировать потенциал использования FTT для механического нанесения изображений, было нарисовано изображение на поверхности агатовой ступки с помощью стеклянной палочки (Рис. 95). Изображение отчетливо видно при облучении образца синим светом (405 нм). На рисунке 95 также представлена эволюция изображения при выдерживании образца при нормальных условиях без каких-либо воздействий (паров растворителей, нагревания и т.п.). Установлено, что при таких условиях за несколько часов происходит снижение контраста изображения и оно становится практически неразличимым после 1 дня выдерживания в лабораторных условиях (Рис. 95г). Таким образом, FTT имеет потенциал для использования в качестве материала для нанесения изображений, механических сенсоров, датчиков давления, нанесения секретных изображений, мониторинга процессов при высоком давлении и т.п.



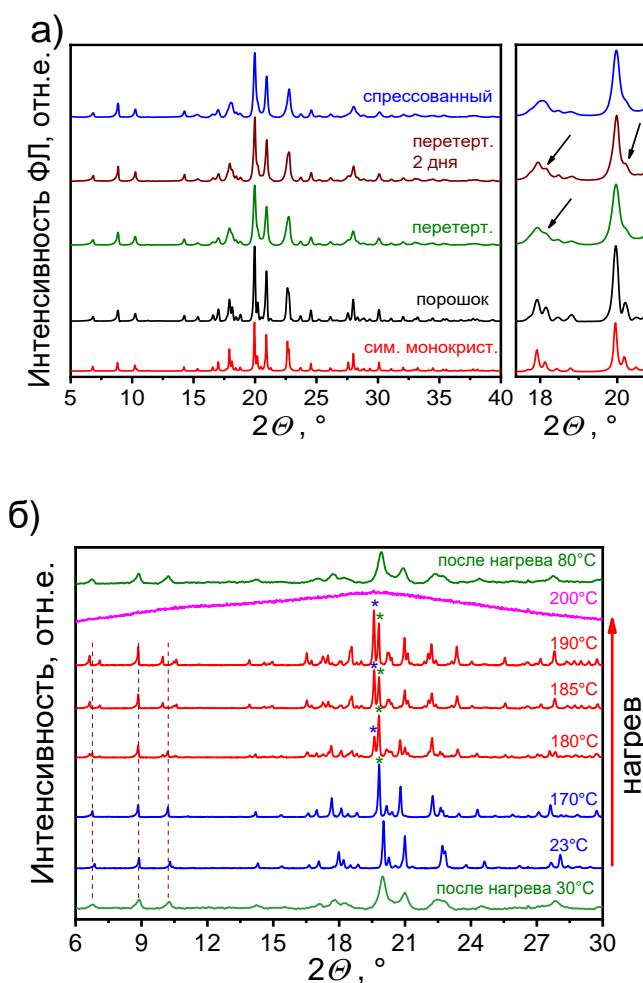
**Рисунок 95.** Изменение флуоресцентного изображения, нанесенного стеклянной палочкой на поверхности агатовой ступки с порошком ФТТ; время указано на рисунке.

Далее были изучены фазовые переходы ФТТ методом дифференциальной сканирующей калориметрии (Рис. 96). ДСК образца, полученного в результате синтеза, имеет два эндотермических пика, соответствующих твердофазному переходу (при  $\sim 187^\circ\text{C}$ ) и плавлению (при  $\sim 193^\circ\text{C}$ ). После быстрого охлаждения расплав остается аморфным до его кристаллизации при повторном нагреве ( $80^\circ\text{C}$ , Рис. 96, вставка). Образец, подвергавшийся спрессовыванию, также имеет два фазовых перехода и немного большую интенсивность пика плавления. Таким образом, согласно ДСК анализу, образец ФТТ может претерпевать частичный фазовый переход при нагревании или спрессовывании.



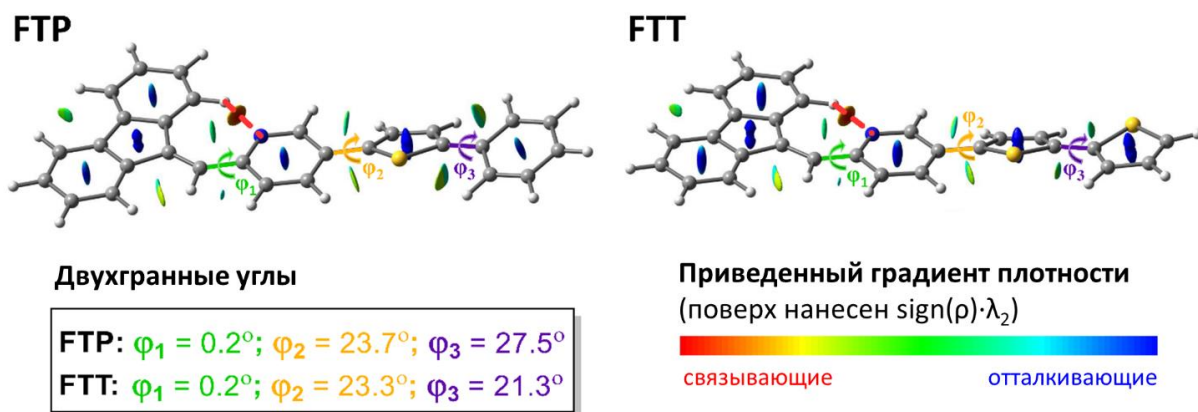
**Рисунок 96.** Данные дифференциальной сканирующей калориметрии образцов FTT в инертной атмосфере: синтезированный образец (синий), образец после плавления и охлаждения (зеленый) и образец после спрессовывания при давлении 1 ГПа (пурпурный).

Воздействия внешних стимулов на образец FTT также изучено методом порошковой рентгеновской дифракции (Рис. 97а). Экспериментальные данные порошковой рентгеновской дифракции для порошка FTT (черный) хорошо согласуются с симуляцией из данных монокристаллической дифракции (красный), что подтверждает одинаковую молекулярную геометрию и кристаллическую упаковку в порошке и монокристалле. Растирание и спрессовывание порошкового образца приводит к небольшому уширению дифракционных пиков без изменения их положения (Рис. 97а, справа). Это можно объяснить увеличением конформационного разнообразия молекул в порошке при механических воздействиях. Небольшое сужение дифракционных пиков и частичное возвращение разрешения порошкограммы при выдерживании растертого образца в течение 2-х суток (Рис. 97а, коричневый) свидетельствует о частичном (обратимом) разупорядочивании молекул в твердой фазе. Образец FTT также был изучен методом порошковой рентгеновской дифракции при переменной температуре (Рис. 97б). Установлено, что образец, как минимум частично, подвергается обратимому фазовому переходу при температурах  $>180^{\circ}\text{C}$  с образованием новой полиморфной модификации (Рис. 97б, красный). Обнаружено образование новых дополнительных пиков на порошкограммах (отмечены звездочками и вертикальными пунктирными линиями). Образец переходит в аморфное состояние после плавления и перекристаллизуется при  $80^{\circ}\text{C}$  в исходную форму (Рис. 97б, зеленый), что согласуется с данными термического анализа.



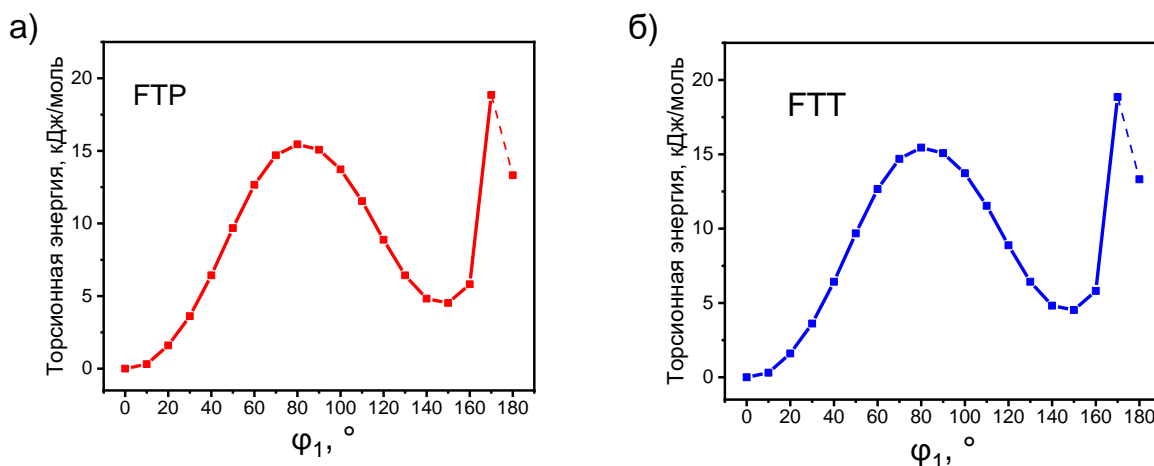
**Рисунок 97.** Данные порошковой рентгеновской дифракции для FTT: а) синтезированный образец (черный), перетертый образец (зеленый), и этот же образец после выдерживания в течение 2-х дней на воздухе (коричневый), спрессованный (1 ГПа) образец (синий) и порошкограмма, симулированная из данных монокристаллической рентгеновской дифракции (красный); б) Порошкограммы FTT при нагревании и охлаждении до комнатной температуры (температуры указаны на рисунке); пунктирные линии даны для удобства визуального восприятия.

Для более глубокого понимания оптических и механофлуорохромных свойств FTT и FTP были проведены квантовохимические расчеты. Так, из данных оптимизации молекулярной геометрии FTP и FTT в газовой фазе следует (Рис. 98), что они имеют почти планарную конформацию двугранного угла  $\phi_1$ , что можно объяснить отсутствием стерического отталкивания между пиридином и ароматическим фрагментом флуорена (в отличие от (9H-флуорен-9-илиден)метил)фенильных фрагментов в VFMP). Однако, поскольку атом азота в пиридине имеет сильный электроотрицательный характер, существует также возможность образования внутримолекулярной связи с атомом водорода флуорена, что было исследовано отдельно.



**Рисунок 98.** Оптимизированная молекулярная геометрия в газовой фазе соединений FTP и FTT с графиками изоповерхностей приведенного градиента электронной плотности,  $\text{RDG}(s = 0.5 \text{ а.у.})$  красные и синие значения на изоповерхности соответствуют шкале  $-0.025 \text{ а.у.} < \text{sign}(\lambda_2) \rho(\mathbf{r}) < +0.025 \text{ а.у.}$ . Синие цвета соответствуют отталкивающим, красные/желтые – связывающим и слабо связывающим взаимодействиям.

Согласно анализу приведенного градиента электронной плотности для оптимизированных в газовой фазе молекулярных геометрий, как FTP, так и FTT обладают сильным связывающим, нековалентным взаимодействием атома водорода флуорена и атома азота пиридина (Рис. 98). Разумно предположить, что нековалентное взаимодействие N...H играет ключевую роль в планаризации FTP и FTT в газовой фазе. Чтобы подтвердить это, для FTP и FTT было проведено сканирование поверхности потенциальной энергии (ППЭ), как функции двухгранного угла  $\varphi_1$  (Рис. 99). В отличие от VFMPТ, где  $0^\circ$  является положением локального максимума, и FTT, и FTP имеют энергетические минимумы при  $0^\circ$  градусов (наивысшая эффективность сопряжения ароматической системы в сочетании с N...H взаимодействием) и энергетические максимумы при двухгранном угле в  $90^\circ$  (разрыв сопряжения и N...H-связи). При провороте флуоренового фрагмента на  $\sim 180^\circ$  наблюдается энергетический максимум, обусловленный отталкиванием между атомами H...H, принадлежащим флуореновым и пиридиновым фрагментам соответственно (как и в случае VFMPТ). Примечательно, что и FTT, и FTP демонстрируют почти одинаковый профиль ППЭ при вращении вокруг двухгранного угла  $\varphi_1$ , что говорит о том, что остальная часть сопряженной цепи (битиофен в случае FTT и тиофен-фенил в случае FTP) практически не влияет на торсионную жесткость флуорен-пиридинового фрагмента.



**Рисунок 99.** Поверхности потенциальной энергии для (а) FTP и (б) FTT при вращении вокруг двухгранного угла  $\varphi_1$ .

**Таблица 11.** Значения двухгранного угла  $\varphi_1$  FTT при изотропном сжатии кристаллической ячейки.

$\Delta r$ (Å)	$\varphi_1$ °
0.00	-7.87
0.05	-6.15
0.10	-5.26
0.15	-4.01
0.20	-3.75

В отличие от газовой фазы, в кристалле FTT демонстрирует непланарную конформацию молекулярной геометрии с двугранным углом  $\varphi_1 = 15^\circ$  согласно данным рентгеновской дифракции. Чтобы оценить влияние кристаллического поля на геометрию молекулы, последняя была оптимизирована в присутствии окружающих молекул, атомы которых были заменены электростатическими зарядами. Согласно такому расчету, геометрия FTT имеет двугранный угол  $\varphi_1 = 7.87^\circ$ , что несколько ниже экспериментально определенного значения  $-15^\circ$ . Это объясняется слишком упрощенной моделью. Таким образом, эта модель, по крайней мере частично, воспроизводит влияние кристаллического окружения на депланаризацию молекулярной геометрии FTT. Далее эта модель была использована для изучения влияния изотропного сжатия кристаллической ячейки на молекулярную геометрию и конформацию FTT. Здесь изотропное сжатие моделировалось как пошаговое сокращение расстояний между центрами масс центральной молекулы и окружающих молекул ( $\Delta r$ ). Моделирование показало, что сжатие уменьшает двугранный угол  $\varphi_1$  FTT (см. Табл. 11) без изменения значений других двугранных углов. Это позволяет

предположить, что наблюдаемая планаризация двугранного угла  $\phi_1$  может быть одним из факторов, ответственных за батохромный сдвиг спектров фотолюминесценции ФТТ после перетираания или спрессовывания.

В данной главе была исследована серия флуоренилиден-содержащих производных (сочетающих флуореновые и тиофеновые/тиофен-фениленовые фрагменты) с необычными оптическими и структурными характеристиками. Для производных бис(4-((9Н-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена показан эффект усиления фотолюминесценции в твердом состоянии. Для ВФМРТ было получено и детально изучено две полиморфных формы с ФЛ в оранжевой и зеленой области с близкими квантовыми выходами ~40%. Показано изменение фотолюминесценции кристаллических образцов ВФМРТ при воздействии внешних стимулов – нагревания и механического воздействия, которые приводят к фазовому переходу. Установлено, что фотофизические параметры полиморфных форм ВФМРТ близки, что объясняется схожей кристаллической упаковкой молекул и межмолекулярными взаимодействиями. Показано, что основной вклад в изменение спектра фотолюминесценции при фазовом переходе вносит изменение молекулярной конформации. Впервые для материалов с эффектом усиления ФЛ в твердом теле показано, что термическое воздействие и соответствующий фазовый переход не приводят к существенному снижению квантового выхода ФЛ.

Предложены подходы для управления внутри- и межмолекулярными взаимодействиями, такие, как введение заместителей и замена атома углерода на азот. Установлено, что введение алкильных заместителей приводит к ослаблению межмолекулярных взаимодействий в кристаллах производных ВФМРТ, что сказывается на растворимости, температурах плавления и кристаллической плотности, причем, более длинная углеродная цепь дает более выраженный эффект. Впервые продемонстрированы производные 2-((9Н-флуорен-9-илиден)метил)пиридина с тиофен-фениленовым и битиофеновым фрагментами. Для 2-((9Н-флуорен-9-илиден)метил)-5-([2,2'-битиофен]-5-ил)пиридина, ввиду наличия незамещенного по  $\alpha$ -положению тиофенового фрагмента, показана окислительная димеризация на поверхности рабочего электрода с образованием димерной структуры с электрохимическим зазором 1.38 эВ. Показаны квантовые выходы фотолюминесценции 33% и 13% для кристаллических образцов 2-((9Н-флуорен-9-илиден)метил)-5-(5-фенилтиофен-2-ил)пиридина и 2-((9Н-флуорен-9-илиден)метил)-5-([2,2'-битиофен]-5-ил)пиридина соответственно. Для последнего продемонстрирован уникальный эффект обратимого механофлуорохромизма – цвет излучения образцов на основе данного соединения можно обратимо изменять при

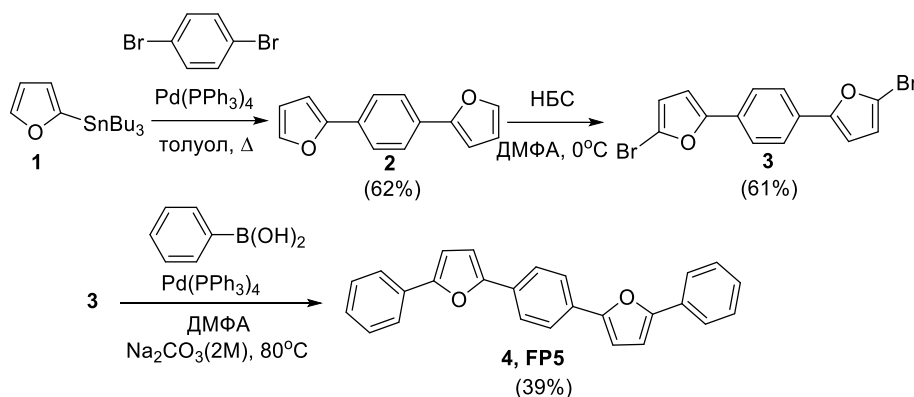
перетирации и спресовывании. Примечательно, что при выдерживании образца при обычных условиях в течение суток, без какой-либо обработки, происходит восстановление цвета излучения образца. Установлено, что 2-((9Н-флуорен-9-илиден)метил)-5-([2,2'-битиофен]-5-ил)пиридин имеет планарную конформацию в газовой фазе, при этом в кристаллическом состоянии молекула депланаризуется из-за эффекта кристаллического окружения. Показано, что при изотропном сжатии кристаллической ячейки данного соединения происходит планаризация, что и является одним из ключевых механизмов батохромного сдвига спектра фотолюминесценции.

Таким образом, было показано, что упорядоченная и низкодефектная кристаллическая упаковка молекул является ключевой для реализации эффективной фотолюминесценции в образцах производных бис(4-((9Н-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена. Структурные блоки на основе ((9Н-флуорен-9-илиден)метил)фенила и ((9Н-флуорен-9-илиден)метил)пиридина являются перспективными для получения материалов с усилением люминесценции в агрегированном состоянии и оптическим откликом на внешние воздействия. Такие материалы могут быть использованы для нанесения оптических изображений, разработки механо- и термо-оптических сенсоров, датчиков давления, биовизуализации и исследования процессов при высоких давлениях или сдвиговых деформациях.

## ГЛАВА 5. СТРУКТУРА И ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА НЕЗАМЕЩЕННЫХ ФУРАН-ФЕНИЛЕНОВЫХ СООЛИГОМЕРОВ

### 5.1 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензол

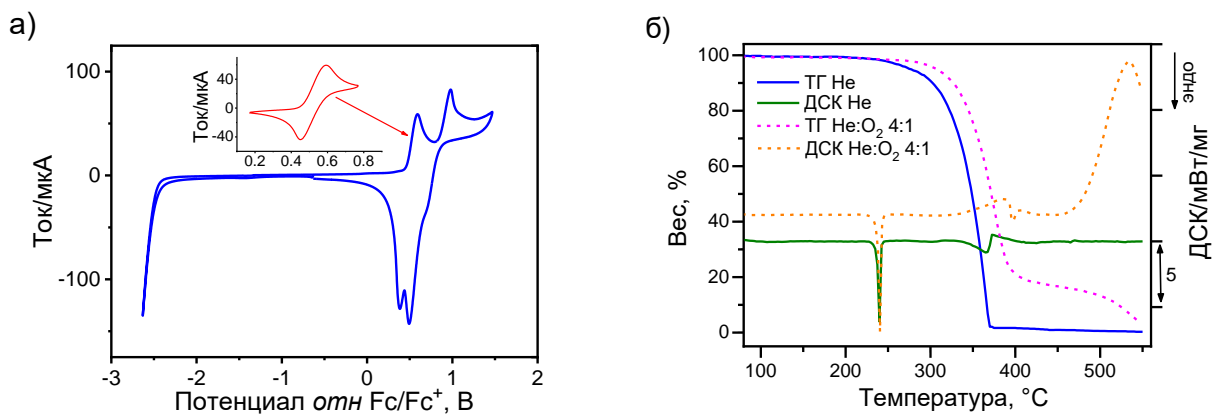
Тиофен-фениленовые соолигомеры имеют ряд недостатков, в частности – низкую растворимость (например, кристаллы РТРПР очень сложно вырастить из раствора), небольшую торсионную жесткость и эффективность фотолюминесценции. Одним из перспективных направлений в дизайне органических светоизлучающих полупроводников является введение фурановых фрагментов. В данной части работы был впервые исследован фуран-фениленовый соолигомер 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензол (FP5). На рисунке 100 представлена структура FP5, являющегося фурановым аналогом тиофен-фениленового соолигомера 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола (РТРПР) с чередующимися тиофеновыми и фениленовыми кольцами, (см. литературный обзор и главу 3).[12, 170, 182]



**Рисунок 100.** Синтез 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола (FP5).

На первой стадии была проведена реакция Стилле двух эквивалентов 2(трибутилстаннил)фурана и 1,4-дибромбензола. Далее проводилось бромирование н-бромсукцинимидом при охлаждении, в результате чего был получен 1,4-бис(5-бромфуран-2-ил)бензол. На последней стадии с помощью реакции Сузуки данного производного и 2.2 эквивалентов фенилборной кислоты был получен целевой продукт – соолигомер FP5. Очистка проводилась с использованием трёхкратной вакуумной сублимации. Соединение было охарактеризовано комплексом физико-химических методов, данные характеристики, а также подробные синтетические методики представлены в работе.[49] С помощью циклической вольтамперометрии в растворе дихлорметана установлено, что FP5 обладает двумя окислительными процессами, причем первый является обратимым (Рис. 101а). Восстановительные процессы не обнаружены в пределах окна стабильности растворителя. Обратимость окислительных процессов для FP5 в растворе является хорошей предпосылкой для дырочного транспорта в материалах на основе FP5. Уровень высшей занятой молекулярной орбитали оценивается, как  $E_{ВЗМО} = -5.26$  эВ. Уровень НСМО был

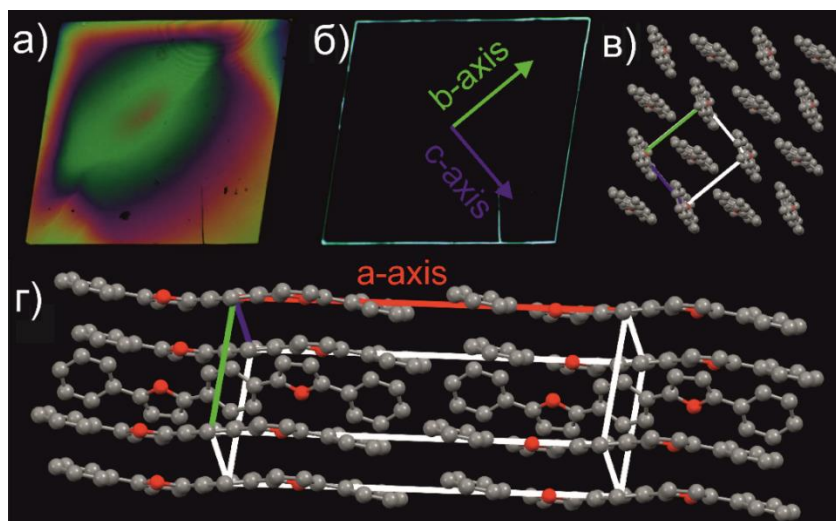
оценен из оптического зазора (3.03 эВ), рассчитанного из длины волны края спектра поглощения FP5 в растворе, и составил -2.23 эВ. Следует отметить, что  $E_{ВЗМО}$  для FP5 находится близко к работе выхода для золота и графита, следовательно электроды на основе данных материалов подходят для инъекции дырок в кристаллы FP5.



**Рисунок 101.** а) Циклическая вольтамперограмма FP5 в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . На вставке показан первый окислительно-восстановительный процесс; б) Данные термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) FP5 в инертной атмосфере гелия (сплошные линии) и в окислительной атмосфере ( $\text{He}:\text{O}_2=4:1$ , пунктирные линии).

С помощью термического анализа (Рис. 101б) установлено, что FP5 стабилен при нагревании, и не имеет признаков разложения вплоть до температуры сублимации ( $\sim 250^\circ\text{C}$ ), далее возгоняется без остатка. Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии плавление образца в инертной атмосфере наблюдается при  $238^\circ\text{C}$ . Также было показано, что FP5 стабилен при нагревании в окислительной атмосфере, как минимум до температуры плавления, далее, после  $\sim 380^\circ\text{C}$  наблюдается образование продуктов окисления. Растворимость FP5 в толуоле оценивается как  $\sim 1\text{г/л}$ , что практически на порядок выше, чем у тиофенового аналога РТРПР; это позволяет использовать растворные методы роста кристаллов, в частности, метод диффузии паров растворителей.[28] Кристаллы FP5 были получены методом диффузии изопропанола в раствор FP5 в толуоле, кроме того, также были получены образцы методом физического парового транспорта для сравнения (их характеристики обсуждаются в следующих разделах в сравнении с олигомерами с разной длиной цепи сопряжения). На рисунке 102 представлены оптические микроизображения кристаллов FP5 из раствора. Кристаллы имеют форму ромбов с толщиной в несколько микрон и латеральными размерами до 1 см. Вращение кристаллов под микроскопом с использованием скрещенных поляризаторов приводит к затемнению, что свидетельствует о наличии дальнего порядка и двулучепреломлении. При облучении синим светом кристаллы интенсивно люминесцируют, причем, как и для других соолигомеров свет выходит из образца

преимущественно по краям и дефектам кристалла за счет волноводного эффекта. Согласно данным атомно-силовой микроскопии кристаллы FP5, выращенные из раствора, имеют гладкие мономолекулярные ступени размером до нескольких микрометров,[49] что является благоприятным для транспорта зарядов.



**Рисунок 102.** Оптические микроизображения кристалла FP5 в скрещенных поляризаторах (а) и при облучении синим светом (б); фрагмент кристаллической структуры FP5 вид вдоль оси а (в) и вид сбоку (г).

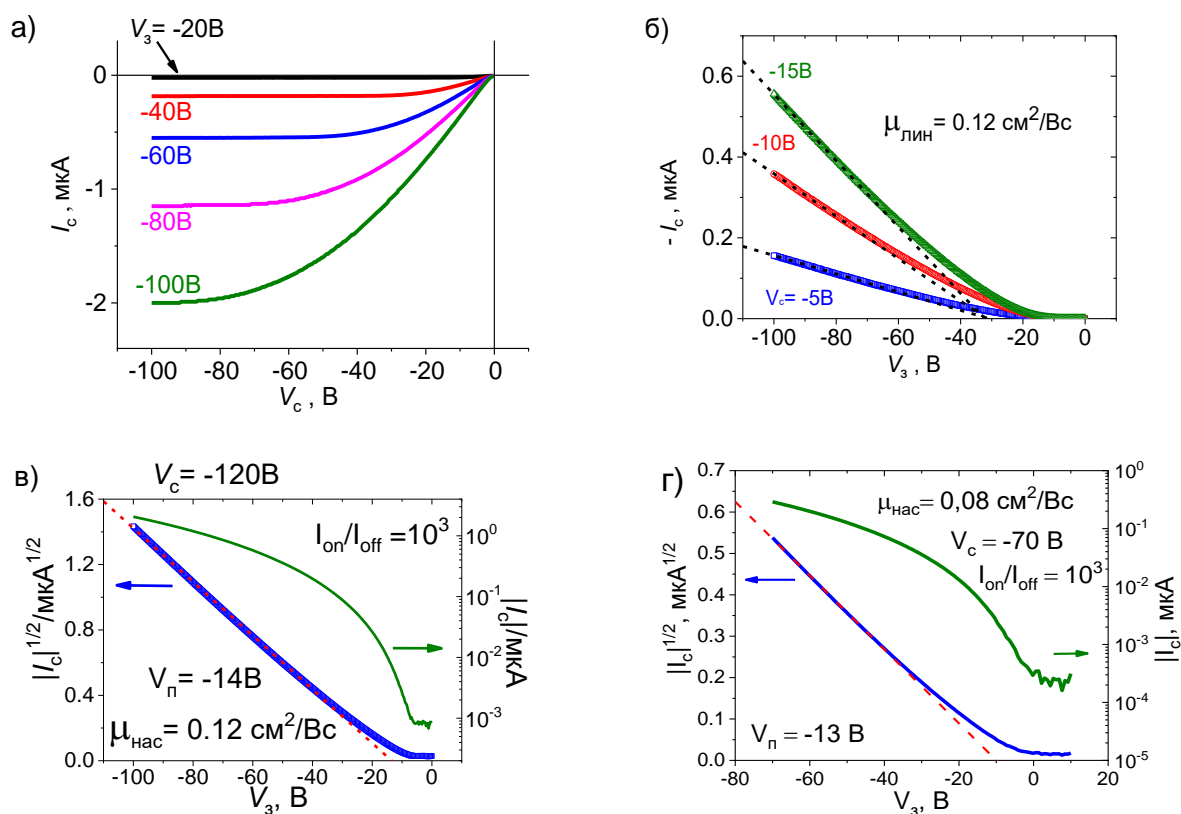
Структура полученных монокристаллов FP5 была расшифрована с использованием метода монокристаллической рентгеновской дифракции. FP5 кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа симметрии  $P2_1/c$ ; параметры элементарной ячейки:  $a=20.4117(19)$ ,  $b=7.2937(8)$ ,  $c=6.2000(5)$  Å,  $\beta=97.731(3)^\circ$ . Соединение имеет слоистую структуру с паркетной упаковкой в слое за счет C-H... $\pi$  взаимодействий; паркетный угол равен  $40.9^\circ$ . Длинная ось молекул имеет практически перпендикулярную ориентацию ( $\delta_{inc} = 87.8^\circ$ ) относительно главной грани кристалла, соответствующей плоскости bc (Рис. 102).

Далее были изготовлены и исследованы органические полевые транзисторы на основе кристаллов FP5; использовалась геометрия ОПТ с верхним затвором на основе парилена N и верхними электродами на основе графитовой суспензии. На рисунке 103а представлены выходные вольтамперные характеристики ОПТ на основе монокристалла FP5. Устройство имеет дырочный тип проводимости, контактные эффекты незначительны, что свидетельствует о хорошей инжекции дырок графитовыми электродами. На рисунке 103б и 103в представлены передаточные вольтамперные характеристики в линейном режиме и в режиме насыщения. Установлено, что подвижность зарядов для обоих режимов находится на уровне  $0.12 \pm 0.01$  см<sup>2</sup>/Вс, что говорит о хорошей работоспособности устройства и эффективной инжекции дырок в исследуемый материал. Пороговое напряжение составило  $\sim -14$ В. Была изготовлена серия из 5 устройств и установлено, что

характеристики транзисторов хорошо воспроизводятся, средняя подвижность зарядов составила  $0.09 \pm 0.03 \text{ см}^2/\text{Вс}$ , а пороговое напряжение  $-15 \pm 2 \text{ В}$ . Данные значения подвижности зарядов сравнимы со значениями полученными для тиофен-фениленового аналога РТРПР, таким образом, замена тиофена на фуран не приводит к ухудшению характеристик транспорта дырок в соолигомерах.

Еще одним важным вопросом является деградация фурановых полупроводников под воздействием света и кислорода воздуха. Действительно, фуран-содержащие молекулы подвергаются окислению на свету в растворе (см. ниже). Для понимания влияния воздействия света и влажной атмосферы на полупроводниковые характеристики кристаллов была изготовлена серия из 5 транзисторов на основе кристаллов FP5, которые выдерживались во влажной атмосфере воздуха в чашках Петри (на кристаллы наносилась капля воды) и при облучении светом с длиной волны 405 нм в течение 3 часов. На рисунке 103г представлены передаточные характеристики транзистора на основе кристалла после такого воздействия, устройство имеет дырочную подвижность  $\sim 0.08 \text{ см}^2/\text{Вс}$  и пороговое напряжение  $-13 \text{ В}$ . Ожидалось ухудшение характеристик транспорта зарядов, однако, кристаллы, подвергавшиеся воздействию, имели сравнимые характеристики. Средняя подвижность зарядов для серии из 10 образцов, подвергавшихся воздействию света, воды и атмосферы воздуха составила  $0.06 \pm 0.03 \text{ см}^2/\text{Вс}$  при максимальном значении  $0.09 \text{ см}^2/\text{Вс}$ , среднее пороговое напряжение составило  $22 \pm 11 \text{ В}$ . Таким образом, дырочная подвижность в кристаллах FP5 несколько снижается при воздействии влажной атмосферы и облучения, однако эффект скорее незначительный, т.к. характеристики транспорта зарядов до и после деградации сопоставимы.

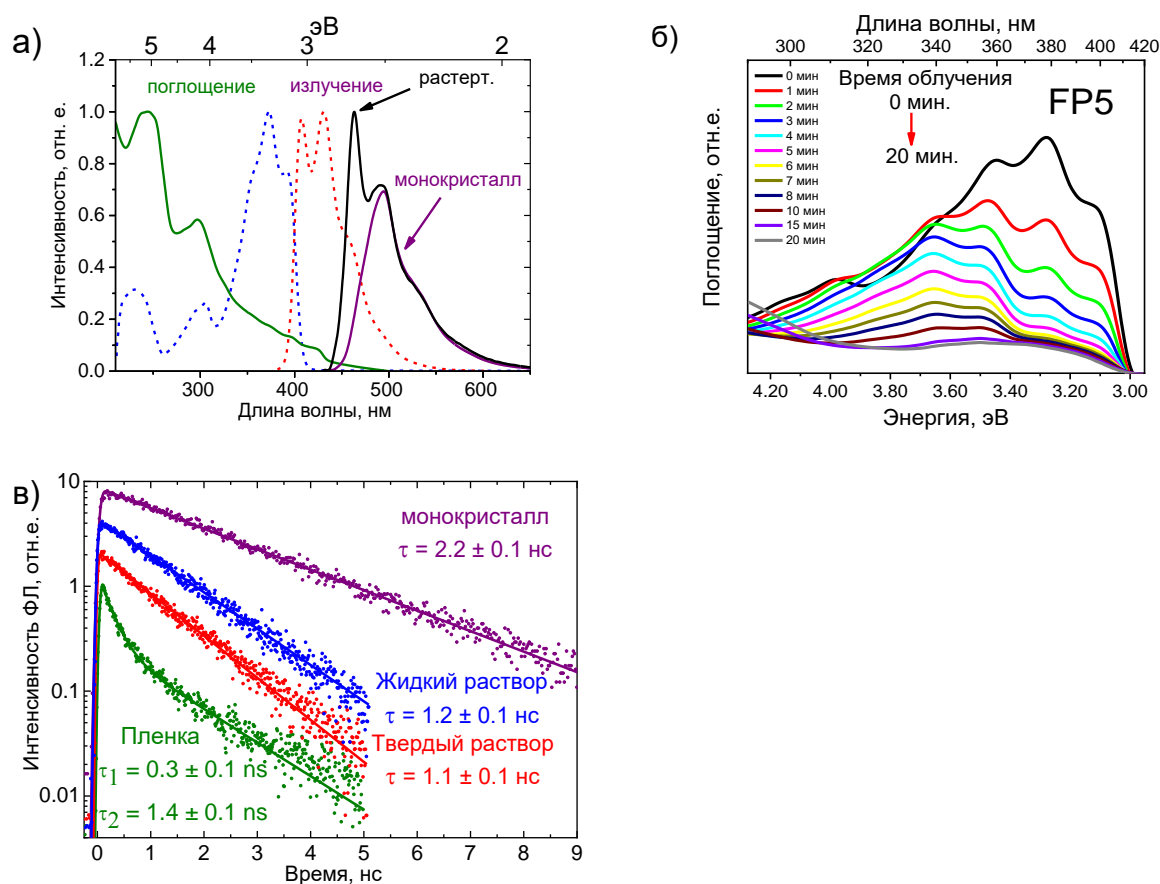
Кроме того, следует отметить, что тонкие пленки (полученные методом термического испарения в вакууме и из раствора) и монокристаллы (выращенные из пара) были успешно использованы в качестве активных слоев униполярных светоизлучающих транзисторов, данные представлены в работе.[40] Однако, отметим, что даже в случае использования электродов с низкой работой выхода (кальций) материалы на основе FP5 имели только дырочную подвижность, а электролюминесценция наблюдалась лишь вблизи электрода стока. Напомним, что электронная подвижность, также ранее не была обнаружена и для других фурановых полупроводников.[14, 200, 209] Таким образом, дальнейшая оптимизация структуры и характеристик материала, в том числе для достижения электронного/амбиполярного транспорта зарядов представлялась важной, нерешенной задачей.



**Рисунок 103.** Выходные (а) и передаточные в линейном режиме (б) и в режиме насыщения (в) вольтамперные характеристики ОПТ на основе кристалла FP5; передаточные характеристики в режиме насыщения для кристалла FP5 после воздействия влажной атмосферы и облучения 405 нм в течение 3ч (г).  $V_c$ ,  $V_3$ ,  $V_n$  – напряжение на стоке, затворе, и пороговое напряжение соответственно.

Оптические свойства FP5 были исследованы в разбавленных растворах, пленках, нанесенных из капли и монокристаллах (Рис. 104). Отличительной особенностью спектра поглощения FP5 в растворе выступает тонкая структура, которая характерна для фуран-содержащих молекул[14, 300]. Следует отметить, что такая структура не наблюдается для тиофен-фениленовых соолигомеров, олиготиофенов и производных дистирилбензола. Данный эффект можно объяснить большей торсионной жесткостью фурановых производных по сравнению с другими аналогами, либо молекулярной планаризацией за счет внутримолекулярных Н...О взаимодействий, как это было показано для материалов на основе этилендиокситиофена.[301] Эти два фактора будут рассмотрены далее. Спектр ФЛ FP5 в растворе ацетонитрила имеет два максимума 407 и 431 нм. Квантовый выход фотолуминесценции FP5 в растворе составил 91%, что согласуется с данными для 2,5-диарилфуранов[302] и подчеркивает эффективность введения фенил-фурановых фрагментов для получения высокоэффективных светоизлучающих материалов. Следует отметить, что высокий квантовый выход ФЛ FP5 в растворе является хорошей предпосылкой для получения высокоэффективных светоизлучающих твердых материалов.

КВ ФЛ монокристаллов FP5, измеренный с помощью интегрирующей сферы, составил 60%, что несколько выше, чем для кристаллов тиофен-фениленового аналога РТРР (~35%).[182] Спектр ФЛ монокристаллов FP5 имеет батохромный сдвиг ~0.45 эВ (80нм) по сравнению со спектром ФЛ FP5 в растворе, что можно отнести к эффекту поляризуемости среды и перепоглощению. Для того, чтобы уменьшить вклад перепоглощения и оценить истинный квантовый выход ФЛ кристаллы FP5 были растерты и измерен их спектр.[303] Интенсивность высокоэнергетических полос (<500 нм) спектра ФЛ перетертого образца выше, поскольку меньше вклад перепоглощения. С учетом вклада перепоглощения квантовый выход кристаллов FP5, полученных из раствора, составил 66%.



**Рисунок 104.** Оптические свойства FP5. а) Спектры поглощения (синий пунктир) и фотолюминесценции (красный пунктир) FP5 в растворе  $\text{CH}_3\text{CN}$ , спектр поглощения пленки FP5 нанесенной из капли (зеленый), спектры ФЛ монокристалла FP5 (фиолетовый) и перетертого кристалла (черный), полученные в интегрирующей сфере; б) спектры поглощения FP5 ( $10^{-5}\text{M}$ ) в растворе толуола, насыщенном воздухом; в) кинетики ФЛ FP5 в растворе  $\text{CH}_3\text{CN}$  (красный), в матрице полиметилметакрилата (синий), пленки, нанесенной из капли (зеленый), и монокристалла (пурпурный). Данные представлены для интегрированного сигнала в области 400-460 нм для растворов и 450-530 нм для кристаллов. Сплошные линии представляют моноэкспоненциальную аппроксимацию данных с учетом функции отклика спектрометра.

Фотоокислительная стабильность соолигомера FP5 была исследована в растворе толуола, насыщенном кислородом воздуха (Рис. 104б). Раствор подвергался облучению светом с длиной волны 405 нм, и через определенные промежутки времени записывались спектры поглощения. Установлено, что действительно, как и другие фуран-содержащие молекулы FP5 подвергается фотоокислению, и в насыщенном кислородом воздуха растворе разлагается за несколько минут на свету (Рис. 104б). Для решения данной проблемы необходимо снижать уровни энергии граничных орбиталей, использовать инертную атмосферу или инкапсуляцию.

Далее были исследованы кинетики ФЛ FP5 в растворах, кристаллах и пленке (Рис. 104в). Поскольку ФЛ как в растворе ацетонитрила, так и в матрице полиметилметакрилата имеют схожие времена жизни (~1 нс), можно сделать вывод, что блокирование внутримолекулярных колебаний никак не влияет на эффективность ФЛ (так как FP5 имеет высокую торсионную жесткость). Однако, кристаллическая упаковка FP5 приводит к увеличению практически в 2 раза времени жизни ФЛ до 2.2 нс. Пленка FP5, нанесенная из капли, имеет двухэкспоненциальную кинетику с характерными временами 0.3нс и 1.4 нс, что объясняется большой структурной разупорядоченностью и дефектами. Таким образом, плотная кристаллическая упаковка и упорядоченность является важным фактором высокой эффективности и длинного времени жизни ФЛ.

**Таблица 12.** Фотофизические характеристики FP5.  $k_r = \text{КВ ФЛ}/\tau$  – излучательная константа спада ФЛ,  $k_{nr} = (1 - \text{КВ ФЛ})/\tau$  – безызлучательная константа спада ФЛ.

	КВ ФЛ (%)	$\tau$ , нс	$k_r$ , нс <sup>-1</sup>	$k_{nr}$ , нс <sup>-1</sup>
Раствор в CH <sub>3</sub> CN	91	1.2	0.76	0.08
Монокристалл	66 <sup>a</sup>	2.2	0.30	0.16

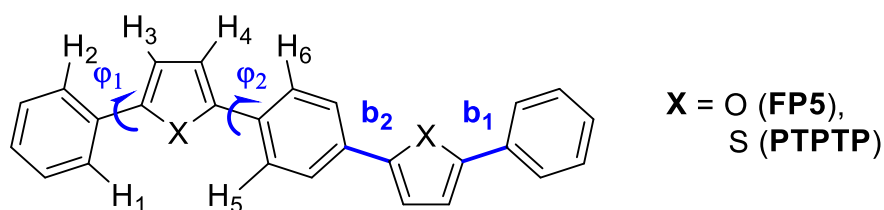
<sup>a</sup>с поправкой на перепоглощение.

В таблице 12 представлены фотофизические параметры FP5. Установлено, что излучательная константа распада ФЛ ( $k_r$ ) практически в два раза меньше в монокристалле по сравнению с раствором, однако КВ ФЛ для кристалла ниже всего на 27% по сравнению с изолированными молекулами (в растворе). Такое снижение излучательной константы хорошо согласуется с кристаллической упаковкой FP5, которая соответствует H-агрегации. Данный тип агрегации также следует из гипсохромного сдвига максимума спектра поглощения пленки по сравнению с раствором (Рис. 104а, зеленый), а также слабого поглощения вблизи края спектра (~400 нм). Безызлучательная константа релаксации в 2 раза выше в кристаллическом состоянии. Однако, несмотря на низкий суммарный дипольный момент перехода в кристаллическом состоянии FP5, хорошо упорядоченная

структура кристалла обеспечивает высокую эффективность фотолюминесценции фуран-фениленового сополимера. Следует отметить, что (в отличие от растворов) в ходе измерений ФЛ монокристаллов FP5 не было обнаружено признаков деградации, как при измерениях в интегрирующей сфере и кинетики ФЛ, так и при хранении кристаллов на воздухе и на свету, что согласуется с данными, полученными для полупроводниковых характеристик кристаллов, подвергавшихся облучению и воздействию влажной атмосферы. Таким образом, можно сделать вывод, что плотная кристаллическая упаковка и упорядоченная структура являются важными, во-первых, для достижения высокой эффективности люминесценции и, во-вторых, для высокой стабильности материалов по отношению к влажной атмосфере, кислороду воздуха и свету.

В ходе работы были впервые получены и исследованы светоизлучающие полупроводниковые кристаллы фуран-фениленового сополимера из раствора. Показана высокая эффективность фотолюминесценции FP5 как в растворе, так и в форме монокристаллов. Принимая во внимание высокую растворимость, термическую стабильность, подвижность зарядов и эффективную фотолюминесценцию можно отметить, что материалы на основе фуран-фениленовых сополимеров открывают широкие возможности для дальнейшей модификации и исследования свойств органических светоизлучающих полупроводников.

Далее фуран-фениленовый сополимер FP5, а также, для сравнения, его тиофеновый аналог РТРТР были исследованы с помощью квантовохимических расчетов. Было показано, что FP5, в отличие от других сополимеров, обладает тонкой структурой спектра поглощения в растворе, однако причины, обуславливающие наблюдаемую разницу в оптических и электронных свойствах этих молекул (например, разница в степени сопряжения, торсионной жесткости и т.п.) оставались не ясными.

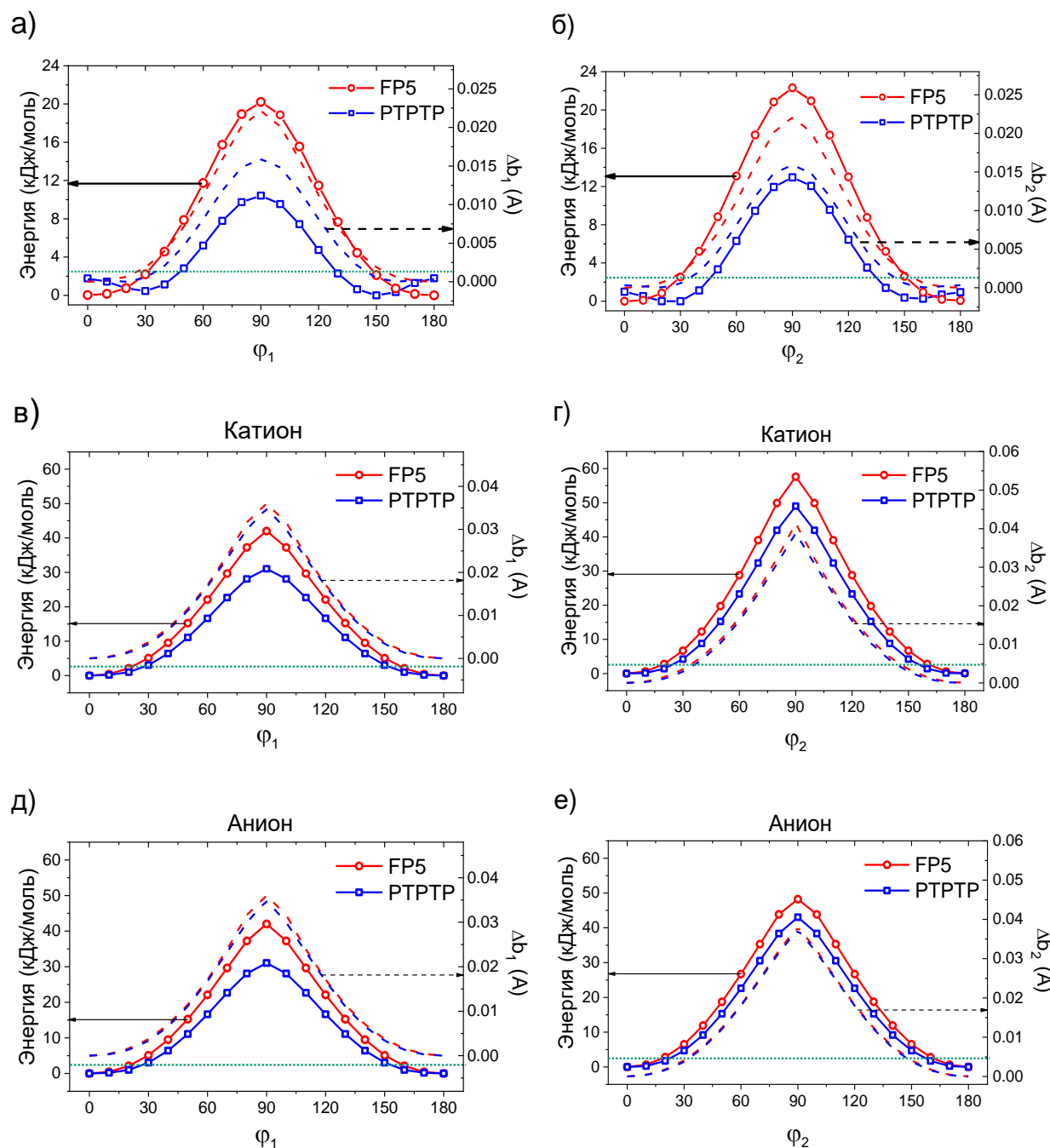


**Рисунок 105.** Химическая структура 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола (FP5) и 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола (РТРТР). Представляющие особый интерес атомы водорода ( $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$ ,  $H_4$ ,  $H_5$ ,  $H_6$ ), двухгранные углы ( $\phi_1$  и  $\phi_2$ ) и связи ( $b_1$  и  $b_2$ ) так же отмечены на рисунке.

На первом этапе исследования была проведена оптимизация геометрии сополимеров в газовой фазе. Обнаружено, что стационарная геометрия является планарной для FP5 и искаженной для РТРТР ( $\phi_1 = 27^\circ$ ,  $\phi_2 = 24^\circ$ , обозначения двухгранных углов представлены на рис. 105). Рассчитанные значения для двухгранных углов

отличаются от таковых, полученных в результате рентгеноструктурного анализа, ввиду эффекта кристаллического окружения.[45] Для изучения свойств заряженных состояний были также оптимизированы геометрии однозарядных катионов и анионов FP5 и РТРТР. Установлено, что геометрия FP5 остается планарной как в однозарядном катионном, так и в однозарядном анионном состояниях. РТРТР, в свою очередь, обладает планарной геометрией только в анионном состоянии, а в катионном состоянии геометрия молекулы все еще остается искаженной с двухгранными углами  $\varphi_1 = 16^\circ$ ,  $\varphi_2 = 1^\circ$ .

Далее было проведено сравнительное исследование торсионной жесткости FP5 и РТРТР, а также рассчитана вращательная степень свободы – величина, характеризующая область сечения ППЭ, которая располагается в пределах величины энергии  $kT$  от положения локального минимума. Для того, чтобы сравнить торсионную жесткость FP5 и РТРТР, был проведен анализ сечений ППЭ вдоль двухгранных углов между сопряженными циклами ( $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ ). Для этого значение соответствующего двугранного угла последовательно изменялось на величину в  $10^\circ$  (от  $0^\circ$  до  $180^\circ$ ), после чего конформация угла фиксировалась, а вся остальная молекулярная геометрия оптимизировалась. В работе проведено независимое сканирование для углов  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ . Обнаружено, что сечение ППЭ вдоль двухгранных углов  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  (Рис. 10ба, б – красная линия) основной, незаряженной формы FP5 обладает одним локальным максимумом ( $90^\circ$ ) и двумя локальными минимумами ( $0^\circ$ ,  $180^\circ$ ). Однако сечение ППЭ вдоль двухгранных углов  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  РТРТР (Рис. 10ба, б – синяя линия) обладает формой с двумя локальными минимумами ( $30^\circ$ ,  $150^\circ$ ) и тремя локальными максимумами ( $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $180^\circ$ ). Таким образом, для ТФСО планарная конформация не является локальным минимумом на ППЭ, что является свидетельством дестабилизации этой конформации.



**Рисунок 106.** Сечение ППЭ для FP5 (красная сплошная кривая) и РТРТР (синяя сплошная кривая) вокруг двухгранного угла  $\phi_1$  в нейтральном (а), однозарядном катионном (в) и однозарядном анионном состояниях (д); вокруг двухгранного угла  $\phi_2$  в нейтральном (б), однозарядном катионном (г) и однозарядном анионном состояниях (е). Красной и синей пунктирными линиями обозначены изменение величины длины связей  $b_1$  и  $b_2$  по мере вращения вокруг двухгранного угла для FP5 и РТРТР соответственно. Горизонтальная пунктирная зеленая линия отображает величину энергии  $kT$  при комнатной температуре.

Согласно анализу сечений ППЭ вдоль двухгранных углов  $\phi_1$  и  $\phi_2$ , FP5 обладает вращательными барьерами приблизительно в два раза бóльшими по сравнению с РТРТР. Кроме того, вращательная степень свободы FP5 сравнима с величинами, ранее

вычисленными для  $\alpha, \alpha'$ -олигофуранов в работе [14] и в два раза меньше по сравнению с РТРТР. Таким образом ТФСО являются более конформационно-подвижными в основном состоянии, что, в свою очередь, может быть одним из факторов, обуславливающих разницу в оптических свойствах тиофен-фениленов и фуран-фениленов. Чтобы исследовать свойства однозарядных катионных (Рис. 106в, г) и анионных (Рис. 106д, е) состояний соолигомеров FP5 и РТРТР были рассчитаны сечения ППЭ вдоль двухгранных углов  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  для соответствующих заряженных состояний. Найдено, что FP5 обладает большей торсионной жесткостью для всех однозарядных катионов/анионов по сравнению с РТРТР. Таким образом, молекулярная геометрия фуран-фениленового соолигомера является более жесткой по отношению к переносу заряда и меньше изменяется при переходе от незаряженного состояния к заряженному.

**Таблица 13.** Положения стационарных точек, величины торсионных барьеров и вращательная степень свободы для сечений ППЭ вдоль двухгранных углов  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  FP5 и РТРТР.

		FP5		РТРТР	
		$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_1$	$\varphi_2$
нейтрал.	Стационарные точки (макс.), °	90	90	0; 90; 180	0; 90; 180
	Стационарные точки (мин.), °	0; 180	0; 180	30; 150	30; 150
	Энергия барьера, кДж/моль	20	23	2; 10	1; 12
	Вращательная степень свободы, °	25	25	50	50
каатион	Стационарные точки (макс.), °	90	90	0; 90; 180	90
	Стационарные точки (мин.), °	0; 180	0; 180	20; 160	0; 180
	Энергия барьера, кДж/моль	30	60	0.5; 22	50
	Вращательная степень свободы, °	20	10	35	15
анион	Стационарные точки (макс.), °	90	90	90	90
	Стационарные точки (мин.), °	0; 180	0; 180	0; 180	0; 180
	Энергия барьера, кДж/моль	42	50	31	42
	Вращательная степень свободы, °	25	20	25	25

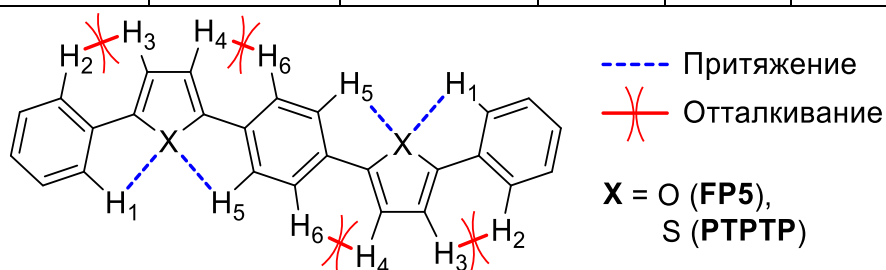
Длина связи между сопряженными ароматическими циклами является величиной, пропорциональной степени сопряжения между ними. Чем она меньше – тем ближе характер связи к двойной и, следовательно, тем сильнее сопряжение. Установлено, что фуран-фениленовый соолигомер FP5 не только обладает меньшими длинами связей  $b_1$  и  $b_2$ , но и большим их изменением в результате вращения вокруг двухгранных углов (см. рис. 106 – пунктирные линии), что является признаком более эффективного сопряжения и большего

вклада потери сопряжения в величину вращательного барьера по сравнению с ТФСО. Таким образом, повышение торсионной жесткости при замене тиофена на фуран характерно не только для олигомеров ( $\alpha, \alpha'$ -олиготиофены vs  $\alpha, \alpha'$ -олигофураны), [200] но и для соолигомеров (тиофен-фенилены vs фуран-фенилены).

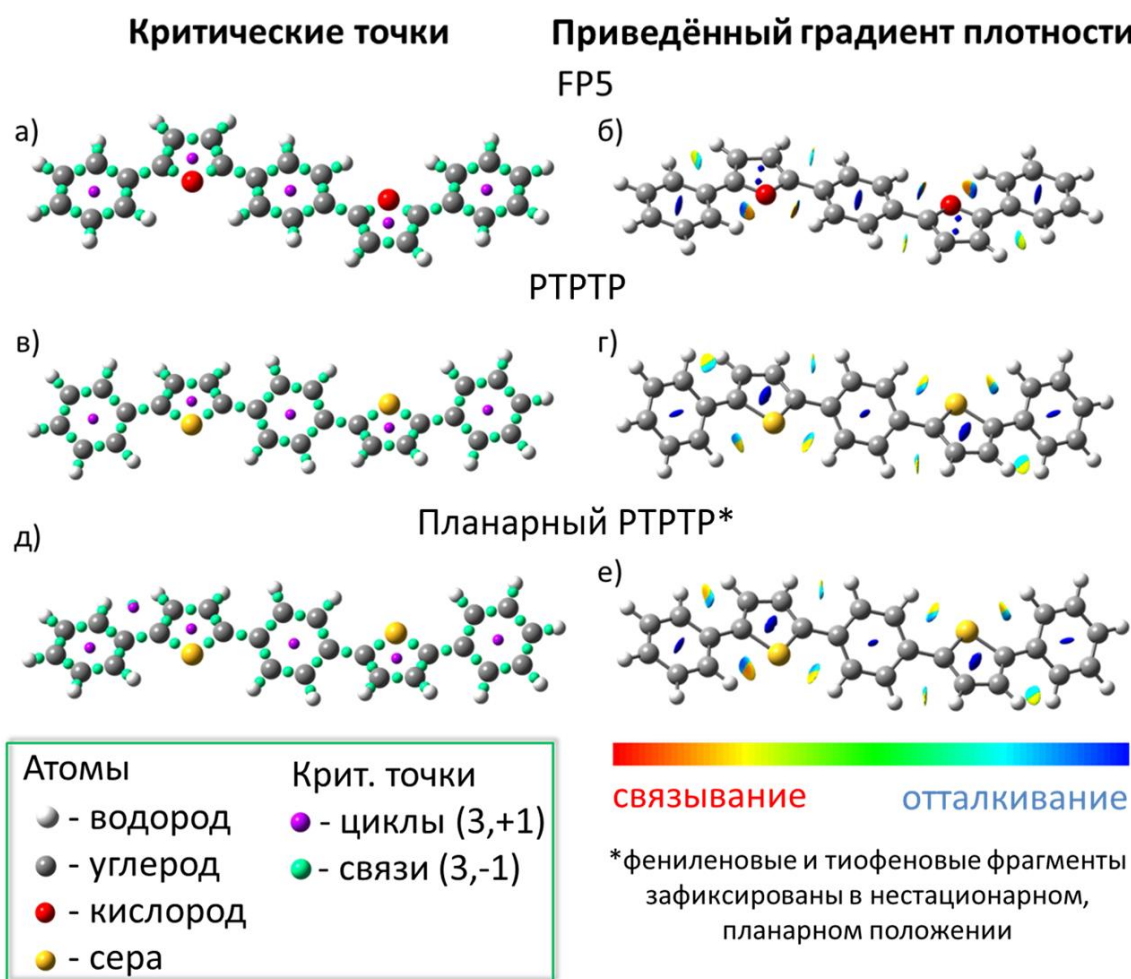
Далее были рассмотрены факторы, влияющие на торсионную жесткость. В качестве причин большей торсионной жесткости могут выступать: во-первых, эффективность сопряжения между соответствующими ароматическими циклами, а во-вторых, различные внутримолекулярные нековалентные взаимодействия, присутствие которых может как стабилизировать, так и дестабилизировать планарную конформацию исследуемых фуран- и тиофен-фениленовых производных. Для того, чтобы сравнить эффективность сопряжения в исследуемых соолигомерах, были определены величины альтернирования длин связей (bond length alternation, BLA), между сопряженными циклами ( $b_1$  и  $b_2$ ), а также порядок связи по Вибергу (Таблица 14). BLA определяется как среднее значение разницы между длинами соседних двойной и одинарной связи: чем меньше это значение, тем ближе порядок сопряженных связей в молекуле к 1.5 и, как следствие, тем больше степень сопряжения. Порядок связи по Вибергу между двумя атомами отражает степень перекрывания электронных плотностей и рассчитывается как сумма квадратов недиагональных элементов матрицы плотностей между каждой парой атомных орбиталей. Меньшая BLA и более короткие длины связей  $b_1$  и  $b_2$  у FP5 по сравнению с РТРП позволяют сделать вывод, что фуран-фениленовый соолигомер обладает более эффективным сопряжением в незаряженной форме. Кроме того, меньшая величина алтернирования длин связей также была показана и для однозарядных катионов и анионов FP5. Порядки связей по Вибергу также незначительно больше в случае нейтрального незаряженного состояния фуран-фениленового соолигомера по сравнению с тиофен-фениленовым. Таким образом, полученные данные однозначно показывают, что замена тиофенового фрагмента на фурановый приводит к увеличению степени сопряжения в исследуемых соолигомерах.

**Таблица 14.** Величины ВЛА (Å), длины связей (Å) между близлежащими ароматическими циклами  $b_1$  и  $b_2$ , порядок связей  $b_1$  и  $b_2$  по Вибергу (WBO).

FP5							
	ВЛА, Å			Длина связи, Å		WBO	
Состояние	Опт.	$\varphi_1 = 90$	$\varphi_2 = 90$	$b_1$	$b_2$	$b_1$	$b_2$
Нейтрал.	0.064	0.092	0.088	1.455	1.452	1.0975	1.1071
Катион	0.038	0.077	0.080	1.441	1.421	1.2107	1.1472
Анион	0.041	0.078	0.082	1.434	1.424	1.1642	1.2019
РТРТР							
	ВЛА, Å			Длина связи, Å		WBO	
Состояние	Опт.	$\varphi_1 = 90$	$\varphi_2 = 90$	$b_1$	$b_2$	$b_1$	$b_2$
Нейтрал.	0.076	0.095	0.093	1.461	1.463	1.0872	1.0959
Катион	0.042	0.074	0.076	1.451	1.431	1.2183	1.1467
Анион	0.041	0.075	0.078	1.444	1.432	1.1640	1.2085



**Рисунок 107.** Возможные нековалентные взаимодействия в исследуемых молекулах.



**Рисунок 108.** Анализ нековалентных взаимодействий при помощи теории Бейдера (QTAИМ) (а, в, д) и приведённого градиента электронной плотности (RDG) (б, г, е) для FP5 (а, б); РТРТР (в, г); РТРТР с фениленовым и тиофеновым фрагментом зафиксированными в нестационарном, планарном положении (д, е). Исоповерхности RDG соответствуют изозначению 0.5 а.у., и окрашены по шкале от красного до синего:  $-0.015 \text{ а.у.} < \text{sign}(\lambda_2) \rho(r) < +0.015 \text{ а.у.}$ ; красный цвет обозначает притяжение, синий – отталкивание.

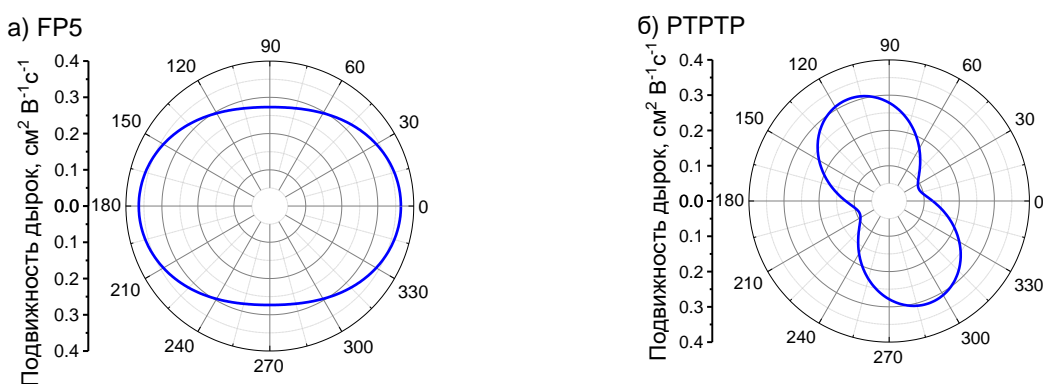
Вторым фактором, способным оказывать влияние на профиль сечения ППЭ вдоль двухгранных углов  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  являются внутримолекулярные, нековалентные взаимодействия. Можно рассмотреть два вида таких взаимодействий (Рис. 107): притяжение между атомами водорода и гетероатомами ( $\text{H}_1 \dots \text{X}$ ,  $\text{H}_5 \dots \text{X}$ ,  $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ); отталкивание между атомами водорода ( $\text{H}_2 \dots \text{H}_3$ ,  $\text{H}_4 \dots \text{H}_6$ ). Для того чтобы выяснить наличие или отсутствие таких взаимодействий, была использована теория атомов в молекулах Бейдера (QTAИМ). Данный подход позволяет определить области нековалентных взаимодействий между атомами как участки, где для электронной плотности характерны специфичные критические точки. Установлено, что для FP5 и РТРТР наблюдается отсутствие критических точек связей в возможных областях внутримолекулярных нековалентных взаимодействий (см. рис. 108а,

в). Эти данные свидетельствуют об отсутствии связывающих нековалентных взаимодействий в исследуемых соолигомерах. Тем не менее, анализ электронной плотности нестационарного, планарного состояния РТРТР ( $\varphi_1 = 0^\circ$ ,  $\varphi_2 = 0^\circ$ ; в стационарном состоянии:  $\varphi_1 = 27^\circ$ ,  $\varphi_2 = 24^\circ$ ) при помощи QТАИМ позволяет обнаружить образование дополнительных критических точек связей между атомами  $H_2...H_3$  и  $H_4...H_6$  соседних ароматических циклов (Рис. 108д). С одной стороны, наличие критических точек связи между атомами водорода  $H_2...H_3$  и  $H_4...H_6$  может являться признаком притягивающего нековалентного взаимодействия между атомами. С другой стороны, для теории Бейдера свойственно появление критических точек, которые не связаны с наличием нековалентных взаимодействий, в особенности для близлежащих атомов водорода соседствующих ароматических циклов (как было показано для бифенила).[304] Таким образом, чтобы дать однозначный ответ о наличии или отсутствии внутримолекулярных нековалентных взаимодействий в исследуемых соединениях, необходимо провести анализ при помощи приведенного градиента электронной плотности. С помощью данного анализа (Рис. 108б, г) для оптимизированных геометрий основных состояний FP5 и РТРТР обнаружены области дисперсионных взаимодействий между атомами  $H_1...X$ ,  $H_5...X$  ( $X = O, S$ ) и  $H_2...H_3$ ,  $H_4...H_6$  близлежащих ароматических циклов. Для этих областей характерна комбинация отталкивающего взаимодействия (из-за стерического затруднения, связанного с замыканием пятичленного цикла) и притяжения на линии, соединяющей атомы. Хотя и по одному лишь анализу методом приведенного градиента электронной плотности нельзя сделать однозначных выводов о силе таких взаимодействий (кроме того, сама их направленность приводит к тому, что компонента по одной из осей не будет скомпенсирована), сам факт сосуществования близкорасположенных двух противоположных по знаку, но близким по значениям вторых собственных чисел гессиана электронной плотности,[45] позволяет предположить, что нековалентное взаимодействие между атомами  $H_1...X$ ,  $H_5...X$  ( $X = O, S$ ) и  $H_2...H_3$ ,  $H_4...H_6$  для молекул FP5 и РТРТР невелико и не оказывает значительного влияния на профиль сечения ППЭ.

Далее были рассчитаны энергии реорганизации (барьеры) молекул FP5 и РТРТР при переносе зарядов. Согласно данным расчетов, FP5 обладает  $\sim 1.5$  раза меньшей энергией реорганизации для транспорта дырок ( $\lambda_h^{FP5} = 217$  мэВ,  $\lambda_h^{PTRTP} = 347$  мэВ) и  $\sim 2$  раза меньшей для транспорта электронов ( $\lambda_e^{FP5} = 226$  мэВ,  $\lambda_e^{PTRTP} = 416$  мэВ) в сравнении с РТРТР. По причине большей торсионной жесткости FP5 по сравнению с РТРТР, он сохраняет планарную конформацию во всех исследованных формах, что существенно снижает электронные и геометрические перестройки при транспорте зарядов. С другой стороны, РТРТР обладает жесткой и планарной геометрией только в заряженных состояниях, что

увеличивает вклад геометрических перестроек в энергию реорганизации. Таким образом, высокая торсионная жесткость FP5 является фактором, обуславливающим существенно более низкую энергию реорганизации для транспорта зарядов.

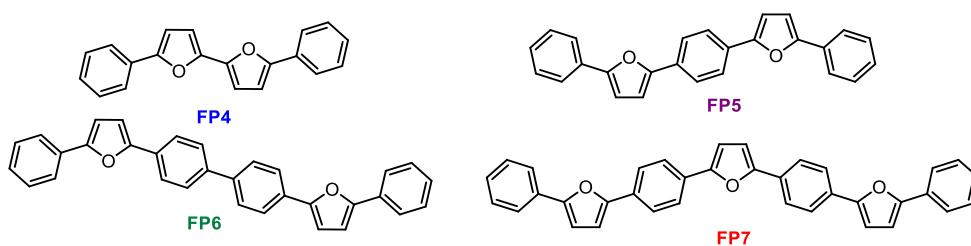
Далее была проведена симуляция подвижности зарядов с использованием теории Маркуса-Хаша. На рисунке 109 представлены угловые диаграммы дырочной подвижности зарядов для FP5 и РТРТР. Усредненная по углам подвижность дырок для FP5 составила  $0.3 \text{ см}^2/\text{Вс}$ , а для РТРТР –  $0.27 \text{ см}^2/\text{Вс}$ , что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Однако, анизотропия подвижности (отношение максимальной подвижности к минимальной) существенно отличается и выше для РТРТР (3.42) по сравнению с FP5 (1.34). Таким образом, согласно расчетным данным, FP5 обладает существенно меньшей анизотропией транспорта зарядов из-за благоприятной кристаллической упаковки.



**Рисунок 109.** Угловые диаграммы дырочной подвижности для FP5 (а) и РТРТР (б) в плоскости главной грани кристалла.

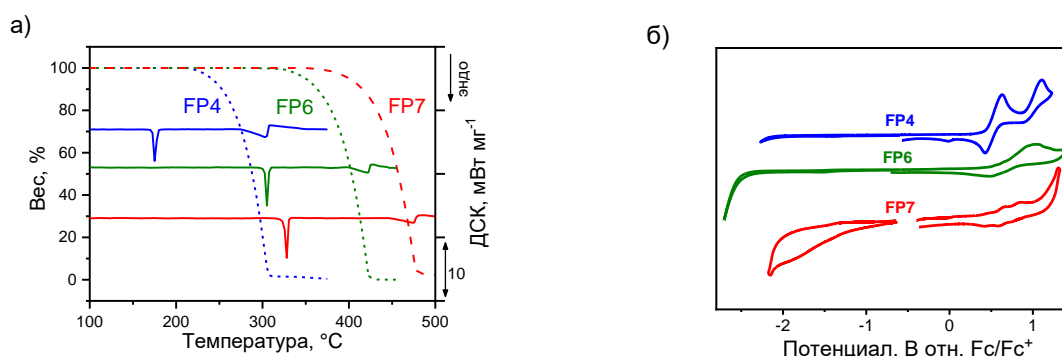
## 5.2 Исследование влияния длины цепи сопряжения на структуру и оптоэлектронные свойства фуран-фениленовых соолигомеров

На примере тиофен-фениленовых соолигомеров с 4 и 5 сопряженными фрагментами было показано, что кристаллы на их основе имеют сравнимую подвижность зарядов. Для того, чтобы распространить данный вывод на более протяженные системы (и системы с фурановым гетероциклом) и выявить влияние длины цепи сопряжения на структуру, оптические и полупроводниковые свойства фуран-фениленов в данном разделе была исследована серия линейных незамещенных фуран-фениленовых соолигомеров с концевыми фенильными фрагментами. На рисунке 110 представлены структуры исследуемых соединений. Синтез и характеристика данных соединений описаны в работе.[43] Следует отметить, что FP4, как и FP5, проявил высокую растворимость ( $\gg 1\text{г/л}$  в толуоле), однако, фуран-фенилены с большей длиной цепи сопряжения FP6 и FP7 были практически нерастворимы в органических растворителях.



**Рисунок 110.** Структуры и условные обозначения 5,5'-дифенил-2,2'-бифурана (FP4), 4,4'-бис(5-фенилфуран-2-ил)-1,1'-бифенила (FP6) и 2,5-бис(4-(5-фенилфуран-2-ил)фенил)фурана (FP7). Структура 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола (FP5) также представлена для сравнения.

Была исследована термическая стабильность фуран-фениленов с различной длиной цепи сопряжения методами термического анализа (Рис. 111а). Согласно данным термогравиметрии, удлинение цепи сопряжения на 1 ароматический фрагмент приводит к росту температуры 10% потери массы ~ на 50°C (Таблица 15). Температуры плавления также возрастают с максимальной температурой 328°C для FP7. В таблице 15 представлены сводные данные характеристики фуран-фениленов, видно, что все производные имеют высокую термическую стабильность с практически полной сублимацией без остатка. Электрохимические свойства исследуемых систем были изучены методом циклической вольтамперометрии в растворе дихлорметана (Рис. 111б). Все фуран-фенилены проявили обратимые окислительные волны, что свидетельствует о стабильности при многократных циклах окисления/восстановления, что предпочтительно для дырочного транспорта. Уровни ВЗМО были оценены из соответствующих потенциалов начала окисления, в то время как НСМО оценивались из данных оптической спектроскопии (Таблица 15). Следует подчеркнуть, что с увеличением длины цепи сопряжения наблюдается незначительное изменение энергии ВЗМО и более существенное снижение энергии НСМО.

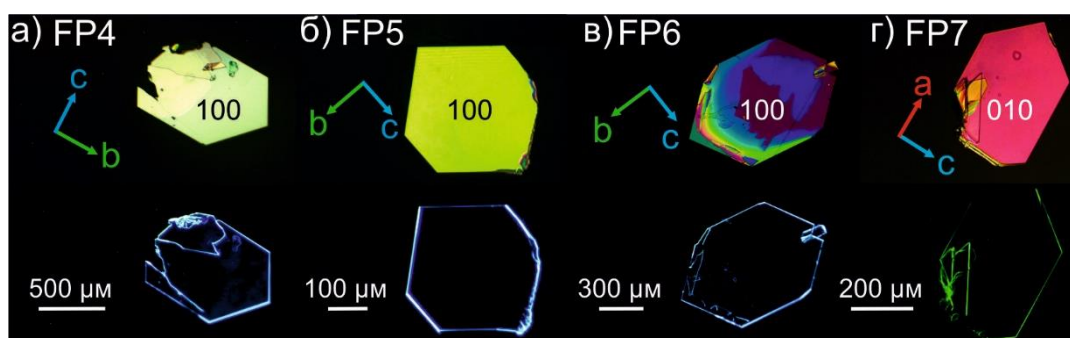


**Рисунок 111.** а) Данные термогравиметрии (пунктирные линии) и дифференциальной сканирующей калориметрии (сплошные линии) для FP4 (синий), FP6 (зеленый) и FP7 (красный) в инертной атмосфере; б) Циклические вольтамперограммы для FP4 (синий), FP6 (зеленый) и FP7 (красный) в растворе дихлорметана.

**Таблица 15.** Сводные данные электрохимических и термических характеристик фуран-фениленов с различной длиной цепи сопряжения.  $E_{ox}$  – потенциал начала волны окисления; ВЗМО (оценка из данных ЦВА) и НСМО (оцененная из  $E_{НСМО} = E_{ВЗМО} + E_g$ , где  $E_g$  – оптический зазор, оценённый из точки пересечения спектров поглощения и ФЛ);  $T_m$  – температура плавления;  $T_{10\%}$  температура 10% потери массы в инертной атмосфере.

	$E_{ox}$ , В отн. Fc/Fc <sup>+</sup>	$E_{ВЗМО}$ , эВ	$E_{НСМО}$ , эВ	$E_g$ , эВ	$T_m$ , °С	$T_{10\%}$ , °С
FP4	0.44	-5.24	-2.04	3.19	176	252
FP5	0.46	-5.26	-2.16	3.09	238	302
FP6	0.57	-5.37	-2.29	3.08	306	362
FP7	0.56	-5.36	-2.49	2.87	328	415

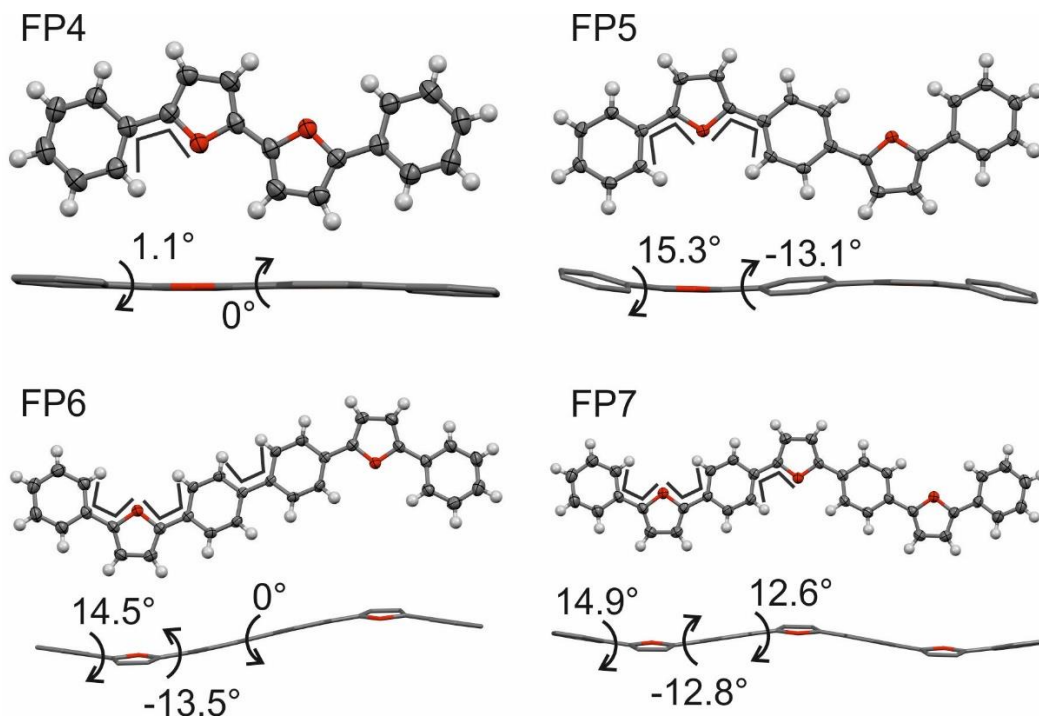
Поскольку фуран-фенилены с протяженной цепью сопряжения имели достаточно низкую растворимость для роста кристаллов всех исследуемых систем использовался метод физического парового транспорта, что позволяет проводить сравнение свойств материалов, полученных одним методом. На рисунке 112 представлены оптические микроизображения кристаллов фуран-фениленов с различной длиной цепи сопряжения. Все соединения кристаллизуются в форме гексагональных пластинчатых кристаллов (Рис. 112). На рисунке 112 приведены оптические микроизображения монокристаллов в поляризованном свете и при облучении синим светом (405 нм). Из-за сильного волноводного эффекта фотолюминесценция кристаллов исходит, преимущественно, через боковые грани и дефекты.



**Рисунок 112.** Оптические микроизображения монокристаллов фуран-фениленовых соолигомеров в поляризованном свете (*сверху*) и при облучении синим светом (405 нм, *снизу*). Стрелками указаны направления кристаллографических осей.

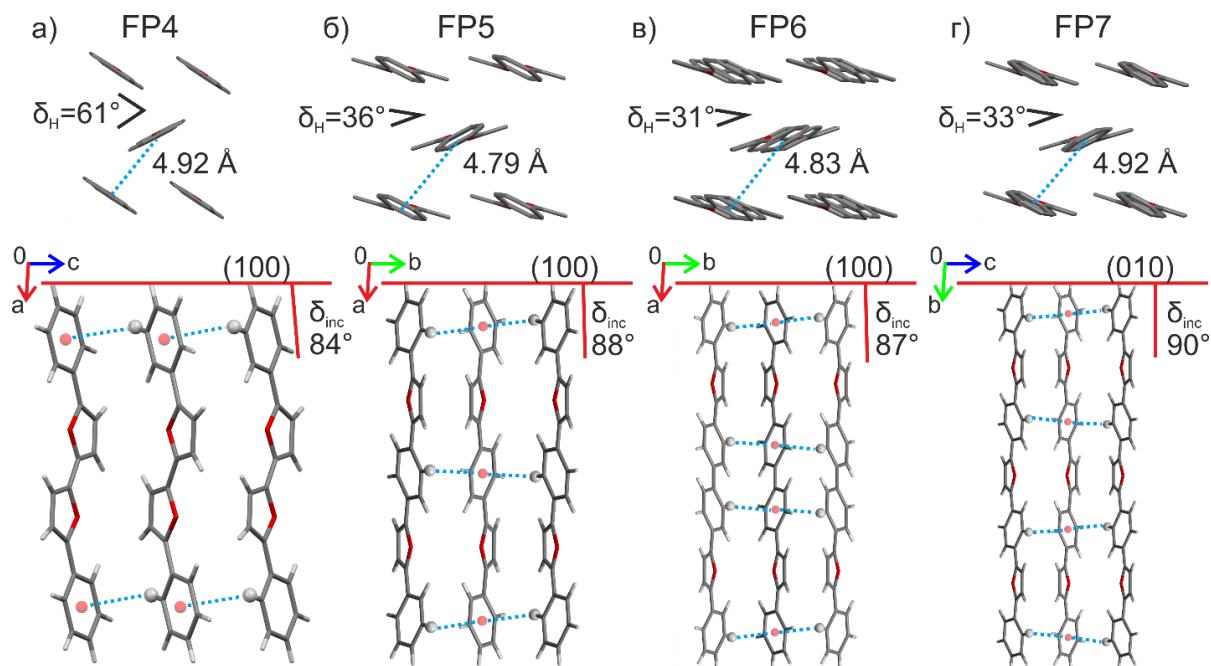
FP4, FP5 и FP6 кристаллизуются в моноклинной сингонии, пространственная группа  $P2_1/c$ , FP7 – в ромбической, группа  $Pnma$ . Для всех соединений в независимую часть

элементарной ячейки входит половина молекулы. Для молекул FP4 и FP6 торсионные углы между фурановыми кольцами в FP4 и фениленовыми кольцами в FP6 равны  $0^\circ$  (рис. 113). Значения торсионных углов между фурановым и фениленовым кольцом близки к  $0^\circ$  и составили  $\sim 12-15^\circ$  для сополимеров с большей длиной цепи сопряжения, по всей видимости, связано с влиянием кристаллического окружения.[45]



**Рисунок 113.** Молекулярные структуры и торсионные углы фуран-фениленовых сополимеров. Тепловые эллипсоиды изображены с вероятностью 50%.

Кристаллы имеют слоистую структуру с паркетной упаковкой в слое (Рис. 114), слой расположен параллельно главной грани кристалла. Важными параметрами в исследуемых структурах являются угол наклона длинной оси молекулы относительно главной грани кристалла  $\delta_{inc}$  и паркетный угол  $\delta_n$  (Рис. 114). В ряду рассматриваемых структур  $\delta_{inc}$  близки к прямому и составляют  $84-90^\circ$ , а  $\delta_n$  равны  $61^\circ$  для FP4,  $36^\circ$  для FP5 и около  $30^\circ$  для FP6 и FP7. В кристаллах FP4, FP5 и FP6 молекулы имеют синклинное расположение в соседних слоях, а в FP7 – антипараллельное. Расстояние между центрами симметрии молекул приведено на рисунке X, наименьшее расстояние имеет FP5. Структуры сополимеров образованы C-H $\cdots\pi$ -взаимодействиями, представленными на рисунке 114.



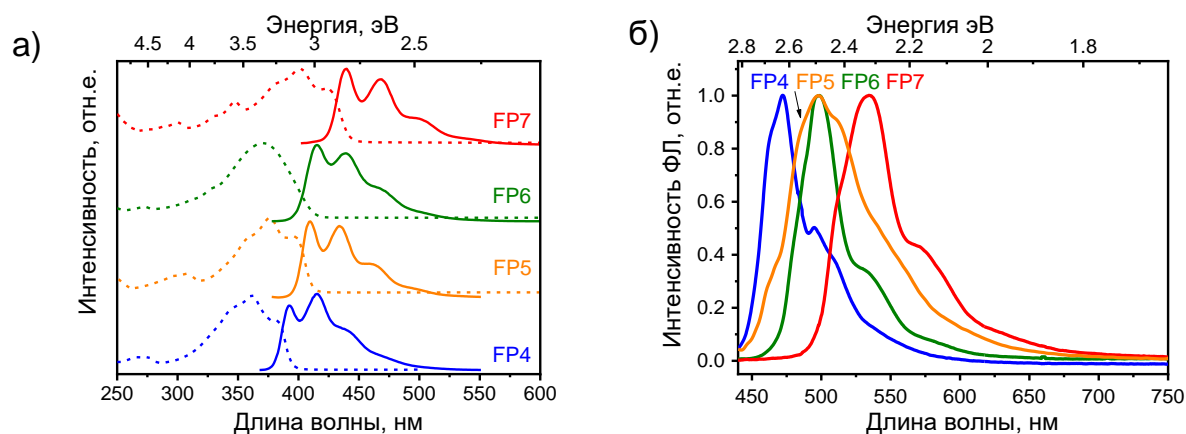
**Рисунок 114.** Кристаллические структуры фуран-фениленовых соолигомеров. Сверху изображены: паркетная упаковка, паркетный угол и расстояние между центрами молекул в димере (ближайшие соседние молекулы); снизу: угол наклона длинной оси молекул к главной грани кристалла и C-H... $\pi$ -взаимодействия.

Оптические свойства фуран-фениленов исследовались в растворе и монокристаллах. Спектры поглощения в растворах для фуран-фениленовых соолигомеров FP4 и FP7 имеют тонкую структуру (как и для FP5) и небольшой стоксов сдвиг (Рис. 115а и табл. 16) ввиду молекулярной жесткости. Однако, для соолигомера FP6, имеющего в своей структуре связь фенил-фенил, наблюдается сглаженный спектр поглощения и большой Стоксов сдвиг, что говорит о том, что чередование фурановых и фенильных фрагментов в структуре молекул важно для сохранения высокой торсионной жесткости присущей фуран-содержащим соолигомерам. Спектры ФЛ в растворе имеют батохромный сдвиг по мере увеличения длины цепи сопряжения; квантовые выходы фотолюминесценции в растворе для всех фуран-фениленов высокие, максимальные КВ ФЛ наблюдается для FP7 (Табл. 16). На рисунке 115б представлены спектры ФЛ кристаллов фуран-фениленов, все материалы показали высокие квантовые выходы до 70% в независимости от длины цепи сопряжения. Поскольку для получения целевых соединений использовались реакции кросс-сочетания (за исключением FP4) ФЛ свойства соолигомеров, могут быть подвержены влиянию допантов (Глава 7), данный эффект частично компенсируется использованием метода физического парового транспорта для роста кристаллов. Тем не менее, заметим, что все исследуемые материалы ведут себя одинаково и являются высокоэффективными

светоизлучающими полупроводниками, а выраженной корреляции длины цепи сопряжения и фотолюминесценции не обнаружено.

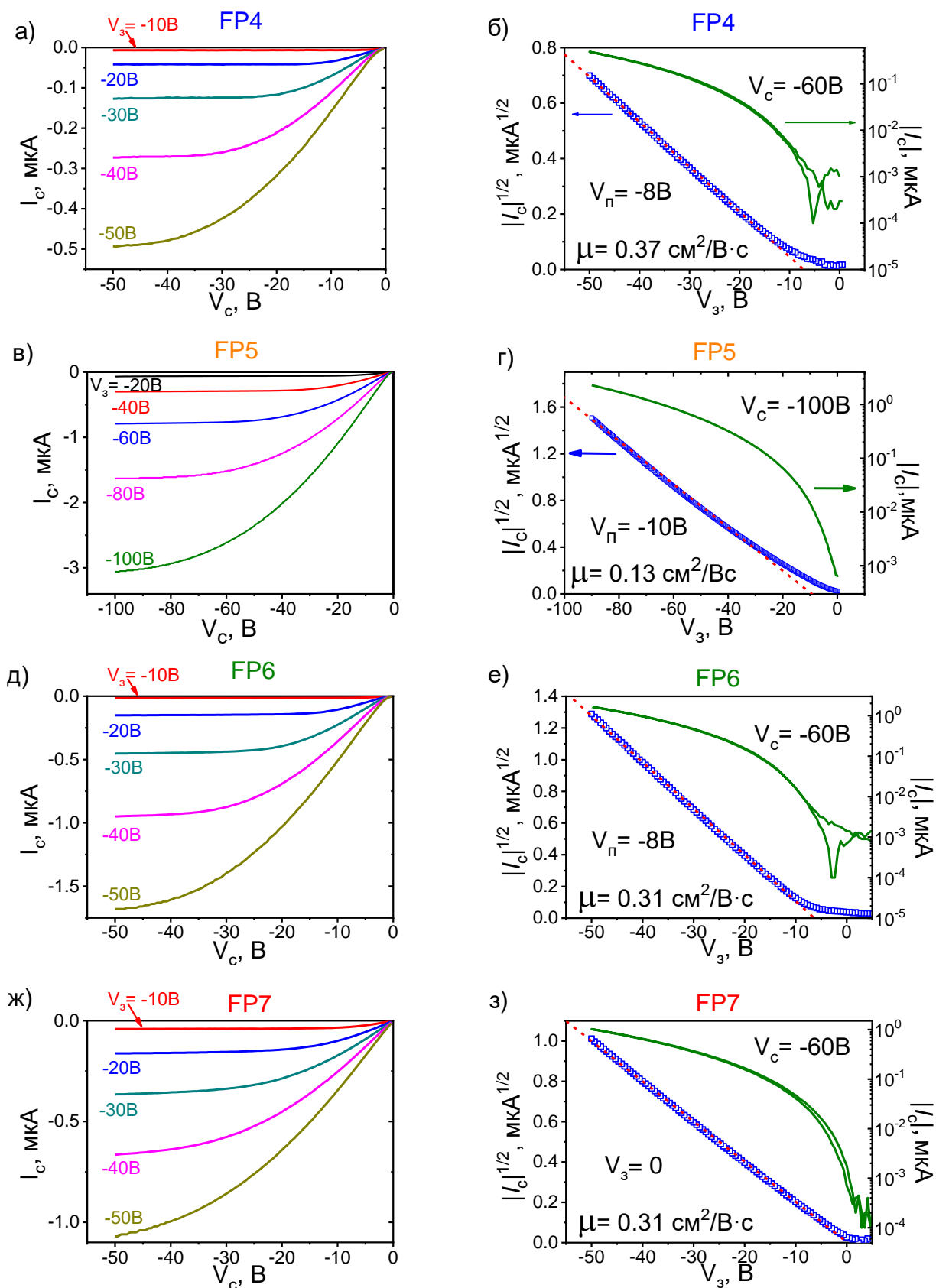
**Таблица 16.** Оптические свойства фуран-фениленов с различной длиной цепи сопряжения,  $\lambda_{\text{погл}}$  и  $\lambda_{\text{ФЛ}}$  – максимумы спектров поглощения и фотолюминесценции соответственно.

	Раствор				Монокристалл	
	$\lambda_{\text{погл}}$ , нм	$\lambda_{\text{ФЛ}}$ , нм	Стоксов сдвиг, эВ	КВ ФЛ, %	$\lambda_{\text{ФЛ}}$ , нм	КВ ФЛ, %
FP4	362	391, 415	0.08	96	472	58
FP5	376	410, 434	0.1	91	498	45
FP6	370	416, 439	0.36	90	498	70
FP7	401	440, 468	0.1	99	534	62



**Рисунок 115.** Спектры поглощения и фотолюминесценции фуран-фениленовых соолигомеров: (а) спектры поглощения и фотолюминесценции в растворе; (б) спектры фотолюминесценции, полученные методом интегрирующей сферы.

Далее был исследован транспорт зарядов в кристаллах фуран-фениленов. Были изготовлены образцы органических полевых транзисторов в геометрии с верхним затвором и верхними электродами на основе графита. На рисунке 116 представлены выходные и передаточные (в режиме насыщения) вольтамперные характеристики устройств на основе фуран-фениленов. Все устройства показали дырочную проводимость.



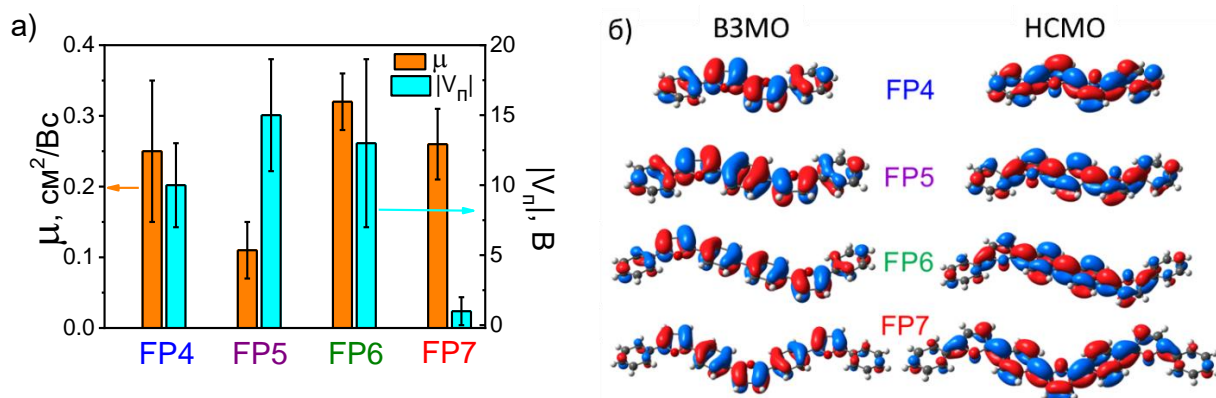
**Рисунок 116.** Выходные (слева) и передаточные в режиме насыщения (справа) вольтамперные характеристики транзисторов на основе монокристаллов фуран-фениленов с различной длиной цепи сопряжения.  $V_c$ ,  $V_g$  и  $V_d$  – напряжение на стоке, затворе и пороговое напряжение соответственно.

Максимальная подвижность зарядов была продемонстрирована для кристаллов FP4, FP6 и FP7; и достигает  $0.35 \text{ см}^2/\text{Вс}$ , что несколько больше, чем для кристаллов FP5. Для всех кристаллов была изготовлена серия из нескольких устройств и показаны воспроизводимые характеристики. Средние подвижности зарядов и пороговые напряжения представлены в Таблице 17 и на рисунке 117. Установлено, что для исследуемой серии монокристаллов дырочная подвижность находится на уровне  $0.1-0.3 \text{ см}^2/\text{Вс}$  и не зависит от длины цепи сопряжения соолигомера (чего можно было ожидать, например, на основе литературных данных о подвижности РТРП, ВТРВ и ВРЗТ, см. литературный обзор).[172, 173, 182] Таким образом, увеличение длины цепи сопряжения не приводит к росту подвижности зарядов и, например, более синтетически доступный FP4 имеет практически такую же подвижность, как и более протяженные FP6 и FP7. Это можно объяснить тем, что электронная плотность в молекулах исследуемых соолигомеров преимущественно сконцентрирована по центру, и у соединений с более длинной цепью сопряжения вклад концевых фенильных фрагментов незначительный (Рис. 117б).

**Таблица 17.** Параметры органических полевых транзисторов на основе монокристаллов фуран-фениленов с различной длиной цепи сопряжения.

Тип кристалла	Номер образца	$\mu$ , см <sup>2</sup> /Вс	V <sub>п</sub> , В
FP4	1	0.25	-7
	2	0.10	-15
	3	0.24	-8
	4*	0.28	-10
	5*	0.37	-8
	Среднее:	0.25±0.1	-10±3
FP5	1	0.065	-19
	2	0.13	-10
	3	0.13	-16
	Среднее:	0.11±0.04	-15±4
FP6	1	0.35	-16
	2	0.29	-16
	3	0.35	-20
	4*	0.31	-8
	5*	0.28	-6
	Среднее:	0.32±0.04	-13±6
FP7	1	0.31	0
	2	0.31	-1
	3	0.21	0
	4*	0.22	-1
	5*	0.23	-2
	Среднее:	0.26±0.05	-1±1

\*Звездочками помечены устройства, изготовленные в одном процессе напыления париленового диэлектрика.



**Рисунок 117.** а) Средние подвижность зарядов (оранжевые столбцы) и модуль порогового напряжения (сине-зеленые столбцы) для исследуемых фуран-фениленов; б) изоповерхности граничных молекулярных орбиталей (0.03 a.u.) для FP4, FP5, FP6 и FP7.

Однако, отметим одну особенность исследуемой серии устройств – для сополимера FP7, с максимальной длиной цепи сопряжения в серии, наблюдается практически нулевое пороговое напряжение (в отличие от остальных сополимеров, а также серии ТФСО представленных в главе 3). Все исследуемые устройства имели практически одинаковую толщину диэлектрического парилонового слоя (~1.2 мкм). Для того, чтобы надежно исключить потенциальное влияние условий напыления диэлектрика была изготовлена серия устройств с кристаллами разных сополимеров, где напыление производилось одновременно на все устройства (помечены звездочками в Таблице 17, причем устройства чередовались при размещении в установке для напыления парилена). Даже в этом случае пороговые напряжения для FP7 были близки к нулю, в то время как для FP4 и FP6 пороговые напряжения были на уровне -10В. Принимая во внимание близкие уровни ВЗМО для исследуемых систем (для FP7 энергия ВЗМО практически такая же как и для FP6, (См. Табл. 15), и даже ниже чем для FP4 и FP5) низкие пороговые напряжения можно отнести к низкодефектной структуре кристалла FP7 и меньшему вкладу концевых фенильных фрагментов в распределение электронной плотности молекулы. По всей видимости, концевые фенильные фрагменты могут выступать в качестве буферного слоя. Можно полагать, что материалы на основе сополимеров с большей длиной цепи сопряжения более устойчивы к генерации глубоких ловушек зарядов на поверхности. Таким образом, сополимеры с большей длиной цепи сопряжения могут выступать перспективными материалами для светоизлучающих устройств, поскольку производительность последних, зачастую, ухудшается из-за высоких пороговых напряжений,[15] а подход варьирования длины сопряжения может выступать перспективным и эффективным для получения светоизлучающих органических полупроводников и светотранзисторов с улучшенными пороговыми напряжениями и инжекционными свойствами.

Таким образом, в данной главе была впервые получена и систематически исследована серия материалов на основе фуран-фениленовых соолигомеров, в том числе фуран-фенилены с хорошей растворимостью и возможностью получения полупроводниковых материалов из раствора, что открывает возможности использования печатных технологий для изготовления устройств. Для всех систем показан дырочный транспорт зарядов с подвижностью до  $0.3 \text{ см}^2/\text{Вс}$  и эффективная фотолюминесценция как в растворе, так и кристаллической фазе. Показана высокая термическая и электрохимическая стабильность, а также стабильность функциональных свойств кристаллов фуран-фениленов. В частности, несмотря на быструю деградацию 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола в растворе, насыщенном кислородом, при воздействии света, деградация полупроводниковых и фотолюминесцентных характеристик кристаллов незначительная. Для 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола показана высокая торсионная жесткость, которая вызвана большей эффективностью сопряжения фуран-фениленового фрагмента по сравнению с тиофен-фениленовым. Торсионная жесткость существенно сказывается на тонкой структуре спектра поглощения, не характерной для других гетероарил-содержащих и фенилен-виниленовых олигомеров. Установлено, что чередование фурановых и фениленовых фрагментов важно для сохранения высокой торсионной жесткости. Кристаллическая структура всех полученных фуран-фениленов представлена паркетной упаковкой с коллинеарным расположением длинных осей молекул перпендикулярно главной грани кристалла, что обуславливает хороший транспорт зарядов, двумерную морфологию кристаллов и волноводный эффект. Увеличение длины цепи сопряжения приводит к bathochromному сдвигу спектров поглощения и фотолюминесценции исследуемых систем, однако, при этом подвижность зарядов находится на одном уровне ( $0.1-0.3 \text{ см}^2/\text{Вс}$ ). Выявлено, что при прочих равных условиях изготовления транзисторов и сравнимых уровнях энергии ВЗМО с другими соолигомерами, кристаллы соолигомера 2,5-бис(4-(5-фенилфуран-2-ил)фенил)фурана имеют существенно меньшее пороговое напряжение в органических полевых транзисторах с верхним затвором. Данный эффект объясняется меньшей электронной плотностью на концевых фениленовых фрагментах и, соответственно, меньшей чувствительностью данных материалов к генерации глубоких ловушек зарядов на поверхности. Таким образом, несмотря на более трудоемкий синтез и очистку, а также сравнимую подвижность зарядов и фотолюминесценцию, соолигомеры с большей длиной цепи сопряжения могут служить хорошей платформой для получения высокоэффективных и производительных светоизлучающих полупроводников и устройств на их основе.

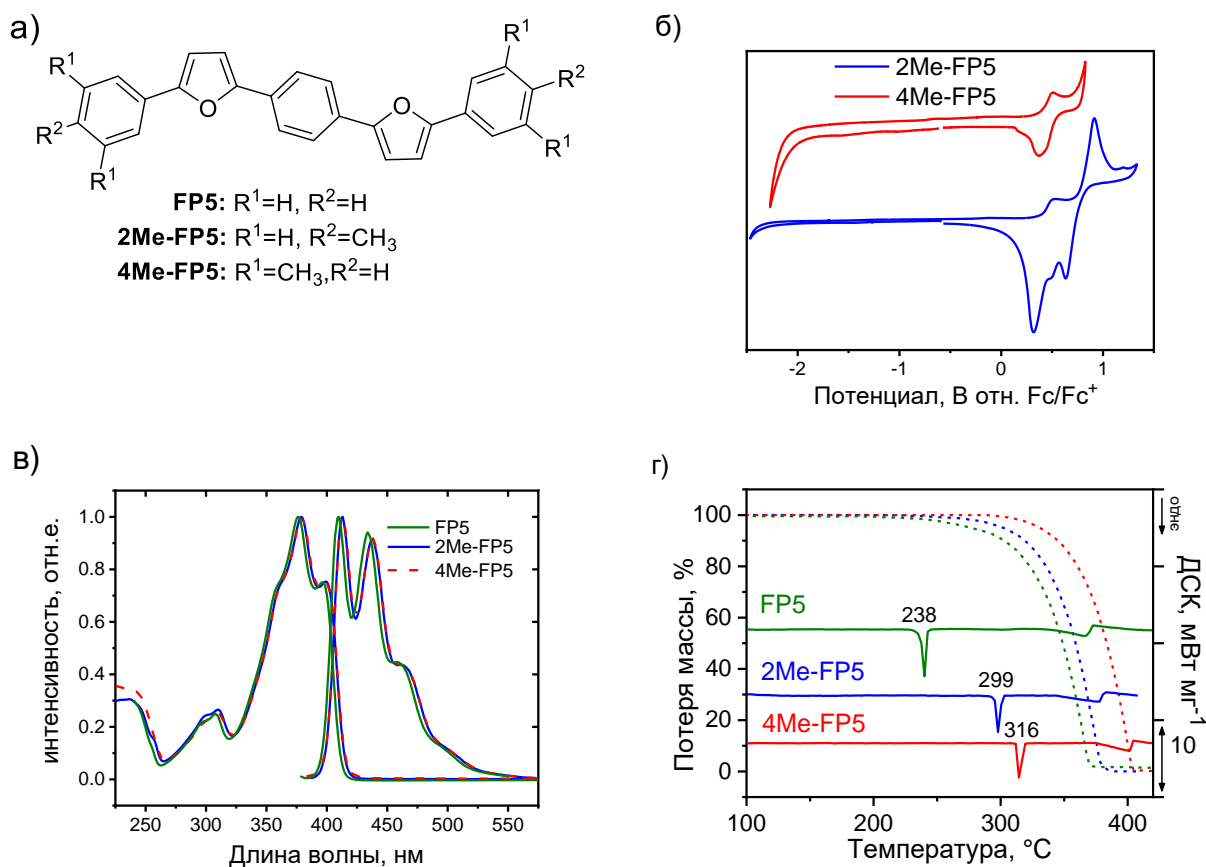
## ГЛАВА 6. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СТРУКТУРУ И ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ 1,4-БИС(5-ФЕНИЛФУРАН- 2-ИЛ)БЕНЗОЛА

### 6.1 Метильные заместители

Одним из эффективных подходов для варьирования структуры и свойств линейных сопряженных малых молекул является введение заместителей. В данной части работы было исследовано влияние метильных заместителей на структуру и оптоэлектронные свойства фуран-фениленового соолигомера FP5, выступающего удобной синтетической моделью. Поскольку метильные группы обладают слабым электронодонорным эффектом, ожидалось, что электронные свойства молекул при такой модификации изменятся незначительно, что может быть востребовано для дизайна светоизлучающих полупроводниковых систем с необходимыми свойствами. На рисунке 118а представлена структура и условные обозначения исследуемых производных. Для синтеза целевых соединений использовался такой же подход, как и в случае FP5 – взаимодействием метилфенилборных кислот с 1,4-бис(5-бромфуран-2-ил)бензолом были получены 1,4-бис(5-(4-метилфенил)фуран-2-ил)бензол (2Me-FP5) и 1,4-бис(5-(3,5-диметилфенил)фуран-2-ил)бензол (4Me-FP5). Соединения были охарактеризованы комплексом физико-химических методов, данные представлены в работе.[47]

На рисунке 118б представлены циклические вольтамперограммы для метилзамещенных производных FP5. Производные обладают квазиобратимыми пиками окисления с потенциалом полуволны  $\sim 0.45$  В. По данным оптической и ФЛ спектроскопии (Рис. 118в) в растворе все исследуемые соединения обладают практически идентичными спектрами поглощения и ФЛ (небольшой батохромный сдвиг объясняется слабым электронодонорным эффектом метильной группы). В таблице 18 представлены оценки энергий граничных орбиталей по данным ЦВА и оптической спектроскопии. Установлено, что метильные группы, действительно, не оказывают существенного влияния на электронные свойства молекул. Таким образом, только кристаллическая упаковка и межмолекулярные взаимодействия могут влиять на свойства материалов на основе метилсодержащих производных FP5. Согласно данным термического анализа (Рис. 118г) метильные заместители приводят к существенному увеличению температуры плавления и возгонки (Табл. 18) по сравнению с FP5. Энтальпия плавления также выше для метилзамещенных производных, что свидетельствует об усилении межмолекулярных взаимодействий. Действительно, 2Me-FP5 и 4Me-FP5, неожиданно, оказались очень плохо растворимы в органических растворителях, в частности в толуоле. В отличие от хорошо

растворимого FP5 ( $\geq 1$  г/л) растворимость для метил-замещенных производных составила менее 0.01 г/л.



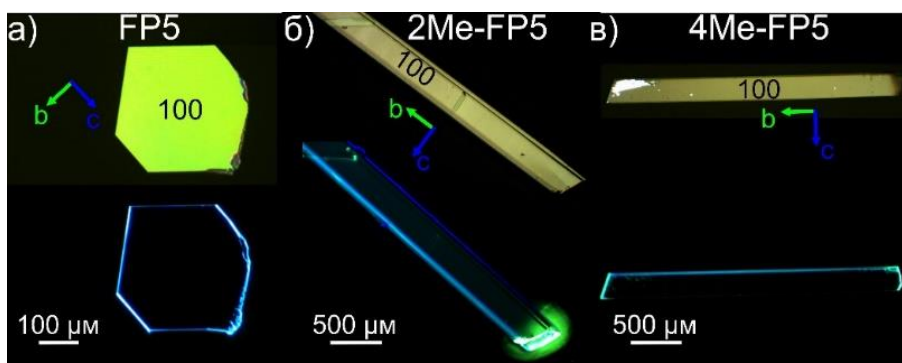
**Рисунок 118.** а) Структуры и условные обозначения исследуемых соединений; б) Циклические вольтамперограммы метил-замещенных производных FP5; в) спектры поглощения и ФЛ исследуемых соединений в растворе ТГФ; г) Данные термогравиметрии (пунктир) и дифференциальной сканирующей калориметрии (сплошные линии) для FP5, 2Me-FP5 и 4Me-FP5 инертной атмосфере.

**Таблица 18.** Уровни граничных орбиталей по данным ЦВА и оптической спектроскопии, оптический зазор  $E_g$ , оценённый из края спектра поглощения, температуры плавления и 10% потери массы для исследуемых соединений;  $\Delta H$  – энтальпия плавления.

	$E_{ВЗМО}, \text{эВ}$	$E_{НСМО}, \text{эВ}$	$E_g, \text{эВ}$	$T_m, \text{°C}$	$T_{10\%}, \text{°C}$	$\Delta H, \text{кДж/моль}$
FP5	-5.26	-2.26	3.00	238 <sup>a</sup>	302 <sup>a</sup>	46
2Me-FP5	-5.19	-2.20	2.99	299	318	57
4Me-FP5	-5.19	-2.20	2.99	316	344	66

Таким образом, для роста кристаллов метилсодержащих производных FP5 использовался метод физического парового транспорта. В отличие от кристаллов FP5, кристаллы 2Me-FP5 и 4Me-FP5 имеют форму вытянутых (игольчатых) пластин (Рис. 119).

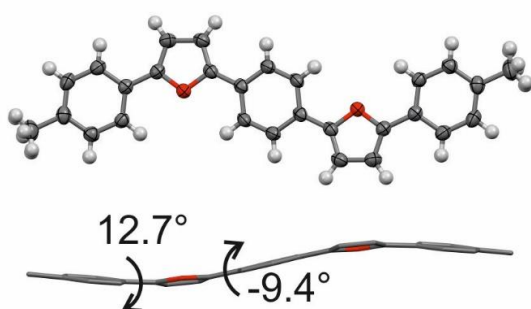
Длина монокристаллов достигает 1 см, ширина ~200 мкм, толщина 50-100 мкм. Фотолюминесценция кристаллов, как и в случае незамещенных фуран-фениленовых соолигомеров, выходит через боковые грани и дефекты вследствие сильной анизотропии и волноводного эффекта.



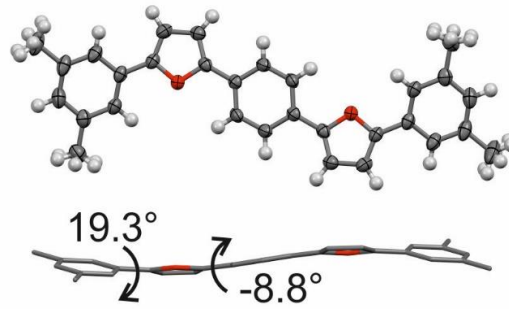
**Рисунок 119.** Оптические микроизображения монокристаллов 2Me-FP5 (б) и 4Me-FP5 (в) в сравнении с FP5 (а) в поляризованном свете (сверху) и под УФ-облучением (снизу). Стрелками указаны направления кристаллографических осей.

Монокристаллы принадлежат к моноклинной сингонии, пространственная группа  $P2_1/c$ . Монокристаллы 2Me-FP5 и 4Me-FP5 имели направление наиболее быстрого роста вдоль кристаллографической оси  $b$  и имели главную грань кристалла (100). Как и для FP5, в кристаллах 2Me-FP5 и 4Me-FP5 независимая часть ячейки включает половину молекулы. Согласно значениям торсионных углов, 2Me-FP5 имеет наиболее планарную геометрию в кристалле (Рис. 120).

2Me-FP5



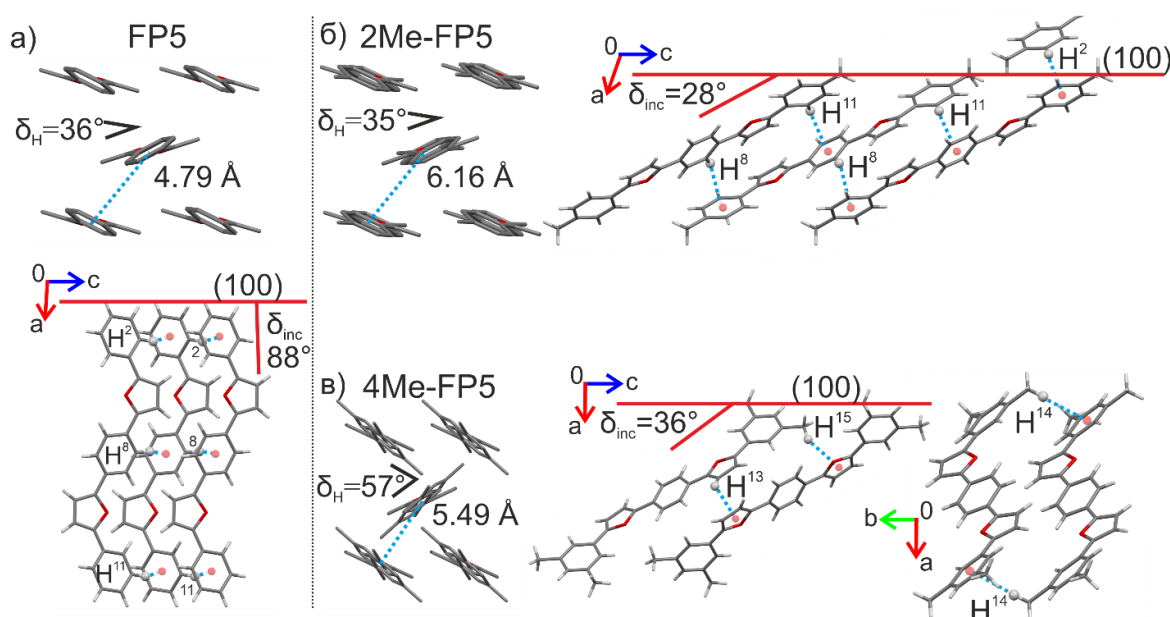
4Me-FP5



**Рисунок 120.** Молекулярные структуры и торсионные углы в 2Me-FP5 и 4Me-FP5. Тепловые эллипсоиды изображены с вероятностью 50%. Атомы водорода  $-CH_3$  групп разупорядочены в соотношении 0.75:0.25 для 2Me-FP5, 0.62:0.38 и 0.55:0.45 для 4Me-FP5.

Введение метильных заместителей приводит к образованию слоистой структуры с наклоном длинных осей молекул относительно главной грани кристалла (Рис. 121). В то время, как незамещенный FP5 имеет практически перпендикулярную ориентацию длинных осей молекул ( $\delta_{inc} = 88^\circ$ ), то для 2Me-FP5 –  $\delta_{inc} = 28^\circ$  и 4Me-FP5 –  $\delta_{inc} = 36^\circ$ . При этом

паркетная упаковка в слое сохраняется. Наклон молекул в  $28^\circ$ , наблюдаемый для 2Me-FP5 является достаточно нетипичным и наименьшим в кристаллах фуран- и тиофен-фениленов. В производных дистирилбензола такой угол наклона наблюдается только с объемными заместителями или сильными акцепторными группами.[81] Введение заместителей приводит к снижению кристаллографической плотности с  $1.315 \text{ г}\cdot\text{см}^3$  для FP5 до  $1.278 \text{ г}\cdot\text{см}^3$  для 2Me-FP5 и  $1.245 \text{ г}\cdot\text{см}^3$  для 4Me-FP5. С увеличением наклона длинных осей молекул относительно главной грани кристалла увеличивается и расстояние между центрами симметрии молекул в структурообразующих димерах (Рис. 121), и, в частности, вдоль кристаллографической оси  $b$ :  $5.49 \text{ \AA}$  для 4Me-FP5 и  $6.16 \text{ \AA}$  для 2Me-FP5 (Рис. 121), что приводит к снижению подвижности зарядов. Структуры образованы С-Н $\cdots\pi$ -взаимодействиями (Рис. 121).

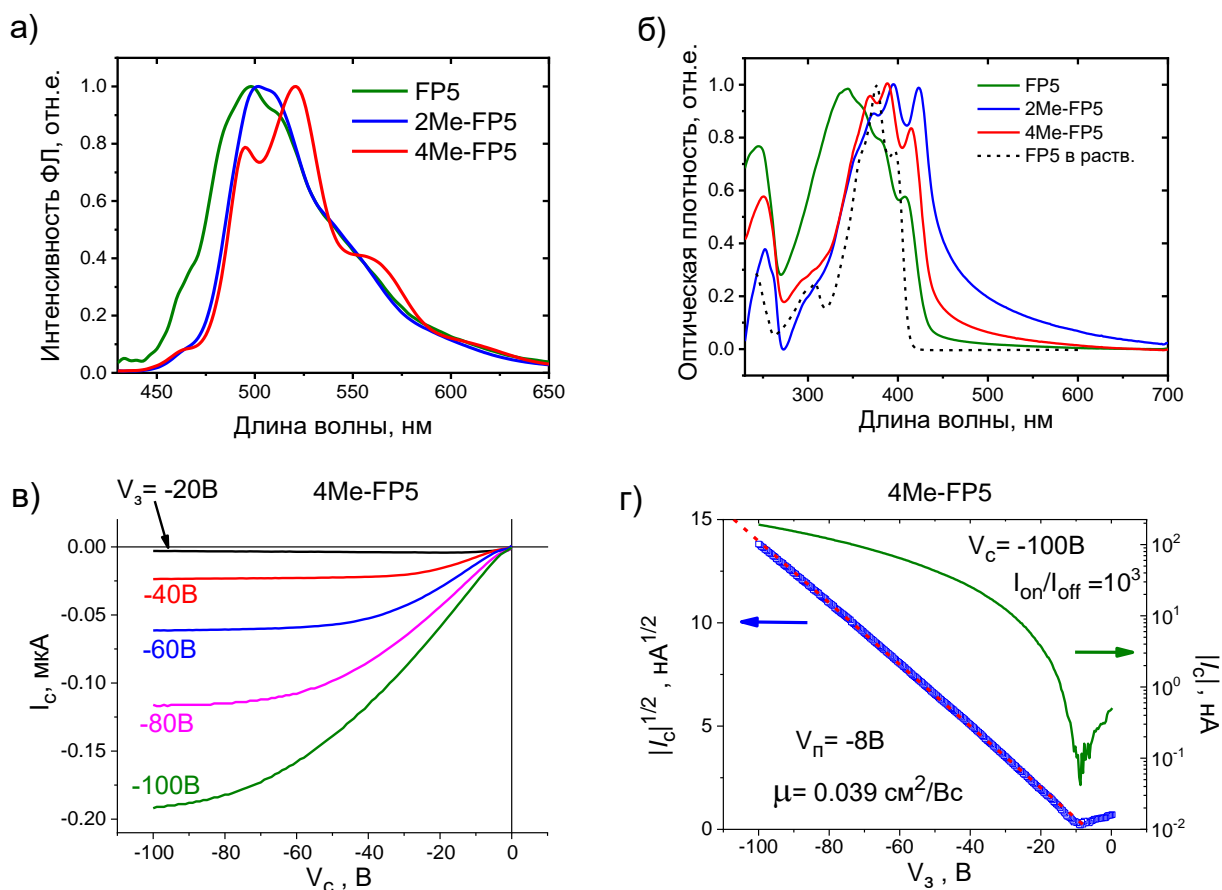


**Рисунок 121.** Кристаллические структуры 2Me-FP5 и 4Me-FP5 (б, в) в сравнении с FP5 (а). Пунктирными линиями обозначены С-Н $\cdots\pi$ -взаимодействия и расстояния между центрами молекул в димерах с ближайшим расположением соседних молекул.

Следует отметить, что  $-\text{CH}_3$  группа в 2Me-FP5 не принимает участия в образовании С-Н $\cdots\pi$ -взаимодействий. Наклон молекул в 2Me-FP5 стабилизируется С-Н $\cdots\pi$ -взаимодействиями между фенильными фрагментами молекул из соседних слоев (Рис. 121), поэтому  $-\text{CH}_3$  группа оказывает скорее стерический эффект. В 4Me-FP5  $-\text{CH}_3$  группы участвуют в образовании С-Н $\cdots\pi$ -взаимодействий, однако количество данных взаимодействий остается прежним.

Далее были исследованы оптические свойства исследуемых соолигомеров в растворах и твердой фазе. Все соединения в растворе имеют высокий квантовый выход

фотолюминесценции на уровне 90% (Табл. 19). Кристаллы метил-замещенных производных FP5 также проявили высокую эффективность ФЛ – до 80% (Табл. 19). ФЛ свойства метил-замещенных производных FP5, как и для других соолигомеров, полученных с помощью реакций кросс-сочетания могут быть подвержены воздействию эффекта самодопирования, который частично компенсируется за счет использования метода ФПТ для роста кристаллов. Кроме того, усиление ФЛ свойств метил-замещенных производных можно объяснить изменением типа агрегации молекул в кристалле.



**Рисунок 122.** Оптоэлектронные свойства метильных производных FP5: а) Спектры ФЛ кристаллов исследуемых соединений, полученные в интегрирующей сфере; б) спектры оптической плотности порошковых образцов, спрессованных в таблетку с KBr; длинноволновая часть спектра связана с эффектом рассеяния мелкокристаллического образца; в) выходные вольтамперные характеристики транзистора на основе кристалла 4Me-FP5; г) передаточные вольтамперные характеристики транзистора на основе кристалла 4Me-FP5,  $V_c$ ,  $V_g$  и  $V_{th}$  – напряжения на стоке, затворе и пороговое напряжение соответственно.

Для того, чтобы установить тип агрегации в кристаллах исследуемых соединений были записаны спектры оптической плотности мелкокристаллических порошков спрессованных в таблетку KBr (Рис. 122б). Видно, что интенсивность 0-0 перехода, по

отношению к интенсивности 0-1 перехода, снижается для FP5 и растет для метил-замещенных производных, что свидетельствует о переходе к J-агрегации молекул. Также установлено, что интенсивность 0-0 перехода для твердых образцов обратно коррелирует с углом наклона молекул в кристаллах метил-замещенных производных FP5.

**Таблица 19.** Оптические свойства FP5, 2Me-FP5 и 4Me-FP5,  $\lambda_{\text{погл}}$  и  $\lambda_{\text{фл}}$  – максимумы спектров поглощения и ФЛ.

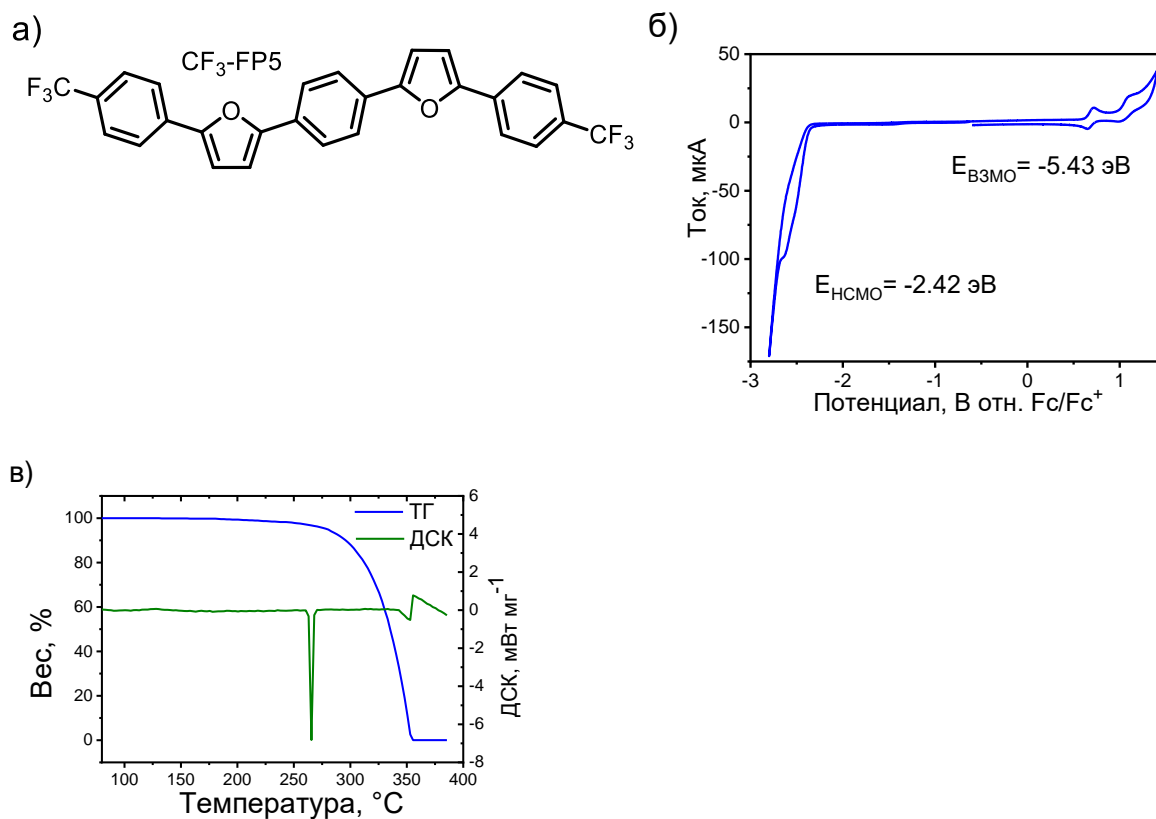
	Раствор			Монокристалл	
	$\lambda_{\text{погл}}$ , нм	$\lambda_{\text{фл}}$ , нм	КВ ФЛ, %	$\lambda_{\text{фл}}$ , нм	КВ ФЛ, %
FP5	376	410, 434	91	498	45
2Me-FP5	379	413, 438	86	502	76
4Me-FP5	379	413, 438	89	495, 521	80

Для исследования транспорта зарядов в кристаллах метил-замещенных производных были изготовлены образцы органических полевых транзисторов в геометрии с верхним затвором и верхними электродами. Для игольчатых кристаллов 2Me-FP5 и 4Me-FP5 транспорт зарядов исследовался вдоль оси *b*, соответствующей направлению наиболее быстрого роста кристаллов. На рисунке 122в, г представлены выходные и передаточные (в режиме насыщения) вольтамперные характеристики транзистора на основе 4Me-FP5. Устройство имеет дырочный тип проводимости с подвижностью зарядов  $0.039 \text{ см}^2/\text{Вс}$  (что практически в 3 раза меньше, чем для незамещенного FP5) и пороговым напряжением  $-8 \text{ В}$ . Серия из 3 устройств показала воспроизводимые характеристики транспорта зарядов со средней подвижностью  $0.039 \pm 0.001 \text{ см}^2/\text{Вс}$  и пороговым напряжением  $-14 \pm 6 \text{ В}$ . Для серии из 6 устройств на основе кристаллов 2Me-FP5 не было обнаружено полупроводниковых свойств, все устройства имели ток на уровне шумов, что связано с сильным наклоном молекул относительно главной грани кристалла и, соответственно, большими межмолекулярными расстояниями (Рис. 121). Таким образом, можно сделать вывод, что наклон молекул относительно главной грани кристалла и рост межмолекулярных расстояний приводят к ухудшению подвижности зарядов в кристаллах замещенных фуран-фениленовых соолигомеров. Следует отметить, что в противоположность предыдущим исследованиям [157, 305] подвижность зарядов в замещенных FP5 не коррелирует со стерическим эффектом заместителей, относительно небольшая метильная группа в *para*-положении концевой фенильного фрагмента приводит к потере подвижности зарядов в 2Me-FP5, в то время как, казалось бы, более стерически затрудненный 4Me-FP5 показал приемлемый транспорт зарядов в органических полевых транзисторах.

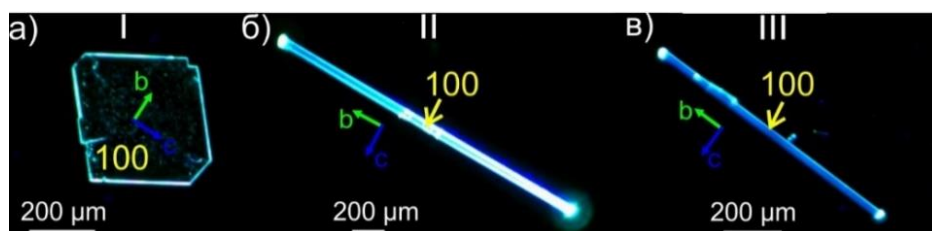
## 6.2 Трифторметильные заместители

В данной части работы было исследовано влияние трифторметильных заместителей в *пара*-положениях концевых фенильных фрагментов FP5 на структуру и свойства. 1,4-бис[5-[4-(трифторметил)фенил]фуран-2-ил]бензол (CF<sub>3</sub>-FP5), как и другие производные FP5, был получен по реакции Сузуки 1,4-бис(5-бромфуран-2-ил)бензола с трифторметилфенилборной кислотой, синтетическая методика и данные характеристики представлены в работе.[42] На рисунке 123б представлена циклическая вольтамперограмма CF<sub>3</sub>-FP5 в растворе дихлорметана. Обнаружен обратимый пик окисления с  $E_{1/2} = 0.66$  В и необратимое восстановление с  $E_{1/2} = -2.47$  В. Оценки уровней ВЗМО и НСМО представлены на рис. 123б, установлено, что введение трифторметильного заместителя приводит к снижению уровней энергии на ~0.2 эВ. Методами термического анализа показано, что синтезированный образец CF<sub>3</sub>-FP5 имеет высокую термическую стабильность с температурой плавления 263°C, что на 25°C выше, чем температура плавления FP5. Растворимость полученного соединения (~0.7 г/л) немного ниже, чем для FP5. Можно отметить, что введение трифторметильных групп усиливает межмолекулярные взаимодействия в кристаллах фуран-фениленовых соолигомеров, однако эффект не такой сильный, как в случае с метильными группами.

Кристаллы CF<sub>3</sub>-FP5 были получены разными методами: методом физического парового транспорта, медленным испарением (МИ) и осаждением методом диффузии паров (МДП) (Табл. 20). При кристаллизации из неполярного растворителя-толуола с использованием методов МИ и МДП образуются пластинчатые кристаллы (форма I). При кристаллизации из полярных или галогенсодержащих растворителей, с использованием методов МИ и МДП образуются игольчатые кристаллы (форма II). Кристаллизация методом физического парового транспорта также приводит к росту игольчатых кристаллов (форма III). Таким образом, использование разных условий кристаллизации и растворителей, отличающихся полярностью и наличием атомов галогена, приводит к трем полиморфным модификациям (что подтверждено методом рентгеноструктурного анализа). Все кристаллы ярко флуоресцируют при возбуждении (Рис. 124), преимущественно по боковым граням и дефектам, ввиду волноводного эффекта, как и для кристаллов других соолигомеров.



**Рисунок 123.** а) Структура 1,4-бис[5-[4-(трифторметил)фенил]фуран-2-ил]бензола (CF<sub>3</sub>-FP5); б) Циклическая вольтамперограмма CF<sub>3</sub>-FP5 в растворе дихлорметана; в) данные термического анализа для синтезированного образца CF<sub>3</sub>-FP5 в инертной атмосфере.

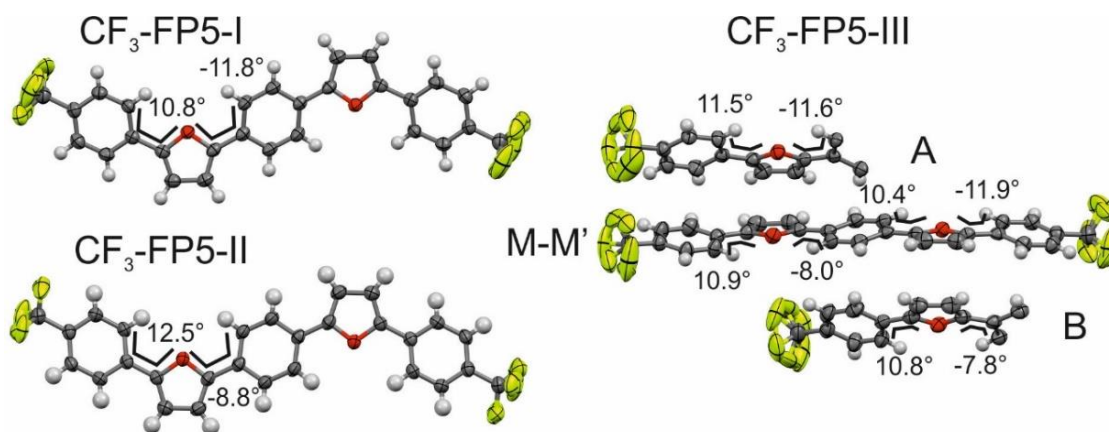


**Рисунок 124.** Флуоресцентные микроизображения монокристаллов CF<sub>3</sub>-FP5 при облучении синим светом (405 нм). Стрелками указаны направления кристаллографических осей.

**Таблица 20.** Условия роста кристаллов CF<sub>3</sub>-FP5.

Метод	Растворитель	Осадитель	С, г/л	Время роста, ч	Форма
МДП	толуол	i-PrOH	0.7	48	I
МИ	толуол	-	0.7	48	I
МДП	1,2-дихлорбензол	i-PrOH	0.6	48	II
МИ	1,2-дихлорбензол	-	0.6	240	II
МДП	CHCl <sub>3</sub>	гексан	0.6	48	II
МИ	диэтиловый эфир	-	0.4	24	II
МИ	ДМФА	-	0.25	72	II
ФПТ	-	-	-	14	III

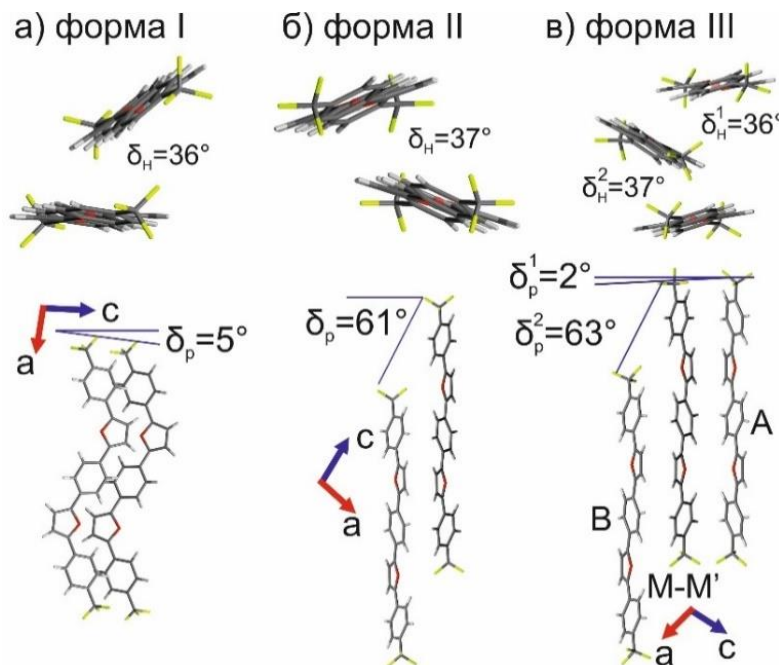
Все полиморфные формы кристаллизуются в моноклинной сингонии, пространственная группа P2<sub>1</sub>/c. В независимую часть элементарной ячейки I и II форм входит половина молекулы. Для формы III независимая часть ячейки включает две половины молекулы и одну целую (Рис. 125).



**Рисунок 125.** Молекулярные структуры и торсионные углы в полиморфных модификациях CF<sub>3</sub>-FP5. Тепловые эллипсоиды изображены с вероятностью 50%. Атомы фтора разупорядочены с заселенностью 50%.

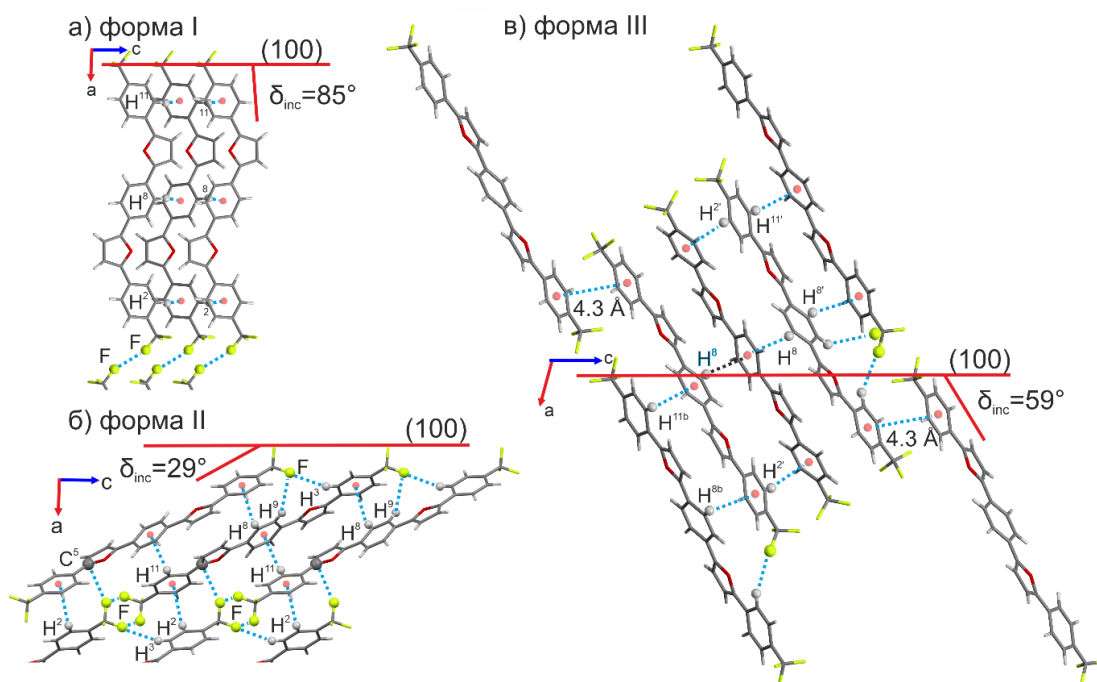
Структуры отличаются углом сдвига молекул вдоль длинных осей ( $\delta_p$ ) в структурообразующих димерах, а также углом наклона молекул ( $\delta_{inc}$ ) относительно главной грани кристаллов (Рис. 126, 127). Поскольку в данном случае угол сдвига является более показательным рассмотрим упаковки исследуемых кристаллов в этом ключе. Угол сдвига  $\delta_p$  в форме I составляет 5°, в форме II – 61°, а в форме III наблюдаются два типа димеров,

сдвиг соседних молекул для которых  $2^\circ$  и  $63^\circ$  (Рис. 126). Таким образом, форма III состоит из фрагментов структур, характерных для форм I и II. Несмотря на изменение расположения молекул в структурообразующих димерах, паркетная упаковка, обнаруженная в формах I и II, сохраняется и в кристаллах формы III. Паркетный угол ( $\delta_H$ ) для всех форм составляет  $36^\circ$ – $37^\circ$  (Рис. 126).



**Рисунок 126.** Взаимное расположение молекул в структурах полиморфных модификаций  $\text{CF}_3\text{-FP5}$  (приводятся значения паркетного угла  $\delta_H$  (сверху) и угла сдвига  $\delta_p$  (снизу)).

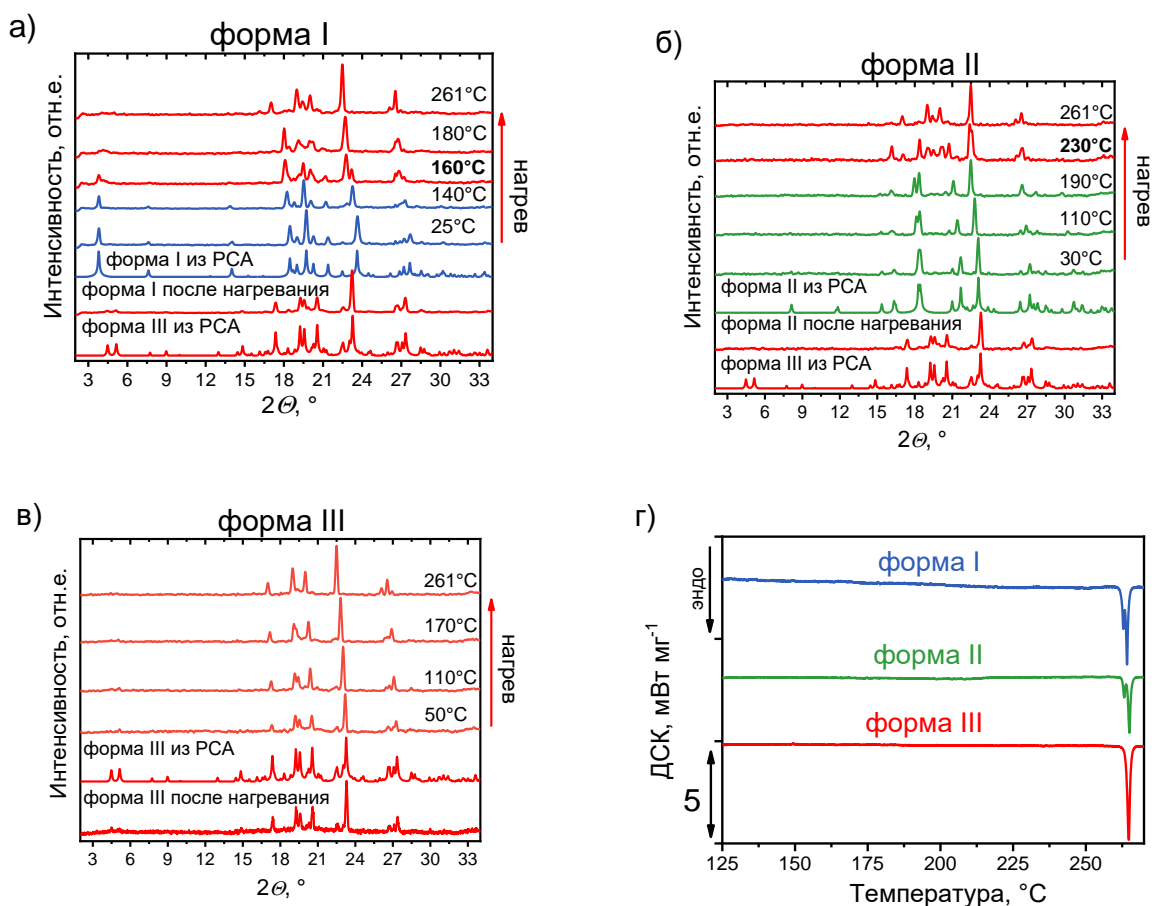
Длинные оси молекул в форме I, как и в незамещенном FP5, расположены практически перпендикулярно к главной грани кристалла ( $\delta_{\text{inc}} = 85^\circ$ , рис. 127). В форме II молекулы имеют наклон, аналогично структуре 2Me-FP5 ( $\delta_{\text{inc}} = 29^\circ$ ). В форме III величина наклона принимает промежуточное значение  $\delta_{\text{inc}} = 59^\circ$  (Рис. 127). Наибольший вклад в образование формы I вносят  $\text{C-H}\cdots\pi$ -взаимодействия и  $\text{F}\cdots\text{F}$  контакты между слоями. В форме II вклады  $\text{C-H}\cdots\pi$ -взаимодействий и  $\text{F}\cdots\text{F}$  контактов уменьшаются за счет образования  $\text{C-H}\cdots\text{F}$  взаимодействий и диполь-дипольных  $\text{F}\cdots\text{C}$  взаимодействий. В форме III из-за присутствия двух типов расположения молекул реализуются все типы взаимодействий. Более детальный анализ структур с исследованием поверхностей Хиршфельда представлен в работе.[42]



**Рисунок 127.** Кристаллическая структура полиморфных модификаций  $\text{CF}_3\text{-FP5}$ . Пунктиром изображены межмолекулярные взаимодействия.  $\text{F}\cdots\text{F}$  контакты изображены с  $d_{\text{F-F}} < 2.94 \text{ \AA}$ .

Можно полагать, что кристаллизация из растворителей с разной полярностью и наличием/отсутствием галогенов в растворителе стабилизирует разные межмолекулярные взаимодействия и, как следствие, образуются разные кристаллические структуры. Например, использование неполярного растворителя – толуола приводит к кристаллам формы I, образованных  $\text{C-H}\cdots\pi$ -взаимодействиями и  $\text{F}\cdots\text{F}$  контактами. Использование полярных или галогенсодержащих растворителей способствует росту кристаллов формы II, в которых преобладают  $\text{C-H}\cdots\text{F}$  и  $\text{F}\cdots\text{C}$  взаимодействия.

Для установления относительной стабильности исследуемых полиморфных модификаций были изучены фазовые переходы  $\text{CF}_3\text{-FP5}$  с помощью порошковой рентгеновской дифракции и термического анализа. Дифрактограммы образцов сравнивались с таковыми, симулированными из монокристаллических рентгеноструктурных данных. Согласно данным рентгеновской дифракции при переменной температуре, формы I и II подвергаются необратимому фазовому переходу в форму III при  $\sim 160^\circ$  и  $\sim 230^\circ$  соответственно (Рис. 128а, б). Установлено, что форма III не претерпевает фазовых переходов до температуры плавления ( $230^\circ\text{C}$ ) и, таким образом, является термодинамически стабильной формой при высокой температуре. Согласно данным ДСК, для форм I и II наблюдается эндотермический фазовый переход при температурах близких к плавлению ( $\sim 260^\circ\text{C}$ ), связанный с фазовым переходом в форму III. Форма III имеет один эндотермический пик, который относится к плавлению ( $\sim 260^\circ\text{C}$ , рис. 128г).

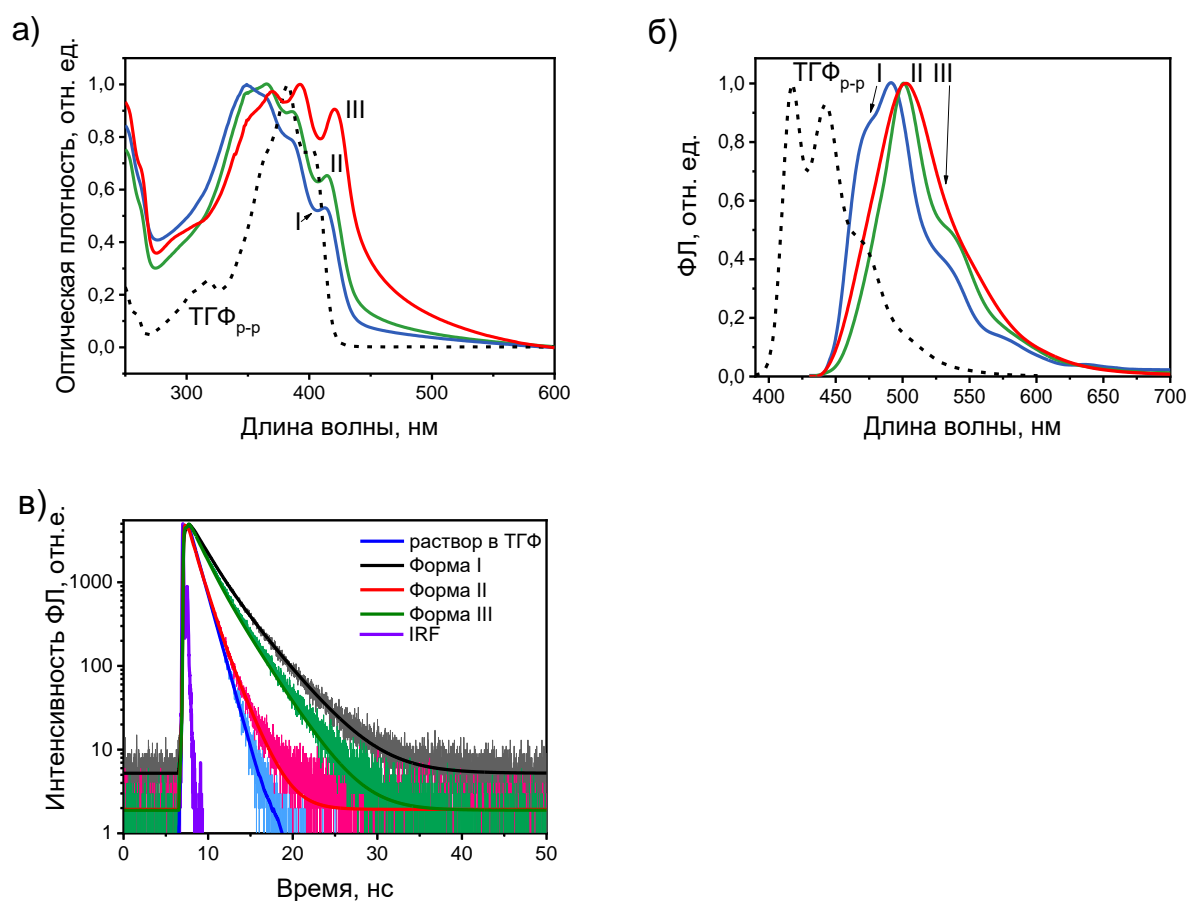


**Рисунок 128.** а-в) Дифрактограммы полиморфных модификаций  $\text{CF}_3\text{-FP5}$  при нагревании в сравнении с симуляцией из данных PCA; г) ДСК полиморфных форм  $\text{CF}_3\text{-FP5}$  в инертной атмосфере.

Таким образом, благодаря способности трифторметильной группы вступать в разные типы нековалентных взаимодействий, для  $\text{CF}_3\text{-FP5}$  можно получать 3 полиморфные формы меняя условия кристаллизации. Кристаллические структуры отличаются относительным сдвигом молекул вдоль длинных осей и, соответственно, углом наклона длинных осей молекул относительно главной грани кристаллов, при этом форма III содержит в себе фрагменты упаковок молекул из форм I и II, а при нагревании формы I и II претерпевают необратимый фазовый переход в форму III. Таким образом, при использовании различных внешних условий (растворители, температура) можно контролировать кристаллическую структуру  $\text{CF}_3\text{-FP5}$ , тип агрегации и, соответственно, оптические свойства.

Далее были исследованы оптические свойства полиморфных форм  $\text{CF}_3\text{-FP5}$ . На рисунке 129а представлены спектры оптической плотности для перетертых образцов, спрессованных в таблетку КВг. Видно, что интенсивность 0-0 перехода для формы I самая низкая, что соответствует H-агрегации. Для формы II интенсивности соответствующих

пиков сравнимы, что, по всей видимости, относится к промежуточному случаю, для более надежного определения типа агрегации необходимо рассматривать радиационные константы (См. Ниже). Квантовый выход фотолюминесценции  $\text{CF}_3\text{-FP5}$  в растворе ТГФ составил 86% (Табл. 21), что близко к значению для незамещенного FP5. Спектры ФЛ полиморфных форм, полученные в интегрирующей сфере (Рис. 129б), имеют bathochromic shift относительно раствора, что связано с эффектом твердого тела и перепоглощением. Квантовые выходы ФЛ для форм II и III (83% и 87%) существенно выше, чем для формы I (51%), что хорошо согласуется с H-агрегацией для последней. ФЛ свойства кристаллов  $\text{CF}_3\text{-FP5}$  могут также сильно зависеть от эффекта самодопирования, однако, следует отметить, что кристаллы были получены из одного образца, и даже в случае использования физического парового транспорта для формы III квантовый выход ФЛ достаточно высокий.



**Рисунок 129.** а) спектр поглощения  $\text{CF}_3\text{-FP5}$  в растворе ТГФ и спектры оптической плотности для форм I-III, перетертых и спрессованных в таблетку с KBr; б) спектры фотолюминесценции  $\text{CF}_3\text{-FP5}$  в растворе ТГФ и в монокристаллах форм I-III; в) кинетики ФЛ  $\text{CF}_3\text{-FP5}$  в растворе ТГФ (синий), формы I (черный), формы II (красный) и формы III (зеленый) при возбуждении на 375 нм; сплошные линии представляют собой аппроксимацию двухэкспоненциальной функцией с учетом функции отклика прибора (IRF).

Далее были исследованы кинетики ФЛ раствора и полиморфных форм CF<sub>3</sub>-FP5 (Рис. 129в). В случае раствора временные профили регистрировались в максимуме излучения и были аппроксимированы моноэкспоненциальной функцией, в то время как для кристаллических форм кинетики хорошо описывались двухэкспоненциальной функцией. В таблице 21 представлены характеристичные, усредненные по амплитуде, времена жизни ФЛ и соответствующие излучательные и безызлучательные константы. Наименьшая излучательная константа обнаружена для формы I, что хорошо согласуется с моделью Н-агрегации. Для формы II излучательная константа на 13% ниже, чем для раствора, что можно отнести к промежуточному случаю между Н- и J-агрегацией со слабым взаимодействием, это также согласуется со спектрами экстинкции для твердых образцов. Для формы III излучательная константа принимает промежуточное значение 0.42 нс<sup>-1</sup>, что соответствует смешанной структуре с присутствием фрагментов форм I и II.

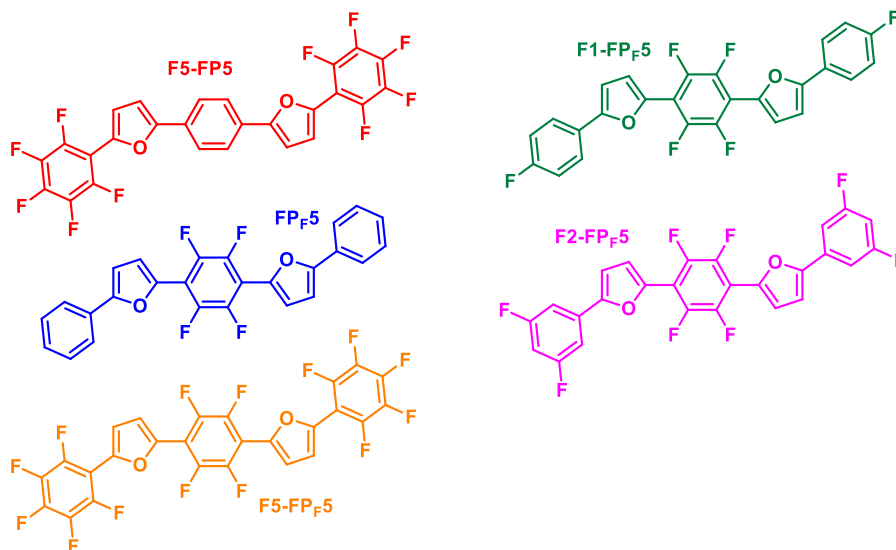
**Таблица 21.** Фотофизические характеристики CF<sub>3</sub>-FP5: квантовые выходы, усредненные по амплитуде времена жизни ( $\tau$ ) фотолюминесценции и константы излучательной ( $k_r$ ) и безызлучательной ( $k_{nr}$ ) релаксации возбужденного состояния для CF<sub>3</sub>-FP5 в растворе ТГФ и полиморфных формах I-III.

	ТГФ, раствор	форма I	форма II	форма III
КВ ФЛ, %	86	51	83	87
$\tau$ , нс	1.19	2.47	1.33	2.06
$k_r$ , 10 <sup>8</sup> с <sup>-1</sup>	7.2	2.1	6.2	4.2
$k_{nr}$ , 10 <sup>8</sup> с <sup>-1</sup>	1.2	2.0	1.3	0.6

### 6.3 Фторфенильные производные

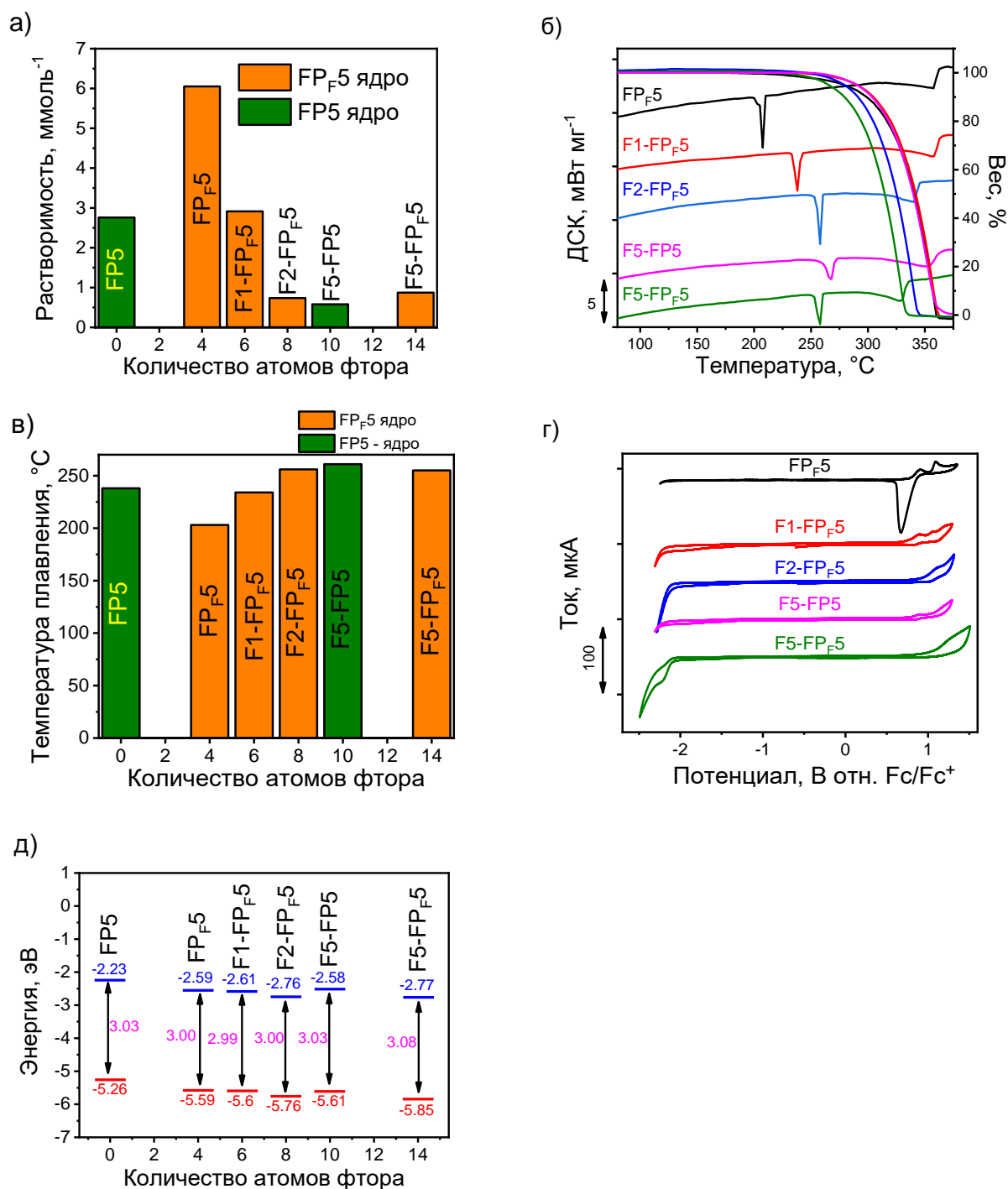
В предыдущем разделе показано, что трифторметил-содержащее производное 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола представляется перспективным ввиду образования множественных межмолекулярных взаимодействий с участием атома галогена, диверсификации полиморфных форм и эффективной фотолюминесценции. Атом фтора, будучи самым электроотрицательным элементом, способен образовывать устойчивую ковалентную связь с углеродом и проявлять сильный электрон-акцепторный эффект, что должно положительно сказаться на стабильности, кристаллической упаковке и транспорте зарядов. В частности, одной из проблем фурановых полупроводников до сих пор выступало отсутствие электронного транспорта. Эти соображения инициировали дальнейшее систематическое исследование фтор-содержащих фуран-фениленовых соолигомеров. В данном разделе представлено исследование влияния частичного замещения атомов

водорода на фтор в фениленовых фрагментах 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола. На рисунке 130 представлены структуры исследуемых соединений. Введение атомов фтора в фенил(ен)овые фрагменты является удобным инструментом и, относительно, синтетически простым способом варьирования структуры, поскольку данные производные также могут быть получены с помощью реакций кросс-сочетания соответствующих дибромидов и борных кислот.[35]



**Рисунок 130.** Структуры и условные обозначения исследуемых фторзамещенных фуран-фениленовых соолигомеров.

На первом этапе работы была исследована растворимость фтор-содержащих фуран-фениленов в толуоле (Рис. 131а). Обнаружены два тренда: растворимость увеличивается при введении атомов фтора в центральное фениленовое кольцо и снижается при введении заместителей в концевые фрагменты. В результате, соолигомер с перфторированными фенильными фрагментами F5-FP5 имеет наименьшую растворимость. Согласно данным термического анализа температуры плавления имеют зеркальный тренд (Рис. 131в): 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. Предварительно можно отметить, что для сбалансирования данных эффектов необходимо избирательное введение заместителей.



**Рисунок 131.** а) Растворимость в толуоле, б) данные термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии в инертной атмосфере, в) температуры плавления, г) циклические вольтамперограммы и д) уровни ВЗМО, НСМО и оптический зазор для исследуемых соединений.

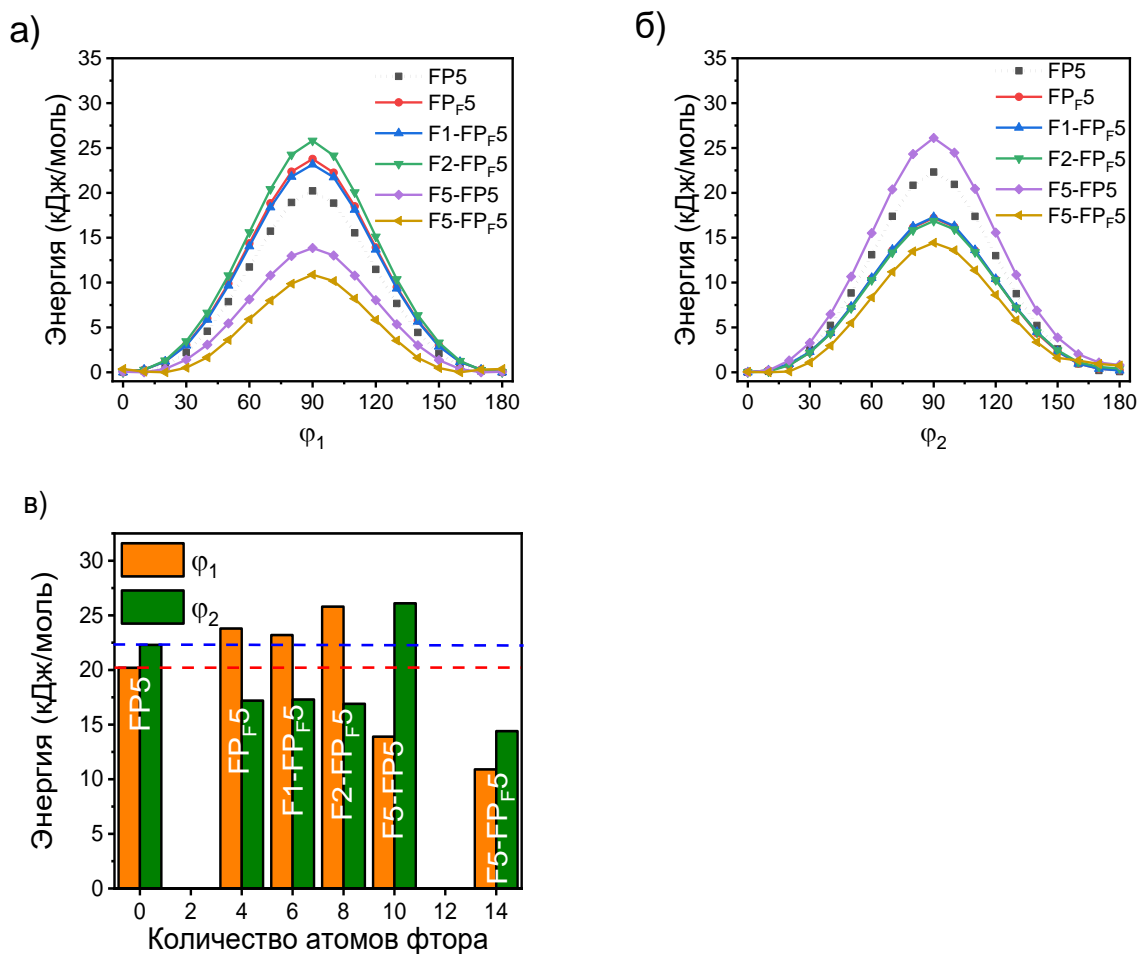
Согласно данным термического анализа все сополимеры имеют высокую термическую стабильность и возгораются в инертной атмосфере без остатка (Рис. 131б), что позволяет использовать метод ФПТ для роста кристаллов. Далее полученные соединения были исследованы методом циклической вольтамперометрии в растворе дихлорметана (Рис. 131г). Для всех исследуемых систем наблюдаются квазиобратимые

пики окисления, соответствующие оценки уровней энергии ВЗМО представлены на рисунке 131д. Уровни энергии НСМО и оптический зазор были оценены из энергии 0-0 перехода, полученной из точки пересечения спектров поглощения и фотолюминесценции. Как ВЗМО, так и НСМО при введении атомов фтора снижаются за счет сильного электроноакцепторного эффекта, однако положение заместителей играет ключевую роль: во-первых, введение 4 атомов фтора в центральный фрагмент (FP<sub>F</sub>5) 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 электростатического отталкивания и депланаризации (см. ниже). Введение двух атомов фтора в мета-положения концевых фрагментов практически также эффективно, как и их перфторирование. Такая специфичная стабилизация молекулярных орбиталей для F2-FP<sub>F</sub>5 объясняется небольшими коэффициентами молекулярных орбиталей на данных атомах, согласно теории Хюккеля, что приводит к незначительному мезомерному эффекту и сильной стабилизации посредством индуктивного эффекта атома фтора.[306] 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 (См. ниже).

Далее, для объяснения полученных данных, были проведены квантовохимические расчеты в газовой фазе для изолированных молекул. Согласно данным оптимизации при помощи DFT, все фторсодержащие фуран-фенилены сохраняют планарную конформацию в основном состоянии за исключением F5-FP<sub>F</sub>5, обладающего искаженной конформацией основного состояния с двухгранными углами  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  равными  $\sim 20^\circ$  и  $\sim 10^\circ$  соответственно.

Сканирование профилей ППЭ вдоль двухгранных углов  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  (с оптимизацией молекулярной геометрии на каждом шаге) показало (Рис. 132), что все фторсодержащие соединения сохраняют характерную форму ППЭ для фуран-фениленов: локальный минимум на  $0^\circ$  и  $180^\circ$ , локальный максимум на  $90^\circ$ . Единственным исключением, ожидаемо, является F5-FP<sub>F</sub>5, для которого положения локальных минимумов смещаются к  $\sim 20^\circ$ , а угол в  $0^\circ$  является локальным максимумом. Таким образом, “избыточное” введение атомов фтора в соединение F5-FP<sub>F</sub>5 приводит к снижению торсионной жесткости по сравнению с FP5. Данный вывод, сделанный из расчетных данных, также хорошо коррелирует и с экспериментальными данными: для фторсодержащего соолигомера F5-FP<sub>F</sub>5, наблюдается сглаживание тонкой структуры спектра поглощения в растворе, что является одним из признаков утраты планарности и торсионной жесткости основного состояния. Однако, как можно видеть из рисунка 132, величины торсионных барьеров для

двухгранных углов  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  уменьшаются только в тех случаях, когда атомы фтора находятся в положениях, близких к атому кислорода фуранового фрагмента ( $\varphi_1$  для F5-FP5;  $\varphi_2$  для FP<sub>F</sub>5, F1-FP<sub>F</sub>5, F2-FP<sub>F</sub>5;  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  для F5-FP<sub>F</sub>5).



**Рисунок 132.** Сечение ППЭ для основного состояния FP5 (черная, пунктирная линия), FP<sub>F</sub>5 (красная линия), F1-FP<sub>F</sub>5 (синяя линия), F2-FP<sub>F</sub>5 (зеленая линия), F5-FP5 (фиолетовая линия) и F5-FP<sub>F</sub>5 (желтая линия) вдоль двухгранных углов  $\varphi_1$  (а) и  $\varphi_2$  (б); величины торсионных барьеров фуран-фениленов для сечений ППЭ (в) вдоль двухгранных углов  $\varphi_1$  (оранжевые столбцы) и  $\varphi_2$  (зеленые столбцы). Красная и синяя пунктирные линии отображают величины торсионных барьеров ( $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  соответственно) для FP5.

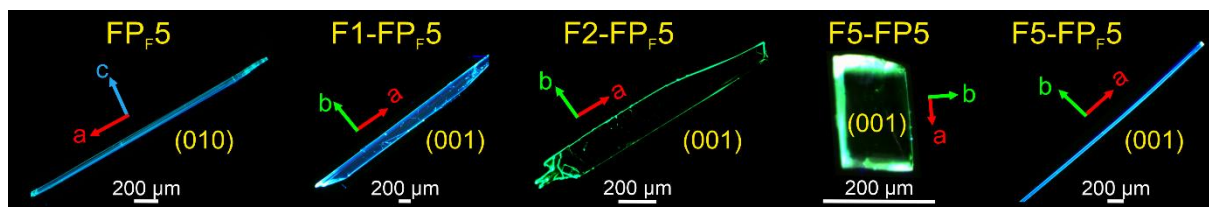
Далее были вычислены распределения атомных зарядов с помощью метода CHELPG (Заряды из электростатических потенциалов с использованием сеточного метода, CHarges from ELectrostatic Potentials using a Grid-based method). Обнаружено, что кислород и фтор обладают близкими по величине отрицательными зарядами, приблизительно равными 0.2 а.е. Соответствующие энергии кулоновского отталкивания (Табл. 22) между двумя этими атомами варьируются в диапазоне 14 – 20 кДж/моль, что сравнимо с величиной типичного торсионного барьера для вращения фуран-фениленового фрагмента. Таким образом, в ситуации, когда два атома фтора находятся в близости к кислороду фурана (как в случае

F5-FP<sub>F</sub>5), эти взаимодействия складываются, давая суммарную силу, достаточную для дестабилизации планарной геометрии фуран-фениленового соолигомера. Соответственно, избирательное введение атомов фтора в фуран-фенилены, в частности в *мета*-положения концевых фенильных фрагментов, является наиболее перспективным подходом к молекулярному дизайну благодаря тому, что данные соединения сохраняют свою высокую торсионную жесткость и планарность.

**Таблица 22.** Энергии электростатических кулоновских взаимодействий (кДж/моль) между атомами фтора и кислорода фуранового фрагмента. F<sub>F</sub> обозначает атом фтора в терминальном фенильном фрагменте, F<sub>C</sub> – в центральном фениленовом фрагменте.

Соединение	F <sub>F</sub>	F <sub>C</sub>
FP <sub>F</sub> 5	-	17.39
F1-FP <sub>F</sub> 5	-	18.00
F2-FP <sub>F</sub> 5	-	21.17
F5-FP5	16.56	-
F5-FP <sub>F</sub> 5	14.93	16.47

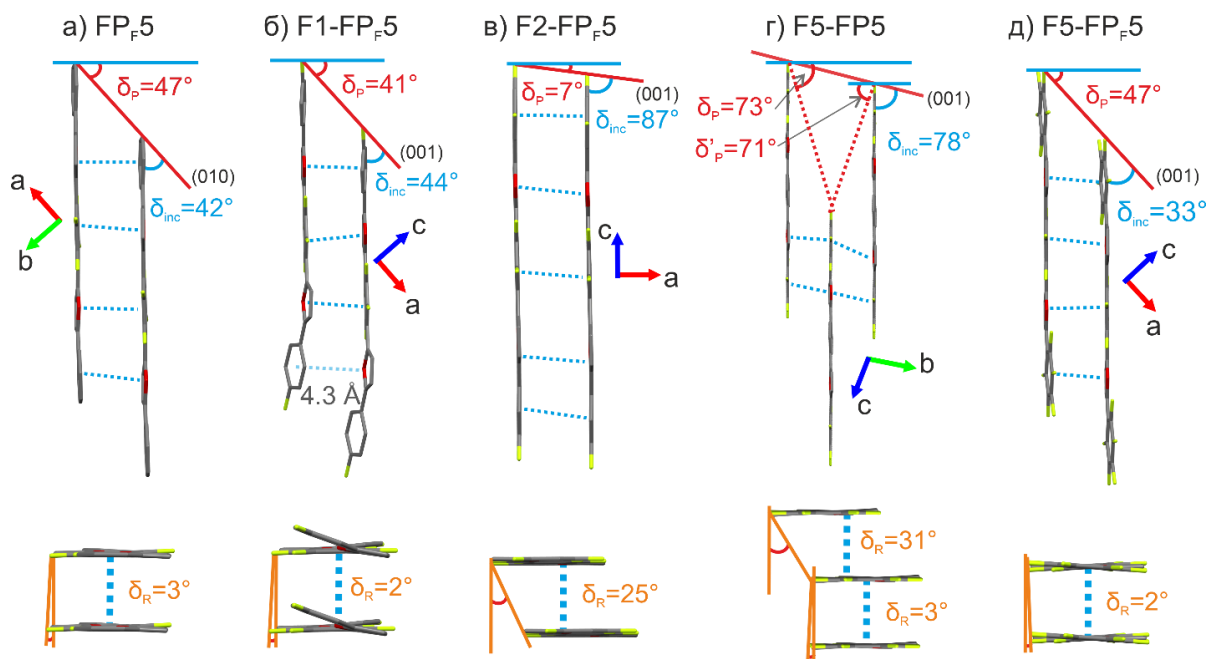
Для установления влияния избирательного введения фторов на кристаллическую структуру FP5 были выращены монокристаллы всех соединений и установлены их кристаллические структуры методом РСА. На рисунке 133 представлены флуоресцентные микроизображения кристаллов с ориентацией кристаллографических осей. Большинство соединений имеет главную грань кристаллов (001), кроме FP<sub>F</sub>5, его главная грань — (010) (Рис. 133). Кристаллы FP<sub>F</sub>5, F1-FP<sub>F</sub>5, F2-FP<sub>F</sub>5 и F5-FP<sub>F</sub>5 имеют морфологию иголки или вытянутой пластинки, а направление роста кристаллов соответствует оси *a* – вдоль которой реализуются  $\pi$ -стекинг взаимодействия. F5-FP5 кристаллизуется в форме призмы, где направление  $\pi$ -стекинга реализуется вдоль оси *b*.



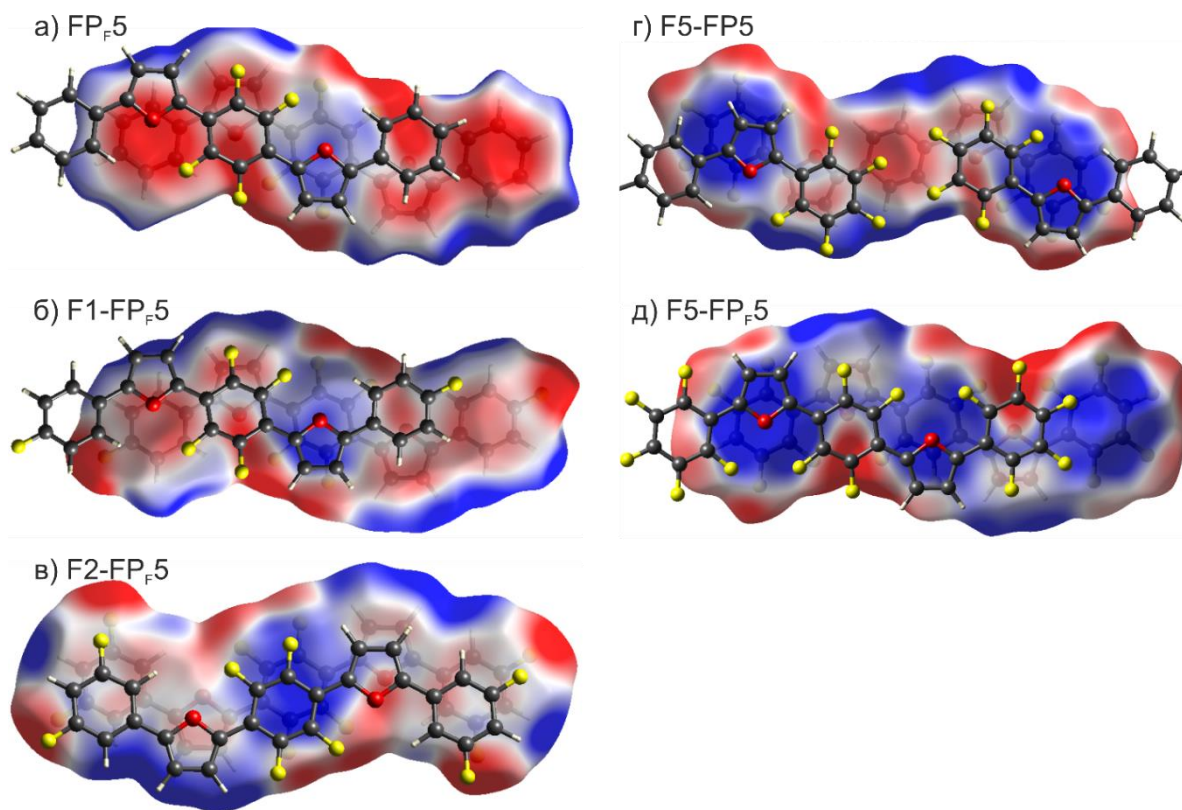
**Рисунок 133.** Флуоресцентные оптические изображения монокристаллов фторсодержащих фуран-фениленов при облучении синим светом 405 нм. Стрелки и индексы Миллера указывают ориентацию кристаллографических осей и главную грань кристалла (грань максимальной площади поверхности), соответственно.

Фторсодержащие производные FP5 кристаллизуются в триклинной ( $P\bar{1}$  для F5-FP5) и моноклинных ( $P2_1/c$  для FP<sub>F</sub>5, F2-FP<sub>F</sub>5 и F5-FP<sub>F</sub>5;  $P2_1$  для F1-FP<sub>F</sub>5) пространственных

группах симметрии. Конформация молекул является плоской практически для всех соединений, за исключением F1-FP<sub>F5</sub> (Рис. 134б), где торсионные углы  $\varphi'_1$  и  $\varphi'_2$  составляют порядка 10° из-за межслоевых С-Н···F взаимодействий. Молекулы в кристаллах F5-FP<sub>F5</sub> и F2-FP<sub>F5</sub> имеют почти перпендикулярную ориентацию длинных осей молекул (Рис. 134) относительно главной грани кристалла ( $\delta_{inc} = 78^\circ/87^\circ$  соответственно), тогда как FP<sub>F5</sub>, F1-FP<sub>F5</sub> и F5-FP<sub>F5</sub> демонстрируют заметный наклон ( $\delta_{inc} = 42^\circ/44^\circ/33^\circ$  соответственно, рис. 134). Все фторсодержащие производные FP<sub>F5</sub> имеют  $\pi$ -стекинг упаковку (Рис. 134) в отличие от паркетной упаковки незамещенного FP<sub>F5</sub>. Поскольку введение фторов в фениленовый фрагмент вызывает дефицит электронной плотности в центре этого кольца,  $\pi$ -стекинг осуществляется с латеральным смещением молекул либо вдоль длинной оси молекулы, либо вдоль короткой (Рис. 134 снизу и сверху). Для количественной оценки этих смещений от идеального  $\pi$ -стекинга перекрытия были определены углы сдвига относительно длинной оси молекулы ( $\delta_P$ ) и угол смещения вдоль короткой оси ( $\delta_R$ , рис. 134).[307] FP<sub>F5</sub>, F1-FP<sub>F5</sub> и F5-FP<sub>F5</sub> имеют близкие значения угла сдвига  $\delta_P = 41^\circ/47^\circ$  (Рис. 134а, б, д), что объясняется образованием  $\pi$ -стекинга взаимодействий между электронодефицитным фениленом и фураном (Рис. 134), во всех трех соединениях  $\delta_R$  – является минимальным. Смещение в перечисленных соединениях происходит на четверть молекулы вдоль длинной оси (Рис. 134а, б, д). F1-FP<sub>F5</sub> имеет более слабое перекрытие соседних сопряженных систем из-за отсутствия  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий между неплоскими частями молекул (расстояние между соответствующими центроидами составляет 4.3 Å, рис. 134б). Соединение F2-FP<sub>F5</sub> продемонстрировало самый низкий угол  $\delta_P = 7^\circ$ , но некоторое смещение вдоль короткой оси с  $\delta_R = 25^\circ$  (Рис. 134в). И, наконец, самый большой сдвиг молекул вдоль их длинной оси был обнаружен для F5-FP<sub>F5</sub> ( $\delta_P \sim 70^\circ$ , рис. 134г). 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 ( $\delta_R = 3^\circ$ ) (Рис. 134).



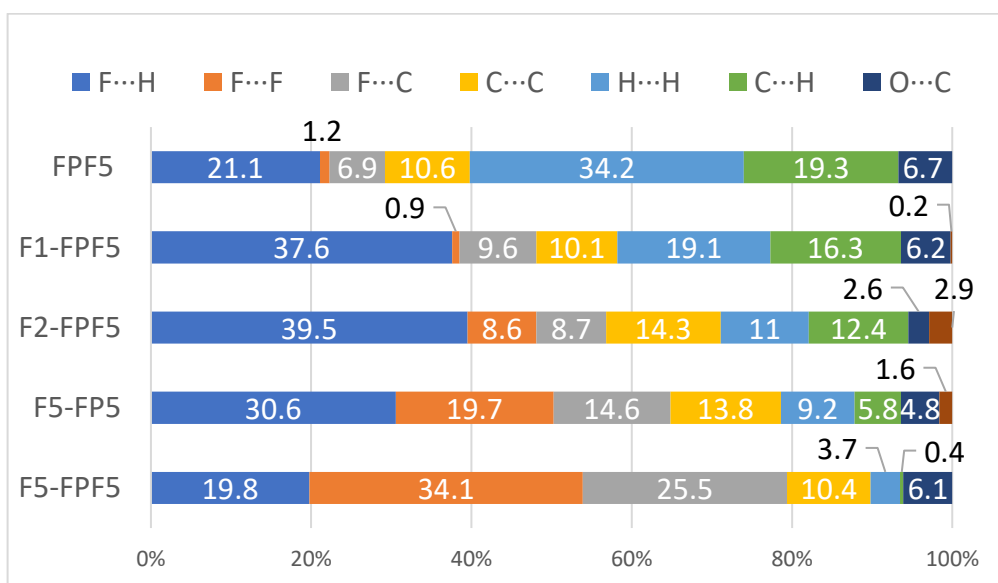
**Рисунок 134.** Расположение молекул в структурообразующих димерах кристаллов фторсодержащих фуран-фениленов. Изображены углы сдвига вдоль длинной ( $\delta_p$  — «pitch angle», вверху) и вдоль короткой ( $\delta_r$  — «roll angle») оси молекул. Сплошной синей линией изображены плоскости, перпендикулярные длинной оси молекулы; пунктирные синие линии показывают  $\pi$ -стекинг взаимодействия; красные сплошные линии соответствуют главным граням кристалла; красные пунктирные линии соответствуют линии, соединяющей концы ближайших соседних молекул. Угол наклона  $\delta_{inc}$  соответствует углу между главной гранью кристалла и длинными осями молекул; индексы Миллера указаны в скобках.



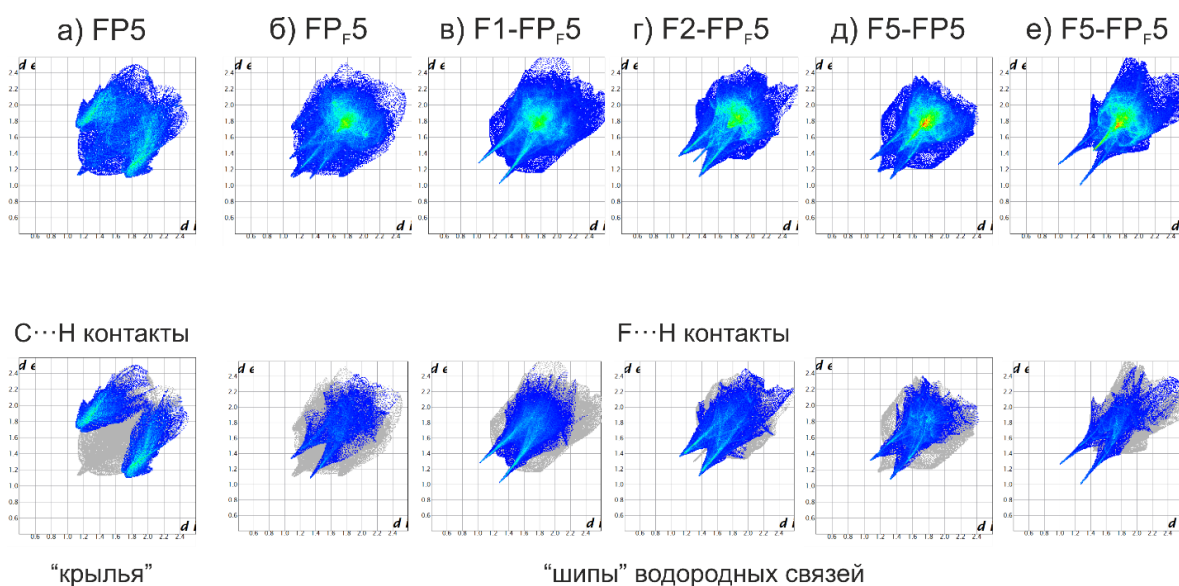
**Рисунок 135.** Поверхности Хиршфельда для фторсодержащих фуран-фениленов с нанесенными электростатическими потенциалами (красный/синий обозначает отрицательный/положительный знак; диапазон  $\pm 0,025$  а.е.).

$\pi$ -стекинг взаимодействия дополнительно стабилизируются C-F $\cdots\pi$  взаимодействиями и F $\cdots$ F контактами, вклад которых в поверхность Хиршфельда увеличивается с увеличением числа атомов фтора (Рис. 135). Наличие C-H $\cdots$ F-взаимодействий подтверждается «шипами» водородных связей согласно двумерным графикам отпечатков пальцев (Рис. 137). Вклад H $\cdots$ F-контактов на поверхности Хиршфельда возрастает в ряду F5-FP<sub>F</sub>5, F5-FP5, F1- и F2-FP<sub>F</sub>5 (соответственно на 20%, 30%, 37% и 39%) за счет боковых контактов и межслоевых контактов для F1- и F2-FP<sub>F</sub>5 (Рис. 135). Для соединения FP<sub>F</sub>5 вклад H $\cdots$ F и C-H $\cdots\pi$ -взаимодействий сопоставим и составляет  $\sim 20\%$  (Рис. 136). FP<sub>F</sub>5 является единственной структурой, в которой реализуются C-H $\cdots\pi$ -взаимодействия, а H $\cdots$ F-взаимодействия образуются для молекул, расположенных «крест-накрест», когда стопки соприкасаются только друг с другом (Рис. 138). Во всех остальных структурах реализуются многочисленные H $\cdots$ F-взаимодействия, стабилизирующие расположение молекул в одной плоскости (Рис. 138б, в, г, д). Таким образом, в FP<sub>F</sub>5 реализуются самые слабые взаимодействия, поэтому соединение имеет самую высокую растворимость и самую низкую температуру плавления среди всех фторсодержащих FP5. Для терминальных перфторированных фенилсодержащих фуран-фениленов (F5-FP5 и F5-FP<sub>F</sub>5, рис. 138) преобладают тесные контакты F $\cdots$ F. Также

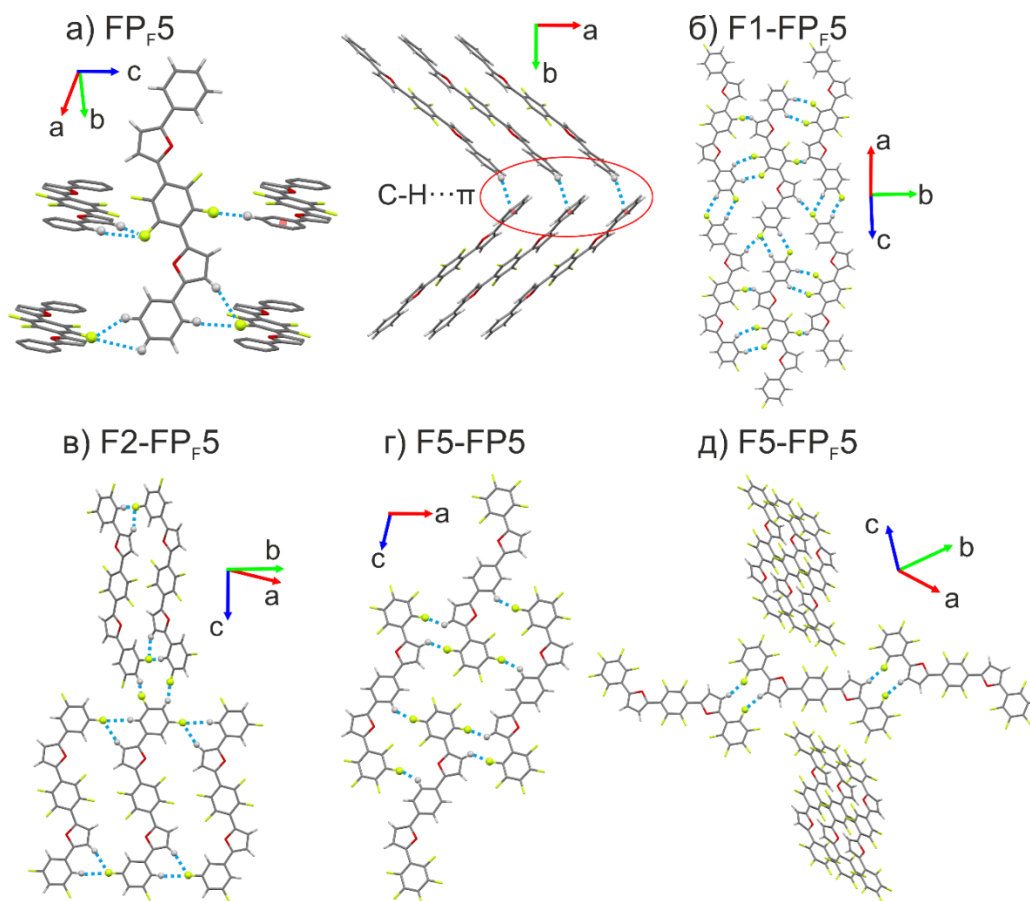
введение фторов приводит к увеличению плотности кристаллов за счет увеличения молекулярной массы.



**Рисунок 136.** Относительный вклад межмолекулярных контактов на поверхности Хиршфельда для фторсодержащих фуран-фениленов.



**Рисунок 137.** 2D-графики характерных взаимодействий для FP5 и фторсодержащих фуран-фениленов. Все структуры производных FP5 имеют «шипы» водородных связей, обусловленные F...H контактами. FP5 имеет «крылья» C–H...π взаимодействий.



**Рисунок 138.** Фрагменты кристаллических структур фторсодержащих FP5 с межмолекулярными взаимодействиями ( $C-H \cdots F$  и  $C-H \cdots \pi$ ). Стрелки указывают ориентацию кристаллографических осей.

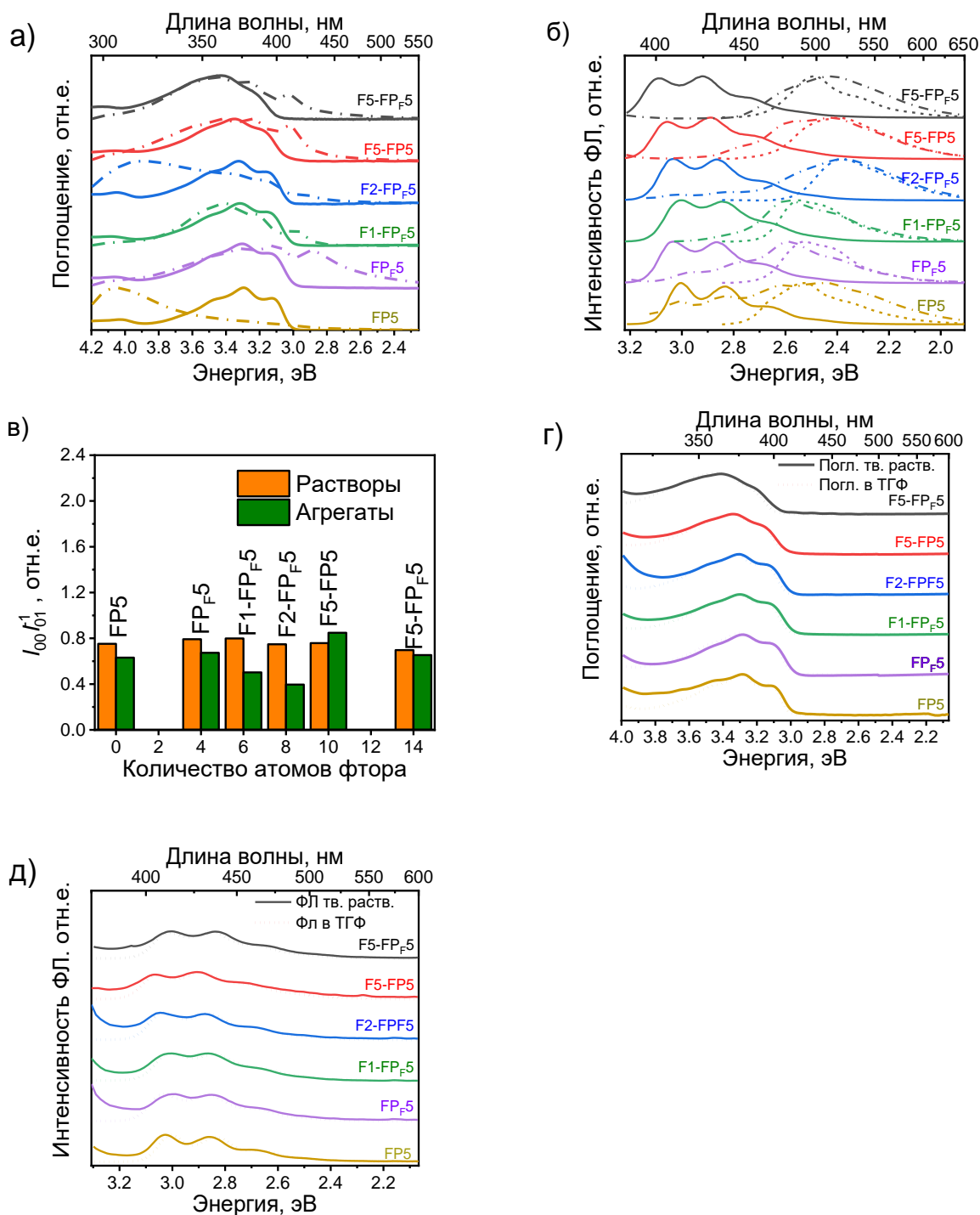
Таким образом, все кристаллы фторсодержащих фуран-фениленов имеют  $\pi$ -стекинг упаковку с разными значениями сдвига молекул, которые можно варьировать с помощью избирательного введения атомов фтора. Принимая, что дипольные моменты перехода ориентированы вдоль длинных молекулярных осей, [42] соединение F5-FP5 с наибольшим сдвигом между молекулами, может быть кандидатом в J-агрегаты в соответствии с моделью точечных диполей (из-за большого смещения и сильных взаимодействий, рис. 134г), подтверждения, полученные спектроскопическими методами, представлены ниже. Принимая во внимание кристаллическую упаковку, ожидается, что F1-FP<sub>F</sub>5, F2-FP<sub>F</sub>5 и F5-FP<sub>F</sub>5 будут иметь лучшее перекрывание молекулярных орбиталей и, следовательно, более эффективный перенос заряда.

Оптические свойства фтор-содержащих фуран-фениленов были исследованы в растворе ТГФ, полимерной матрице (Paraloid B72), агрегатах и монокристаллах. На рисунке 139а, б представлены спектры поглощения и ФЛ исследуемых соолигомеров в растворе ТГФ, бинарных смесях ТГФ:H<sub>2</sub>O и монокристаллах. Можно отметить две тенденции: 1) увеличение количества атомов фтора приводит к гипсохромному сдвигу спектров

поглощения и ФЛ и 2) введение перфторфенильных групп приводит к сглаживанию тонкой структуры спектра поглощения, характерной для FP5. Такое сглаживание объясняется депланиризацией и снижением торсионной жесткости из-за внутримолекулярных отталкиваний атомов фтора и кислорода. Гипсохромный сдвиг при увеличении количества атомов фтора можно объяснить электронными эффектами, поскольку индуктивный эффект атома фтора может конкурировать с мезомерным, что было показано для олиготиофенов.[308, 309] Стоксов сдвиг для перфторфенил(ен)-содержащего F5-FP<sub>F5</sub> также выше за счет эффекта депланиризации. Кинетика ФЛ для всех исследуемых соединений в растворе ТГФ практически совпадали и хорошо аппроксимировались моноэкспоненциальной функцией. Времена жизни ФЛ составили около 1.1 нс (Табл. 23), как и для незамещенного FP5. Однако, квантовые выходы ФЛ фторсодержащих FP5 в растворе ТГФ были немного ниже (~80%), что объясняется увеличением вклада безызлучательной релаксации (Табл. 23) за счет меньшей торсионной жесткости. Излучательные константы для всех исследуемых соолигомеров в растворе находятся на уровне 0.75 нс<sup>-1</sup>. В твердых растворах (полимерной матрице Paraloid B72) все соединения имеют схожие формы и положения спектров поглощения и ФЛ (Рис. 139г, д), как и в растворе ТГФ. Сглаживание тонкой структуры спектра поглощения для соолигомеров с перфторфенил(ен)овыми фрагментами (F5-FP<sub>F5</sub> и F5-FP5) в твердом растворе, также можно отнести к снижению торсионной жесткости, поскольку, как было показано[9, 224, 310, 311] даже в твердой полимерной матрице присутствуют полости, позволяющие вращаться молекулярным фрагментам. Кинетики всех соединений в твердых растворах также моноэкспоненциальные с временами жизни ФЛ ~1.1-1.4 нс (Табл. 23). Следует отметить, что F5-FP5 в твердом растворе имеет сложную динамику за счет низкой растворимости и эффекта агрегации. Поэтому, время жизни (~1.1 нс) для данного твердого раствора было оценено не в максимуме, а в синей области спектра ФЛ. Константы излучательной релаксации для всех твердых растворов примерно в 2 раза меньше, чем для растворов в ТГФ. Это можно объяснить тем, что твердая полимерная матрица всё же может давать полости размером до 5 Å, что приводит к слабой фиксации молекул и увеличению вклада безызлучательной релаксации по сравнению с более полярным растворителем ТГФ.[9, 224]

Для исследования влияния агрегации на оптические свойства серии исследуемых соолигомеров были записаны спектры поглощения и ФЛ в бинарных смесях ТГФ:H<sub>2</sub>O (с характеристичным соотношением, дающим образование суспензий).[35] Выраженное смещение максимума спектра поглощения для F2-FP<sub>F5</sub> и FP5 свидетельствует о H-агрегации (Рис. 139а), что было ранее также показано для производных дистирилбензола.[78] Однако для других исследуемых соединений тип агрегации из

смещения спектров поглощения не столь очевиден, поскольку влияет также эффект твердого тела и увеличение поляризуемости среды. Для более надежного отнесения исследуемых систем к J-/H-агрегатам были рассчитаны отношения спектральных интенсивностей первых двух переходов в спектрах поглощения ( $I_{00}$  и  $I_{01}$ ), согласно работе.[312] Поскольку данное соотношение падает при переходе от раствора к агрегатам для всех соолигомеров кроме F5-FP5 (Рис. 139в) можно сделать вывод, что их оптические свойства соответствуют H-агрегации. Небольшой рост  $I_{00}/I_{01}$  может свидетельствовать о том, что структура F5-FP5, в свою очередь, соответствует J-агрегации. Эти данные также хорошо согласуются с анализом кристаллической структуры фтор-содержащих фуран-фениленов, представленным выше. Агрегация молекул исследуемых соолигомеров приводит к тушению ФЛ, поскольку квантовый выход падает – это можно объяснить образованием дефектов и ловушек экситонов на границах наночастиц.[78] Кинетики ФЛ исследуемых агрегатов имели достаточно сложную динамику с неоднородным спектральным распределением, что можно объяснить различными эффектами в твердом теле – образованием дефектов,[78] миграцией экситонов,[40] самодопированием.[40, 244] Для минимизации данных эффектов были проанализированы только начальные участки кинетик (10-кратное снижение интенсивности) в синей области спектра (кроме FP<sub>F</sub>5- поскольку для данного соединения большой вклад изолированных молекул в растворе, ввиду высокой растворимости) путем аппроксимации двухэкспоненциальной функцией. Соответствующие, усредненные по амплитуде времена жизни ФЛ представлены в таблице 23. Наименьшие излучательные константы  $0.13 \text{ нс}^{-1}$  и  $0.09 \text{ нс}^{-1}$  были получены для FP<sub>F</sub>5 и F5-FP<sub>F</sub>5 соответственно, что подтверждает их отнесение к H-агрегатам. Излучательные константы для F1-FP<sub>F</sub>5 и FP5 были немного больше ( $0.34 \text{ нс}^{-1}$  и  $0.39 \text{ нс}^{-1}$  соответственно). Однако эти константы все же меньше, чем таковые для растворов, что также свидетельствует об H-агрегации. Для агрегатов F2-FP<sub>F</sub>5 и F5-FP5 упомянутая неоднородность спектральной динамики не позволяет надежно оценить излучательные и безызлучательные константы ФЛ. Можно лишь отметить, что кинетика ФЛ для F5-FP5 содержала большой вклад быстрой компоненты, что не противоречит отнесению к J-агрегации. Поскольку, согласно данным спектров поглощения наночастиц F2-FP<sub>F</sub>5 соответствует сильной H-агрегации (Рис. 139в), быструю и неоднородную динамику ФЛ в данном образце можно также объяснить эффективной диффузией экситонов и переносом энергии на самодопанты,[40, 244] т.к. все исследуемые материалы были получены с помощью реакций кросс-сочетания. Детальное исследование эффекта самодопирования на примере FP5 представлено в главе 7.



**Рисунок 139.** Спектры поглощения (а) и ФЛ (б) фуран-фениленов в растворе ТГФ (сплошные линии), бинарных смесях ТГФ:Н<sub>2</sub>О (агрегаты, пунктир с точкой), и монокристаллов (б, пунктирные линии); отношение интенсивности 0-0 и 1-0 пиков поглощения для раствора в ТГФ и агрегатов в бинарных смесях ТГФ:Н<sub>2</sub>О (в); спектры поглощения (г) и ФЛ (д) исследуемых соолигомеров в твердых растворах в полимерной матрице Paraloid B72 в сравнении со спектрами в растворе ТГФ (точечная линия).

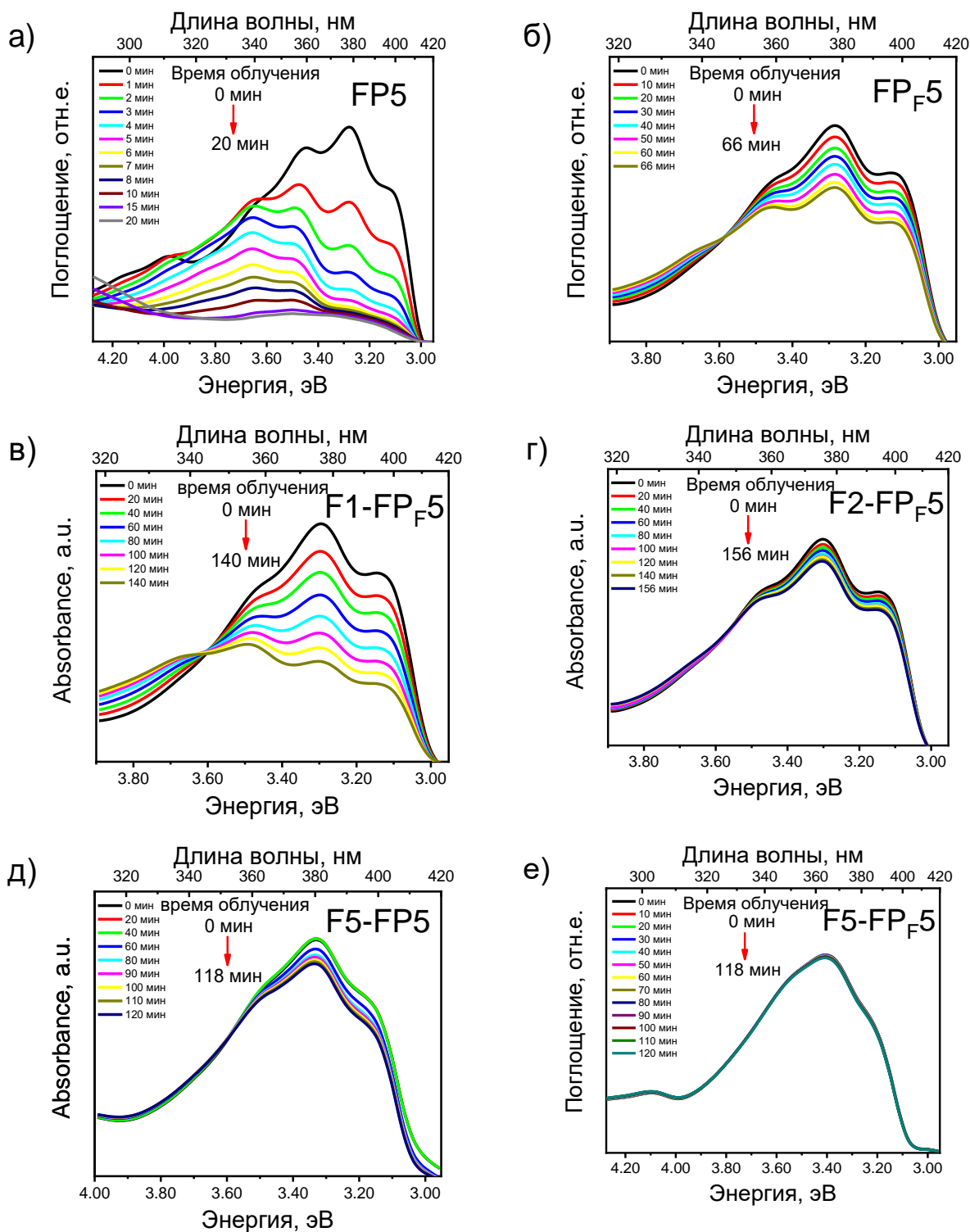
**Таблица 23.** Фотофизические параметры фтор-содержащих фуран-фениленов и FP5.  $E_{\text{погл}}$  и  $E_{\text{ФЛ}}$  – максимумы спектров поглощения и ФЛ.  $\tau$ ,  $k_r$  и  $k_{\text{nr}}$  – время жизни, излучательная и безызлучательная константа ФЛ соответственно;  $E_{\text{мс}}$  – энергия центра масс спектра ФЛ.

		FP5	FP <sub>F</sub> 5	F1-FP <sub>F</sub> 5	F2-FP <sub>F</sub> 5	F5-FP5	F5-FP <sub>F</sub> 5
Раствор в ТГФ	Стоксов сдвиг, эВ	0.30	0.28	0.31	0.30	0.30	0.34
	$E_{\text{погл}}$ , эВ	3.30	3.31	3.31	3.33	3.35	3.43
	$E_{\text{ФЛ}}$ , эВ	3.00, 2.83	3.03, 2.86	3.00, 2.84	3.03, 2.86	3.05, 2.89	3.09, 2.92
	КВ ФЛ, %	91	78	78	81	82	78
	$\tau$ , нс	1.14	1.05	1.07	1.08	1.14	1.02
	$k_r$ , нс <sup>-1</sup>	0.76	0.74	0.73	0.75	0.72	0.76
	$k_{\text{nr}}$ , нс <sup>-1</sup>	0.08	0.21	0.21	0.18	0.16	0.22
Тв. раствор	$E_{\text{погл}}$ , эВ	3.30	3.31	3.32	3.32	3.35	3.43
	КВ ФЛ, %	56	53	50	60	55	49
	$\tau$ , нс	1.10	1.32	1.31	1.38	1.12	1.34
	$k_r$ , нс <sup>-1</sup>	0.51	0.40	0.38	0.43	0.49	0.36
	$k_{\text{nr}}$ , нс <sup>-1</sup>	0.40	0.36	0.38	0.29	0.40	0.38
Агрегаты	$E_{\text{мс}}$ , эВ	2.46	2.51	2.46	2.35	2.39	2.35
	$E_{\text{погл}}$ , эВ	4.04	3.11	3.41	3.89	3.42	3.45
	КВ ФЛ, %	29	27	41	40	27	63
	$\tau$ , нс	0.74	2.08	1.2	-	-	7.16
	$k_r$ , нс <sup>-1</sup>	0.39	0.13	0.34	-	-	0.09
	$k_{\text{nr}}$ , нс <sup>-1</sup>	0.95	0.35	0.48	-	-	0.05
Кристалл	$\lambda_{\text{ФЛ}}$ , эВ	2.53	2.53	2.55	2.38	2.40	2.49
	$E_{\text{мс}}$ , эВ	2.43	2.42	2.43	2.28	2.32	2.39
	КВ ФЛ, %	47	47	48	53	50	61

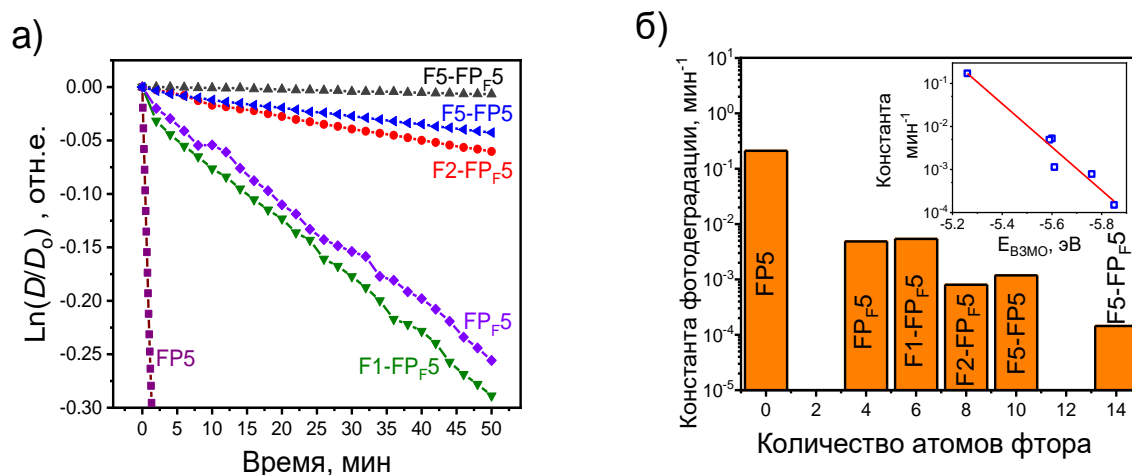
Спектры ФЛ монокристаллов, полученные методом интегрирующей сферы (Рис. 139б), имеют батохромный сдвиг, по сравнению с растворами и агрегатами (за исключением F5-FP<sub>F</sub>5, табл. 23). Аналогично данным по суспензиям, данный эффект можно объяснить балансом между увеличением поляризуемости среды, агрегацией, эффектом перепоглощения и эффектом самодопирования. Квантовый выход всех исследуемых монокристаллов находится на уровне 47–60% (Табл. 23). Несмотря на то, что КВ ФЛ фтор-

содержащих фуран-фениленов также подвержен влиянию самодопантов, можно сделать вывод, что все исследуемые кристаллы являются эффективно излучающими несмотря на изменение кристаллической упаковки и переход от паркетной упаковки к  $\pi$ -стекингу.

Для соолигомера FP5 была обнаружена относительно быстрая деградация в растворе, насыщенном кислородом, при воздействии света (Глава 5). Снижение уровней энергии граничных орбиталей за счет введения атомов фтора, в свою очередь, должно привести к увеличению фотостабильности, что является важной характеристикой для органических полупроводников для их использования в растворных и печатанных технологиях органической электроники.[313-316] Для исследования фотодеградации серии фтор-содержащих фуран-фениленов записывались спектры поглощения в  $10^{-5}$ М растворе в толуоле, насыщенном кислородом, при облучении светом с длиной волны 405 нм (Рис. 140). Снижение интенсивности спектра поглощения соолигомера и рост интенсивности в коротковолновой области был обнаружен почти для всех исследуемых систем. Это объясняется образованием продуктов деструкции с меньшей длиной цепи сопряжения из-за разрушения фуранового цикла посредством реакции циклоприсоединения молекулы кислорода.[317] Поскольку концентрация кислорода в насыщенном растворе толуола[318] практически на два порядка выше, чем концентрация исследуемых соединений, можно рассматривать данный процесс, как реакцию псевдо 1-го порядка. На рисунке 141а представлены нормированные интенсивности 00 пика поглощения соединений в зависимости от времени. Все кинетики хорошо соответствовали моноэкспоненциальной функции, соответствующие константы деградации представлены на рисунке 141б. Установлено, что константы фотодеградации на два (для F2-FP<sub>F5</sub> и F5-FP5) и 3 порядка (для F5-FP<sub>F5</sub>) выше, чем для FP5. Следует отметить, что при увеличении количества атомов фтора константы фотодеградации снижаются экспоненциально в зависимости от энергии ВЗМО (Рис. 140б, вставка). Это можно объяснить ростом энергетического барьера для реакции циклоприсоединения кислорода к соолигомерам с понижением энергии ВЗМО.[317] Чем ниже энергия ВЗМО, тем менее охотно молекула дает электроны для фотохимической реакции. Таким образом, введение атомов фтора в фуран-фенилены является отличным инструментом для увеличения фотоокислительной стабильности.

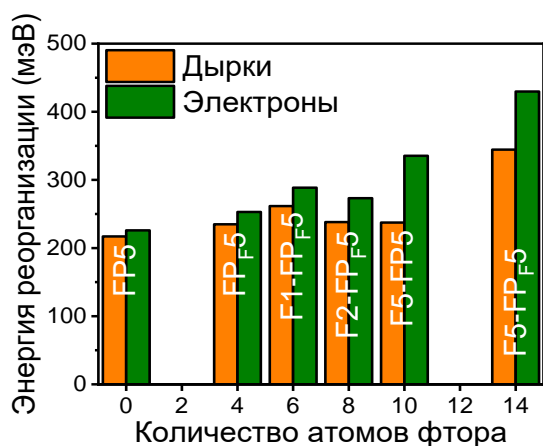


**Рисунок 140.** Спектры поглощения исследуемых соединений в  $10^{-5}$  М растворе толуола, насыщенном кислородом, в зависимости от времени.

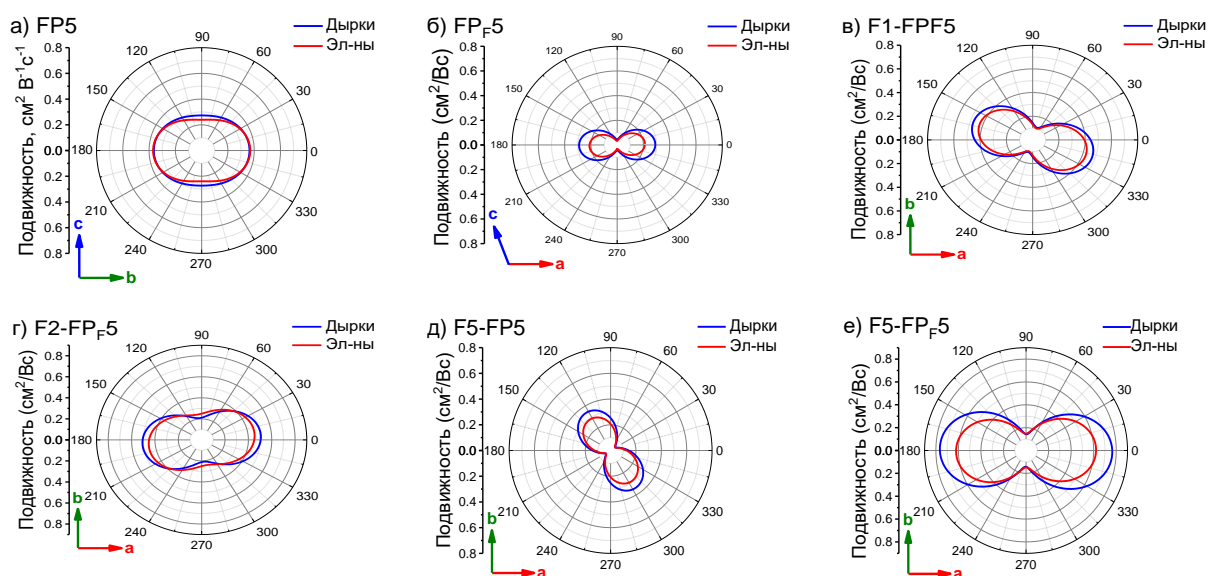


**Рисунок 141.** Обобщенные данные фотодеградации исследуемых соолигомеров в  $10^{-5}$  М растворе толуола, насыщенном кислородом. Нормированная оптическая плотность 00 перехода ( $\sim 3.1$  эВ) при облучении светом с длиной волны 405 нм (а); константы фотодеградации (б) и их зависимость от энергии ВЗМО (вставка, в логарифмическом масштабе); прямая представляет собой линейную аппроксимацию.

Далее было проведено моделирование подвижности зарядов в кристаллах исследуемых соолигомеров с использованием доступных данных РСА. В качестве первого этапа были рассчитаны энергии реорганизации (Рис. 142) для дырочного и электронного транспорта ( $\lambda_h$  и  $\lambda_e$ , соответственно). Поскольку геометрии катионов и анионов всех фторсодержащих фуран-фениленов являются планарными, соединения с планарной конформацией основного нейтрального состояния (F5-FP<sub>5</sub>, FP<sub>5</sub>, F1-FP<sub>5</sub>, F2-FP<sub>5</sub>) обладают относительно малыми энергиями реорганизации как для дырочного, так и для электронного транспорта ( $\lambda_h$ ,  $\lambda_e \sim 250$  мэВ). С другой стороны, F5-FP<sub>5</sub> обладает более высокой энергией реорганизации ввиду непланарного основного, незаряженного состояния. Таким образом, энергии реорганизации для электронного транспорта  $\lambda_e$  приблизительно на 50-80 мэВ больше по сравнению с  $\lambda_h$ , в то время как  $\lambda_h$  и  $\lambda_e$  увеличиваются по мере последовательного увеличения количества атомов фтора в фуран-фениленах.



**Рисунок 142.** Энергии реорганизации для транспорта дырок (оранжевые столбцы) и электронов (зеленые столбцы) для фтор-замещенных фуран-фениленов в сравнении с FP5.

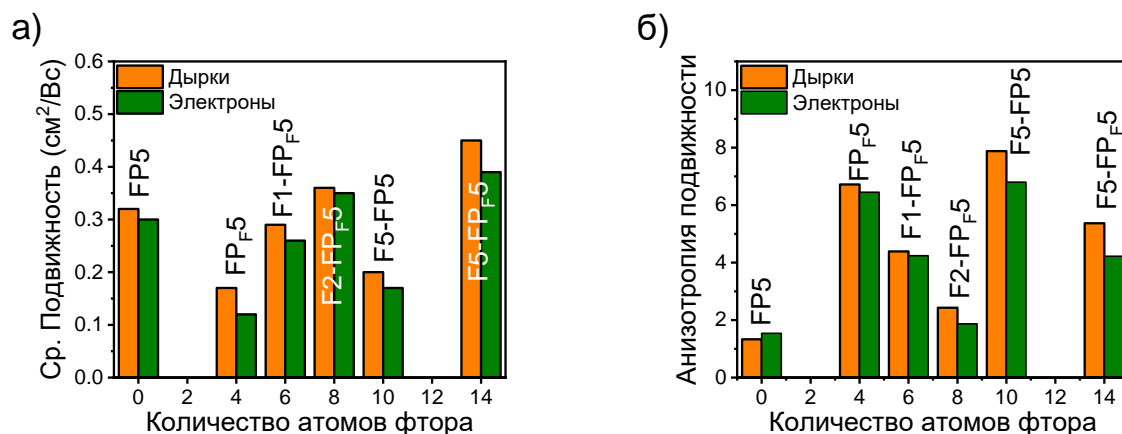


**Рисунок 143.** Рассчитанные угловые зависимости величины подвижностей зарядов в плоскости *a-b* для: (в) F1-FP<sub>F</sub>5, (г) F2-FP<sub>F</sub>5, (д) F5-FP5, (е) F5-FP<sub>F</sub>5, плоскости *a-c* для (б) FP<sub>F</sub>5, плоскости *c-b* для (а) FP5; за направление 0° радиального угла взято направление оси *a* (за исключением FP5 – ось *b*).

Далее было проведено моделирование транспорта зарядов вдоль главных граней кристаллов с использованием теории Маркуса-Хаша. Для всех фторсодержащих производных величины подвижностей электронов незначительно ниже подвижностей дырок (как наивысшие, так и средние значения), что наблюдается ввиду большей энергии реорганизации для транспорта электронов (Рис. 142). Направление для наивысшей подвижности совпадает с направлением  $\pi$ - $\pi$  стэкинга в кристаллических структурах: вдоль оси *a* для всех фторсодержащих производных, кроме F5-FP5 (вдоль оси *b*, рис. 143).

Самые большие величины подвижностей носителей зарядов были найдены для F5-FP<sub>F</sub>5 ввиду того, что присутствующая ориентация  $\pi$ - $\pi$  стэкинга способствует наивысшим

величинам интегралов переноса. Однако, для соолигомера F2-FP<sub>F5</sub> обнаружена наименьшая анизотропия транспорта зарядов (соотношение между наибольшей и наименьшей величиной подвижности), при этом максимальные величины подвижностей носителей заряда для F2-FP<sub>F5</sub> лишь незначительно ниже, чем у F5-FP<sub>F5</sub> (Рис. 144). Таким образом, можно сделать вывод, что с точки зрения полупроводниковых свойств, F2-FP<sub>F5</sub> с избирательным введением атомов фтора в *мета*-положения концевых фенилов и F5-FP<sub>F5</sub> с перфторированными фенил(ен)овыми фрагментами являются наиболее перспективными представителями исследованного ряда фторсодержащих фуран-фениленов.

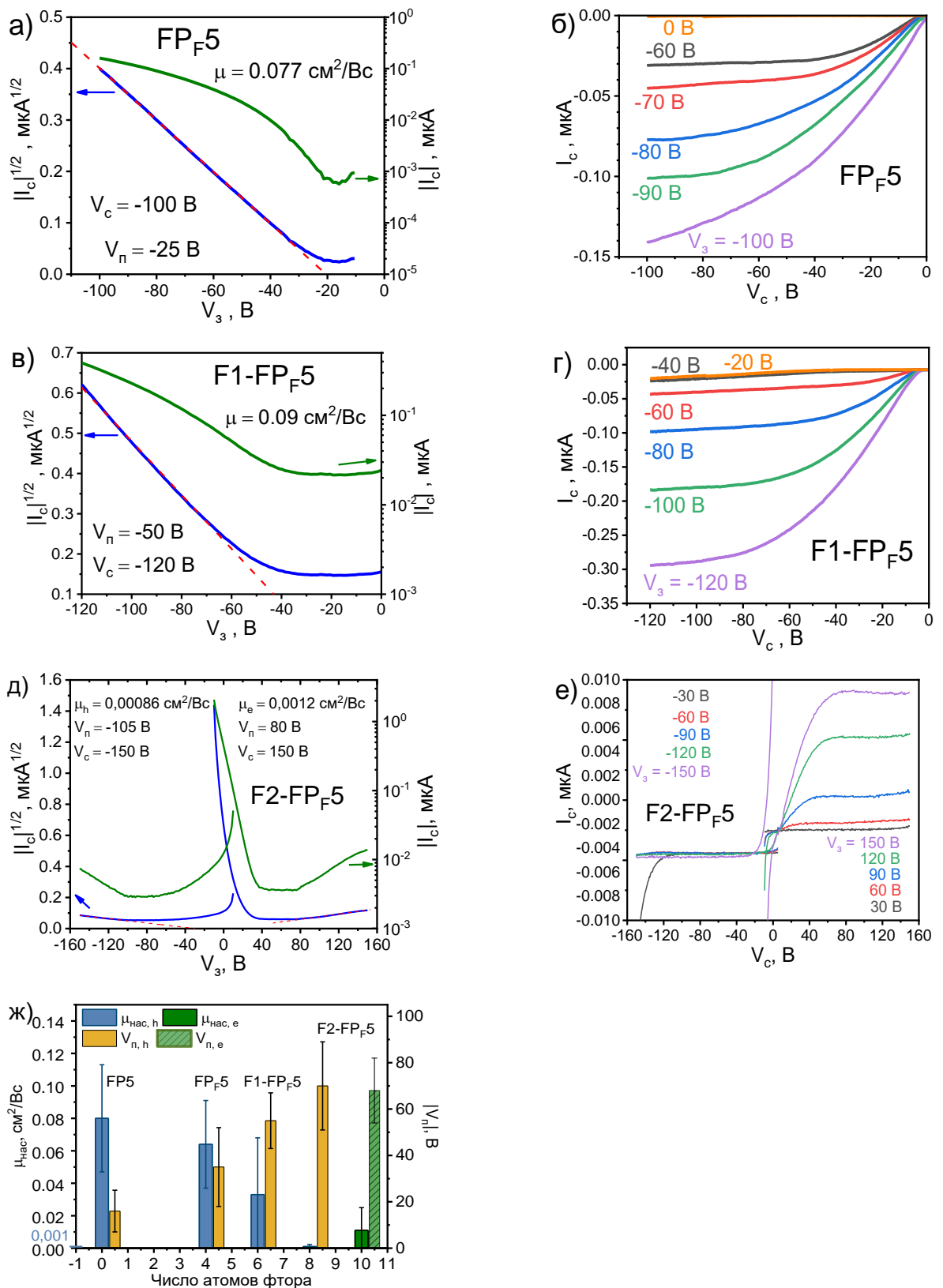


**Рисунок 144.** Усредненные подвижности дырок и электронов (а) и анизотропия подвижности, определенная как соотношение между максимальной и минимальной величиной подвижности зарядов (б).

Для экспериментального исследования подвижности зарядов монокристаллов были изготовлены полевые транзисторы в геометрии с верхним затвором и верхними электродами. На рисунке 145а, б представлены передаточные и выходные вольтамперные характеристики устройства на основе монокристалла FP<sub>F5</sub>. Подвижность зарядов для данного транзистора составила 0.077 см²/Вс с пороговым напряжением -25В. Для F1-FP<sub>F5</sub> максимальная подвижность составила – 0.09 см²/Вс, а пороговое напряжение -50В. Также следует отметить, что выходные вольтамперные характеристики имеют S-образную форму вблизи небольших напряжений на стоке, что свидетельствует о затрудненной инжекции дырок. Для устройств на основе F2-FP<sub>F5</sub> не удалось достичь работоспособности с париленом N в качестве диэлектрика. Для данного материала были также изготовлены транзисторы с диэлектриком на основе парилена С, который поддерживает электронный транспорт. Передаточные и выходные вольтамперные характеристики такого устройства представлены на рисунке 145д, е. Видно, что устройство имеет амбиполярный транспорт зарядов, однако его производительность крайне низкая, подвижности 10<sup>-3</sup> см²/Вс для электронов и 10<sup>-4</sup> см²/Вс для дырок, с очень большими пороговыми напряжениями >80В.

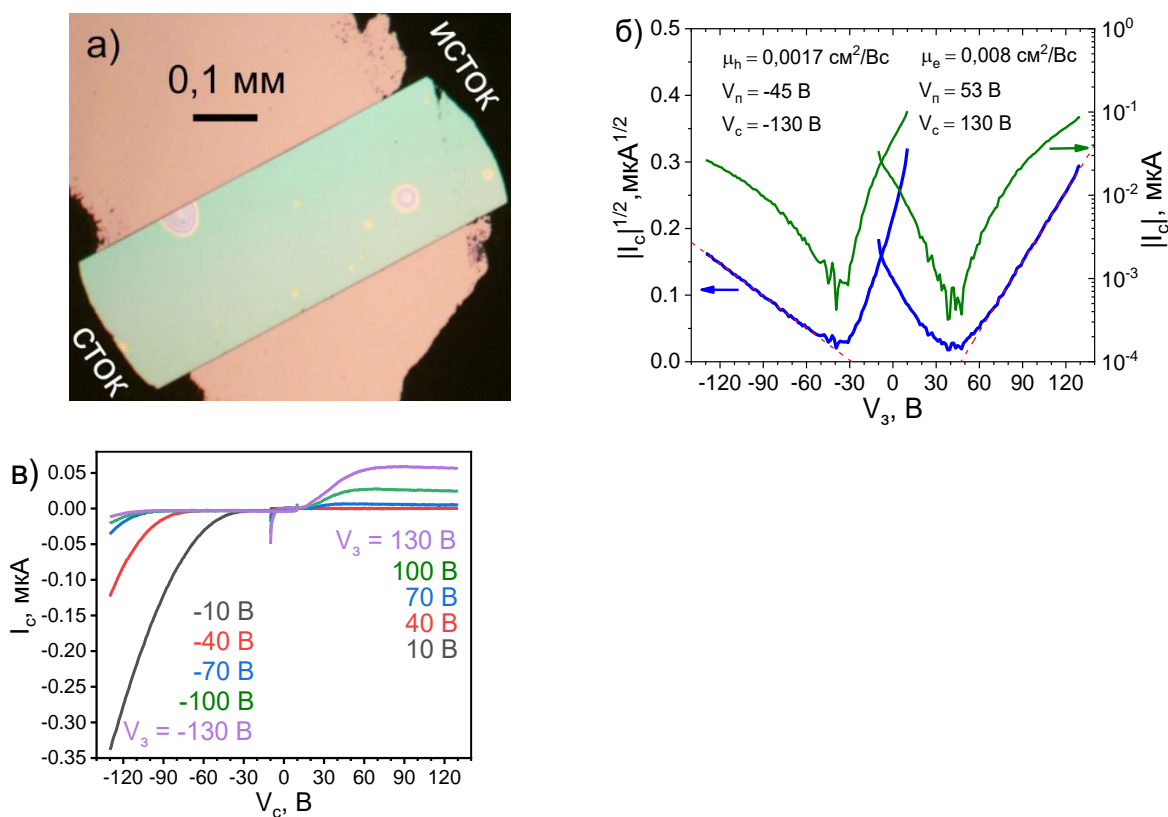
Для устройств на основе монокристаллов F5-FPF5 и F5-FP5 не удалось достичь транспорта зарядов в транзисторах с верхним затвором, даже с использованием диэлектрика парилена С. Для каждого типа кристаллов была изготовлена серия устройств, на рисунке 145ж представлены средние подвижности зарядов и пороговые напряжения для исследуемой серии устройств и соединений. Видно, что с увеличением количества атомов фтора наблюдается снижение дырочной подвижности зарядов и увеличение порогового напряжения для дырок. Такое ухудшение дырочного транспорта можно объяснить затруднением инжекции дырок с графитовых электродов вследствие понижения уровня энергии ВЗМО при введении заместителей, а также эффектом интерфейсного диполя на поверхности кристаллов, образованного концевыми атомами фтора.[70] По всей видимости, данный дипольный эффект даже более сильный, чем просто снижение уровней ВЗМО. Однако, данный эффект можно успешно использовать для изменения полярности транспорта зарядов в органических полупроводниках, в частности для достижения электронного транспорта зарядов, недоступного ранее для фурановых полупроводников.[14, 15, 40, 200] Действительно, для кристаллов соолигомера F2-FPF5, даже с использованием электрода с высокой работой выхода (графита) и диэлектрика парилена С, был впервые обнаружен электронный транспорт, причем подвижность была даже выше, чем для дырок (Рис. 145ж). Безусловно, характеристики данных устройств далеки от идеала, и производительность сильно осложняется высокими пороговыми напряжениями. Однако, полученные данные являются хорошей предпосылкой для изготовления и исследования электрон-проводящих, амбиполярных и светоизлучающих транзисторов на основе фтор-содержащих фуран-фениленов.

Следует отметить, что F1-FPF5, F2-FPF5 и F5-FPF5 показали относительно высокие подвижности зарядов ( $10^{-5}$ – $10^{-3}$  см<sup>2</sup>/Вс) в тонкопленочных транзисторах с асимметричными (кальций и золото) электродами, причем для избирательно-замещенных производных F1-FPF5, F2-FPF5 показан амбиполярный транспорт, в то время как для F5-FPF5 обнаружен только электронный транспорт. Транзисторы на основе тонких пленок F2-FPF5 продемонстрировали сбалансированный амбиполярный транспорт ( $\mu_{\text{дырок}} = 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/Вс и  $\mu_{\text{электронов}} = 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/Вс) и электролюминесценцию с рекордной эффективностью 0.63%, данные представлены в работе.[35]



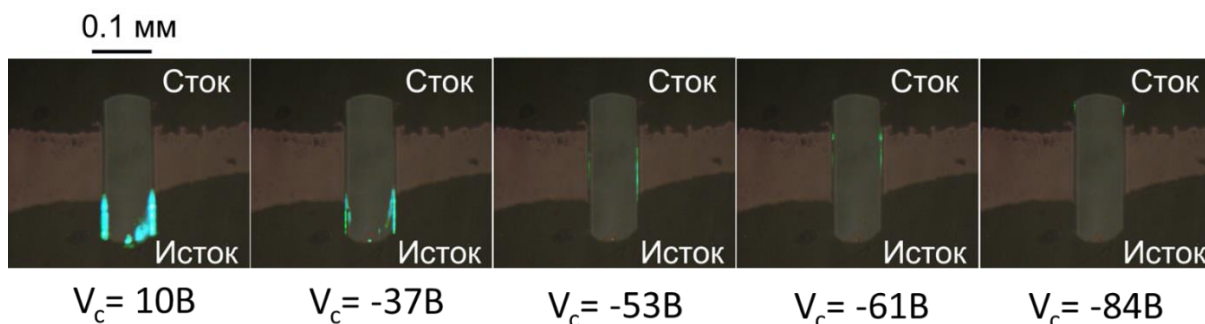
**Рисунок 145.** а, в, д) передаточные (в режиме насыщения) и б, г, е) выходные вольтамперные характеристики органических полевых транзисторов с верхним затвором на основе монокристаллов фтор-содержащих фуран-фениленов; ж) средние подвижности зарядов и пороговые напряжения для серии исследуемых устройств;  $V_c$ ,  $V_3$  и  $V_n$  – напряжение на стоке, затворе и пороговое напряжение соответственно.

Для более детального исследования транспорта зарядов в устройствах на основе монокристаллов F2-FP<sub>F5</sub> и демонстрации применимости данного соединения для светоизлучающих устройств были также изготовлены транзисторы с нижним затвором, на кремниевых подложках с диэлектрическим слоем диоксида кремния (300 нм). В качестве буферного диэлектрика использовался слой 50 нм полиметилметакрилата. На рисунке 146 представлены оптическое микроизображение и вольтамперные характеристики амбиполярного транзистора с нижним затвором и графитовыми электродами на основе монокристалла F2-FP<sub>F5</sub>. Измерения проводились в инертной атмосфере (<1 ppm H<sub>2</sub>O и O<sub>2</sub>). Передаточные характеристики представлены V-образными кривыми, типичными для амбиполярных устройств. Подвижность дырок для данного транзистора составила 0.0017 см<sup>2</sup>/Вс, а пороговое напряжение -45В. Для электронов подвижность несколько выше 0.008 см<sup>2</sup>/Вс с пороговым напряжением 53 В. Выходные вольтамперные характеристики имеют 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 см<sup>2</sup>/Вс с максимальным значением 0.0025 см<sup>2</sup>/Вс, средняя подвижность электронов - 0.011±0.009 см<sup>2</sup>/Вс с максимальным значением 0.022 см<sup>2</sup>/Вс. Средние пороговые напряжения составили -70±13В для дырок и 65±23 для электронов.



**Рисунок 146.** Характеристики транзистора с нижним затвором и верхними графитовыми электродами на основе монокристалла F2-FP<sub>F5</sub>: а) микроизображение ОПТ; б) передаточные характеристики в режиме насыщения и в) выходные характеристики.

Для демонстрации светоизлучающей способности амбиполярных транзисторов на основе F2-FP<sub>F5</sub> были сделаны оптические микроизображения работающего устройства, помещенного в специальную стеклянную емкость с инертной атмосферой (Рис. 147). Видно, что при изменении напряжения на стоке меняется интенсивность излучения и положение пятна. Как и в случае фотолюминесценции, электролюминесценция выходит преимущественно по краям и дефектам кристалла. Следует отметить, что представленные устройства являются первыми монокристаллическими амбиполярными светоизлучающими транзисторами на основе фуран-фениленов, и кроме того, первыми светотранзисторами с печатными графитовыми электродами, изготовленными без использования термического напыления в высоком вакууме.



**Рисунок 147.** Серия изображений светоизлучающего транзистора на основе монокристалла F2-FP<sub>F5</sub>, полученных с помощью оптического микроскопа. Изображения являются наложением двух изображений, полученных при комнатном освещении и в темноте. Использовалось время выдержки ~ 1с. Измерения проводились при  $V_3 = -150\text{В}$ .

Таким образом несмотря на то, что представленные амбиполярные транзисторы (с симметричными графитовыми электродами) имели достаточно высокие пороговые напряжения, материалы на основе фтор-содержащих фуран-фениленов, в частности F2-FP<sub>F5</sub> являются перспективными для дальнейшей оптимизации геометрии и характеристик устройств с использованием эффективно-инжектирующих материалов электродов и подходящего затворного диэлектрика.

В заключение к данной главе следует отметить, что в ходе работы была впервые получена и систематически исследована серия замещенных фуран-фениленовых соолигомеров. Показано, что введение метильных заместителей не искажает электронную структуру соолигомера, однако существенно влияет на кристаллическую структуру и свойства материалов. Производные с метильными заместителями имеют меньшую растворимость и большую термическую стабильность. Кристаллическая структура метилзамещенных производных FP5 характеризуется существенным смещением молекул

вдоль длинных осей и их наклоном относительно главной грани кристалла, что приводит к увеличению межмолекулярных расстояний и снижению подвижности зарядов. Также следует отметить, что при введении терминальных метильных заместителей меняется тип агрегации, что улучшает светоизлучающие характеристики. Введение трифторметильных терминальных групп, в свою очередь, приводит к разнообразию межмолекулярных взаимодействий и, соответственно, к диверсификации полиморфных форм CF<sub>3</sub>-FP5. В зависимости от метода роста кристаллов и растворителя возможно получить структуры с различными мотивами: кристаллизация из неполярных растворителей приводит к метастабильной структуре, характерной для незамещенных фуран-фениленов, соответствующей H-агрегации; кристаллизация из полярных и галоген-содержащих растворителей также приводит к метастабильной структуре и смещению молекул вдоль длинной оси и изменению типа агрегации; кристаллизация из пара дает термодинамически стабильную форму со структурой являющейся комбинацией первых двух. Все полученные материалы имеют яркую люминесценцию с квантовыми выходами вплоть до 87%. Таким образом, с помощью введения терминальных заместителей можно варьировать структуру, взаимное расположение молекул в кристаллах и модулировать подвижность зарядов и фотофизические характеристики фуран-фениленов.

Избирательное введение атомов фтора в фенил(ен)овые фрагменты также является эффективным подходом для настройки структуры (как молекулярной, так и кристаллической) оптических, физико-химических, электронных и полупроводниковых свойств. Показано, что введение атомов фтора приводит к кристаллической структуре с  $\pi$ -стекингом, благоприятной для переноса заряда, при этом относительные сдвиги молекул можно варьировать путем изменения количества и положения заместителей. «Чрезмерное» введение атомов фтора приводит к снижению растворимости и молекулярной жесткости, поэтому необходимо проводить избирательное замещение. Показано, что при введении фторных заместителей сохраняется энергетический зазор между граничными орбиталями, при этом происходит снижение их энергии, что можно использовать для получения материалов, излучающих в синей/сине-зеленой области спектра и имеющих улучшенные характеристики транспорта зарядов. Установлено, что фотоокислительная стабильность (константа деградации) фуран-фениленов в растворе при введении фторных заместителей увеличивается на 3 порядка (по сравнению с FP5). Все фторсодержащие фуран-фенилены показали высокие квантовые выходы фотолюминесценции 47-60% и H-агрегацию, за исключением F5-FP5, имеющего признаки J-агрегации и соответствующую кристаллическую структуру. Выявлено, что введение атомов фтора приводит к снижению дырочной подвижности и увеличению порогового напряжения, однако, при этом

обнаруживается электронный транспорт, который был продемонстрирован для фуран-фениленов впервые. Найдено, что F2-FP<sub>F</sub>5 является наиболее перспективным соединением среди исследуемой серии благодаря хорошей кристаллической структуре, низкой анизотропии транспорта заряда, сохранению высокой излучающей способности, энергетического зазора и торсионной жесткости. В ходе работы были впервые получены и исследованы амбиполярные светоизлучающие транзисторы на основе монокристаллов F2-FP<sub>F</sub>5 с «печатными» графитовыми электродами, что открывает дальнейшие возможности для оптимизации конфигурации устройств для получения эффективных светотранзисторов. Таким образом, продемонстрированное избирательное, целенаправленное введение заместителей в фуран-фениленовые соолигомеры является ценным инструментом для дизайна высокоэффективных светоизлучающих полупроводниковых материалов для высокопроизводительных и ярких устройств органической оптоэлектроники.

## ГЛАВА 7. МОЛЕКУЛЯРНОЕ ДОПИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОПРЯЖЕННЫХ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ

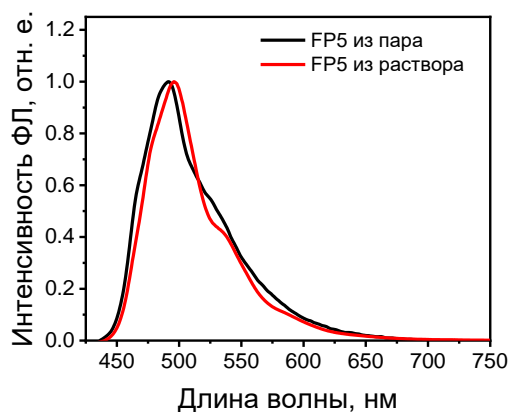
### 7.1 Эффект самодопирования в кристаллах 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола

В предыдущих разделах была исследована серия гетероарил-содержащих производных, предложены подходы для варьирования структуры и свойств материалов путем изменения химической структуры. Такая вариативность является одним из ключевых преимуществ органических материалов и устройств на их основе. Однако, немаловажным выступает также и супрамолекулярный подход – изменение свойств и, возможно, структуры материалов с сохранением химической структуры соединений. Перспективными подходами в данной области являются полиморфизм, направленная кристаллизация, допирование и т.п. Такие подходы рассматриваются и исследуются в последующих разделах диссертационной работы.

Как показано выше, квантовый выход фотолюминесценции кристаллов FP5, полученных разными методами отличается, так, например, для кристаллов, выращенных из раствора, он составил ~ 60%, в то время как для монокристаллов, полученных априори более чистым (и «дорогим») методом физического парового транспорта, существенно ниже ~45%, при этом характеристики транзисторов на основе этих материалов практически не отличались. Для того, чтобы установить, с чем связано такое отличие в ФЛ свойствах, в данном разделе более детально были исследованы оптические свойства и эффект самодопирования в кристаллах 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола. Согласно стандартному набору физико-химических методов чистота данного соединения после трех циклов вакуумной сублимации оценивалась как 99.7%.

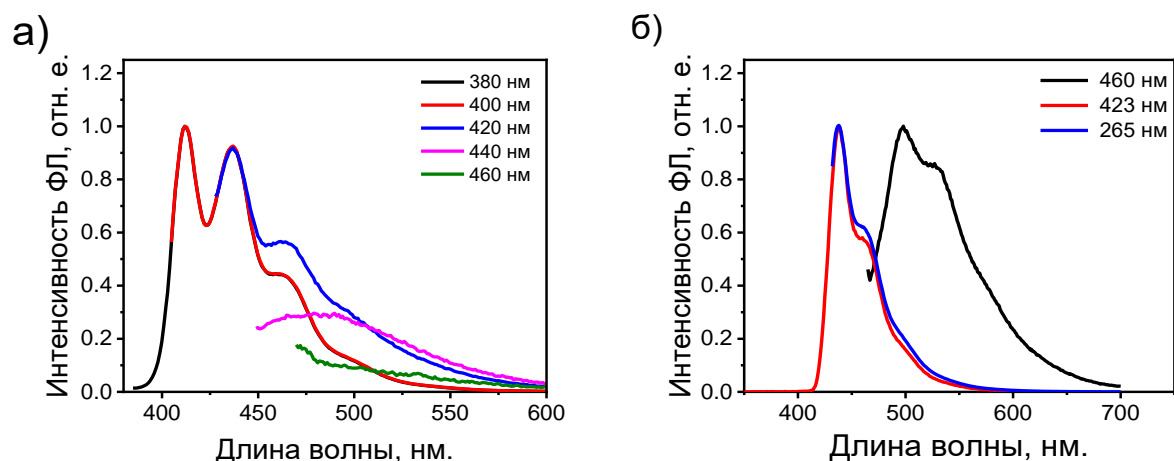
На рисунке 148 представлены спектры фотолюминесценции кристаллов 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола, полученных из раствора методом кристаллизации с помощью диффузии паров растворителей, а также кристаллов, полученных с помощью метода физического парового транспорта. Спектры ФЛ для обоих типов кристаллов имеют схожую форму и максимум фотолюминесценции ~490 нм. Одной из причин различия квантового выхода для кристаллов FP5 из раствора и из пара может служить эффект молекулярного самодопирования, который заключается во встраивании в кристалл примеси-допанта, образующегося в ходе синтеза. Поскольку метод физического парового транспорта предполагает существенно более чистые условия роста, можно предположить, что в случае роста из раствора в кристаллы FP5 попадают дополнительные примеси (допанты), которые увеличивают квантовый выход материала. Можно полагать, что во время роста из раствора происходит допирование соединением – акцептором возбуждения, который поглощает излучение от FP5, а затем переизлучает с батохромным сдвигом и высокой эффективностью

ФЛ. Таким образом, для реализации переноса энергии, молекулярный допант, увеличивающий квантовый выход кристаллов FP5 из раствора, должен иметь спектры поглощения и фотолюминесценции, смещенные в красную область относительно FP5. Для того, чтобы подтвердить присутствие допанта и установить его структуру были записаны спектры ФЛ разбавленного раствора неочищенного образца FP5 (после однократной вакуумной сублимации) с варьированием длины волны возбуждения.



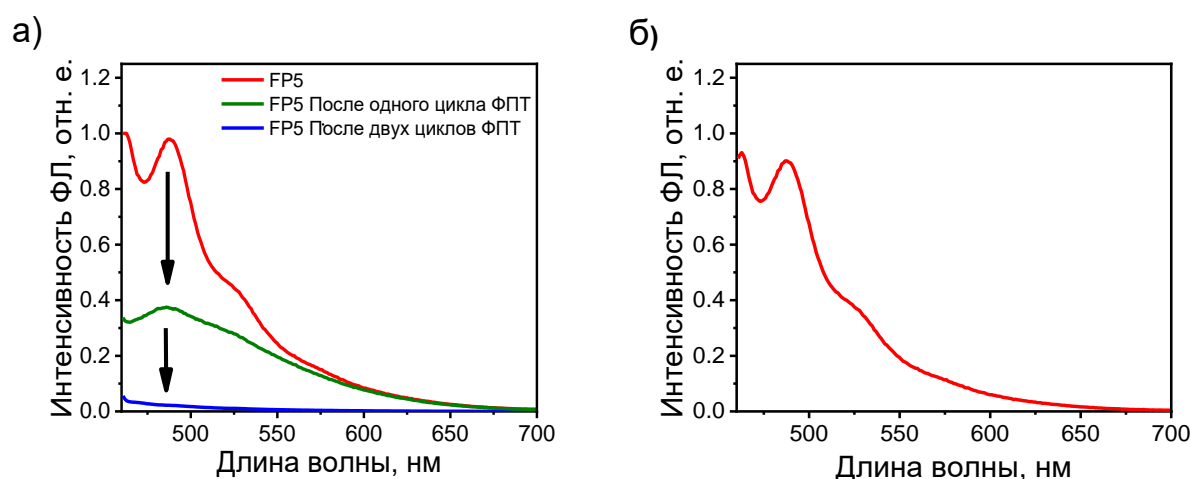
**Рисунок 148.** Спектры ФЛ кристаллов FP5 полученных методом ФПТ (черный) и растворным методом (красный).

На рисунке 149а представлены спектры ФЛ разбавленного раствора FP5 с варьированием длины волны возбуждения. Как видно из представленных данных отличия от спектра ФЛ FP5 незначительны, и обнаруживаются только при возбуждении на длине волны больше 440 нм. Таким образом, полученные данные не дают информации о наличии/отсутствии самодопантов. Возможно, это связано с низкой концентрацией допанта в таких растворах. На рисунке 149б представлены спектры ФЛ  $10^{-3}$ М раствора FP5 с варьированием длины волны возбуждения. Обнаружено, что при возбуждении на длине волны 460 нм спектр ФЛ изменяет свой вид, и его максимум сдвигается на ~498 нм. Отсюда можно сделать вывод, что в данном растворе присутствует еще один люминофор, поглощающий и излучающий в красной области, что подтверждает нашу гипотезу о самодопировании.



**Рисунок 149.** Спектры фотолюминесценции  $10^{-5}$ М (а) и  $10^{-3}$  М (б) растворов неочищенного образца FP5 в хлороформе с варьированием длины волны возбуждения.

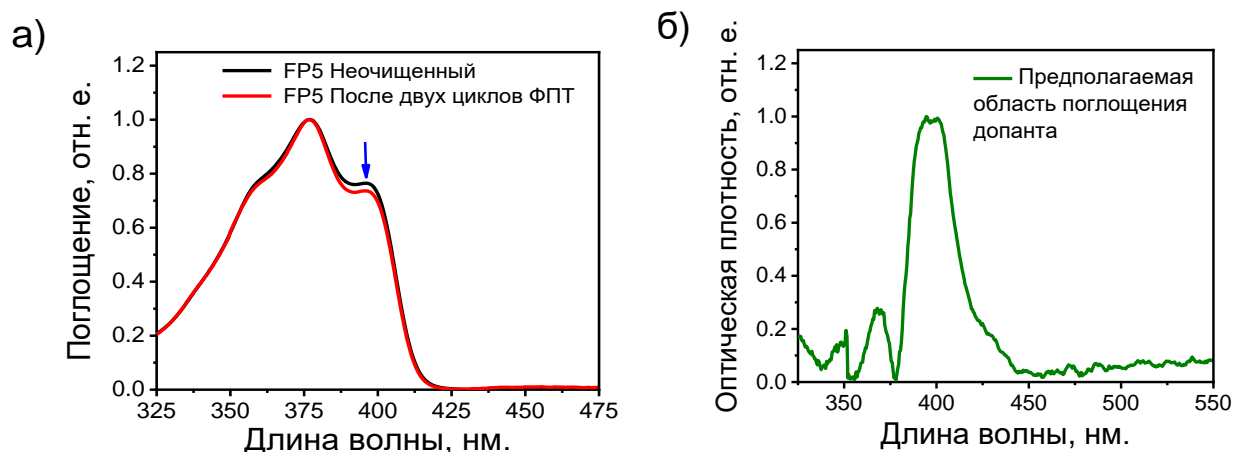
Поскольку второй люминофор имеет батохромный сдвиг спектра ФЛ, длина цепи сопряжения у данного соединения выше, а значит, он имеет большую массу, что и объясняет его меньшее содержание в кристаллах, выращенных методом физического парового транспорта. Далее в работе проводилась очистка FP5 от самодопанта. Полученный в результате синтеза, неочищенный образец FP5, подвергли двукратной сублимации методом физического парового транспорта в токе гелия. Далее кристаллические образцы разной степени очистки растворялись в хлороформе и были записаны спектры фотолюминесценции (Рис. 150а). Обнаружено, что образец после двукратной очистки методом ФПТ, имеет существенно меньшую интенсивность ФЛ в предполагаемой области излучения допанта (Рис. 150а, синий). Таким образом, очистка методом ФПТ, действительно, позволяет удалить допант с большей молекулярной массой.



**Рисунок 150.** а) Спектры фотолюминесценции FP5 различной степени очистки при возбуждении на 456нм, красный – неочищенный образец, зеленый – после однократной очистки методом ФПТ, синий – после двукратной очистки методом ФПТ; б) Область флуоресценции допанта, полученная вычитанием спектров на панели а (красного и синего).

Исходя из этих данных, методом вычитания соответствующих кривых, был получен спектр фотолуминесценции допанта (Рис. 150а). Исходя из чувствительности спектрометра, спектра ФЛ дважды очищенного образца, а также характеристик допанта (полученного в результате встречного синтеза) было оценено остаточное содержание допанта в очищенном образце, которое составило  $<0.002\%$  ( $<20$  ppm) по отношению к FP5.

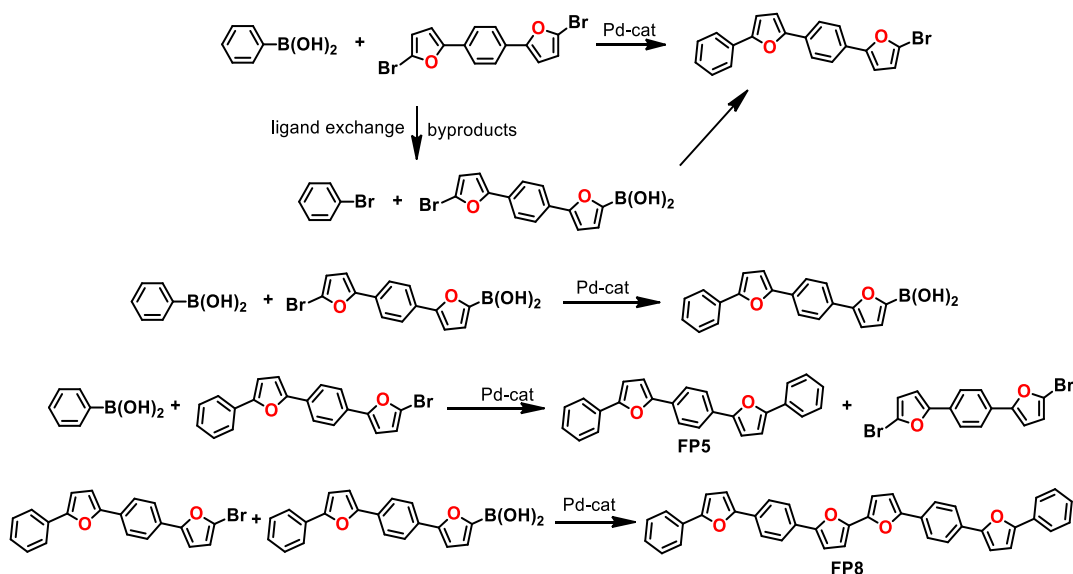
Однако для того, чтобы более надежно установить структуру допанта необходимо также установить спектр его поглощения. Для этого были записаны спектры поглощения  $10^{-5}$ М растворов образцов FP5 с различной степенью очистки (Рис. 151а). Следует отметить, что спектры поглощения как самого чистого образца, так и с наибольшим содержанием допанта практически совпадали, что свидетельствует о том, что в неочищенной фракции концентрация допанта значительно ниже, чем концентрация основного компонента – FP5. Основное отличие заключается в росте интенсивности в области  $\sim 405$  нм. Таким образом, можно предположить, что максимум поглощения допанта находится в области  $\sim 395$ - $405$  нм (Рис. 151б).



**Рисунок 151.** а) Спектры поглощения растворов образцов FP5 различной степени очистки, б) Результат вычитания спектра поглощения раствора очищенного FP5 из спектра поглощения раствора неочищенного образца FP5 (на рисунке а).

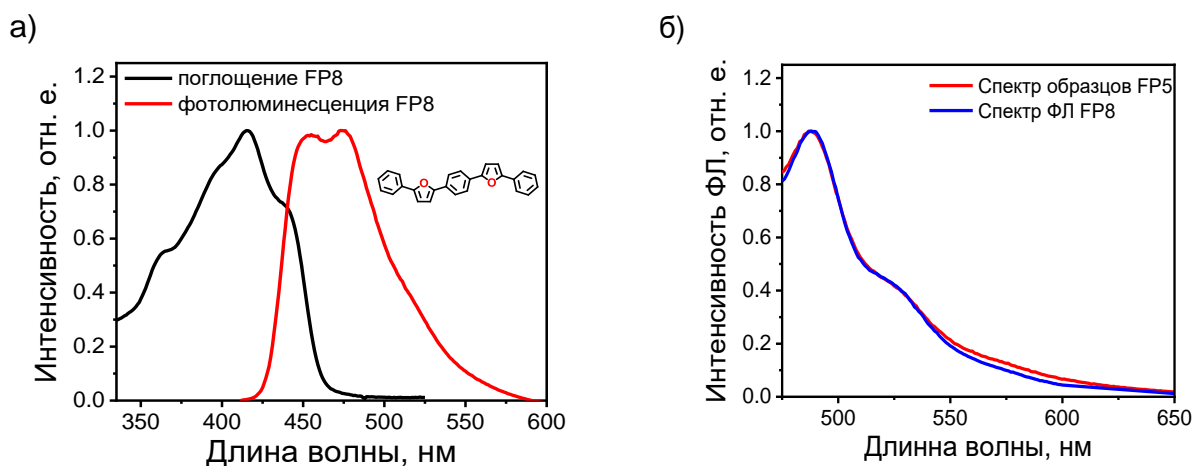
Для того чтобы определить структуру допанта была проанализирована схема синтеза 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола, в частности, последняя стадия – палладий-катализируемая реакция кросс-сочетания Сузуки (Рис. 152). Реакция Сузуки протекает через несколько стадий, в результате которых образуются металлоорганические комплексы палладия. В частности, на стадии переметаллирования образуются палладиевые интермедиаты, имеющие как фенильный лиганд, так и фурильный. Принимая во внимание, что некоторые стадии каталитического цикла могут быть обратимыми, в ходе этого процесса может происходить обмен лигандами, в результате чего, будут образовываться побочные продукты – фенилбромид и производные фурилборной кислоты (Рис. 152).[319]

Данные продукты реакции могут в дальнейшем вступить в каталитический цикл и в результате реакции с соединениями, имеющимися в реакционной смеси в избытке, может образовываться побочный продукт с более длинной цепью сопряжения – 5,5'-бис(4-(5-фенилфуран-2-ил)фенил)-2,2'-бифуран (FP8, Рис. 152). Можно также предполагать образование некоторых промежуточных бромидов, которые, однако, не могут выступать в качестве допантов ввиду меньшей длины цепи сопряжения и эффекта тушения ФЛ за счет атома брома. Таким образом, исходя из анализа схемы синтеза FP5 в качестве самодопанта может выступать фуран-фениленовый сополимер FP8. Следует отметить, что молекулярный ион с подходящей молекулярной массой, также был найден с помощью масс-спектропии неочищенного образца FP5.



**Рисунок 152.** Предполагаемая схема образования 5,5'-бис(4-(5-фенилфуран-2-ил)фенил)-2,2'-бифурана (FP8), в ходе реакции кросс-сочетания Сузуки используемой для синтеза 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола.

Для того, чтобы более надежно подтвердить структуру допанта, а также установить его концентрацию и характеристики, данное соединение было синтезировано и охарактеризовано (включая метод рентгеновской дифракции) в группе органических материалов для электроники НИОХ СО РАН. Очистка FP8 проводилась с помощью метода физического парового транспорта. Далее были исследованы оптические свойства допанта в растворе. На рисунке 153а представлены спектры поглощения и ФЛ  $10^{-6}$ М раствора FP8. Установлено, что FP8, действительно, имеет максимум поглощения на  $\sim 405$  нм. Также был записан спектр фотолюминесценции допанта при возбуждении на 456 нм (Рис. 153б – синий), который полностью совпадает со спектром люминофора, обнаруженного в неочищенных образцах FP5 (Рис. 1516). Таким образом, совокупность полученных данных позволяет сделать вывод, о том, что в образцах FP5 присутствует допант FP8.



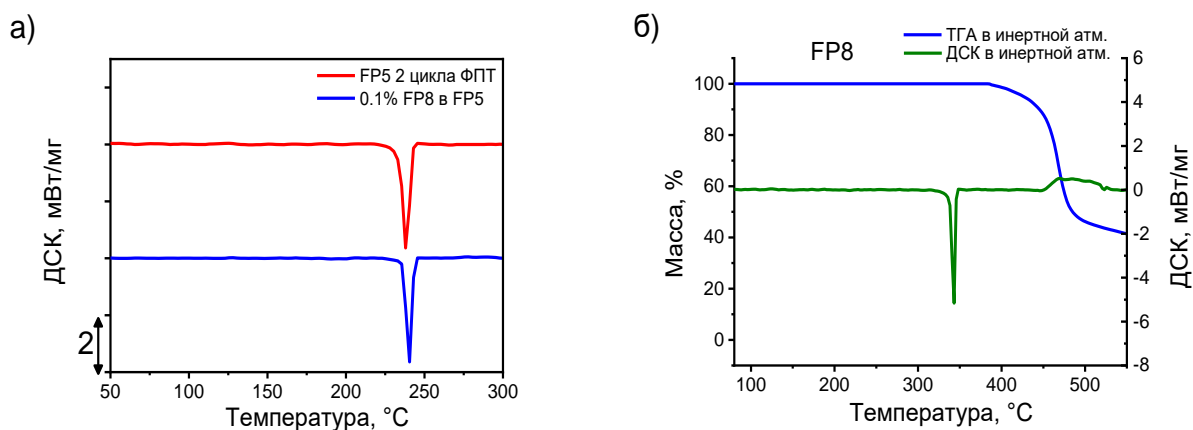
**Рисунок 153.** а) Спектры поглощения (черный) и фотолюминесценции (красный)  $10^{-6}$  М раствора допанта FP8 в ТГФ, б) Спектр, полученный вычитанием спектра ФЛ концентрированного раствора очищенного и неочищенного FP5 (красный) и спектр ФЛ FP8 в растворе  $\text{CHCl}_3$  при возбуждении на 456 нм (синий).

Далее были изучены оптические свойства соолигомера FP8. Квантовый выход фотолюминесценции данного соединения в растворе ТГФ составил 96%, что является хорошей предпосылкой для использования этого соединения в качестве допанта для усиления люминесценции материала. Кроме того, был рассчитан коэффициент экстинкции FP8, который составил  $\sim 3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . С использованием комбинации методов УФ- и флуоресцентной спектроскопии, а также исходя из полученных оптических характеристик допанта, была оценена его концентрация в исследуемых образцах, которая составила (по отношению к FP5): 0.18 моль. % для неочищенного образца, 0.02 моль. % для очищенного образца и, как уже было упомянуто выше, оценка сверху  $< 0.002$  моль. % для двукратно очищенного образца.[40] Таким образом, зная структуру и учитывая высокий квантовый выход фотолюминесценции 5,5'-бис(4-(5-фенилфуран-2-ил)фенил)-2,2'-бифурана (93%) в растворе, можно предположить, что намеренное и контролируемое добавление FP8 и выращивание кристаллов из данного раствора может привести к улучшению люминесцентных свойств кристаллов FP5.

Далее были изучены кристаллы, полученные методом намеренного (здесь и далее по тексту - внешнего) допирования с добавлением FP8 в раствор для кристаллизации (приготовленный из очищенного образца FP5). Одним из ключевых вопросов является вопрос об оптимальной концентрации допанта для достижения максимального квантового выхода фотолюминесценции. Для ответа на данный вопрос была выращена серия монокристаллов FP5 из раствора с добавлением в маточный раствор FP8 в концентрациях 0-0.24 моль. % по отношению к FP5. Верхний предел концентрации допанта, которую можно внести, определяется растворимостью допанта. Прежде чем перейти к обсуждению

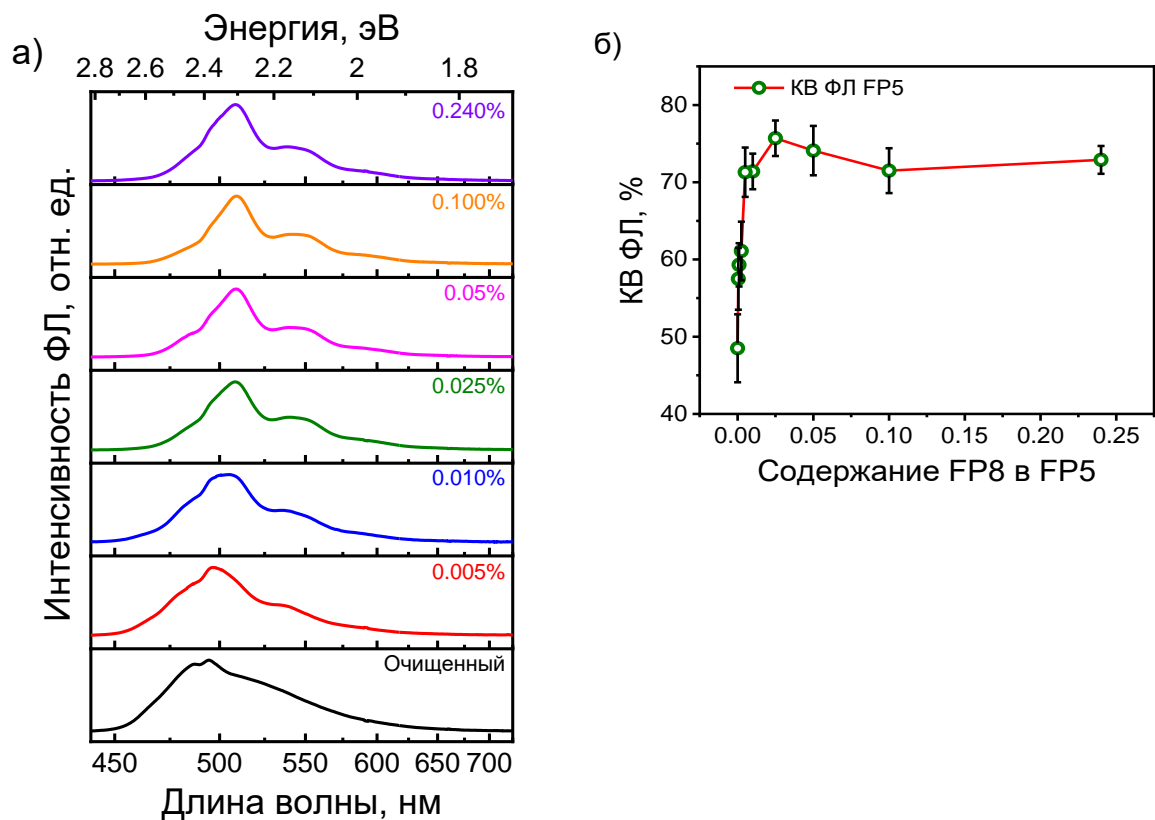
фотолюминесценции полученных монокристаллов, необходимо обсудить два важных вопроса. Ключевым представлялся вопрос о том, сколько допанта, в действительности, входит/встраивается в кристалл FP5 (сокристаллизуется) и как данное содержание соотносится с количеством добавленного FP8 (в маточный раствор). Для ответа на этот вопрос использовался подход определения концентрации допанта FP8 в образцах FP5, описанный выше. Выращенные монокристаллы с содержанием допанта 0.1% и 0.24% растворялись, далее были записаны спектры фотолюминесценции данных растворов, и, с использованием коэффициента экстинкции FP8 было оценено содержание FP8 в данных образцах, которое составило 0.1 и 0.22%, соответственно. Таким образом, было показано, что концентрация FP8 в монокристаллах FP5 соответствует количеству добавленного в маточный раствор допанта. Более того, факт, что сокристаллизация FP8 и FP5 является контролируемой было также подтверждено фототепловым методом в лаборатории органической электроники физического факультета МГУ, результаты представлены в работе.[40] Таким образом, доказано, что концентрация FP8 в кристаллах FP5 при намеренном и контролируемом допировании эквивалентно соответствует количеству FP8, добавленному в маточный раствор.

Вторым важным вопросом выступает возможное влияние допанта на структуру кристаллов FP5. Полученные допированные монокристаллы были исследованы методами монокристалльного рентгеноструктурного анализа а также методом дифференциально сканирующей калориметрии. С помощью PCA установлено, что параметры элементарной ячейки для монокристаллов FP5, выращенных как из очищенного образца, так и из образца с содержанием допанта в концентрации 0.1% – идентичные. На рисунке 154а представлены данные дифференциальной сканирующей калориметрии для очищенного и 0.1% - допированного образцов FP5. Показано, что при добавлении FP8 и его сокристаллизации с FP5 не наблюдается образование новых фаз, и все образцы, как очищенный, так и с добавлением FP8 имеют одинаковую кристаллическую структуру, и фазовый состав. На рисунке 154б, также представлены данные термического анализа для FP8. Вследствие большей молекулярной массы соолигомер FP8, действительно, имеет существенно большую термостабильность и температура возгонки для соединений FP5 и FP8 существенно отличается, что и позволяет разделить их методом физического парового транспорта.



**Рисунок 154.** а). Данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для очищенного и 0.1% допированного образцов FP5; б) Кривые термогравиметрии (ТГА) и ДСК для FP8.

На рисунке 155 представлен спектр фотолюминесценции кристалла FP5, выращенного из раствора без добавления допанта (черный). Среднее значение квантового выхода фотолюминесценции кристаллов FP5, полученных из очищенного ФПТ образца составляет  $45 \pm 3\%$ . Далее были исследованы кристаллы FP5, выращенные из раствора с различным содержанием допанта FP8 (контролируемое допирование) в диапазоне 0.005 моль. % – 0.240 моль. %. Для каждого типа кристалла было изучено 3–5 образцов, все образцы имели воспроизводимые ФЛ свойства. Для каждой концентрации допанта были рассчитаны средние значения квантового выхода фотолюминесценции, и среднеквадратичная погрешность измерений. Для сравнения на рисунке 155 представлены спектры фотолюминесценции допированных кристаллов с различным содержанием допанта. Показано, что при увеличении концентрации допанта, за счет переноса энергии, происходит сдвиг спектра фотолюминесценции в красную область. Площадь характерного пика допанта на 540 нм увеличивается, однако прямой корреляции с концентрацией допанта не наблюдается (поскольку вклад в спектр вносят также другие эффекты, например, перепоглощение).

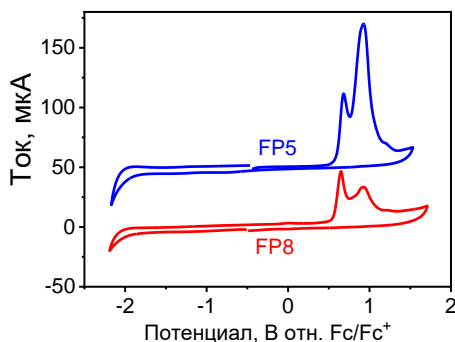


**Рисунок 155.** а) Спектры фотолюминесценции кристаллов FP5 в зависимости от содержания FP8. б) Квантовые выходы фотолюминесценции кристаллов FP5, допированных FP8. Измерения проводились в интегрирующей сфере, длина волны возбуждения 405 нм.

На рисунке 155б представлена зависимость абсолютного квантового выхода фотолюминесценции кристаллов FP5 в зависимости от содержания FP8. Установлено, что зависимость выходит на плато, и максимальный квантовый выход фотолюминесценции составляет  $75 \pm 3\%$  (Рис. 155б) для образца с содержанием FP8  $\sim 0.025$  моль. %.

Для понимания влияния допирования на перенос зарядов в исследуемых материалах были оценены уровни энергии граничных орбиталей для исследуемых соолигомеров. Для оценки данных значений использовалась комбинация методов циклической вольтамперометрии и оптической спектроскопии. Поскольку FP8 имеет крайне низкую растворимость были записаны циклические вольтамперограммы для FP8 и FP5 в тонких пленках на поверхности рабочего электрода, помещенного в раствор ацетонитрила (Рис. 156). Пленки исследуемых соединений имели необратимые окислительные волны ввиду растворения продуктов окисления в электролите. Уровни ВЗМО для исследуемых соолигомеров в пленках оцениваются, как  $-5.39$  эВ для FP5 и  $-5.35$  эВ для FP8 (Табл. 24). Энергии НСМО и оптический зазор для исследуемых соединений были оценены исходя из энергии для точки пересечения спектров оптического поглощения и фотолюминесценции (Таблица 24). Установлено, что допант FP8 имеет большую/меньшую энергию

ВЗМО/НСМО, и меньший оптический зазор. Кроме того, разница энергий между ВЗМО матрицы и ВЗМО допанта составляет 0.04 эВ, а между НСМО матрицы и НСМО допанта – 0.25 эВ соответственно. Таким образом, можно полагать, что, встраиваясь в структуру FP5, молекулы FP8 могут образовывать ловушки для зарядов (потенциальные ямы), которые могли бы ухудшать транспорт зарядов.



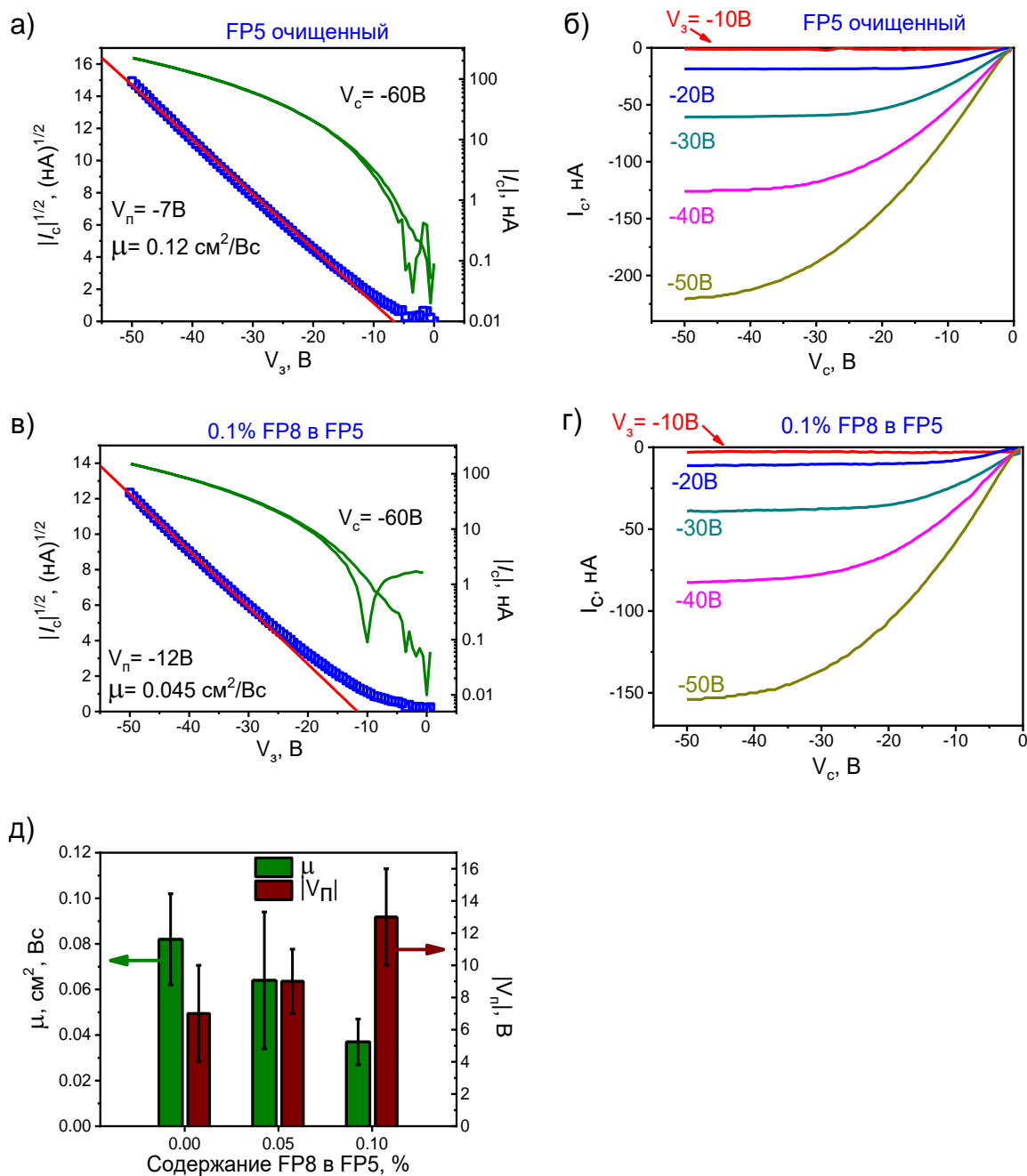
**Рисунок 156.** Циклические вольтамперограммы FP5 и FP8 в тонких пленках в растворе ацетонитрила.

**Таблица 24.** Энергии граничных молекулярных орбиталей FP5 и FP8, с соответствующими энергетическими зазорами.

	$E_{\text{ВЗМО}}$ , эВ	$E_{\text{НСМО}}$ , эВ	$E_g$ , эВ
FP5	-5.39	-2.30	3.09
FP8	-5.35	-2.55	2.83
Энергетический барьер между FP8 и FP5	0.04	0.25	

Для исследования влияния допирования на транспорт зарядов были изготовлены и исследованы органические полевые транзисторы в геометрии с верхним затвором и верхними электродами. В качестве активного слоя использовались кристаллы, выращенные из раствора при добавлении допанта с содержанием <0.002 моль. % (очищенный образец), 0.05 моль. % и 0.1 моль. %. Все устройства проявили работоспособность в р-канальном режиме. Для исследования подвижности зарядов использовался режим насыщения. На рисунке 157а представлены передаточные и выходные вольтамперные характеристики ОПТ на основе кристалла FP5, выращенного из очищенного образца. Подвижность зарядов для данного устройства составила 0.12 см<sup>2</sup>/Вс. На рисунке 157б представлены передаточные вольтамперные кривые для ОПТ на основе 0.1%-допированного кристалла FP5. Обнаружено, что подвижность зарядов у данного устройства ниже, и составляет ~0.05 см<sup>2</sup>/Вс. Кроме того, пороговое напряжение для ОПТ на основе допированного кристалла

также увеличивается (-12В для допированного против -7В для недопированного). Таким образом, выявлено, что при допировании происходит ухудшение полупроводниковых свойств кристаллов.



**Рисунок 157.** Передаточные (а, в) и выходные (б, г) вольтамперные характеристики ОПТ на основе чистого и 0.1%-допированного кристаллов FP5; распределение средних подвижностей зарядов и модуля порогового напряжения в серии исследованных устройств (д);  $V_c$ ,  $V_3$  и  $V_n$  – напряжение на стоке, затворе и пороговое напряжение соответственно.

В ходе работы была изготовлена серия из 5-8 устройств для каждого содержания допанта – показаны воспроизводимые характеристики. Средняя дырочная подвижность падает примерно в два раза с увеличением концентрации допанта до 0.1 моль. % (Рис. 157д).

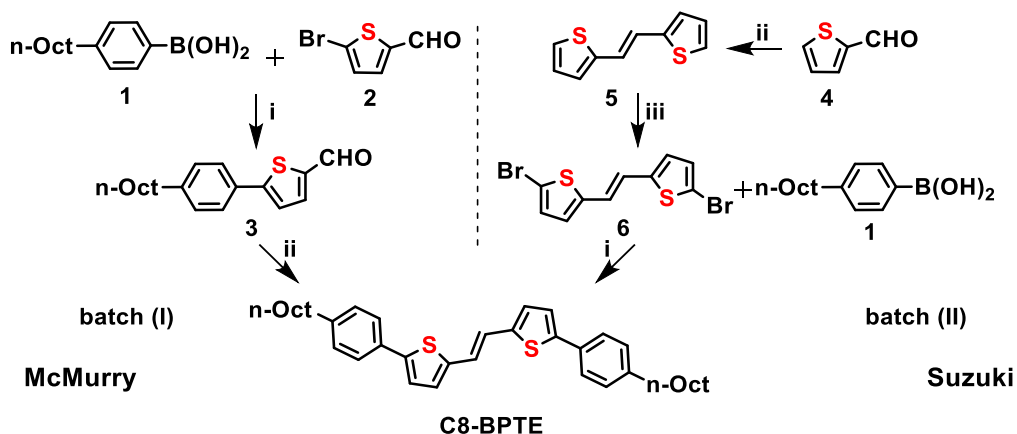
Данный эффект объясняется возникновением глубоких и мелких ловушек зарядов, которые влияют на пороговое напряжение и на подвижность.[141] Однако, влияние допанта на подвижность зарядов можно считать незначительным, в частности, отметим, что допирование кристаллов до 0.05 моль. % (содержание, достаточное 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.

## **7.2 Синтетический подход к использованию эффекта самодопирования на примере 1,2-бис(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)этена**

На основе данных, полученных в предыдущем разделе, можно полагать, что эффект самодопирования является одним из «удобных» способов контролирования люминесцентных свойств светоизлучающих органических полупроводников. Действительно, для реализации данного эффекта не требуется проводить трудоемкого синтеза и очистки допанта – допированные образцы можно получать путем смешивания фракций с различной степенью очистки, например, такие материалы можно получить путем ступенчатой сублимации в вакууме или в инертной атмосфере. Такое явление самодопирования, по всей видимости, является достаточно распространенным для соединений, получаемых в результате реакций кросс-сочетания. Например, самодопирование было также обнаружено для тиофен-фениленовых соолигомеров,[244] олигофениленвиниленов,[235] а также его признаки можно проследить для фторсодержащих фуран-фениленов. Однако, для некоторых материалов невозможно применить такие методы очистки, например, как сублимация или хроматография, поскольку они могут быть не стабильны в условиях вакуума/нагрева/хлорсодержащих растворителей и т.п. Например, линейные сопряжённые молекулы с длинными алкильными заместителями могут деградировать при нагревании, при этом может происходить разрушение алифатических фрагментов.[36, 69] В таком случае подход ступенчатой очистки методом физического парового транспорта или вакуумной сублимации неприменим.

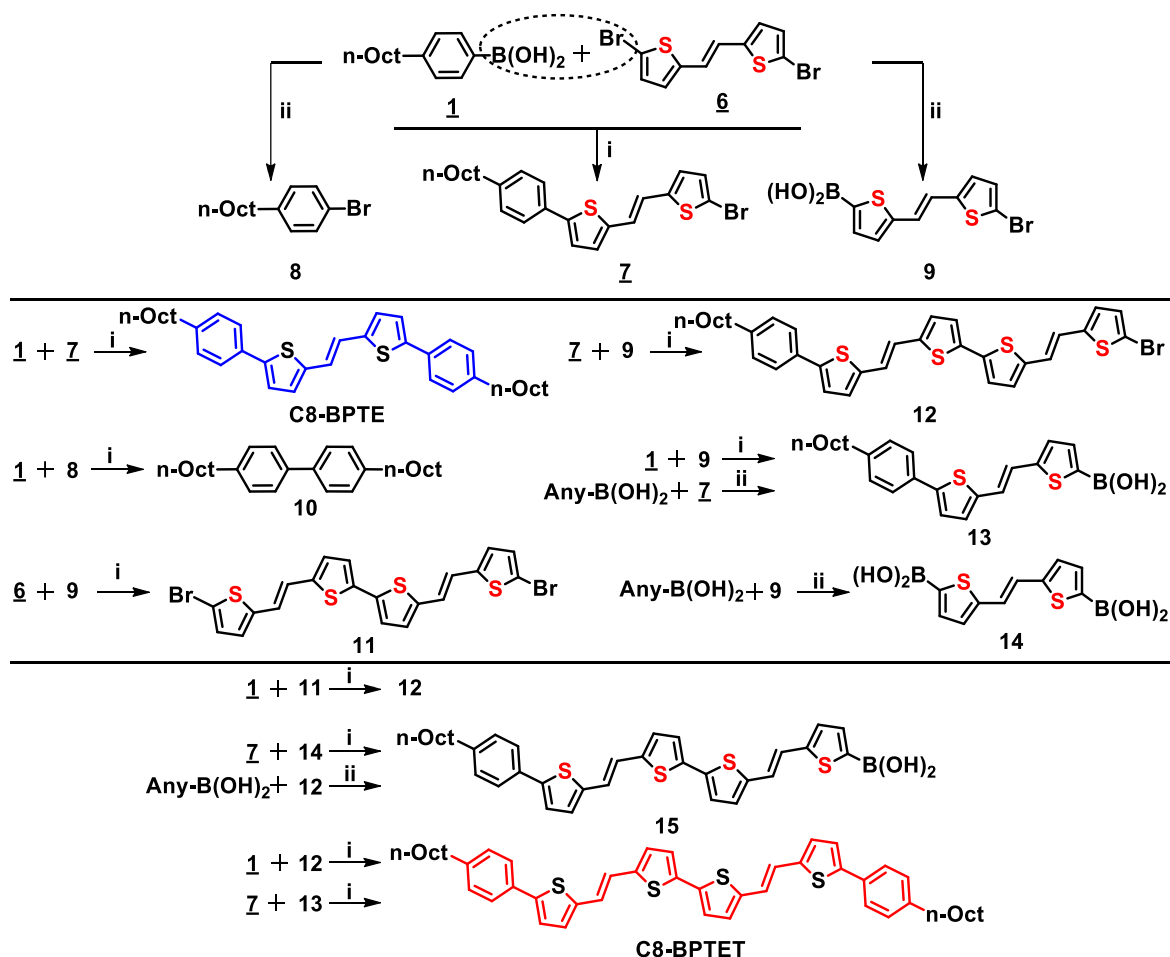
В работе был предложен синтетический подход для реализации самодопирования, он был реализован на примере дизайна и изучения арилен-виниленового соолигомера. Поскольку самодопирование возникает в случае использования реакций кросс-сочетания, необходимо, чтобы материал можно было получить и с помощью более “чистого” синтетического пути. В таком качестве было предложено использовать реакцию МакМёрри (McMurry). Для реализации данного подхода был проведен дизайн соединения с центральным виниленовым фрагментом – 1,2-бис(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)этена (C8-ВРТЕ). Данное соединение было получено в лаборатории органической электроники НИОХ

СО РАН двумя разными подходами – (i) с помощью реакции МакМёрри в качестве последней стадии синтеза (Рис. 158), а также (ii) с помощью реакции кросс-сочетания Сузуки на последней стадии.



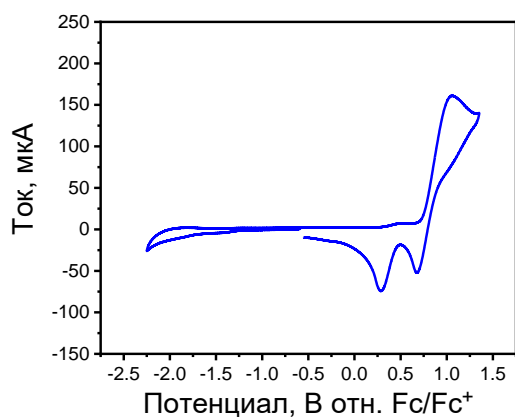
**Рисунок 158.** Два пути синтеза 1,2-бис(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)этена (С8-ВРТЕ), с использованием реакции Мак-Мерри и реакции кросс-сочетания Сузуки на последней стадии. Условия и реагенты: i) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (10% моль), толуол, MeOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(водный), 80 °С, 48 ч; ii) TiCl<sub>4</sub>, THF, Zn(порошок), -20...-30 °С; кипячение, 5 ч; iii) NBS, ДМФА, 2 ч.

Как уже обсуждалось ранее, при использовании реакции Сузуки, может образовываться небольшое количество самодопанта с более длинной цепью сопряжения на стадии обмена лигандами. Если проанализировать схему получения С8-ВРТЕ, то, в данном случае, аналогично FP5, может образоваться допант 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 на рисунке 159. Молекулярный ион с подходящей молекулярной массой был найден в масс-спектре высокого разрешения для образца С8-ВРТЕ-II, также с помощью методов квантовохимических расчетов было подтверждено, что С8-ВРТЕТ обладает меньшей шириной запрещенной зоны, данные представлены в работе.[34] Однако, следует отметить, что на самом деле, для реализации процесса самодопирования не обязательно знать структуру самодопанта и его концентрацию, а материалы с необходимыми оптическими свойствами можно получить путем смешивания «высоко-допированных» (обозначенных далее, как II) и «низко-допированных» (обозначенных далее, как I) образцов.



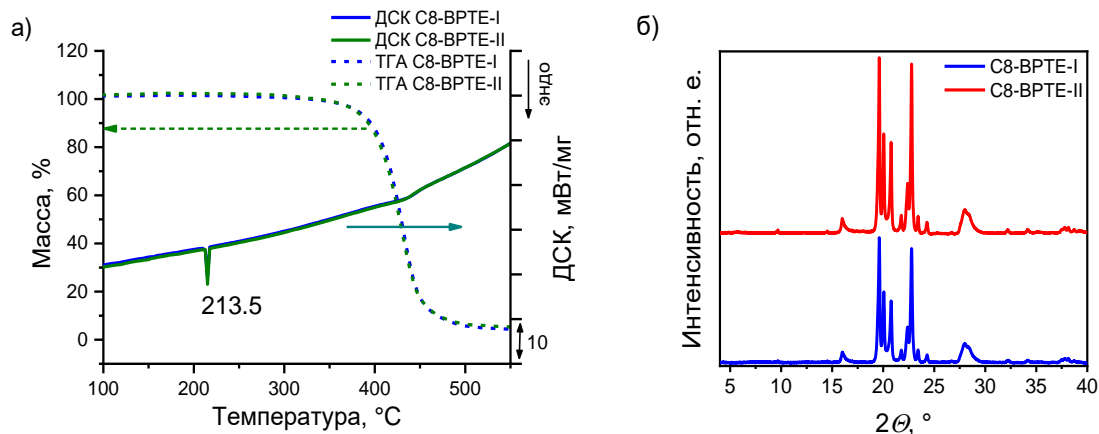
**Рисунок 159.** Предполагаемая схема образования побочного продукта с более длинной цепью сопряжения С8-ВРТЕТ в условиях кросс-сочетания Сузуки. i) продукт кросс-сочетания; ii) продукт, образованный в результате обмена лигандами. Подчеркнутые цифры обозначают соединения, присутствующие в реакционной смеси в относительно высокой концентрации.

На рисунке 160 представлена циклическая вольтамперограмма для С8-ВРТЕ в растворе дихлорметана. Соединение имеет необратимые окислительные волны с  $E_{1/2} = 0.87$  В, при этом энергия ВЗМО оценивается как  $-5.54$  эВ, что на  $\sim 0.2$  эВ ниже, чем для РТРПР, по всей видимости, из-за меньшей длины цепи сопряжения. Оптический зазор ( $E_g = 2.71$  эВ) был оценен из края спектра поглощения (Рис. 162а), таким образом энергия НСМО для С8-ВРТЕ оценивается как  $-2.83$  эВ.



**Рисунок 160.** Циклическая вольтамперограмма C8-BPTE (образец I) в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Как уже было упомянуто, были получены два образца C8-BPTE (далее обозначенные как I и II), представленными синтетическими цепочками, после чего данные материалы были охарактеризованы и проанализированы всеми стандартными физико-химическими методами – не обнаружено никаких различий в структуре, составе и температурах плавления двух образцов, данные представлены в работе.[34] Для примера, на рисунке 161 представлены данные термического и фазового анализа для обоих образцов; установлено, что не наблюдается значимых различий в температуре плавления и фазовом составе образцов. Таким образом, можно отметить, что полученные образцы C8-BPTE имеют одинаковую структуру и фазовый состав. Далее полученные образцы были изучены методами оптической спектроскопии.

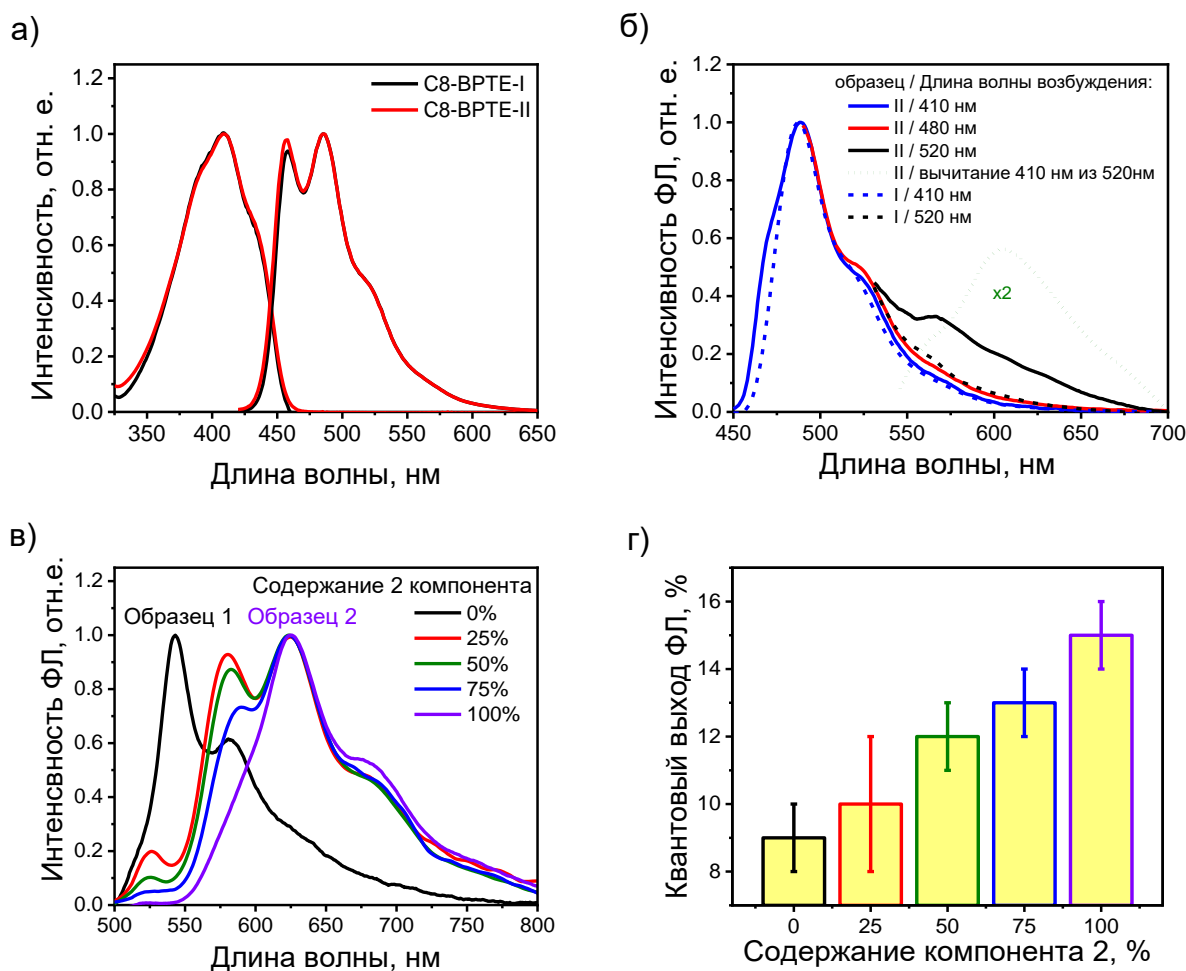


**Рисунок 161.** а) данные термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии в инертной атмосфере для образцов C8-BPTE-I (синий) и C8-BPTE-II (оливковый), б) рентгеновские порошкограммы для образцов C8-BPTE-I (синий) и C8-BPTE-II (красный).

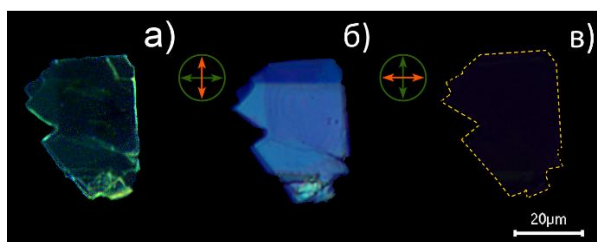
С помощью методов оптической спектроскопии были записаны спектры поглощения и фотолюминесценции для образцов C8-BPTE-I и II. Для обеих партий данного соединения

показаны практически идентичные спектры поглощения с максимумом на 408 нм и фотолюминесценции с максимумами 457 нм и 485 нм (Рис. 162а), а также близкий квантовый выход фотолюминесценции в растворе – 38%. Коэффициент экстинкции для С8-ВРТЕ составил  $4.2 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Для того, чтобы установить наличие допанта были измерены спектры фотолюминесценции обоих образцов в нагретом толуоле (около 70°C) с концентрацией С8-ВРТЕ порядка  $10^{-4}\text{M}$ . При возбуждении образца на 520 нм (Рис. 162б), в спектре ФЛ образца С8-ВРТЕ-II появляется пик, соответствующий другому люминофору, следует отметить, что данный пик практически отсутствует в образце, полученном в результате реакции МакМёрри. Это подтверждает эффект самодопирования и различно содержание допанта в этих материалах. Поскольку параллельный синтез допанта С8-ВРТЕТ, его выделение, характеристика и очистка представляются трудоемкой задачей, для оценки концентрации допанта использовались данные квантовохимических расчетов (данные представлены в работе[34]) – коэффициент экстинкции для С8-ВРТЕТ оценивается, как  $8.1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . С помощью вычитания спектров поглощения для С8-ВРТЕ-I и С8-ВРТЕ-II и коэффициента экстинкции С8-ВРТЕТ его концентрация в С8-ВРТЕ-II была оценена как 0.3 мольн. %, что хорошо согласуется с данными масс-спектропии высокого разрешения,[34] а также согласуется с концентрацией самодопанта в образцах тиофен-фениленового соолигомера TMS-PTTP.[244]

Для дальнейшего исследования оптических свойств С8-ВРТЕ были выращены монокристаллы из полученных образцов (I и II), затем была измерена их фотолюминесценция методом интегрирующей сферы. На рисунке 163 представлены оптические микроизображения кристаллов С8-ВРТЕ-I при облучении синим светом (405 нм) и в скрещенных поляризаторах. При облучении образца наблюдается зеленая люминесценция, причем, как и в случае фуран-фениленового соолигомера излучение, в основном, выходит по краям и дефектам кристалла.



**Рисунок 162.** Оптические свойства C8-BPTE: в разбавленном ( $10^{-6}$  М) растворе ТГФ (а) и концентрированном ( $10^{-4}$  М) толуоле при  $70^{\circ}\text{C}$  (б); Спектры ФЛ (в) и КВФЛ (г) кристаллов C8- BPTE при различном содержании второго компонента.

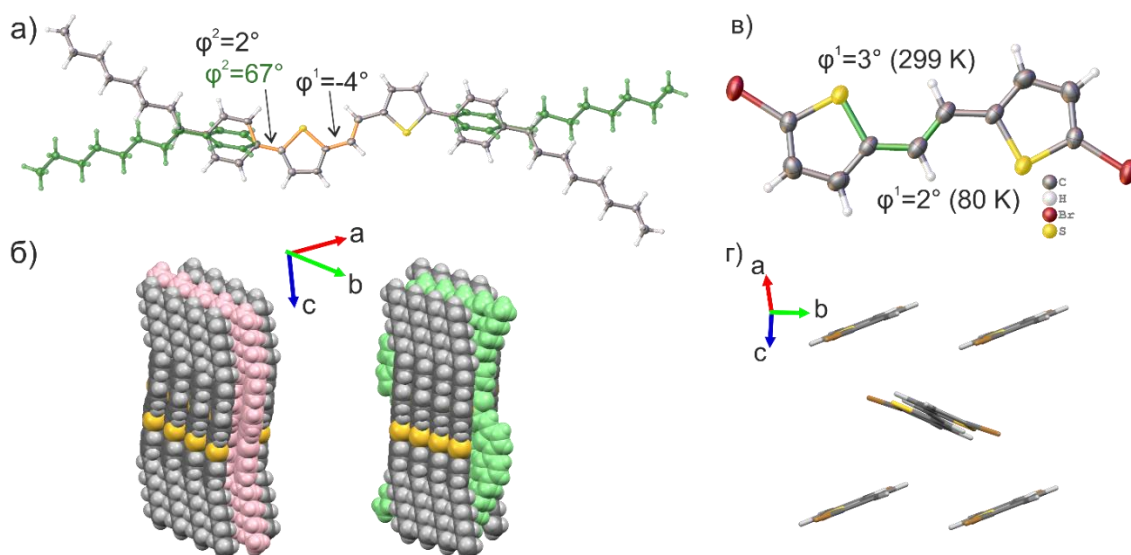


**Рисунок 163.** Оптические микроизображения кристалла C8-BPTE-I, полученного методом диффузии паров растворителей: а) при облучении 405 нм, б) в скрещенных поляризаторах и в) при повороте поляризатора (красная стрелка) и анализатора (зеленая стрелка) на  $90^{\circ}$ .

На рисунке 162в представлены спектры фотолюминесценции, полученных из различных партий, монокристаллов C8-BPTE. Кристаллы, выращенные из первой партии, продемонстрировали КВ ФЛ  $\sim 9\%$  и спектр фотолюминесценции с максимумом на 543 нм в то время, как образцы, полученные из C8-BPTE-II, имели квантовый выход фотолюминесценции  $\sim 15\%$  и спектр ФЛ с максимумом на 625 нм. Таким образом, можно сделать вывод, что в образцах C8-BPTE-II, действительно, наблюдается эффект

самодопирования, и, материал, полученный с помощью реакции Сузуки на последней стадии, имеет большую эффективность фотолюминесценции и спектр ФЛ, смещенный в красную область (по сравнению с недопированным образцом). Различная концентрация допанта в образцах является предпосылкой для настройки оптических свойств кристаллизованных образцов С8-ВРТЕ. В данном случае нет необходимости очистки, выделения, характеристики допанта, а также знания его точной концентрации и молекулярной структуры. Для демонстрации данного эффекта были приготовлены смеси С8-ВРТЕ-I и С8-ВРТЕ-II с различным соотношением от 25 до 75% с последующим ростом кристаллов методом диффузии паров растворителей. Показано, что с увеличением содержания образца из партии II в смеси, для кристаллизованных образцов отчетливо наблюдается плавное смещения центра масс спектра фотолюминесценции кристаллов в красную область и рост КВ ФЛ с 9% до 15% (Рис. 162в и г), за счет увеличения концентрации допанта. Таким образом, с помощью простого метода смешивания и кристаллизации образцов можно настраивать оптические свойства материалов на основе С8-ВРТЕ и увеличить КВ ФЛ до 1.7 раз.

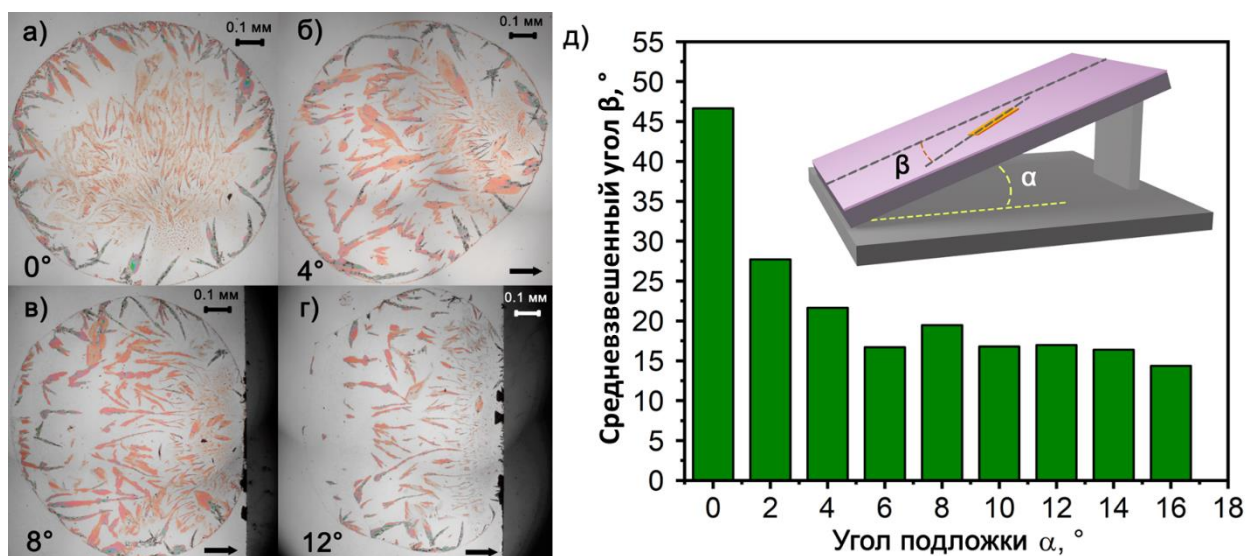
С8-ВРТЕ кристаллизуется в моноклинной пространственной группе ( $C2/m$ ) с половиной молекулы в независимой части и демонстрирует слоистую упаковку (Рис. 164а). Фениленовые и октильные группы разупорядочены по двум ориентациям с заполнением 1:1 (Рис. 164а). В связи с разупорядочением остова одновременно в структуре реализуется две упаковки: параллельная (Рис. 164б, розовый слой) и антипараллельная (со встречным расположением октилфенильных фрагментов в слоях, Рис. 164б, зеленый слой). Антипараллельный тип упаковки стабилизируется С-Н $\cdots\pi$ -взаимодействиями между соседними фениленами. Фрагмент (Е)-1,2-ди(тиофен-2-ил)этена определяется однозначно – тиофеновые фрагменты находятся в транс-положении и ориентированы серой, как показано на рисунке. Для дополнительного подтверждения конформации двойной связи и тиофенов была также разрешена структура (Е)-1,2-бис(5-бромтиофен-2-ил)этена (как при комнатной температуре, так и при 80К) (Рис. 164в). Соединение также кристаллизуется в моноклинной пространственной группе ( $P2_1/c$ ) с половиной молекулы в независимой части и имеет слоистую структуру с паркетной упаковкой (Рис. 164в, г).



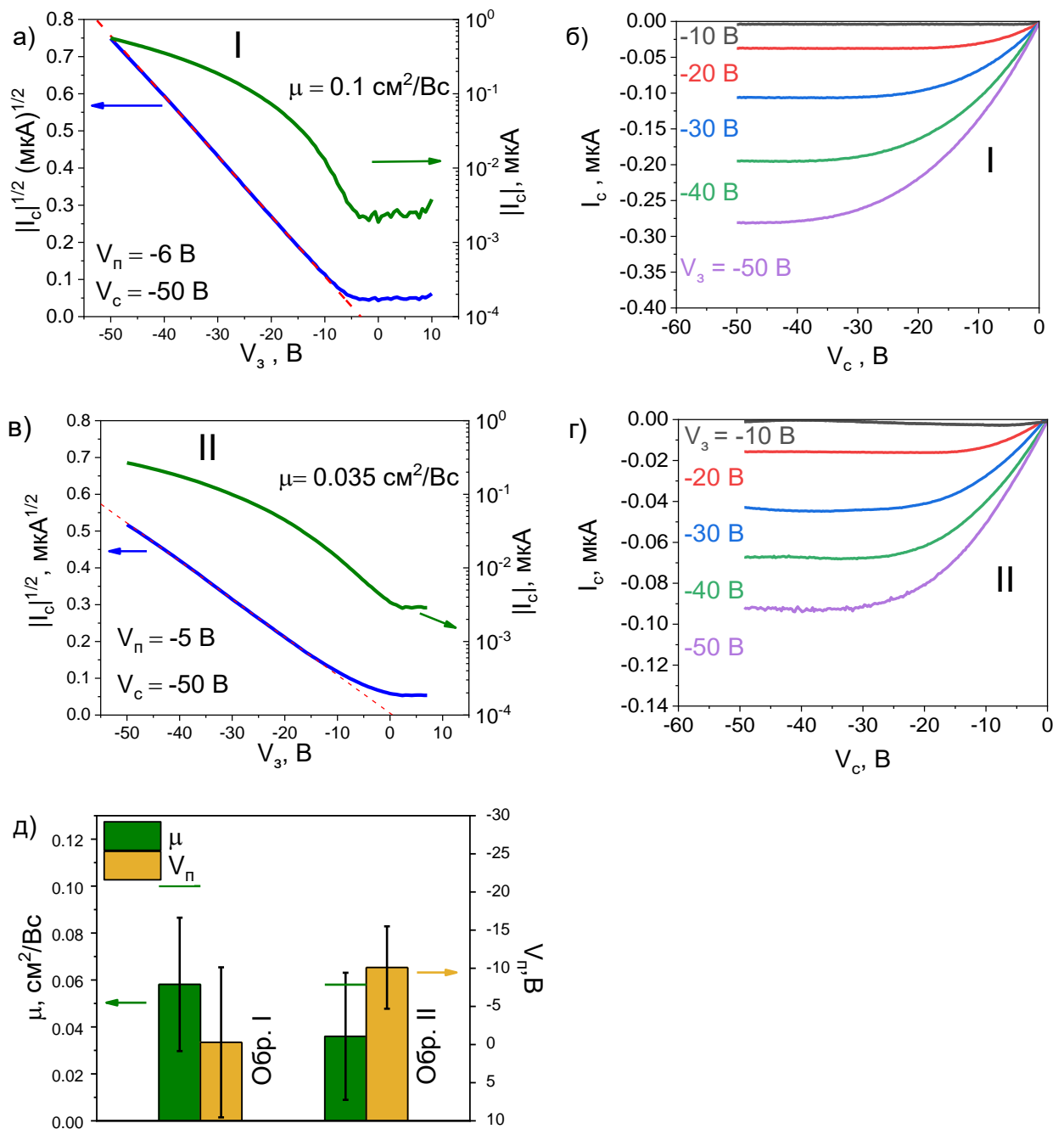
**Рисунок 164.** Разупорядоченная молекулярная структура C8-VRTE с двугранными углами (а) и двумя реализуемыми упаковками: параллельной (розовый слой) и антипараллельной (зеленый слой) (б). Молекулярная структура (Е)-1,2-бис(5-бромтиофен-2-ил)этена с торсионным углом  $\phi^1$  при 299 и 80 К (в) и его паркетная упаковка (г). Стрелки указывают ориентацию кристаллографических осей.

Для того, чтобы показать применение полученного материала в органической электронике был исследован транспорт зарядов в образцах монокристаллов C8-VRTE из обеих синтезированных партий. Поскольку кристаллы были очень тонкими и хрупкими, а также ввиду большого потенциала соединений с алкильными заместителями для кристаллизации на подложке и хорошего пленкообразования - были изучены образцы органических полевых транзисторов на основе пленок C8-VRTE, выращенных непосредственно на кремниевых подложках со слоем диоксида кремния 300 нм. Пленки C8-VRTE выращивались на подложке с помощью метода медленного испарения, в качестве растворителя использовался 1,2-дихлорбензол, концентрация составила 0.15 г/л. На рисунке 165а представлены микроизображения пленок C8-VRTE, выращенных на горизонтальной кремниевой подложке. Обычно в таких экспериментах получался эффект «кофейного пятна» с радиальным распределением поликристаллических доменов (Рис. 165а). Для органических полупроводников чрезвычайно востребованным является разработка подходов для контролирования кристаллизации и направленного получения материала с заданной ориентацией на подложке. Для того, чтобы приблизиться к решению данной задачи для образцов C8-VRTE I был применен подход кристаллизации на наклонных подложках. Для этого подложки помещались в напечатанную на 3D-принтере платформу с различным углом наклона относительно горизонта, для исследования возможности контролировать рост кристаллических пленок. С использованием кремниевых подложек и

данного растворителя возможно изменять угол наклона подложки в пределах 0 - 16° (при больших углах капля раствора скатывается с подложки). На рисунке 165а-г представлены оптические микроизображения поликристаллических пленок, выращенных на наклонных подложках в зависимости от угла наклона к горизонту (См. Рис. 165е для понимания схемы эксперимента и обозначения углов). С помощью поляризационной оптической микроскопии показано, что пленки являются поликристаллическими. Видно, что кристаллизация на наклонных подложках позволяет несколько увеличить размер пленок, а также ориентировать их вдоль направления наклона. По всей видимости это связано с направлением движения фронта кристаллизации при медленном испарении капли. Далее было статистически проанализировано расположение кристаллов на подложке – ориентация направления роста кристаллов относительно направления наклона, характеризуемая углом  $\beta$  (Рис. 165д, вставка). Была построена зависимость средневзвешенного значения угла  $\beta$  от угла наклона  $\alpha$  (Рис. 165д). Видно, что зависимость выходит на плато при  $\alpha \geq 4^\circ$  и кристаллы преимущественно растут вдоль направления наклона подложки. Таким образом, показана возможность кристаллизации на наклонной подложке для контролирования ориентации кристалла. Также, необходимо отметить, что варьирование угла наклона не дает усиления эффекта, и достаточно использовать небольшой наклон. Кристаллические пленки С8-ВРТЕ с латеральными размерами до 0.5 мм были получены с использованием угла наклона 4° и, далее данные условия роста были использованы для получения и исследования полупроводниковых пленок С8-ВРТЕ.



**Рисунок 165.** Оптические микроизображения поликристаллических образцов, полученных на подложках Si/SiO<sub>2</sub> (а-г), угол наклона подложки и направление наклона (черная стрелка) показаны на рисунках; зависимость средневзвешенного угла отклонения  $\beta$  направления роста кристалла С8-ВРТЕ к направлению наклона от угла наклона  $\alpha$  (д).



**Рисунок 166.** Передаточные (а, в) и выходные (б, г) вольтамперные характеристики транзисторов с нижним затвором на основе пленок С8-ВРТЕ I (сверху) и II (по центру). Средние (столбцы) и максимальные (горизонтальные штрихи) подвижности зарядов и пороговые напряжения для серии устройств на основе образцов ВРТЕ (д);  $V_c$ ,  $V_3$  и  $V_{п}$  – напряжение на стоке, затворе и пороговое напряжение соответственно.

На основе полученных пленок, как из С8-ВРТЕ I, так и из С8-ВРТЕ II были изготовлены образцы полевых транзисторов путем нанесения графитовых электродов на образцы. На рисунке 166а, б представлены передаточные и выходные характеристики устройства на основе С8-ВРТЕ I. Образец проявил дырочный транспорт с подвижностью зарядов  $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vc}$  с пороговым напряжением  $-6\text{В}$ . Выходные вольтамперные

характеристики практически не имели каких-либо контактных особенностей (Рис. 166б). На рисунке 166в, г, для сравнения представлены характеристики устройства на основе образца С8-ВРТЕ II, подвижность для данного типа устройства несколько ниже  $0.035 \text{ см}^2/\text{Вс}$ , а пороговое напряжение составило  $-5\text{В}$ . Для каждого типа образца (I и II) была изготовлена серия устройств, 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. Снижение подвижности зарядов, как и в случае FP5, связано с образованием ловушек заряда за счет меньшей энергетической щели допанта.[40, 244] Однако, следует отметить, что допирование лишь незначительно ухудшает полупроводниковые характеристики материалов на основе С8-ВРТЕ (Рис. 166д). Таким образом, можно отметить, что концепция синтетического подхода к самодопированию имеет большой потенциал для органической оптоэлектроники и получения высокоэффективных светоизлучающих полупроводников растворными методами.

### **7.3 Исследование молекулярного допирования органических сопряженных малых молекул: критерии выбора матрицы/допанта**

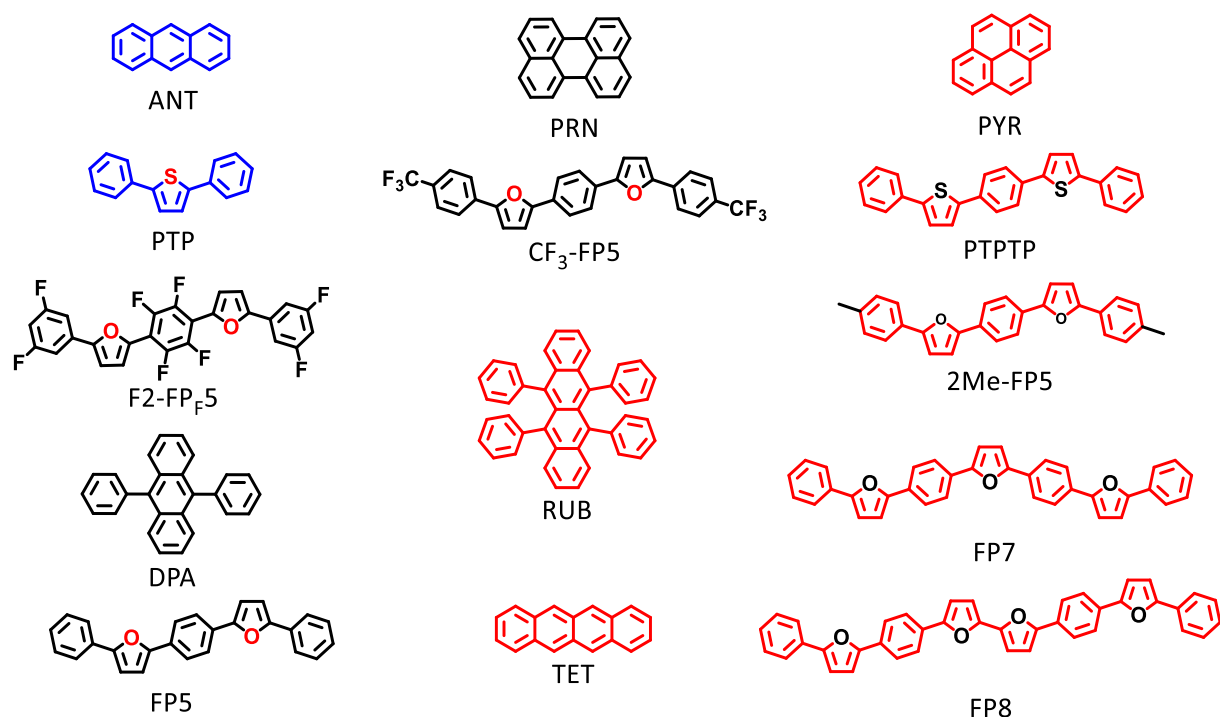
Помимо самодопирования,[244] относительно распространенным подходом в органической электронике является молекулярное допирование, которое в данной части работы будем называть «внешнее допирование». В отличие от концепции самодопирования в случае внешнего допирования структура и спектральные характеристики допанта, и, соответственно, характеристики конечного материала полностью зависят от нашего выбора и конкретной задачи. Для данного подхода требуются материалы, способные выступать акцепторами энергии. Зачастую органические светоизлучающие пленки светодиодов состоят из множества слоев, в том числе излучающего слоя, содержащего допированный люминесцентный материал. С помощью данного подхода можно получить, например, красный или зеленый свет из голубого, а комбинация различных люминофоров может дать белый свет.[241] Гораздо реже данный подход используется для органических монокристаллов (См. литературный обзор). Следует отметить, что принципы молекулярного дизайна допированных светоизлучающих полупроводниковых кристаллов в настоящее время не совсем ясны. Можно сформулировать следующие требования для дизайна допированных систем типа «Гость»-«Хозяин» (матрица-допант; здесь и далее по тексту термин «матрица» также используется для обозначения соединения): 1) для реализации фёрстеровского переноса энергии спектр поглощения допанта должен перекрываться со спектром излучения матрицы, 2) допант (в мономерном состоянии) должен иметь высокий квантовый выход фотолюминесценции, чтобы, по возможности, улучшать люминесцентные свойства материала, 3) для эффективной сокристаллизации

(встраивания в кристалл матрицы) молекула допанта, должна иметь «структурную схожесть» с молекулами матрицы, например, быть из одного класса соолигомеров (как было продемонстрировано для FP5 и C8-BPTE). Последний пункт вызывает основные сложности, поскольку понятие “структурной схожести” недостаточно определенное и не позволяет рационально провести дизайн оптимальной системы матрица – допант. В данной главе было проведено систематическое исследование, и анализ литературных данных, различных допированных систем, для понимания принципов дизайна органических светоизлучающих кристаллов для оптоэлектроники. Следует отметить, что в данной работе мы рассматриваем только молекулярные структурные характеристики в рамках одного класса соединений – симметричных сопряженных малых молекул, востребованных в органической оптоэлектронике для получения светоизлучающих полупроводниковых кристаллов. Отметим, что не учитывались такие материалы, как системы с переносом заряда и/или сильными электронными эффектами, внутри/межмолекулярными водородными связями, сильными дипольными и кулоновскими взаимодействиями, а также системы с большой концентрацией компонентов (донорно-акцепторные сокристаллы).[320]

Поскольку предполагается, что допант в исследуемых кристаллах находится в мономерном состоянии, параметры кристаллической решетки и тип упаковки/агрегации не рассматривались. Основной целью данной части работы являлось выявление молекулярных параметров структурной совместимости соединений матрицы/допанта для различных допированных систем. В данной главе не рассматриваются также, такие аспекты, как содержание допанта, его влияние на электронные свойства, в частности на подвижность зарядов и пороговое напряжение устройств и т. п. – эти аспекты детально были изучены ранее для фуран-фениленового и тиофен-фенилен-виниленового соолигомеров. Ключевым, в данной части работы, являлась принципиальная возможность реализации допирования тех или иных материалов и ее взаимосвязь со структурой используемых соединений.

Соответственно, был выделен ряд молекулярных параметров, которые могли бы влиять на возможность сокристаллизации линейных сопряженных малых ароматических молекул:

- 1) Молекулярная планарность;
- 2) Морфология (влияние размеров вдоль длинной и короткой осей молекулы);
- 3) Состав (тип и расположение гетероциклов);
- 4) Заместители.

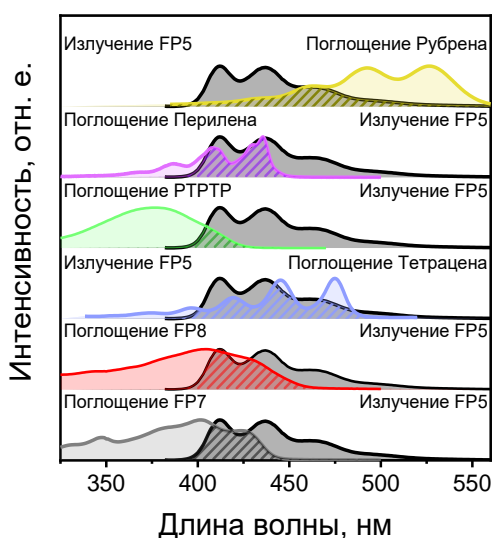


**Рисунок 167.** Структуры соединений, используемые для экспериментов по допированию. Структуры, используемые только в качестве соединений матрицы и допанта выделены синим и красным цветом соответственно, Черным цветом представлены молекулы, используемые, как в качестве допанта, так и матрицы.

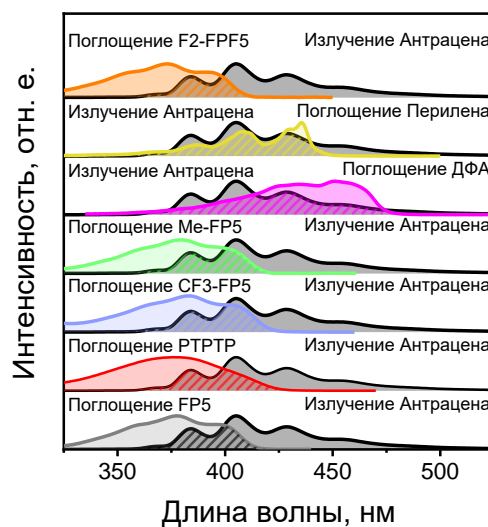
Основываясь на предложенных критериях, была исследована совместимость молекул матриц/допантов для серии линейных сопряженных органических соединений, перспективных для оптоэлектроники в совокупности с анализом имеющихся литературных данных. Ключевым вопросом выступала принципиальная возможность допирования (сокристаллизации), которая оценивалась с помощью спектроскопии фотолюминесценции в твердом теле (монокристаллах). Основываясь на данных из предыдущих глав, можно утверждать, что данный метод является достаточно чувствительным для обнаружения и исследования факта реализации допирования монокристалла. На рисунке 167 представлена библиотека исследуемых соединений. На рисунке 168 представлены спектры поглощения используемых допантов и спектры ФЛ соединений, используемых в качестве матрицы. Подчеркнем, что все используемые далее комбинации удовлетворяют критерию 1) (См. выше) для реализации фёрстеровского переноса энергии - спектр поглощения допанта в растворе перекрывается со спектром ФЛ соединения матрицы в растворе (заштрихованная область на рисунке 168). Хотя и перекрывание соответствующих спектров в агрегированном состоянии может несколько отличаться, это является важным аспектом для реализации переноса энергии и позволяет использовать (чувствительный) метод

фотолюминесцентной спектроскопии в твердой фазе для обнаружения и исследования эффектов допирования.

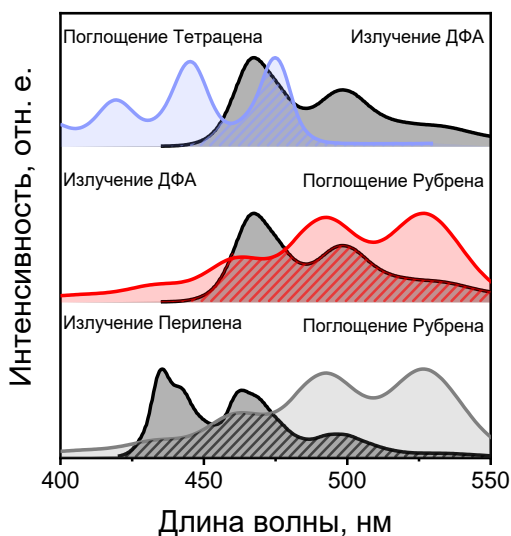
а)



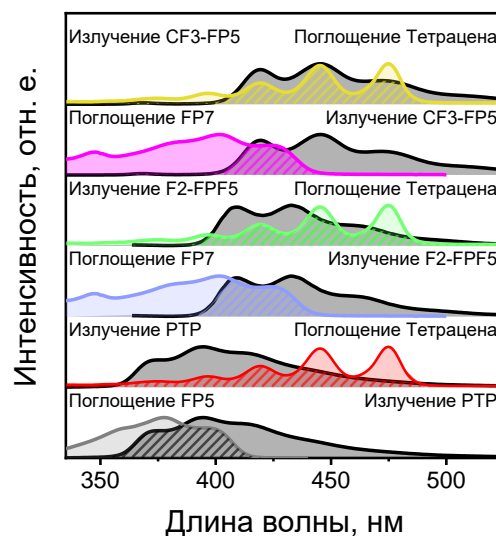
б)



в)



г)



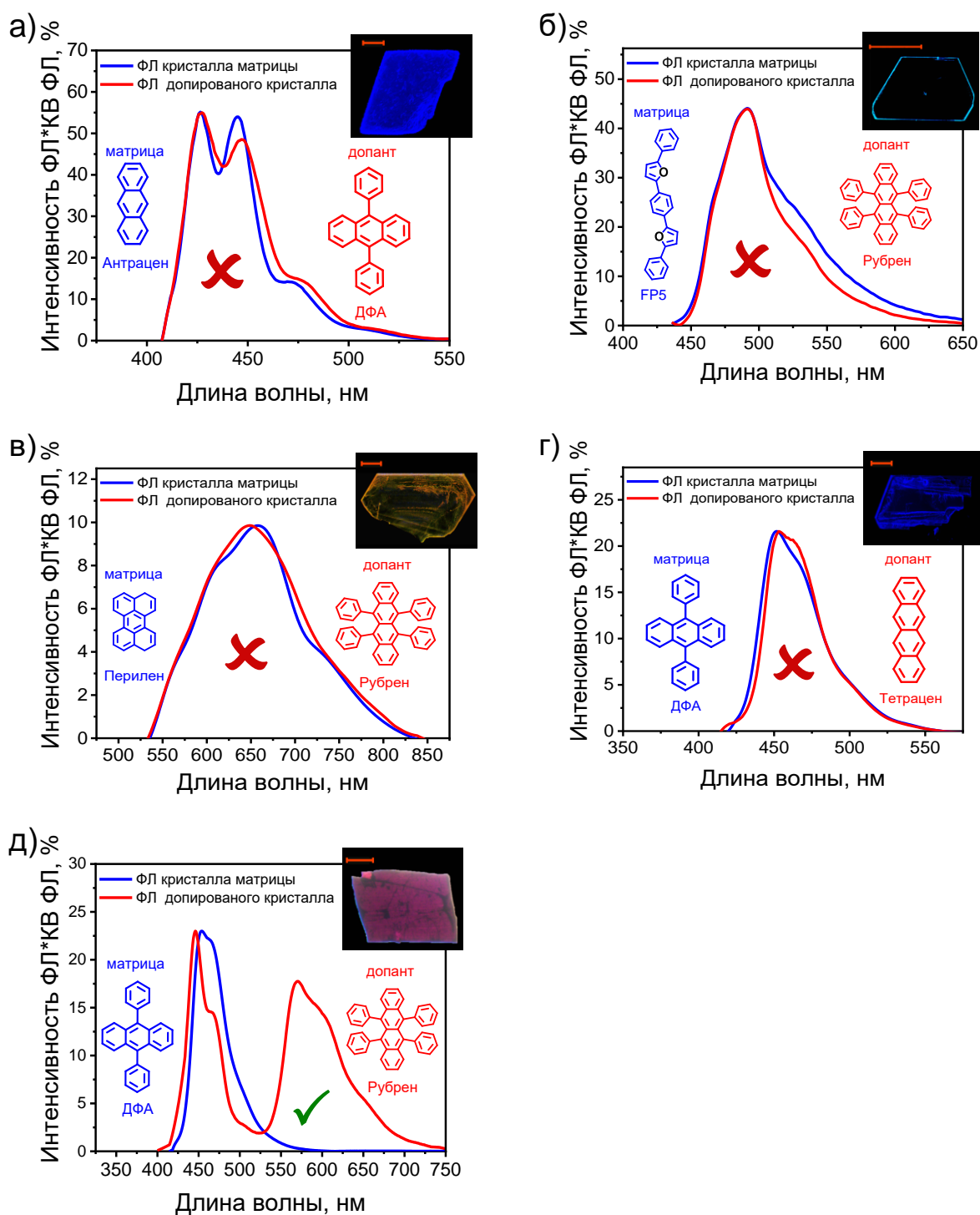
**Рисунок 168.** Спектры поглощения используемых допантов в сравнении со спектрами ФЛ используемых соединений матрицы в  $10^{-6}$ М растворах в ТГФ. Заштрихованная область показывает площадь перекрывания спектров для реализации фёрстеровского переноса энергии.

На первом этапе исследования, все соединения, используемые в качестве матрицы, были многократно очищены методом физического парового транспорта. По данным флуоресцентной спектроскопии в растворе (подобно тому, что было проделано для FP5) не наблюдалось заметных пиков ФЛ потенциальных самодопантов (данные представлены в работе[33]), что позволяет использовать их для дальнейших экспериментов допирования. Кроме того, следует отметить, что в каждом конкретном случае при проведении

экспериментов кристаллизации проводился контрольный эксперимент – кристаллы матрицы были выращены в тех же условиях, но в отсутствии допанта. Эти данные представлены для всех исследуемых образцов для сравнения. В работе также использовались условия медленной кристаллизации (метод диффузии паров растворителей), что позволяет межмолекулярным взаимодействиям и структурной совместимости исследуемых соединений играть ключевую роль. Во всех экспериментах использовались низкие концентрации ( $\leq 1$  мольных %, в зависимости от растворимости допанта), при этом, позволяющие оценить эффект по ФЛ свойствам.

### ***Планарность молекул***

Ранее в работе[237] сообщалось о кристаллах дистирилбензола (выращенных методом физического парового транспорта), допированных тетраценом и пентаценом. Сообщалось, что полученные допированные кристаллы имели эффективную фотолюминесценцию в различных областях спектра, что позволило сделать вывод о наличии эффективного переноса энергии с матрицы на молекулы допанта. Однако, в этой же работе, для пары дистирилбензола и рубрена было показано отсутствие какого либо эффекта и переноса энергии,[237] что, вероятно, связано с невозможностью сокристаллизации данных материалов. В работе[245] также сообщается об органических светоизлучающих полупроводниковых кристаллах с высокими подвижностями зарядов на основе 2,6-дифенилантрацена (имеющего лишь незначительно искаженную конформацию с двугранным углом  $20.5^\circ$ ), допированных тетраценом и пентаценом. Для оценки общности феномена и подтверждения того, что молекулярная планарность допанта/матрицы является важным аспектом для их совместимости и сокристаллизации, были получены и исследованы монокристаллы на основе соединений с различной конформацией (планарностью). В качестве соединения матрицы использовались планарные производные – антрацен, FP5, перилен и непланарное соединение – 9,10-дифенилантрацен; в качестве допанта использовались: тетрацен с планарной геометрией и непланарные соединения – 9,10-дифенилантрацен и рубрен. Следует отметить, что все исследуемые комбинации удовлетворяют критерию 1, как описано выше. На рисунке 169а представлены спектры фотолюминесценции, нормированные на квантовый выход (в максимуме), для кристаллов антрацена, полученных как в присутствии, так и в отсутствии дифенилантрацена. Установлено, что спектры ФЛ полученных кристаллов имеют схожую форму с недопированным образцом и такой же квантовый выход  $\sim 55\%$ . Аналогичное отсутствие какого-либо влияния на фотолюминесцентные свойства наблюдается и для матриц FP5 и перилена (Рис. 169б и в) при добавлении в маточный раствор рубрена. Небольшие различия в спектрах ФЛ объясняются влиянием эффекта перепоглощения.



**Рисунок 169.** Оптические микроизображения (вставка), спектры ФЛ, нормированные на квантовые выходы в максимуме, для кристаллов молекул с различной планарностью. Структуры и содержание представлены на рисунках. Масштаб соответствует 200 мкм. Зеленые галки и красные кресты соответствуют реализации и отсутствию переноса энергии с матрицы на допант.

Выявлено, что в случае использования в качестве соединения матрицы 9,10-дифенилантрацена, а в качестве допанта – тетрацена, также не наблюдается влияния на ФЛ свойства, и, соответственно, сокристаллизация не проходит. Однако, в случае

использования в качестве матрицы 9,10-дифенилантрацена, а в качестве допанта – рубрена обнаружено образование пластинчатых кристаллов с характерной фотолюминесценцией в красной области (Рис. 169д). В спектре ФЛ допированных кристаллов наблюдался интенсивный пик ~570 нм, что свидетельствует об успешной реализации допирования и переносе возбуждения на молекулы допанта – рубрена, с последующим переизлучением.

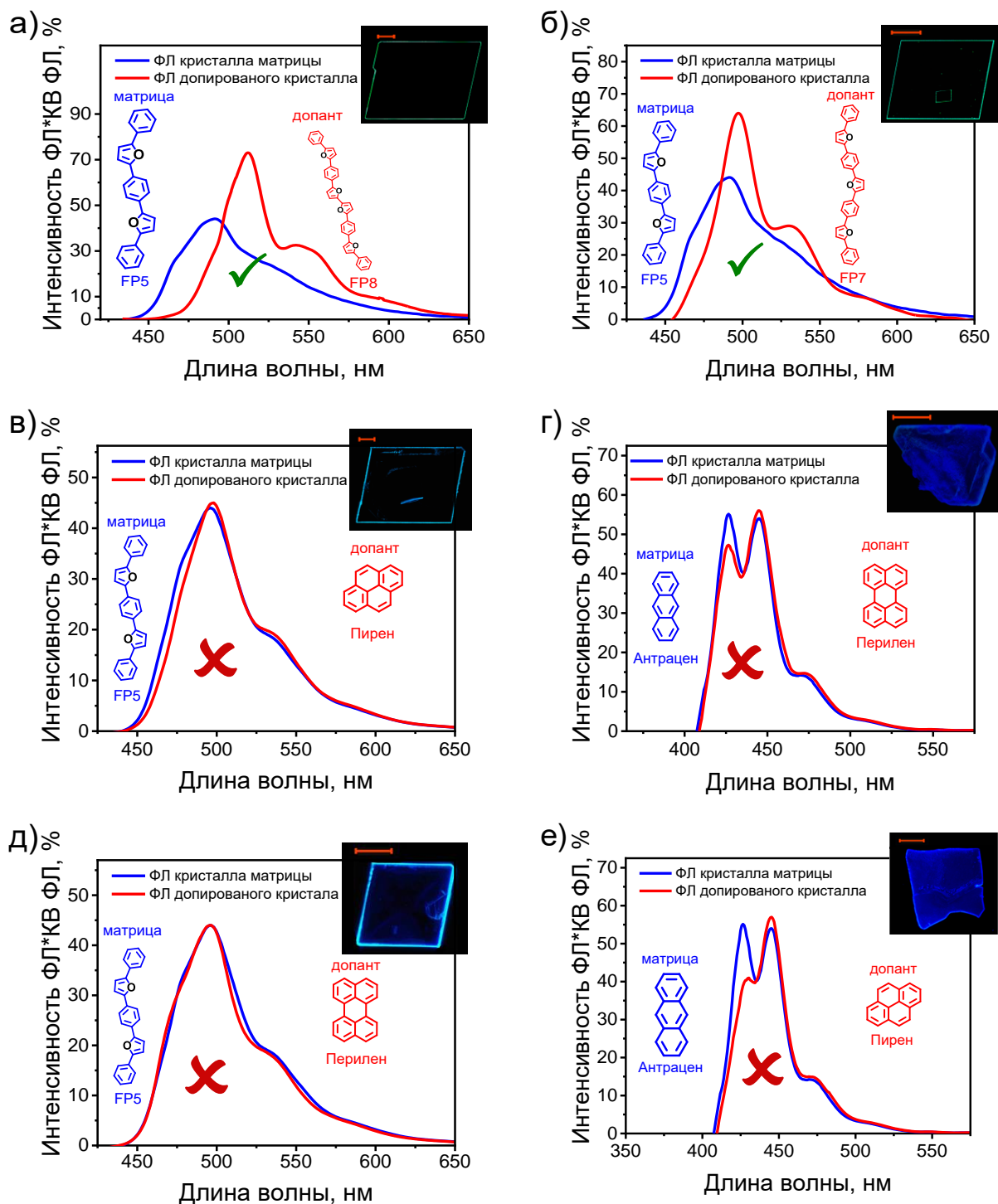
Таким образом, можно сделать вывод, что соответствие молекулярной планарности матрицы и допанта является важным аспектом для совместимости материалов и получения допированных светоизлучающих полупроводниковых кристаллов. Следует отметить, что в данном случае не рассматриваются двугранные углы и точная геометрия молекул, а скорее обнаруживается качественный эффект.

### ***Геометрия молекул***

В данной работе были качественно (без использования точных размеров) рассмотрены геометрии исследуемых молекул. Для этого рассматриваются размеры молекул вдоль длинной  $d_x$  и короткой  $d_y$  осей, как представлено в литературном обзоре (раздел 1.3).[9, 117] Согласно литературным данным допанты с более длинной цепью сопряжения, имеющие сходную химическую природу с молекулами матрицы, обычно хорошо встраиваются в кристаллы. И действительно, данное явление было описано ранее, для систем, на основе олигофенилен-виниленов, допированных олигофенилен-виниленами с более длинной цепью сопряжения,[235] тиофен-фениленовых соолигомеров, в частности, кристаллы ВР1Т, допированные ВР3Т[239] и др.[243, 244] Выше также были продемонстрированы примеры использования допантов с большей длиной цепи сопряжения (большим размером вдоль длинной оси  $d_x$ ) на примере FP5 и C8-ВРТЕ. Во всех приведенных случаях наблюдалась реализация молекулярного допирования и эффективный перенос энергии с матрицы на молекулы допанта и последующее переизлучение.

Для расширения представленных данных были получены и исследованы монокристаллы FP5, допированные 2,5-бис(4-(5-фенилфуран-2-ил)фенил)фураном (FP7, Рис. 170б). Для данных образцов, как и в случае допанта FP8, показан батохромный сдвиг спектра ФЛ и увеличение КВ ФЛ до 65% (Рис. 170б). Эти данные указывают на встраивание молекулы FP7 в монокристалл FP5 и эффективный перенос энергии на молекулы допанта. Обобщая литературные данные и примеры, представленные в данной работе, можно сделать вывод, что размер молекул вдоль длинной молекулярной оси  $d_x$  не влияет на совместимость матрицы и допанта, и линейные молекулы допанта с более длинной цепью сопряжения могут быть успешно использованы в качестве допантов для кристаллов молекул с более короткой цепью сопряжения. Кроме того, исходя из полученных

экспериментальных данных, можно также сделать дополнительный, но важный вывод – не только число сопряженных звеньев, но и их взаимное расположение, структурный мотив (в частности, наличие чередующихся/повторяющихся ариленовых/гетероариленовых фрагментов) по, всей видимости, не влияет на возможность сокристаллизации и получения допированных светоизлучающих кристаллов.



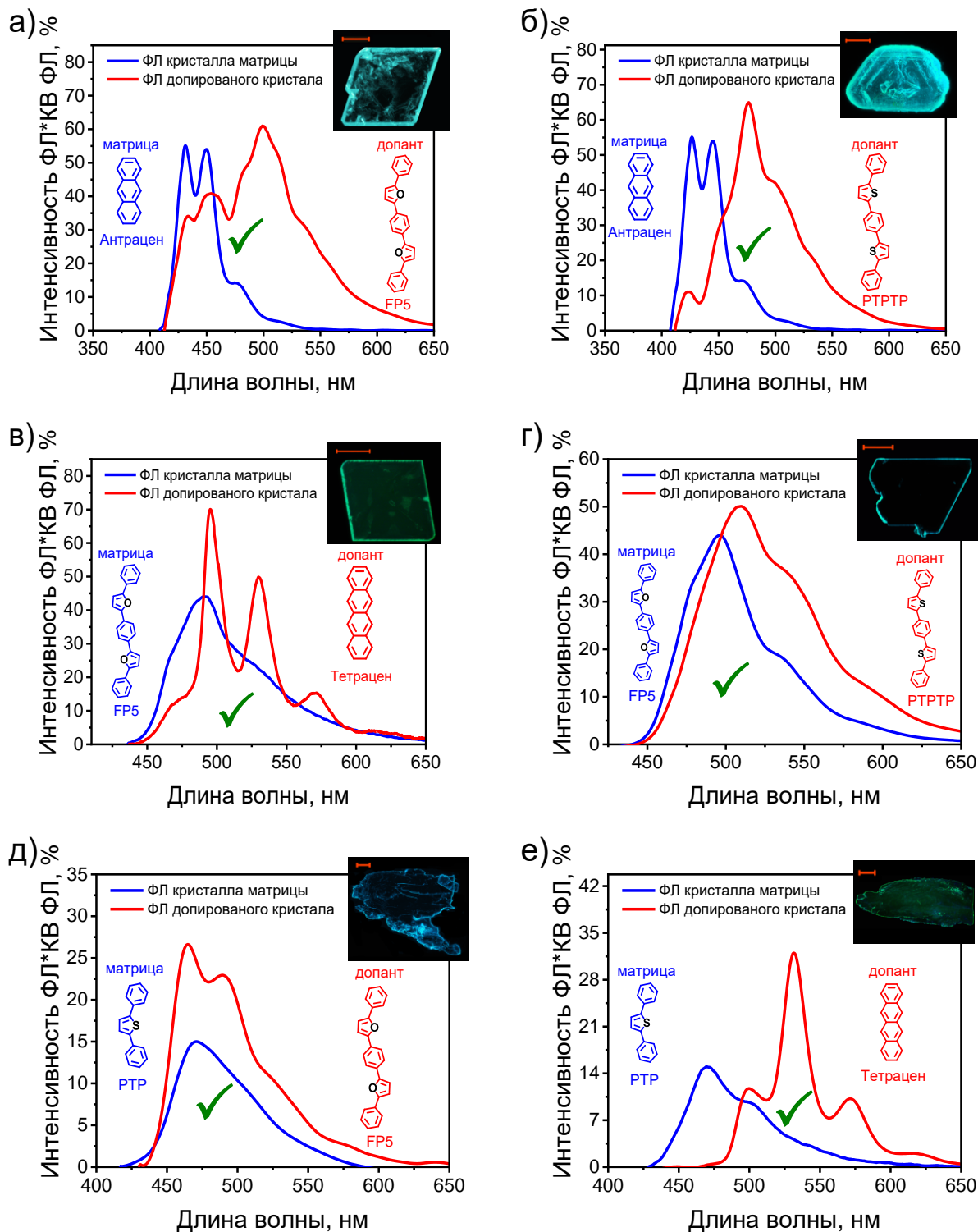
**Рисунок 170.** Оптические микроизображения (вставка), спектры ФЛ, нормированные на квантовые выходы в максимуме, для кристаллов молекул с различной геометрией. Структуры и содержание представлены на рисунках. Масштаб соответствует 200 мкм.

Для оценки влияния размера вдоль короткой молекулярной оси ( $d_y$ ) на возможность сокристаллизации были исследованы образцы, полученные в результате кристаллизации, где в качестве соединений матрицы использовались FP5 и антрацен (Рис. 170в-е), а в качестве допантов использовались конденсированные ароматические углеводороды – соединения пирен и перилен, имеющие спектр фотолюминесценции в растворе, с батохромным сдвигом относительно используемых матриц (антрацена и FP5). На рисунке 170в-е показаны данные ФЛ для кристаллов с добавлением пирена и перилена. Как видно из представленных данных, не наблюдается никаких признаков реализации молекулярного допирования, а полученные кристаллы FP5 и антрацена имели схожие спектры и величину квантового выхода фотолюминесценции, что и образцы, полученные в результате контрольного эксперимента. Небольшое уменьшение интенсивности ФЛ полосы при 427 нм для образца антрацена, вероятно, связано с эффектом перепоглощения ФЛ и разным размером кристаллов. Таким образом, показано, что размер молекул вдоль длинной молекулярной оси, количество сопряженных звеньев, а также их структурный мотив и взаимное расположение не влияют на возможность сокристаллизации и получения допированных материалов. Однако, увеличение размера вдоль короткой молекулярной оси допанта  $d_y$  и использование ароматических углеводородов с обширными конденсированными  $\pi$ -системами, не позволяет получить допированные кристаллы, то есть, для успешного молекулярного допирования соединения матрицы и допанта должны иметь сопоставимые размеры вдоль коротких молекулярных осей.

#### ***Влияние гетероциклического фрагмента***

Для того чтобы ответить на вопрос, подходит ли некий гетероарилен-содержащий соолигомер для допирования заданного материала, в данном разделе было изучено влияние типа гетероциклического фрагмента на возможность сокристаллизации. Согласно представленным литературным данным, тиофен-фениленовые соолигомеры, ацены и производные битиазола подходят в качестве допантов для кристаллов олигофенилен-виниленов.[235-238, 240] В данной работе, для исследования влияния гетероциклического фрагмента были исследованы кристаллы соединений, не содержащих гетероатомов, а также материалы с тиофеновыми и фурановыми циклами из имеющейся библиотеки соединений. (Рис. 167). В качестве соединений матрицы использовались кислородсодержащие – FP5, и серосодержащие соединения – 2,5-дифенилтиофен (РТР), 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензол (РТРР), а также соединения, не содержащие гетероатомов – антрацен, тетрацен. На рисунке 171 представлены оптические микроизображения, спектры и КВ ФЛ для исследуемой серии соединений. Установлено, что для всех исследуемых пар молекул реализуется эффект внешнего допирования в концентрации  $\sim 1\%$ , при этом спектры ФЛ

имели батохромный сдвиг (относительно недопированного образца) и обнаруживается увеличиваются КВ ФЛ. Это свидетельствует об эффективном переносе энергии на молекулы допанта и, соответственно, реализации внешнего допирования.



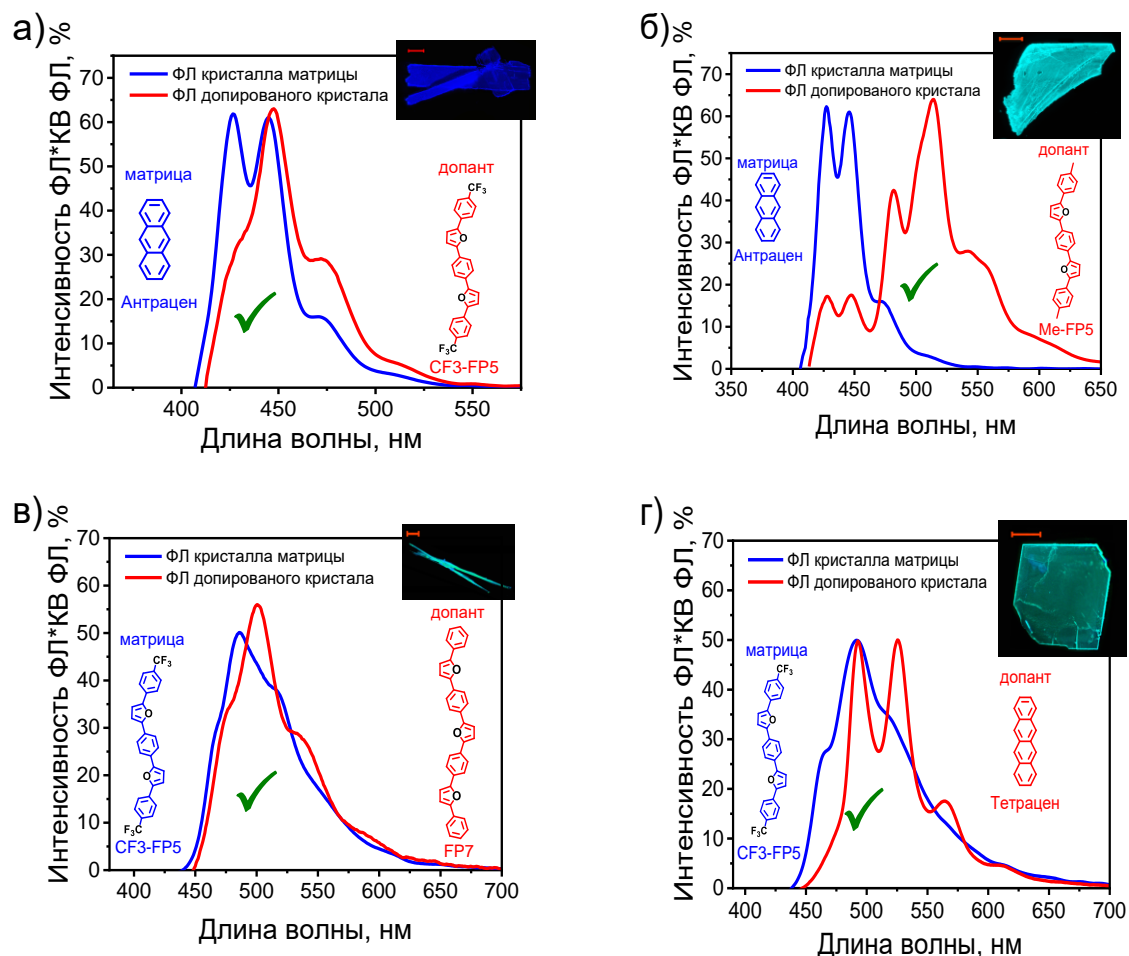
**Рисунок 171.** Оптические микроизображения (вставка), спектры ФЛ, нормированные на квантовые выходы в максимуме, для кристаллов молекул с различными гетероароматическими фрагментами. Структуры и содержание представлены на рисунках. Масштаб соответствует 200 мкм.

Таким образом, принимая во внимание литературные, а также полученные в работе данные, можно сделать вывод, что тип/наличие ароматических, (гетеро)циклических фрагментов (в частности: фениленовые, аценовые, фурановые, тиофеновые, виниленовые и тиазольные фрагменты), а также их структурный мотив и взаимное расположение не влияют на возможность получения допированных образцов. Другими словами, все линейные гетероарилены, ОФВ и ароматические углеводороды совместимы и могут быть использованы для получения допированных светоизлучающих полупроводниковых кристаллов.

### ***Заместители***

Поскольку, как было показано выше, введение терминальных заместителей является эффективным подходом для настройки структуры и свойств материалов, далее в работе было изучено влияние заместителей в *para*-положениях концевых фенилов на реализацию допирования. Ранее в литературе были представлены данные для некоторых соолигомеров, содержащих заместители: в частности, были получены и исследованы кристаллы метил-дистирилбензола, допированные трифторметил-содержащими тиазол- и тиофен-фениленовыми соолигомерами,[240] серия трет-бутил-замещенных ОФВ[235] (в виде наночастиц), триметилсилил-замещенные тиофен-фениленовые соолигомеры[244] и производные диметил-бифлуорена.[242] Исходя из литературных данных, можно сделать предварительное заключение, что материалы с заместителями аналогичного размера (необъемными по сравнению с ароматическими циклами) совместимы для реализации внешнего допирования. Для обобщения данного заключения, были рассмотрены имеющиеся фуран-фениленовые соолигомеры на основе 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола (FP5) с CF<sub>3</sub>- и CH<sub>3</sub>- заместителями в *para*-положениях концевых фенильных групп, а также тетрацен в качестве допанта. В роли материалов матрицы использовались антрацен, CF<sub>3</sub>-FP5. На рисунке 172а, б представлены спектры фотолюминесценции матриц, допированных молекулами, содержащими заместители. Представленные спектры ФЛ имели батохромный сдвиг относительно чистого образца, а также обнаруживается небольшой рост квантового выхода фотолюминесценции, что свидетельствует об эффективном переносе энергии на допант и, соответственно, реализации внешнего допирования. Таким образом, линейные сопряженные молекулы с небольшими концевыми группами (в частности, метильной и трифторметильной) могут успешно использоваться в качестве допанта для кристаллов на основе незамещенных соединений. На рис. 172в, г представлены спектры ФЛ для пар молекул замещенная матрица – незамещенный допант. Для всех представленных образцов также наблюдается батохромный сдвиг, что указывает на перенос энергии и реализацию допирования. С учетом полученных в работе данных и

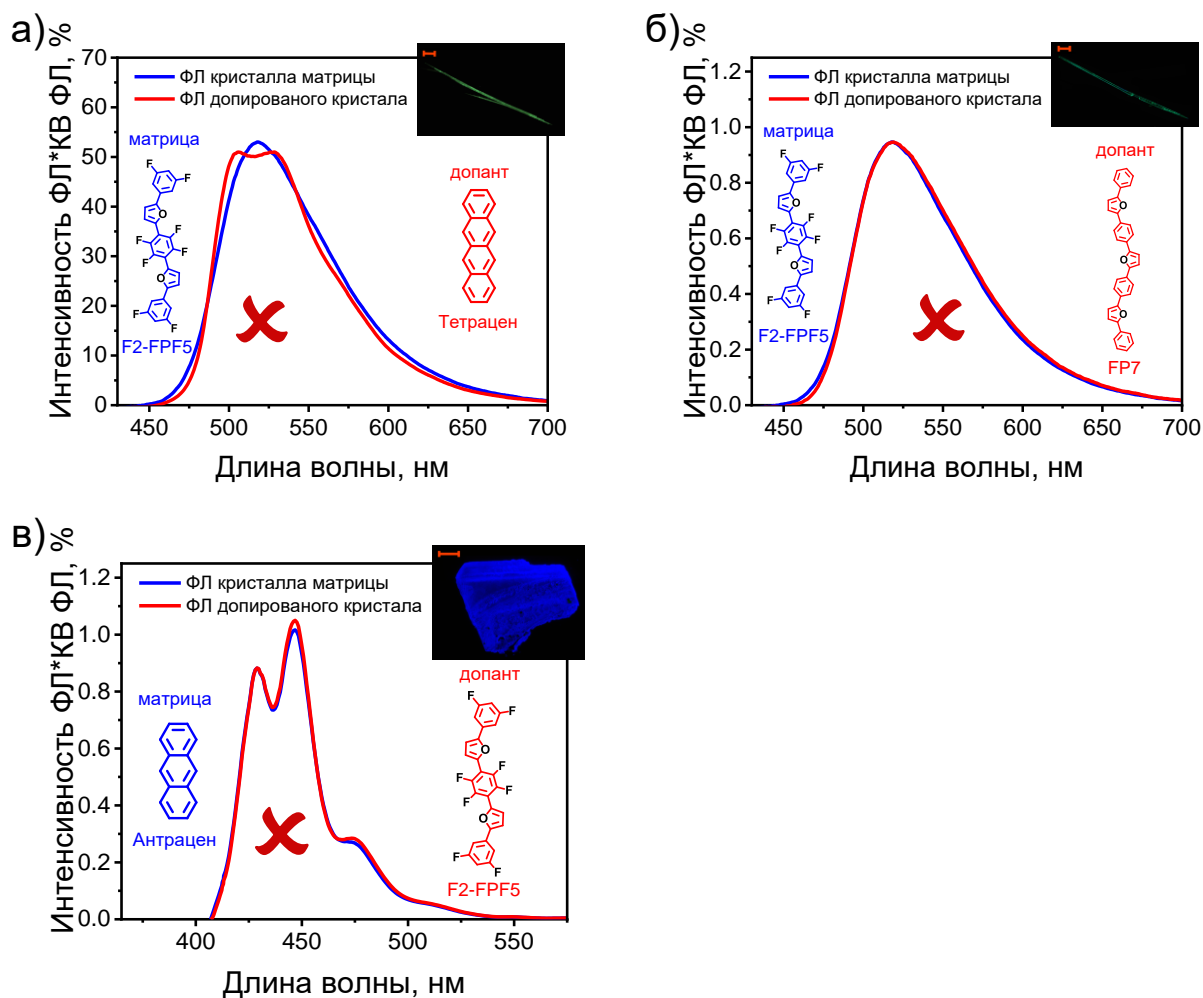
примеров, представленных в литературе, можно сделать вывод, что терминальные, необъемные заместители, как в молекулах матрицы, так и в молекулах допанта не препятствуют реализации молекулярного допирования.



**Рисунок 172.** Оптические микроизображения (вставка), спектры ФЛ, нормированные на квантовые выходы в максимуме, для кристаллов молекул с метильным и трифторметильным заместителями. Структуры и содержание представлены на рисунках. Масштаб соответствует 200 мкм.

Далее было исследовано влияние наличия атомов фтора в фениленовых фрагментах на возможность сокристаллизации. Возможность фтор-содержащих фуран-фениленов давать сокристаллы с донорными системами является важной предпосылкой для получения донорно-акцепторных полупроводниковых кристаллов. Однако, в данном разделе было проведено лишь краткое, качественное, исследование возможности использования наиболее перспективного (из серии фтор-содержащих фуран-фениленов) 5,5'-(перфтор-1,4-фенилен)бис(2-(перфторфенил)фурана) (F2-FP<sub>F5</sub>) с перфторированным фениленовым фрагментом и двумя атомами фтора в фенильных фрагментах. Данное соединение использовалось, как в качестве допанта, так и матрицы (Рис. 173) с подходящими по оптическим свойствам соединениями (тетраценом и FP7 (в качестве допантов) и

антраценом (в качестве матрицы)). На рисунке 173 представлены спектры ФЛ и квантовые выходы для кристаллов F2-FPF<sub>5</sub>, полученных в присутствии тетрацена и FP7 в маточном растворе, так и для кристаллов антрацена, полученных в присутствии F2-FPF<sub>5</sub>. Во всех случаях спектры и квантовые выходы фотолюминесценции полученных образцов идентичны таковым для кристаллов, выращенных в результате контрольного эксперимента.



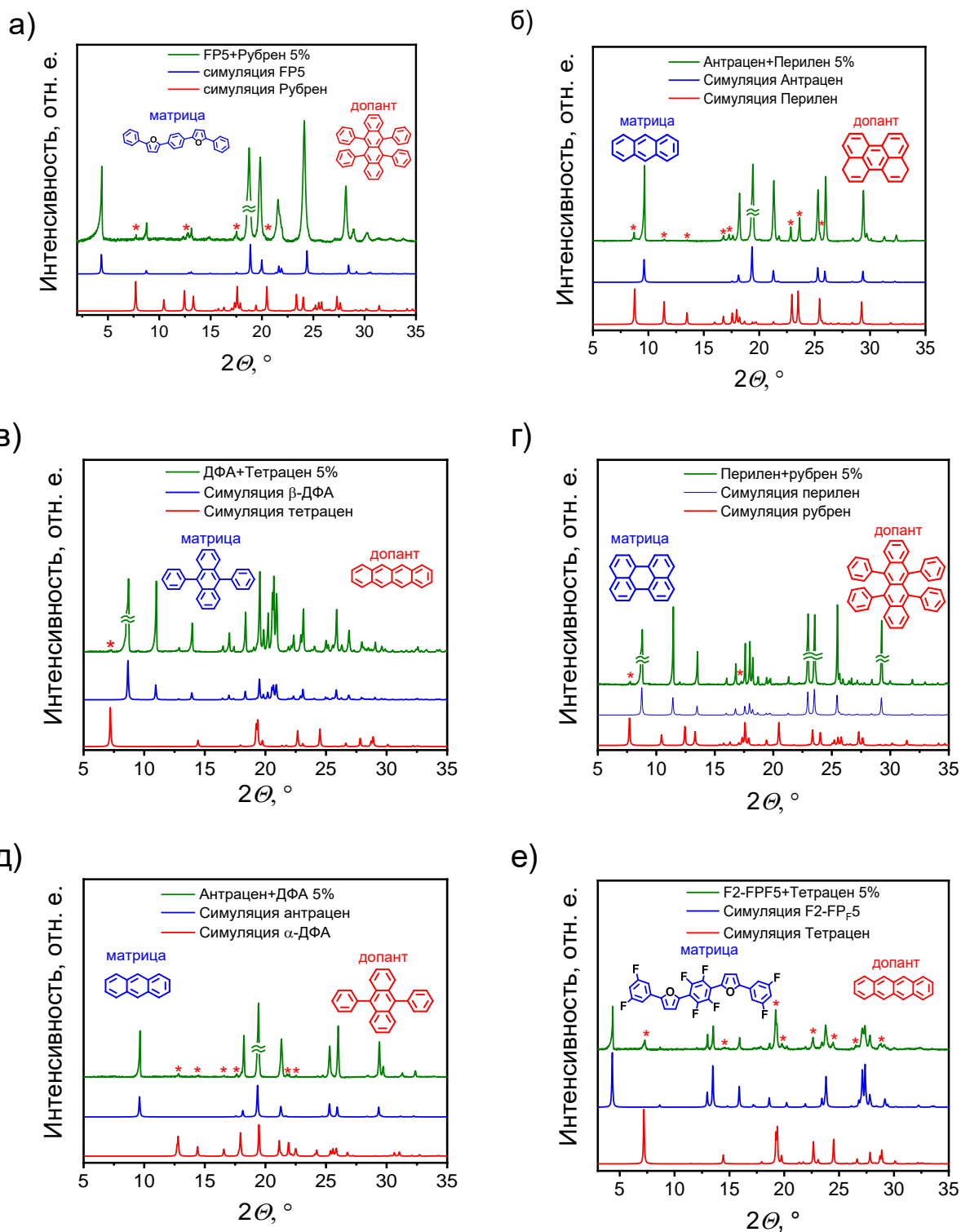
**Рисунок 173.** Оптические микроизображения (вставка), спектры ФЛ, нормированные на квантовые выходы в максимуме, для кристаллов с использованием фуран-фениленового соолигомера с фторфенильными фрагментами. Структуры и содержание представлены на рисунках. Масштаб соответствует 200 мкм.

Таким образом, можно сделать вывод, что материалы с фторфенил(ен)овыми фрагментами в соолигомерах не подходят для допирования незамещенных производных и наоборот. Это может быть связано с различными факторами, такими, как изменение типа агрегации или влияния сильных диполь-дипольных или  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий. Возможно, использование других методов сокристаллизации, например, из расплава или метода физического парового транспорта, где можно использовать кинетический эффект, позволит, в перспективе, получить допированные или донорно-акцепторные сокристаллы с

фторсодержащими производными, однако это выходит за рамки данной диссертационной работы. Тем не менее, на основе полученных данных, можно дать предварительную рекомендацию – не использовать фторсодержащие линейные соолигомеры (в комбинации с донорными аналогами) для получения допированных полупроводниковых светоизлучающих кристаллов.

### ***Порошковая рентгеновская дифракция***

Для комбинации соединений, не позволяющих получить допированные кристаллы был дополнительно проведен анализ методом порошковой рентгеновской дифракции. Для исследования использовались образцы с содержанием допанта ~5 мольн. %, для достижения чувствительности метода порошковой дифракции. Были записаны порошкограммы с исследуемых поликристаллических образцов (Рис. 174) и проведен сравнительный анализ с использованием кристаллических структур соединений из Кембриджской базы структурных данных. Для всех изученных образцов обнаружены дифракционные пики фазы допанта (обозначены красными звездочками) на фоне дифрактограммы матрицы. Данный эффект был показан для всех исследуемых систем, не образующих допированные кристаллы. Таким образом, можно сделать вывод, что кристаллизация из смеси несовместимых соединений матрицы и допанта приводит к разделению фаз и отдельной кристаллизации обоих материалов.



**Рисунок 174.** Рентгеновские порошковые диаграммы (зеленый) для образцов, полученных из соединений, несовместимых для реализации допирования в сравнении с данными симуляции из монокристаллической рентгеновской дифракции для данных материалов. Содержание допанта – 5 мольн. %. Звездочками указаны пики фазы допанта, различимые на фоне основного компонента.

В данной главе продемонстрирован эффект молекулярного допирования в кристаллах светоизлучающих органических полупроводников. Выявлено молекулярное самодопирование в образцах фуран-фениленового соолигомера FP5; детально исследованы его природа и влияние на оптоэлектронные свойства получаемых материалов. Установлено, что содержание допанта в полученных кристаллах соответствует концентрации в маточном растворе, а введение допанта не приводит к искажению структуры кристаллов FP5 по данным рентгеноструктурного и фазового анализа. Найдено, что наиболее эффективная фотолюминесценция допированных кристаллов FP5 достигается при введении  $\geq 0.025$  мольн. % FP8. Показано, что с увеличением концентрации допанта до 0.1% пороговое напряжение ОПТ возрастает, а подвижность зарядов уменьшается  $\sim 2$  раза. Предложен и апробирован синтетический подход для реализации концепции самодопирования в кристаллических пленках арилен-виниленового соолигомера. Преимущества данного подхода заключаются в том, что для настройки и оптимизации оптоэлектронных свойств материалов не требуется использовать никаких специфических методов очистки. Данный подход применим к соединениям, не стабильным в условиях сублимации и/или колоночной хроматографии и т. п. Соответственно, исключается возможная деградация соединения в условиях очистки. Кроме того, следует отметить, что предложенный принцип дизайна органических светоизлучающих соолигомеров, заключающийся в сдваивании и исключающий реакции кросс-сочетания на последней стадии можно также обобщить, и использовать другие химические превращения, например реакции окислительного или электрохимического сдваивания, реакции конденсации. В ходе работы предложен подход кристаллизации полупроводниковых пленок на наклонных подложках, позволяющий ориентировать кристаллические домены вдоль направления наклона и увеличить их латеральные размеры. Показано, что пленки 1,2-бис(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)этена кристаллизованные на наклонных  $\text{Si}^{++}/\text{SiO}_2$  подложках обладают подвижностью зарядов на уровне 0.03-0.1  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ . Таким образом, предложенные подходы вносят весомый вклад в арсенал химического материаловедения и дизайна органических светоизлучающих полупроводников.

С использованием кристаллизации из раствора и фотолюминесцентной спектроскопии в твердом теле в серии линейных сопряженных симметричных малых молекул исследована связь структуры молекул матрицы/допантов с возможностью получения допированных светоизлучающих кристаллов. Следует отметить, что рекомендации для дизайна допированных сокристаллов были предложены не только на основе единичных экспериментов, проведенных в данной работе, но также были и учтены, в значительной мере дополнены, и, впервые с точки зрения совместимости молекулярных

систем, проанализированы литературные данные. Показано, что молекулярная конформация, размер молекул вдоль короткой молекулярной оси и наличие фторфенильных групп оказались критичными факторами 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. В качестве рекомендаций для дизайна и инженерии кристаллов, можно сформулировать следующие положения: для получения высокоэффективных низкодефектных допированных систем в органической электронике, необходимо использовать материалы, которые, во-первых, обладают нужными оптическими свойствами (спектр поглощения допанта должен перекрываться со спектром ФЛ матрицы, а также допант должен иметь высокий квантовый выход фотолюминесценции), а во-вторых используемые материалы должны иметь одинаковую планарную/непланарную конформацию, сопоставимые размеры вдоль короткой молекулярной оси и необъемные терминальные заместители; допускается использование линейных сопряженных молекул с различной длиной цепи сопряжения, гетероатомами (или их отсутствием).

Таким образом молекулярное допирование является удобным инструментом настройки спектра и эффективности люминесценции, а также полупроводниковых свойств для дизайна эффективных светоизлучающих органических полупроводников в оптоэлектронике, а полученные в настоящей диссертационной работе результаты вносят весомый вклад в развитие данной области.

## ГЛАВА 8. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОПРЯЖЕННЫХ МОЛЕКУЛ В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК

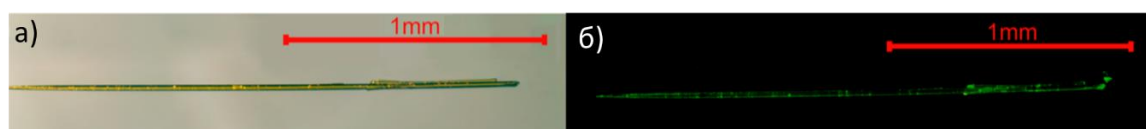
### 8.1 Полиморфизм 2,5-бис(4-((2,7-диоктил-9Н-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена

В главе 4 представлены результаты исследования влияния введения алкильных заместителей на структуру и свойства производных бис(4-((9Н-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена. Было показано, что в кристаллах алкил-замещенных производных более слабые межмолекулярные взаимодействия, что не только приводит к сложностям в кристаллизации и расшифровке кристаллической структуры, но и к ухудшению люминесцентных свойств. Поэтому, чрезвычайно важной выступает задача разработки подходов для кристаллизации и контроля полиморфизма сопряженных систем. Вероятно, задача получения качественных, упорядоченных кристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа и для интеграции в различные области науки и техники, а также контроля полиморфизма, актуальна не только для органической электроники, но и для химиков-синтетиков, специалистов в области кристаллографии и материаловедения.

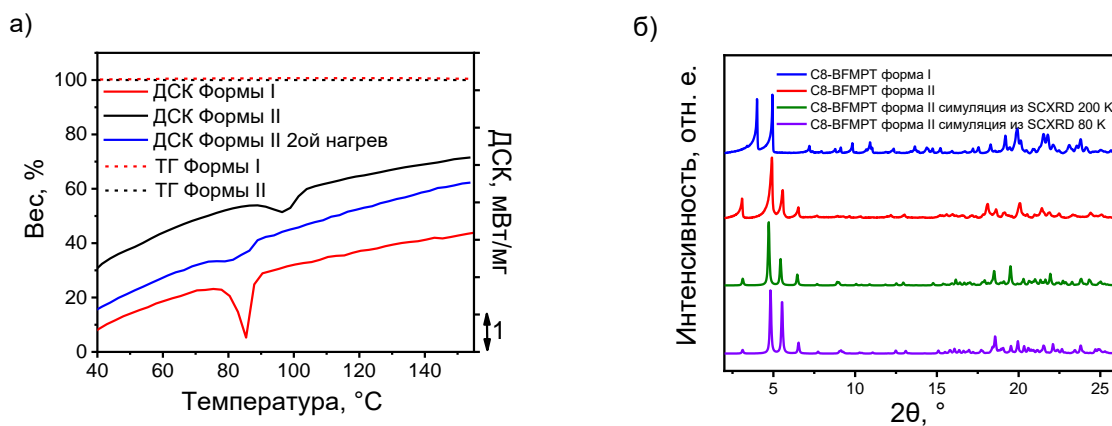
Для улучшения качества кристаллов 2,5-бис(4-((2,7-диоктил-9Н-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена (С8-BFMPT) был использован новый для органической оптоэлектроники подход кристаллизации в присутствии низкомолекулярной добавки. Действительно, структурно-“родственные” добавки[321] были использованы ранее для получения новых форм лекарственных препаратов, кристаллизации аминокислот[322-325] и нитроароматических соединений.[326] Однако, данный подход не применялся ранее для люминесцентных материалов, и материалов, используемых в органической (опто)электронике. Можно отметить, что данный подход является недооцененным, однако очень эффективным в ряде случаев и может быть востребован в материаловедении в общем, и в органической оптоэлектронике, в частности.

В качестве низкомолекулярной добавки для кристаллизации 2,5-бис(4-((2,7-диоктил-9Н-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена было выбрано сопряженное ароматическое соединение - антрацен. Выбор обусловлен несколькими факторами: высокой кристаллическостью антрацена, жесткой планарной структурой (отличной от непланарной для BFMPT) и схожей молекулярной длиной в сравнении с центральным тиофен-фениленовым фрагментом. (Детальное исследование кристаллизации методом добавок различных сопряженных систем и механизм явления представлены в последующих разделах). При кристаллизации С8-BFMPT в раствор был добавлен антрацен в концентрации ~15 мольн. % по отношению к С8-BFMPT. В данных экспериментах, помимо кристаллов антрацена воспроизводимо получались игольчатые кристаллы С8-BFMPT (Рис.

175а, б). Следует отметить, что не было обнаружено стехиометрических сокристаллов (со сравнимым содержанием обоих компонентов), которые могли бы образоваться из антрацена и С8-ВФМРТ, согласно данным монокристалльной и порошковой рентгеновской дифракции. Это объясняется большими структурными различиями С8-ВФМРТ и антрацена, в частности, различной планарностью. Необходимо отметить, что кристаллизация в присутствии антрацена существенно улучшает качество кристаллов С8-ВФМРТ. Если в случае кристаллизации без добавок получался бесформенный поликристаллический образец (Глава 4), то в присутствии антрацена кристаллы С8-ВФМРТ имели выраженную игольчатую форму (Рис. 175). Более того, согласно данным ДСК и рентгеновской дифракции (Рис. 176) с помощью данного метода удалось получить полиморфную модификацию С8-ВФМРТ (форма II) с температурой плавления 89.4°C (выше, чем для формы I, полученной без добавки и соответствующей образцу после синтеза). Поскольку не было обнаружено дополнительных пиков в ДСК термограммах (Рис. 176а), а также в порошкограммах (Рис. 176б) можно сделать вывод, что обе полиморфных модификации имеют достаточную фазовую чистоту. После плавления и последующей кристаллизации при охлаждении форма II переходит в форму I, соответствующую также фазе, образующейся в результате синтеза. Согласно данным термогравиметрии обе формы не теряют вес при нагревании до температуры плавления, что позволяет исключить образование сольватов. Поскольку температура плавления формы II выше, можно сделать вывод, что данная фаза имеет более сильные межмолекулярные взаимодействия по сравнению с формой I.[327]



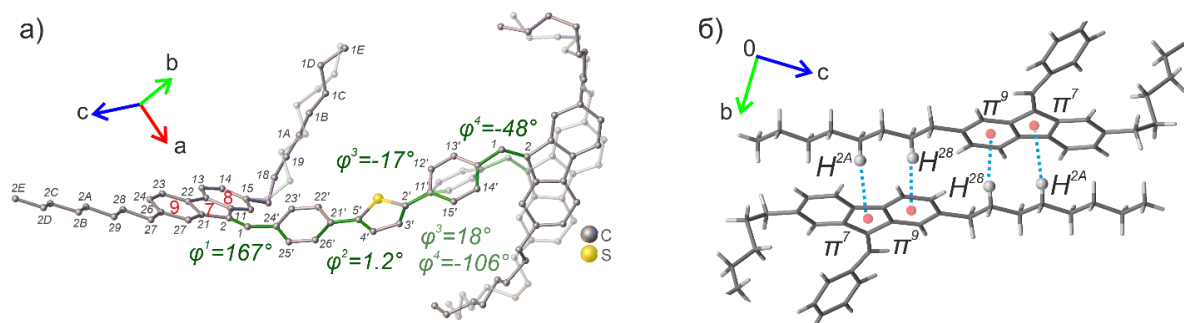
**Рисунок 175.** Оптические микроизображения кристаллов С8-ВФМРТ, полученных в присутствии антрацена в проходящем свете (а) и при облучении синим светом (405 нм, б).



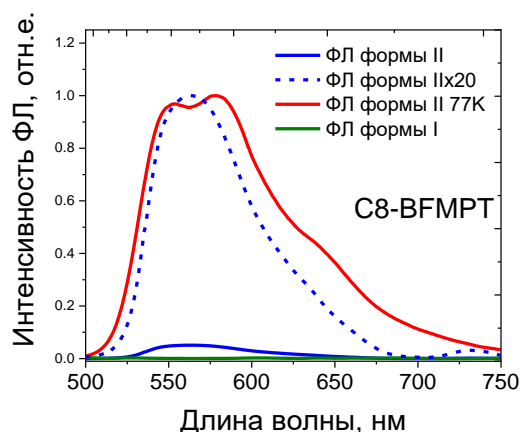
**Рисунок 176.** а) Данные термогравиметрии (пунктирные линии) и дифференциальной сканирующей калориметрии (сплошные линии) для C8-BFMPT: форма I (красный) и форма II (черный) и этот же образец после плавления и охлаждения до комнатной температуры (синий) в инертной атмосфере; б) данные порошковой рентгеновской дифракции образцов C8-BFMPT: форма I (синий), форма II (красный) при нормальных условиях и порошкограммы, симулированные из данных монокристалльной рентгеновской дифракции при 200 К (зеленый) и 80 К (фиолетовый).

Структура C8-BFMPT (форма II) была исследована методом монокристалльной рентгеновской дифракции при 200 К (на дифрактометре Bruker KAPPA APEX II), но из-за низкого качества данных дополнительно были проведены низкотемпературные эксперименты при 80 К (на дифрактометре Bruker D8 Venture с Cu K $\alpha$  излучением). Однако, качество данных при 80 К оказалось хуже, чем при 200 К, поэтому анализ кристаллической структуры проводился для данных, полученных при 200 К. Методом порошковой дифракции удалось определить, что кристаллизация с помощью добавки антрацена приводит к получению новой полиморфной модификации C8-BFMPT (форма II, Рис. 177б). Форма II кристаллизуется в centrosymmetric моноклинной группе симметрии ( $P2_1/c$ ) с одной молекулой в независимой части (соответствующая нумерация циклов и атомов представлена на рис. 177а). Конформация C8-BFMPT, как и для других производных флуоренилидена, непланарная – ввиду стерического отталкивания атомов водорода. Следует отметить, что атомы одной октильной группы и половины остова BFMPT хорошо локализованы и не имеют сильной разупорядоченности благодаря образованию между ними C-H $\cdots$  $\pi$  взаимодействий (C<sup>28</sup>-H<sup>28b</sup> $\cdots$  $\pi$ <sup>9</sup>, C<sup>2A</sup>-H<sup>2AA</sup> $\cdots$  $\pi$ <sup>7</sup>, рис. 177б). Молекулы образуют стопки вдоль оси a, соответствующей направлению роста кристаллов. Три другие октильные группы и фениленовый фрагмент имеют существенное позиционное разупорядочение и не образуют межмолекулярные взаимодействия (Рис. 177а), что

согласуется с низкой плотностью кристаллов ( $1.099 \text{ г/см}^3$ ) в сравнении с C2-BFMPT ( $1.214 \text{ г/см}^3$ ) и BFMPT ( $1.285 \text{ г/см}^3$ ).



**Рисунок 177.** Молекулярная структура C8-BFMPT с разупорядоченным остовом и октильными группами, двугранными углами ( $\varphi^1$ ,  $\varphi^2$ ,  $\varphi^3$ ,  $\varphi^4$ ), нумерацией атомов и циклов, участвующих в нековалентных взаимодействиях (а); фрагмент кристаллической структуры C8-BFMPT (обрезан для наглядности), демонстрирующий межмолекулярные взаимодействия между хорошо локализованными флуореновыми и октильными группами (б). Синими пунктирными линиями изображены C-H $\cdots$  $\pi$  взаимодействия. Стрелки указывают ориентацию кристаллографических осей.



**Рисунок 178.** Спектры ФЛ кристаллов C8-BFMPT, полученные в интегрирующей сфере для формы II (синий), формы I (зеленый) и формы II при охлаждении (красный); синим пунктиром показан нормированный спектр формы II при комнатной температуре для сравнения.

Далее были исследованы фотолуминесцентные свойства образцов формы I и II C8-BFMPT с помощью метода интегрирующей сферы. Кристаллы формы I имели очень низкую интенсивность ФЛ, что объясняется большой разупорядоченностью, структурными дефектами и рассеянием (Рис. 178). Однако кристаллы формы II имели измеримый сигнал ФЛ с максимумом на  $\sim 570 \text{ нм}$  и квантовый выход 2%. Эффективность ФЛ кристаллов формы II выше чем для соединения в растворе благодаря наличию эффекта усиления

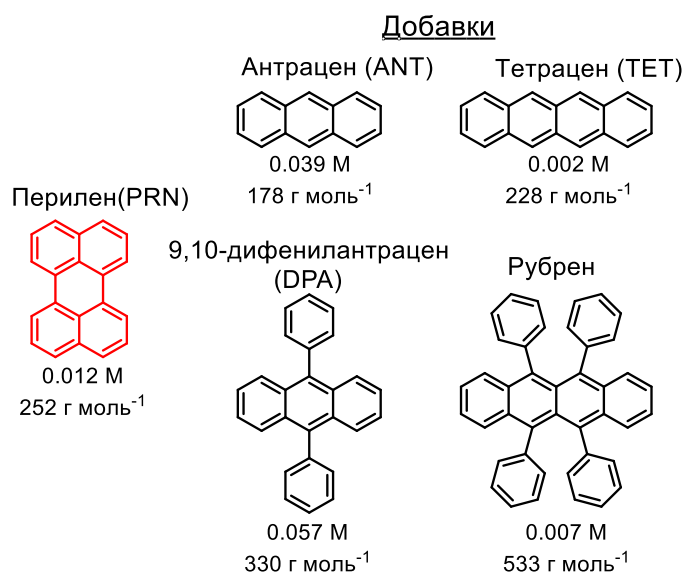
люминесценции в твердом теле, однако ниже, чем для незамещенного ВФМРТ.[39] Таким образом, ослабление межмолекулярных взаимодействий в алкил-замещенных производных ВФМРТ ухудшает люминесцентные свойства, причем чем протяженнее алкильный заместитель, тем менее упорядоченная структура и ниже эффективность фотолюминесценции. Однако, использование подхода кристаллизации в присутствии добавки позволило несколько 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). Далее для того, чтобы исследовать эффект жесткого молекулярного окружения была исследована ФЛ кристаллов С8-ВФМРТ непосредственно сразу после охлаждения подложки с кристаллом в жидком азоте. Кристаллы формы II при охлаждении имели квантовый выход 19%, что почти в 10 раз выше, чем для комнатной температуры (Рис. 178). Однако кристаллы формы I не показали усиления ФЛ при охлаждении, что было отнесено к различной кристаллической упаковке, дефектам и жесткости молекулярной среды в исследуемых полиморфах. Таким образом, структурное упорядочивание, достигнутое с помощью кристаллизации в присутствии низкомолекулярной добавки, позволило не только улучшить качество кристаллов, но и усилить ФЛ свойства материала на основе С8-ВФМРТ, а также его отклик на охлаждение.

В заключение, следует отметить, что в ходе данной работы был впервые использован подход кристаллизации в присутствии структурно-родственной добавки для получения светоизлучающих материалов. Кроме того, использование данного подхода, позволило получить полиморфную модификацию исследуемого соединения, которая имеет лучшие оптические свойства и отклик на температурное воздействие. Таким образом, данный подход является одним из удобных инструментов в химическом материаловедении для управления структурой и функциональными свойствами сопряженных малых молекул, который получил свое развитие в следующих разделах.

## **8.2 Полиморфизм перилена при кристаллизации в присутствии добавок**

Для развития подхода кристаллизации методом добавок и более детального исследования явления необходимо было выбрать удобную и хорошо структурно-разрешимую модель (обладающую полиморфизмом). В качестве материала для таких исследований в данном разделе был выбран перилен (PRN). Перилен является коммерчески доступным и широко используемым соединением для использования в органической оптоэлектронике благодаря сочетанию хороших люминесцентных и полупроводниковых свойств. Соединение имеет две полиморфные формы ( $\alpha$ -форма и  $\beta$ -форма), которые обычно кристаллизуются как смесь с большим содержанием термодинамически стабильной  $\alpha$ -формы.[328] Необходимо отметить, что получение метастабильной  $\beta$ -формы является

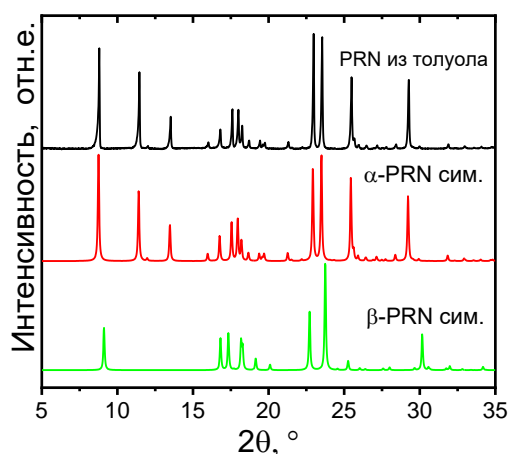
нетривиальной задачей, данная фаза было получена либо в смеси с  $\alpha$ -формой, либо методом физического парового транспорта.[329] В кристаллах  $\alpha$ -формы реализуется  $\pi$ -стекинг, что делает структуру термодинамически стабильной, тогда как в кристаллах  $\beta$ -перилена реализуется паркетная упаковка. Предварительное отнесение к полиморфным модификациям кристаллов перилена удобно проводить на основе характерной формы (и люминесценции) его монокристаллов: прямоугольная морфология для  $\alpha$ -PRN и гексагональная/ромбическая для  $\beta$ -PRN. Таким образом, можно считать данное соединение удобной моделью для изучения влияния кристаллизации в присутствии добавок на его полиморфизм и оптоэлектронные свойства. В качестве соединений добавок использовались следующие сопряженные малые молекулы, являющиеся рабочими моделями в органической оптоэлектронике: антрацен (ANT), тетрацен (TET), 9,10-дифенилантрацен (DPA) и рубрен (RUB) (Рис. 179).



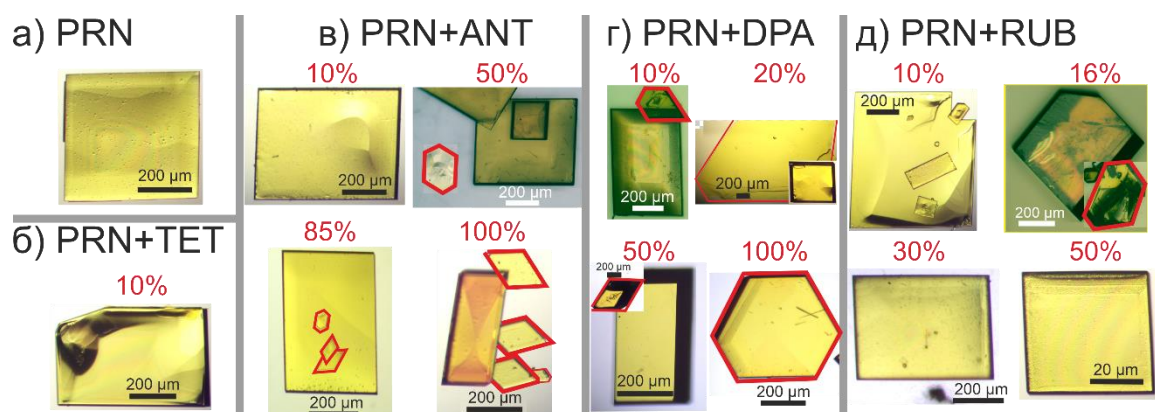
**Рисунок 179.** Молекулярная структура перилена, антрацена, тетрацена, 9,10-дифенилантрацена и рубрена с указанием растворимости в толуоле и молекулярной массы.

Кристаллы перилена выращивались методом диффузии изопропанола в раствор соединения в толуоле с концентрацией 0.012 М. Концентрация добавок варьировалась в пределах 10-100 мольн.% по отношению к перилену. На рисунке 181 представлены оптические микроизображения кристаллов перилена, полученных в присутствии добавок; кристаллизованные без добавок образцы перилена показаны на рисунке 181а для сравнения. Кристаллизация перилена из раствора в толуоле приводит к образованию прямоугольных пластинчатых кристаллов, соответствующих  $\alpha$ -форме перилена, что подтверждается данными монокристалльной и порошковой рентгеновской дифракции (Рис. 180). Далее была проанализирована морфология кристаллов перилена, полученных в присутствии добавок. Предварительное отнесение кристаллов к  $\alpha$ - и  $\beta$ -полиморфам можно сделать на

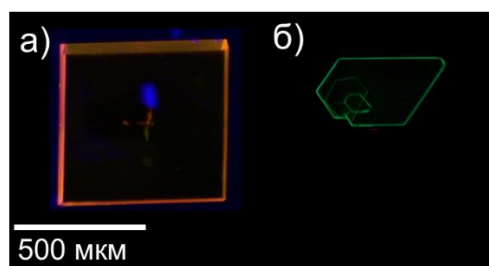
основании их габитуса. Кристаллы  $\alpha$ -PRN имеют квадратную или прямоугольную форму, тогда как кристаллы  $\beta$ -формы имеют ромбическую или гексагональную форму согласно литературным данным и рентгеноструктурному анализу монокристаллов. На рисунке 181б-д представлены кристаллы перилена, полученные в присутствии добавок при концентрации до 100 мольн. % или до их насыщенной концентрации (10% для тетрацена и 50% для рубрена). Примечательно, что добавление антрацена и дифенилантрацена в концентрациях выше 10 % приводит к появлению кристаллов перилена ромбовидной/гексагональной формы, которые были отнесены к  $\beta$ -форме, в то время как тетрацен и рубрен в качестве добавок не проявили заметного эффекта; в случае рубрена были обнаружены лишь незначительные количества  $\beta$ -формы при 16% концентрации (Рис. 181д). Кристаллы полиморфных форм перилена также хорошо различимы при облучении синим светом (Рис. 182) для  $\alpha$ -формы наблюдается ФЛ оранжевого цвета, в то время как кристаллы  $\beta$ -формы флуоресцируют зеленым, что согласуется с литературными данными.[329] С увеличением концентрации дифенилантрацена (Рис. 181г) наблюдалось увеличение количества и размера кристаллов ромбовидной и гексагональной формы. Так, кристаллизация перилена в присутствии дифенилантрацена приводит к образованию  $\beta$ -формы; однако количественные и более основательные выводы следует делать на основании данных порошковой рентгеновской дифракции.



**Рисунок 180.** Дифрактограмма образца кристаллизованного перилена (без добавок) в сравнении с симулированными данными полиморфов перилена ( $\alpha$ -форма - красный и  $\beta$ -форма - зеленый). Дифрактограмма полностью идентична  $\alpha$ -PRN.



**Рисунок 181.** Оптические микроизображения типичных монокристаллов перилена, полученных в отсутствие (а) и в присутствии различных добавок: тетрацена (б), антрацена (в), дифенилантрацена (г), рубрена (д). Обозначения добавок и их молярные концентрации по отношению к перилену показаны на рисунке. Кристаллы  $\beta$ -перилена выделены красными линиями.

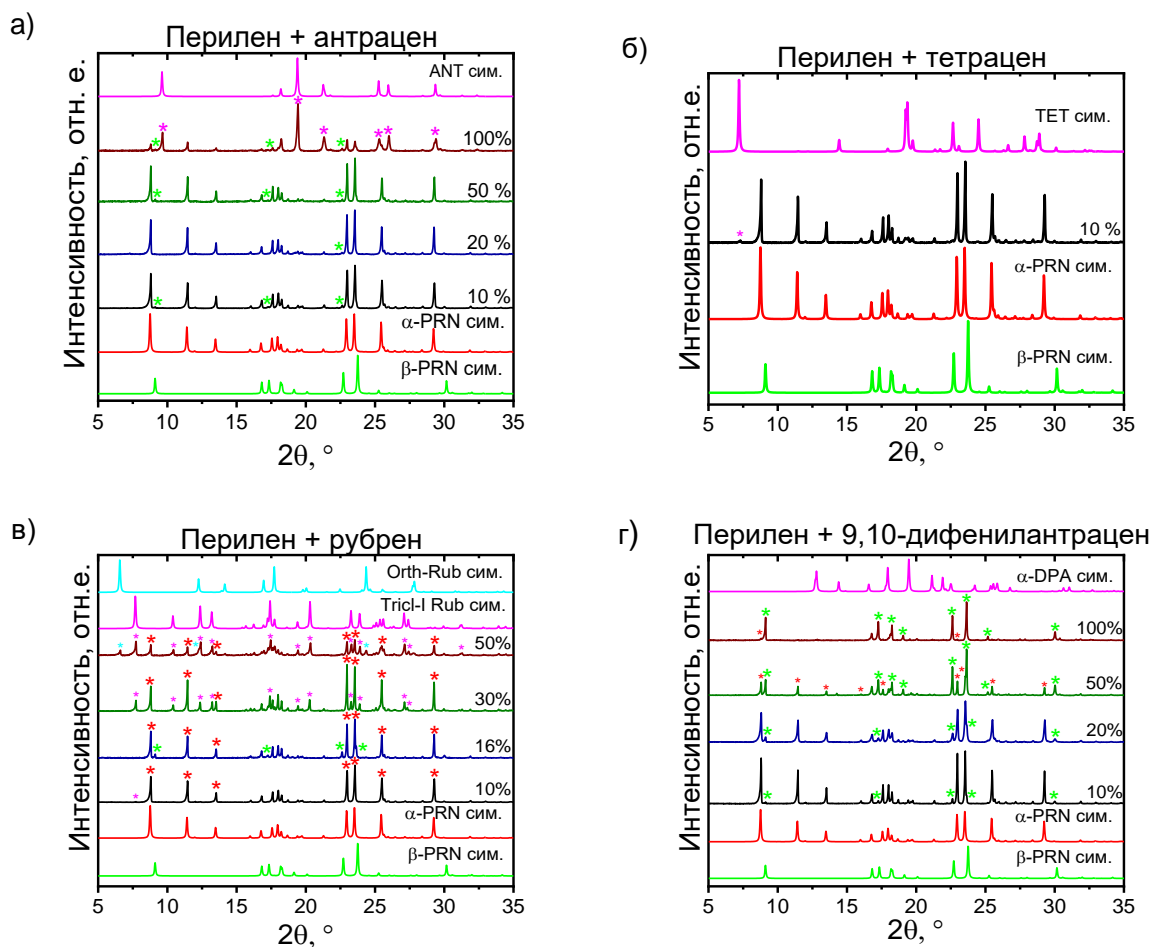


**Рисунок 182.** Оптические микроизображения кристаллов перилена при облучении светом с длиной волны 405 нм (а)  $\alpha$ -форма и (б)  $\beta$ -форма.

На рис. 183 представлены данные порошковой рентгеновской дифракции образцов перилена, кристаллизованных с добавками при разных концентрациях. Кристаллизация перилена в присутствии антрацена (Рис. 183а) и рубрена (Рис. 183в) приводит к образцу с основным вкладом  $\alpha$ -формы перилена с незначительным количеством  $\beta$ -полиморфа. Для образцы с рубреном в качестве добавки присутствие пиков  $\beta$ -перилена обнаружено только при концентрации 16 мольн. % (Рис. 183в). Использование тетрацена в качестве добавки не приводило к полиморфному разнообразию образца перилена.

Наиболее выраженный эффект был обнаружен в случае добавки 9,10-дифенилантрацена (Рис. 183г). Увеличение концентрации DPA приводит к увеличению вклада  $\beta$ -PRN, интенсивность пиков данного полиморфа на дифрактограммах растет (Рис. 183г). Добавление 50% дифенилантрацена приводит к преобладанию  $\beta$ -формы, а при высокой концентрации дифенилантрацена (100%) наблюдается почти полное исчезновение пиков  $\alpha$ -формы (Рис. 183г, коричневый). Отметим, что концентрация дифенилантрацена в экспериментах далека от насыщенного раствора из-за его высокой растворимости, поэтому

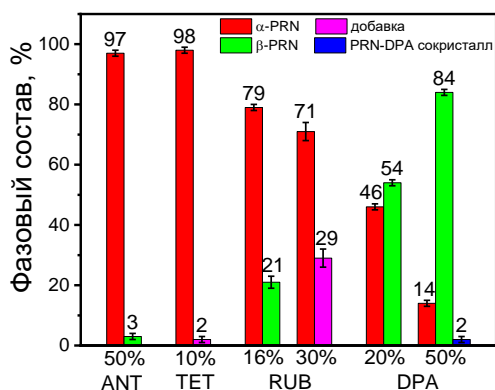
большая часть добавки, остается в растворе и не выпадает в качестве твердой фазы, что позволяет получать метастабильную фазу  $\beta$ -перилена практически в чистом виде. Для оценки возможного включения добавок в образующиеся кристаллы перилена они были растворены в  $\text{CDCl}_3$  и записаны спектры ЯМР  $^1\text{H}$ , данные представлены в работе.[31] Согласно полученным данным, содержание добавки в кристаллах оценивается как:  $\leq 0.5\%$  для антрацена,  $\leq 1\%$  для тетрацена,  $\leq 0.1\%$  для рубрена и  $\leq 1.2\%$  для дифенилантрацена. Поэтому большая часть добавок, действительно, остается в маточном растворе и не переходит в твердую фазу.



**Рисунок 183.** Дифрактограммы перилена при разных концентрациях добавок в сравнении с симулированными дифрактограммами (из монокристалльных данных) полиморфов перилена ( $\alpha$ -форма – красный,  $\beta$ -форма – зеленый) и добавок (пурпурный и голубой). Звездочками соответствующих цветов обозначены пики, относящиеся к полиморфным формам перилена и добавок. Концентрации добавок изображены на рисунке.

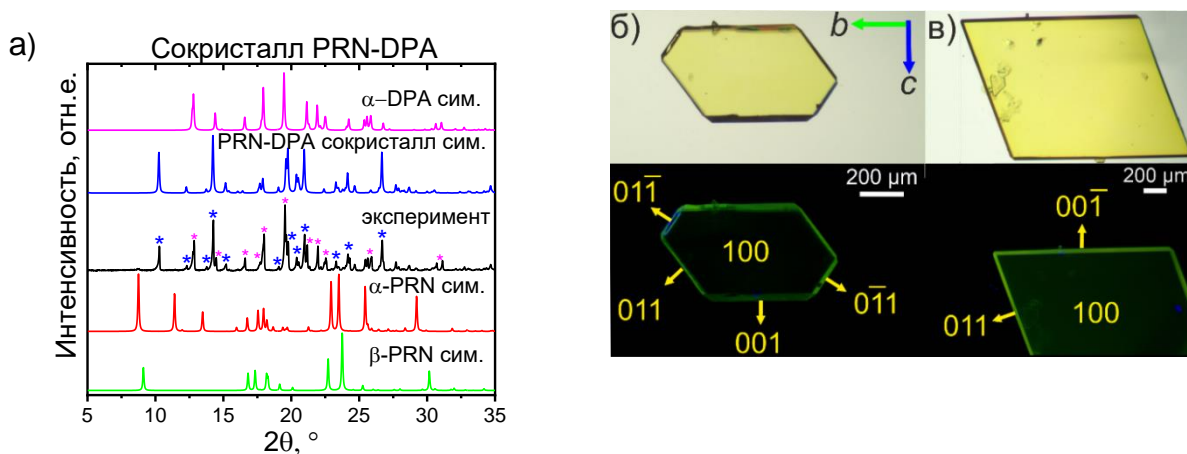
В качестве следующего шага был проведен количественный фазовый анализ полученных данных порошковой дифракции при характерных концентрациях добавок (Рис. 184). Установлено, что в случае антрацена наблюдались лишь незначительные количества  $\beta$ -PRN, тогда как основной компонент ( $>97\%$ ) представлен стабильным  $\alpha$ -полиморфом. В

случае тетрацена вклада  $\beta$ -PRN обнаружено не было. Для рубрена наблюдалось образование  $\beta$ -PRN при концентрации 16%; однако при более высокой концентрации ~30% эффект нивелируется (Рис. 184). Количественный состав образцов с дифенилантраценом был проанализирован при концентрациях 20 и 50 %. При 20% соотношение полиморфов практически 1:1, однако добавление 50% дифенилантрацена (в маточный раствор) позволяет почти полностью сдвинуть равновесие в сторону  $\beta$ -полиморфа (84%). Таким образом, кристаллы  $\beta$ -полиморфа перилена могут быть получены с использованием добавки дифенилантрацена, а увеличение концентрации добавки приводит к росту содержания  $\beta$ -формы перилена.



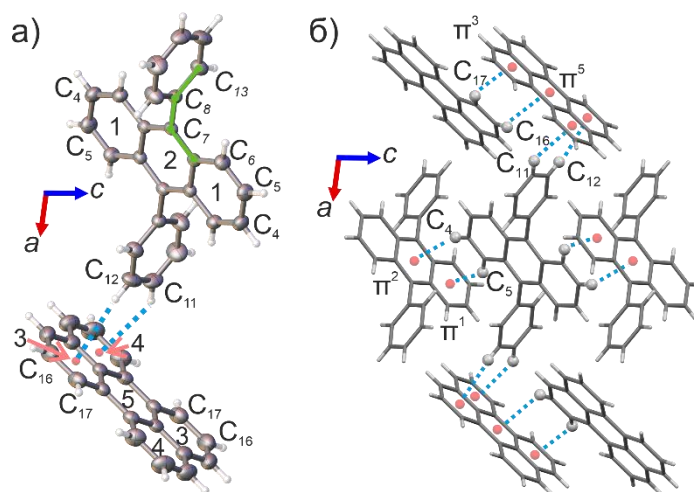
**Рисунок 184.** Количественный фазовый анализ дифрактограмм перилена с добавками при характерных концентрациях.

Для дальнейшего изучения влияния дифенилантрацена на кристаллизацию перилена данные материалы были кристаллизованы с еще большим соотношением - 1:5 (перилен:дифенилантрацен), что примерно соответствует насыщенному раствору обоих соединений. В этих условиях была получена фаза дифенилантрацена ( $\alpha$ -форма, Рис. 185а) и новая кристаллическая фаза, соответствующая сокристаллу PRN:DPA (1:1) (Рис. 185а). Полученные сокристаллы обнаруживаются с помощью оптической микроскопии (Рис. 185б, в). Главная грань сокристалла PRN-DPA соответствует плоскости (100). Сокристалл имеет гексагональную (Рис. 185б) или ромбовидную (Рис. 185в) морфологию и фотолюминесценцию в зеленой области, исходящую преимущественно по краям кристалла.



**Рисунок 185.** а) Экспериментальная дифрактограмма фазы сокристалла PRN-DPA (черный) в сравнении с симулированными дифрактограммами перилена ( $\alpha$ -форма – красный и  $\beta$ -форма – зеленый),  $\alpha$ -DPA (пурпурный) и сокристалла PRN-DPA (синий). Звездочками изображены пики, относящиеся к сокристаллу PRN-DPA (синий) и  $\alpha$ -DPA (пурпурный). Оптические изображения сокристалла PRN-DPA с гексагональной (б) и ромбической (в) морфологией в проходящем свете (вверху) и при облучении синим светом (внизу).

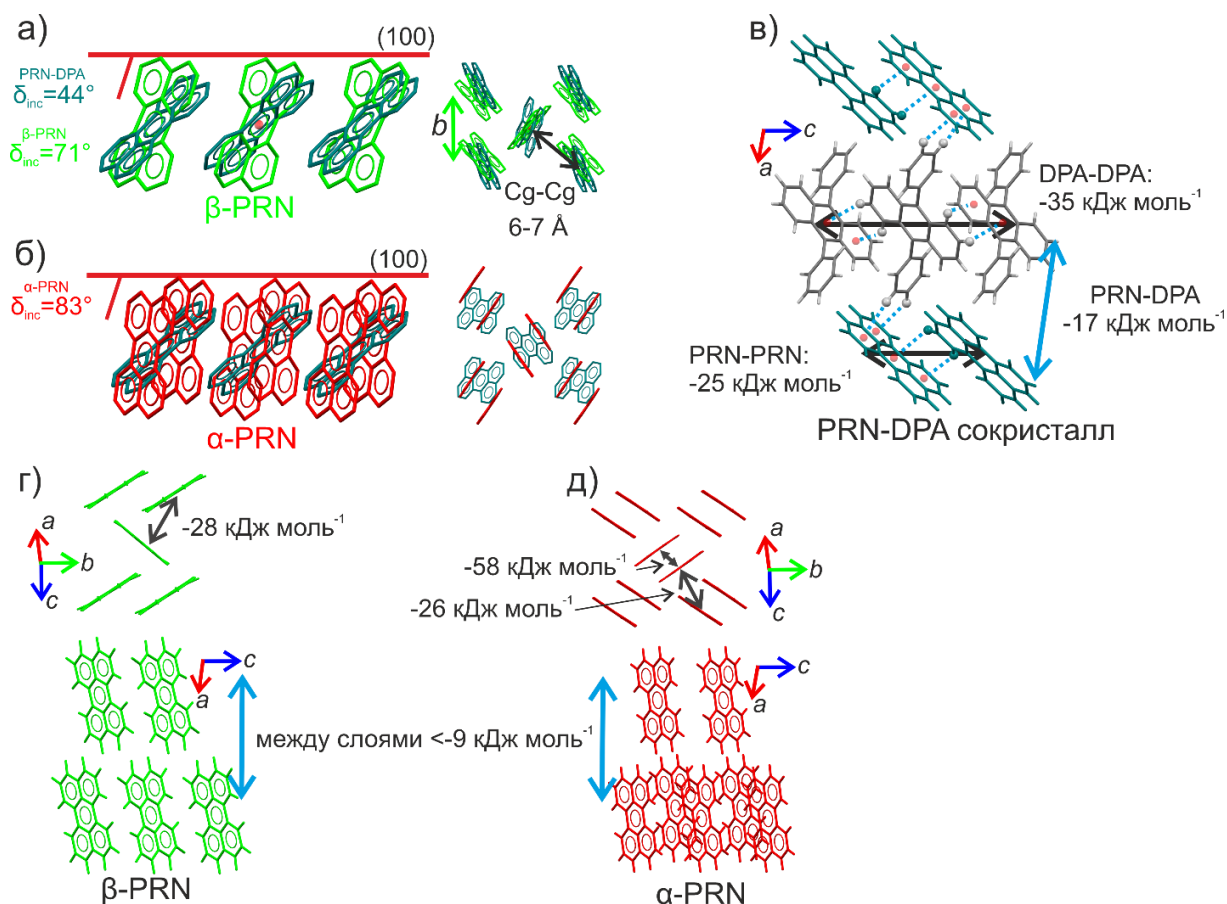
Сокристалл кристаллизуется в моноклинной пространственной группе  $P2_1/c$  с половиной молекул PRN и DPA в независимой части (Рис. 186а). Сокристалл имеет слоистую структуру, где попеременно чередуются слои молекул дифенилантрацена и перилена (Рис. 186б). Молекулы дифенилантрацена и перилена, по всей видимости, не упаковываются в один слой из-за сильного структурного несоответствия, которое объясняется разной планарностью, как было показано в главе 7. Молекулы дифенилантрацена внутри слоя связаны  $C-H \cdots \pi$ , ( $C_4-H \cdots \pi^2$  и  $C_5-H \cdots \pi^1$ ) взаимодействиями между антраценовыми частями, тогда как молекулы перилена в слое образуют паркетную упаковку посредством  $C-H \cdots \pi$  ( $C_{16}-H \cdots \pi^5$  и  $C_{17}-H \cdots \pi^3$ ) взаимодействий (Рис. 186б). Эти чередующиеся молекулярные слои связаны  $C-H \cdots \pi$  взаимодействиями между фенильными группами дифенилантрацена и остовом перилена ( $C_{11}-H \cdots \pi^2$  и  $C_{12}-H \cdots \pi^3$ ).



**Рисунок 186.** а) Молекулярная структура и б) кристаллическая структура с нековалентными взаимодействиями сокристалла PRN-DPA; вид вдоль оси b.

Чтобы понять влияние DPA на полиморфизм PRN, мы сравнили структуры перилена в его полиморфных модификациях и сокристалле. Принимая во внимание предположение, что зародыши могут иметь различные структуры, некоторые из которых формируют структуру зрелого кристалла,[321] можно объяснить влияние дифенилантрацена на полиморфизм перилена. По данным порошковой рентгеновской дифракции увеличение концентрации дифенилантрацена вызывает образование  $\beta$ -полиморфной модификации перилена. Примечательно, что упаковка перилена в слоях  $\beta$ -формы и сокристалла очень близка (Рис. 187а). Молекулы упакованы в паркетную структуру, образованную C–H $\cdots$  $\pi$  взаимодействиями. Упаковка перилена в  $\alpha$ -форме представлена димерами с  $\pi$ - $\pi$ -стекинг взаимодействиями (Рис. 187б) и, таким образом, радикально отличается от упаковки сокристалла (см. наложение их кристаллических структур; Рис. 187б). Расстояние между центрами ароматических колец (Cg–Cg) в сокристалле и  $\beta$ -форме близки и составляют  $\sim 6$ – $7$  Å (Рис. 187а). Основное отличие фрагментов  $\beta$ -перилена от сокристалла заключается в различном угле наклона ( $\delta_{inc}$ , Рис. 187а)  $\pi$ -системы относительно главной грани кристалла. Упаковка перилена в сокристалле характеризуется более сильным наклоном молекул  $\delta_{inc} \sim 44^\circ$ , тогда как для  $\beta$ - и  $\alpha$ -форм наблюдаются углы  $\sim 71$  и  $\sim 83^\circ$  соответственно (Рис. 187а, б). Значения энергии взаимодействия молекулярных пар перилена в слоях  $\beta$ -формы и сокристалле близки и составляют около  $-30$  кДж/моль (Рис. 187в, г). Таким образом, упаковки перилена в сокристалле и в  $\beta$ -PRN, действительно, очень похожи. Вероятно, молекулы (слои) дифенилантрацена выступают в качестве зародышей и приводят к кристаллизации  $\beta$ -формы перилена за счет сильных межслоевых C–H $\cdots$  $\pi$  взаимодействий ( $-17$  кДж/моль) между дифенилантраценом и периленом (Рис. 187в). Тогда как между слоями перилена в его полиморфных модификациях энергия взаимодействий составляет около  $-9$

кДж/моль из-за слабых контактов Н··Н (Рис. 187г, д). Таким образом, молекулы дифенилантрацена образуют слои, которые служат в качестве зародышей/темплата и индуцируют кристаллизацию перилена в паркетную структуру, соответствующую  $\beta$ -PRN (вместо  $\pi$ -стекинговой, соответствующей стабильной  $\alpha$ -форме).

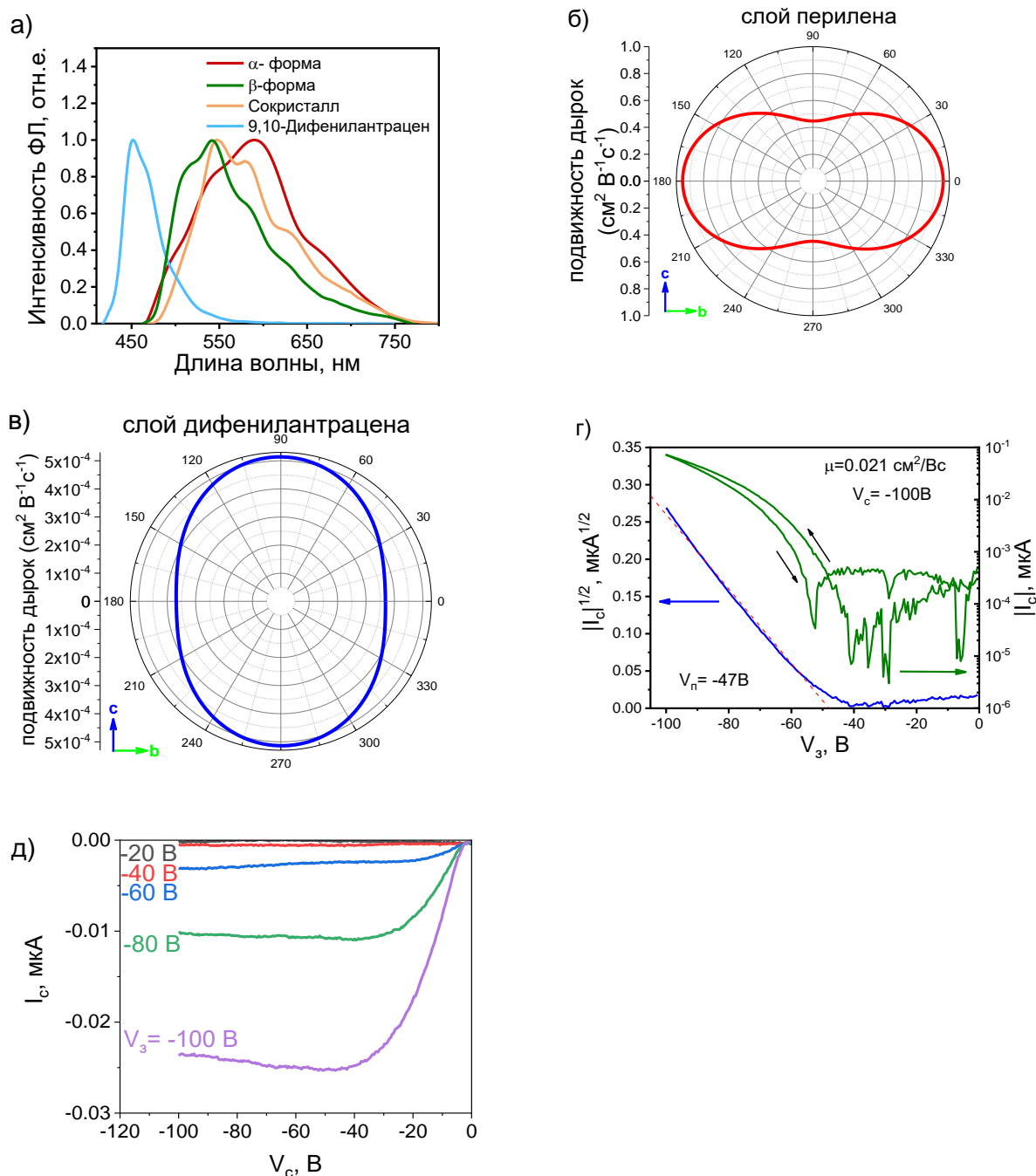


**Рисунок 187.** Наложение фрагментов кристаллических структур перилена из сокристалла PRN-DPA (темно-голубой),  $\beta$ -PRN (а, зеленый) и  $\alpha$ -PRN (б, красный).  $\delta_{inc}$  – наклон молекулы к основной грани кристалла. Энергии взаимодействий в сокристалле PRN-DPA (в),  $\beta$ -форме перилена (г) и  $\alpha$ -форме перилена (д).

Полученный сокристалл перилена и дифенилантрацена представляет собой необычную, послойную структуру, поэтому далее были исследованы его оптоэлектронные характеристики (транспорт зарядов и фотолюминесценция). На рисунке 188а представлены спектры ФЛ полиморфов перилена, сокристалла и кристалла дифенилантрацена, записанные в интегрирующей сфере. Кристаллы дифенилантрацена продемонстрировали сравнительно узкий пик ФЛ с максимумом на 450 нм и квантовый выход фотолюминесценции 23%.  $\alpha$ -форма перилена имеет максимум ФЛ ~591 нм и КВ ФЛ всего 10%, что ниже, чем у ранее описанных кристаллов  $\alpha$ -формы, выращенных из паровой фазы. Однако  $\beta$ -форма перилена имеет спектр ФЛ с максимумом ~540 нм и КВ ФЛ 56%, что сопоставимо литературными данными для кристаллов  $\beta$ -полиморфа, полученных методом

ФПТ.[329] Сокристаллы PRN-DPA продемонстрировали максимум ФЛ на 548 нм, что близко к таковому для  $\beta$ -формы, но относительная интенсивность спектральных полос отличается, что может быть объяснено возможным переносом энергии DPA-PRN. Установлено, что КВ ФЛ сокристалла составляет 45%, что сравнимо со значением для  $\beta$ -формы перилена. Таким образом, показано, что кристаллизация с помощью добавок является инструментом не только для инженерии кристаллов, но и для изменения люминесцентных свойств полупроводниковых материалов.

Чтобы получить более глубокое представление о полупроводниковых свойствах сокристалла были проведены расчеты дырочного транспорта с использованием теории Маркуса-Хаша. В качестве первого шага была оценена энергия реорганизации исследованных соединений. Ввиду большей молекулярной жесткости молекула перилена обладает значительно меньшей энергией реорганизации (182 мэВ) по сравнению с дифенилантраценом (1002 мэВ). Поскольку сокристалл PRN-DPA имеют слоистую структуру, целесообразно рассчитать подвижность дырок в слоях перилена и дифенилантрацена отдельно - в плоскости bc (соответствует главной грани кристалла и фактически соответствует плоскости, в которой проводились экспериментальные измерения подвижности зарядов, см. ниже). Интегралы перекрытия были оценены в этих двух слоях для всех различных соседних молекулярных димеров перилена и дифенилантрацена. Интегралы перекрытия для димеров перилена составляли 42 и 47 мэВ, тогда как димеры дифенилантрацена продемонстрировали интегралы перекрытия 66 и 99 мэВ. Мы также оценили интеграл переноса в димере DPA-PRN, который составляет всего 7 мэВ, что указывает на низкую вероятность переноса заряда между слоями. На рис. 188б и в показаны расчетные угловые зависимости подвижности дырок для слоев перилена и дифенилантрацена, указывающие на относительно низкую анизотропию подвижности (2.13 для перилена и 1.40 для дифенилантрацена). 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). Таким образом, можно сделать вывод, что перенос заряда в сокристалле более эффективен в слоях перилена.



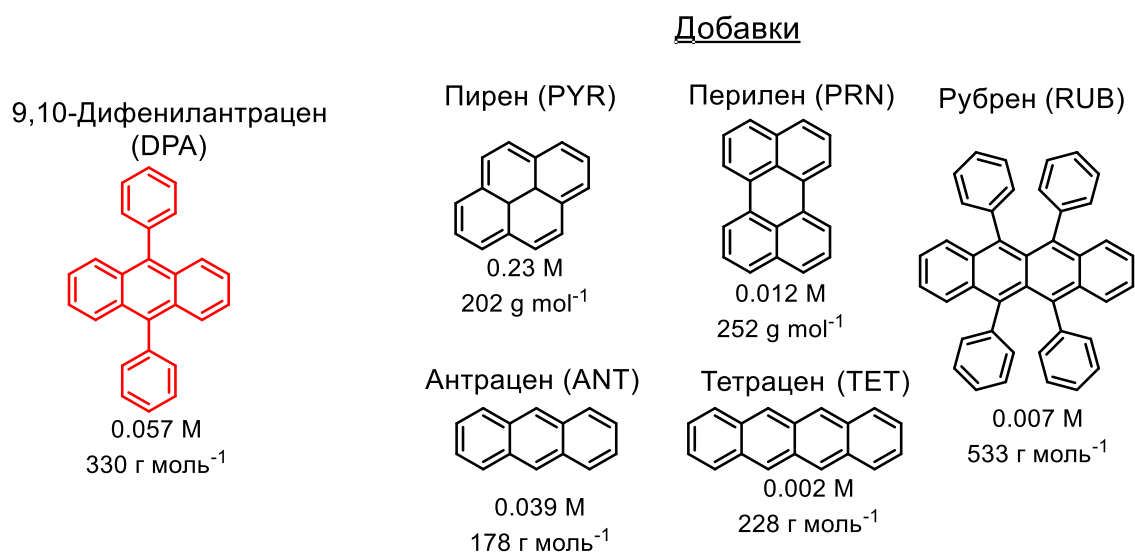
**Рисунок 188.** а) Спектры ФЛ кристаллов перилена ( $\alpha$ -форма, красный и  $\beta$ -форма, зеленый), 9,10-дифенилантрацена (синий) и сокристалла (оранжевый); угловые диаграммы подвижности дырок для отдельного слоя перилена (б) и дифенилантрацена (в); Передаточные в режиме насыщения (г) и выходные (д) вольтамперные характеристики ОПТ с верхним затвором на основе сокристалла PRN-DPA.  $V_c$ ,  $V_3$  и  $V_{п}$  – напряжение на стоке, затворе и пороговое напряжение соответственно.

Далее был экспериментально исследован транспорт зарядов в сокристаллах перилена и дифенилантрацена. Были изготовлены монокристаллические полевые транзисторы с верхним затвором (парилена N) и верхними электродами на основе графита. На рисунке 188г, д представлены передаточные и выходные вольтамперные

характеристики транзистора на основе сокристалла. Передаточные характеристики характеризуются умеренным гистерезисом, что, вероятно, связано с захватом зарядов при обратном сканировании. Устройство имело дырочный транспорт с подвижностью  $0.02 \text{ см}^2/\text{Вс}$  а пороговое напряжение составило  $-47 \text{ В}$ . Выходные характеристики имеют S-образную форму вблизи низких напряжений на стоке, что свидетельствует о проблемах с инжекцией заряда. Серия устройств продемонстрировала среднюю подвижность дырок и пороговое напряжение  $0.024 \pm 0.04 \text{ см}^2/\text{В}$  и  $-58 \pm 16$  соответственно, что сравнимо с литературными данными для подвижности заряда в полиморфах перилена ( $0.016$  и  $0.11 \text{ см}^2/\text{Вс}$  для  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм, соответственно).[330] Сложная слоистая структура сокристалла, возможный перенос заряда с дифенилантрацена на перилен и, вероятно, более разупорядоченная, дефектная упаковка в поверхностном слое могут являться причинами высокого порогового напряжения, затрудненной инжекции заряда и гистерезиса характеристик исследованных устройств.

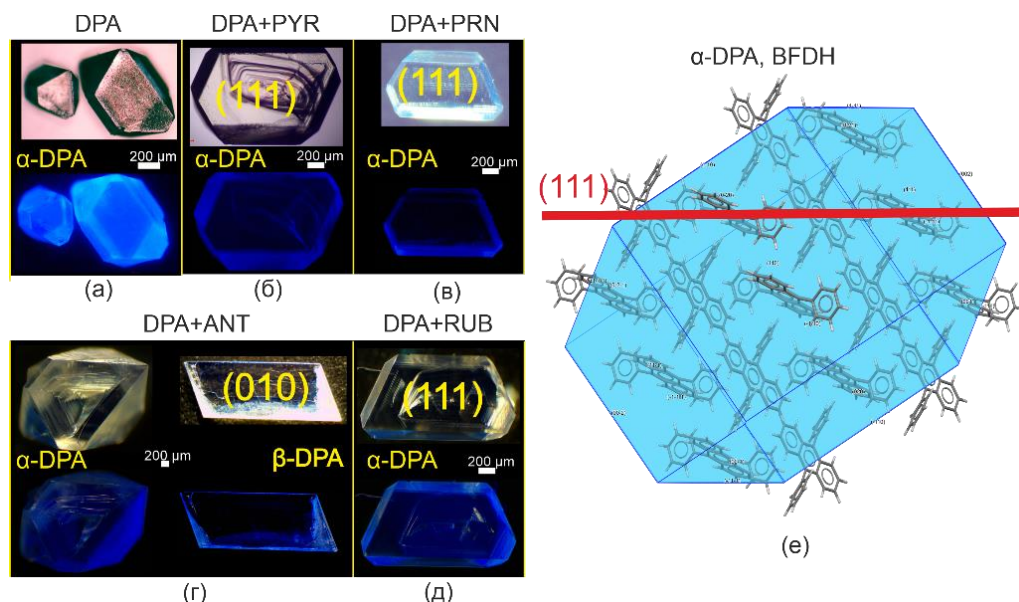
### **8.3 Полиморфизм 9,10-дифенилантрацена при кристаллизации в присутствии добавок**

В предыдущем разделе была продемонстрирована направленная кристаллизация перилена в присутствии добавки 9,10-дифенилантрацена. Дифенилантрацен является непланарным  $\pi$ -сопряженным соединением, которое также имеет полиморфные формы и может выступать модельным для исследования кристаллизации в присутствии добавок. По данным Кембриджской базы структурных данных, дифенилантрацен имеет три полиморфные модификации: термодинамически стабильную  $\alpha$ -форму и метастабильные  $\beta$ - и  $\gamma$ -формы. Отметим, что метастабильные формы имеют очень близкие параметры элементарной ячейки и часто кристаллизуются в виде смеси, методом сублимации или из расплава.[331] Дифенилантрацен был кристаллизован методом диффузии паров растворителей из системы толуол/*i*PrOH со следующими молекулами олигоаценов, используемых в качестве добавок: пирен, перилен, антрацен, тетрацен и рубрен (Рис. 189).



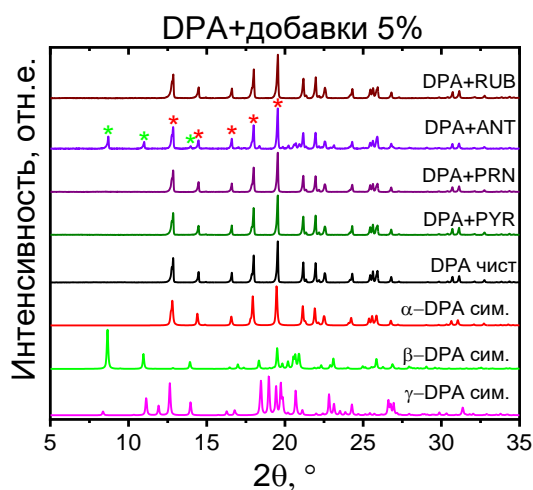
**Рисунок. 189.** Структура 9,10-дифенилантрацена и добавок с их молекулярной массой и значением растворимости в толуоле.

На рисунке 190а–д представлены оптические изображения кристаллов дифенилантрацена, выращенных в отсутствии и присутствии добавок в концентрации ~5%. Из системы толуол-*i*PrOH дифенилантрацен кристаллизуется в виде объемных кристаллов призматической формы, относящихся к  $\alpha$ -полиморфу (Рис. 190а). Кристаллизация с некоторыми добавками (пирена, перилена и рубрена) приводит к изменению морфологии кристаллов  $\alpha$ -DPA с призм на, относительно толстые, пластинки (Рис. 190б, в, д). Определение индексов Миллера граней этих кристаллов показывает, что главная грань пластинок имеет индексы (111). Анализ BFDH (Bravais–Friedel–Donnay–Harker) морфологии кристаллов  $\alpha$ -DPA показывает, что грань (111) соответствует чередующемуся горизонтальному и вертикальному расположению молекул относительно данной грани (Рис. 190е). Кристаллизация дифенилантрацена с антраценом приводит к сопутствующему полиморфизму  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм DPA (Рис. 190г), что подтверждается данными порошковой рентгеновской дифракции (Рис. 191).



**Рисунок 190.** Оптические микроизображения монокристаллов дифенилантрацена (а) без добавок и с добавками: (б) DPA+PYR, (в) DPA+PRN, (г) DPA+ANT и (д) DPA+RUB в проходящем свете (сверху) и при облучении синим светом (405 нм снизу); (е) BFDH морфология  $\alpha$ -DPA со срезом грани (111).

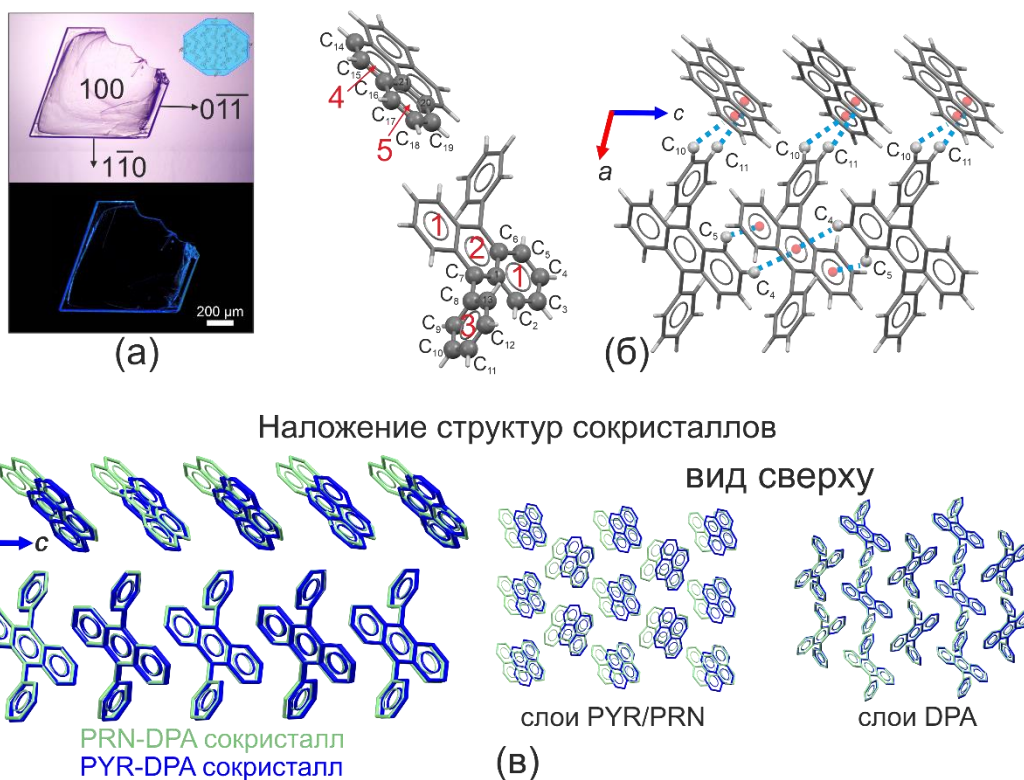
Фазовая чистота образцов была изучена методом порошковой дифракции. Дифрактограммы образцов чистого дифенилантрацена и с добавками пирена, перилена и рубрена соответствуют  $\alpha$ -DPA, дифрактограмма образца с антраценом соответствует смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм дифенилантрацена (Рис. 191).



**Рисунок 191.** Дифрактограммы образцов дифенилантрацена, полученных без добавок и с добавками (PYR, PRN, ANT, RUB с концентрацией 5% по отношению к DPA). Звездочками соответствующего цвета изображены пики относящиеся к  $\alpha$ - (красный) и  $\beta$ - (зеленый) DPA.

Сокристалл пирена и дифенилантрацена был обнаружен при кристаллизации соответствующих соединений (использовалась концентрация пирена ~5 мольн. %), как минорный продукт (поэтому, его почти не видно при записи дифрактограмм). Сокристалл

имеет морфологию ромбической пластинки и синий цвет фотолюминесценции, преимущественно на гранях кристалла (Рис. 192а). Главная грань кристалла имеет индексы Миллера (100). Соединения сокристаллизуются в моноклинной  $P2_1/c$  группе симметрии с половиной молекул обоих компонентов в независимой части (Рис. 192б) (параметры элементарной ячейки:  $a=16.431(1)$  Å,  $b=8.0200(3)$  Å,  $c=11.2057(7)$  Å;  $\beta=104.2057(7)^\circ$ ;  $D_{\text{выч.}}=1.237$  г см<sup>-3</sup>;  $R_f=0.051$ ). Сокристалл имеет слоистую упаковку с чередующимися слоями дифенилантрацена и пирена. Внутри слоя, молекулы дифенилантрацена образуют С-Н $\cdots\pi$  взаимодействия между антраценовыми фрагментами (Рис. 192б). Между собой слои дифенилантрацена и пирена образуют С-Н $\cdots\pi$  взаимодействия между фенильными группами дифенилантрацена и остовом пирена (Рис. 192б). Пирен в слое имеет паркетную упаковку со слабыми С-Н $\cdots\pi$  взаимодействиями, где Н $\cdots\text{Cg}$  расстояние составляет 3.4 Å, что больше 3.05 Å – допустимых для С-Н $\cdots\pi$  контактов.

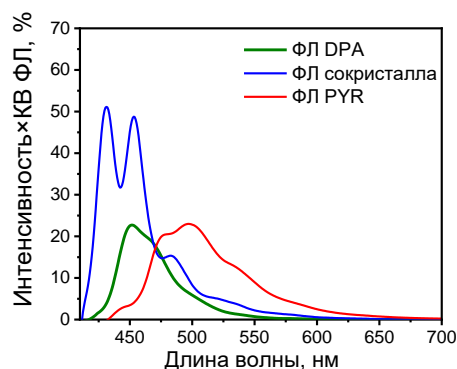


**Рисунок 192.** (а) Оптические микроизображения сокристалла пирена и дифенилантрацена в проходящем свете (сверху) и при облучении синим светом (снизу) в сравнении с его расчетной BFDH морфологией. (б) Молекулярная структура, нумерация атомов и циклов и С-Н $\cdots\pi$  взаимодействия в сокристаллах PYR-DPA. (в) Наложение кристаллических структур сокристаллов PYR-DPA (синий) и PRN-DPA (зеленый), вид сбоку и сверху.

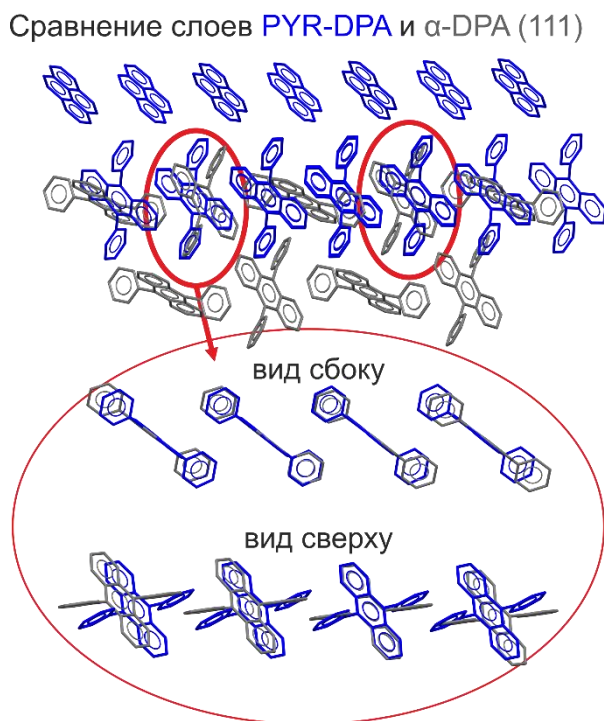
Примечательным является то, что сокристалл изоструктурен ранее полученному сокристаллу дифенилантрацена с периленом. Действительно, сокристаллы кристаллизуются в моноклинной группе симметрии  $P2_1/c$  и имеют схожие параметры

элементарной ячейки (напомним, что  $a=17.448(1)$  Å,  $b=7.9296(5)$  Å,  $c=11.1719(5)$  Å для PRN-DPA). Наложение слоев дифенилантрацена в сокристаллах показывает, что они имеют идентичную упаковку (Рис. 192в). Слои пирена и перилена имеют паркетную упаковку, с идентичным наклоном молекул и межмолекулярными взаимодействиями со слоем дифенилантрацена (Рис. 192в). Следует заметить, что для пирена не свойственно образовывать паркетную упаковку и во всех его известных полиморфных модификациях реализуется  $\pi$ -стекинг. Согласно рассчитанным энергиям межмолекулярных взаимодействий в сокристаллах, энергия C-H $\cdots\pi$  взаимодействий между молекулами пирена составляет -16 кДж/моль, тогда как для перилена – -25 кДж/моль. Большое расстояние между молекулами пирена в сокристалле делает кристаллическую упаковку менее плотной ( $D_{\text{выч}}=1.237$  г/см<sup>3</sup>) по сравнению с упаковкой PRN-DPA ( $D_{\text{выч}}=1.267$  г/см<sup>3</sup>).

Далее были изучены ФЛ свойства сокристалла PYR-DPA, а также кристаллов пирена методом интегрирующей сферы. На рис. 193 представлены соответствующие спектры ФЛ, нормированные на квантовый выход в максимуме.  $\alpha$ -полиморф дифенилантрацена имеет спектр ФЛ с максимумами при 450 нм и КВ ФЛ 23%. Поликристаллический образец пирена, полученный из толуола, продемонстрировал широкий спектр ФЛ с двумя максимумами ~475 нм и ~500 нм и КВ ФЛ 23%, что ниже, чем 68% для, выращенных из расплава, кристаллов пирена[303] и сравнимо с предыдущим сообщением о ФЛ-свойствах метилированных производных пирена.[332] Относительно низкое значение КВ ФЛ кристаллов пирена из раствора, можно объяснить наличием поликристаллических дефектов и плотной,  $\pi$ -стекинговой упаковкой молекул. Однако сокристалл PYR-DPA продемонстрировал ФЛ с гипсохромным сдвигом относительно дифенилантрацена и пирена с двумя максимумами ФЛ ~430 нм и 450 нм, а квантовый выход фотолюминесценции составил 51%, что можно объяснить, во-первых, низкодефектной структурой сокристалла, а во-вторых, менее плотной кристаллической структурой и нетипичной паркетной упаковкой молекул пирена внутри сокристалла.



**Рисунок 193.** Спектры фотолуминесценции, нормированные на КВ ФЛ в максимуме кристаллов  $\alpha$ -DPA (зеленый), поликристаллического образца пирена из толуола (красный) и сокристалла PYR–DPA (синий).



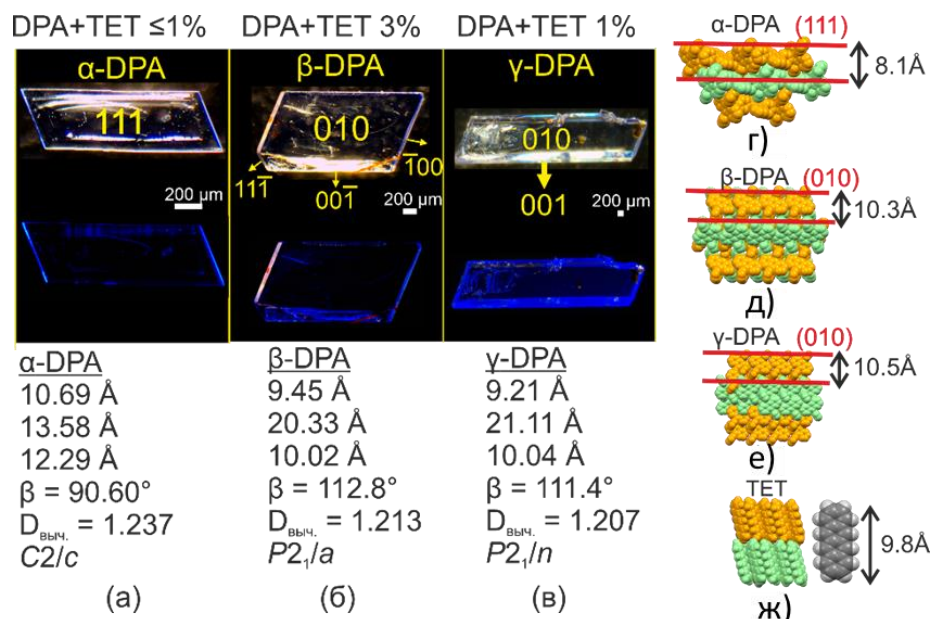
**Рисунок 194.** Наложение слоя (111) в  $\alpha$ -DPA (серый) со слоем DPA из сокристалла PYR-DPA (синий). Красными кружками показаны похожие фрагменты.

Исходя из данных анализа морфологии кристаллов  $\alpha$ -DPA, полученных в присутствии добавок, главной гранью кристаллов (грань с наибольшей площадью поверхности) является грань с индексами Миллера 111 (Рис. 190). Данное наблюдение указывает на то, что добавки ингибируют рост этой грани. Исходя из схожести структуры сокристаллов на основе дифенилантрацена с пиреном и периленом, можно предположить, сокристаллизация данных соединений происходит по схожим механизмам. В маточном растворе происходит послойное формирование кристаллов из-за сильного различия между молекулярной структурой дифенилантрацена пиреном/периленом (разной планарности).

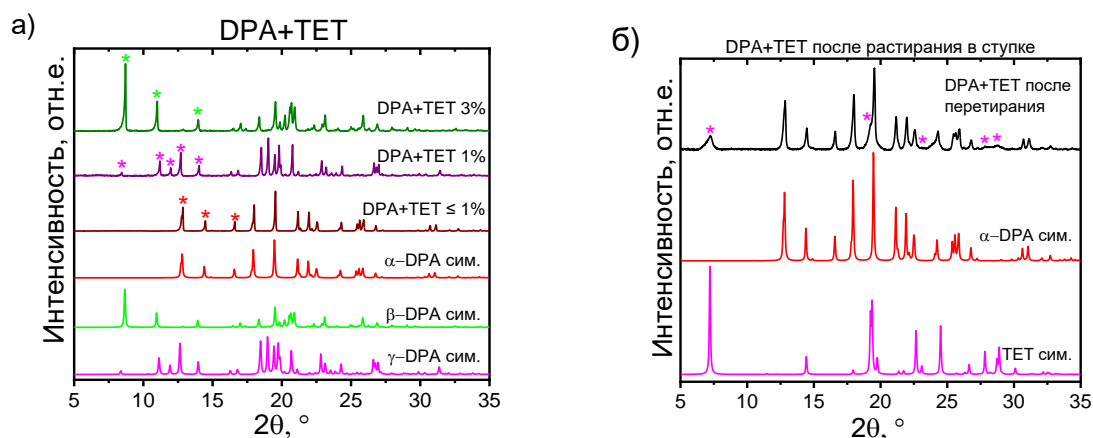
При сравнительном анализе кристаллических структур дифенилантрацена в полиморфах и в сокристалле DPA-PYR было обнаружено сходство расположения молекул в слое дифенилантрацена сокристалла с расположением молекул в  $\alpha$ -полиморфе (Рис. 194 – см. вид сверху и сбоку). Поэтому, при использовании пирена в качестве добавки не наблюдается образования полиморфов дифенилантрацена (эффекта кристаллизации метастабильной формы методом добавок не обнаруживается) – кристаллизуется та структура, которая наиболее близка к структуре сокристаллов (вероятно, выступающих в качестве зародышей).

#### **Тетрацен в качестве добавки**

Наиболее выраженный эффект контроля полиморфизма был обнаружен при использовании в качестве добавки тетрацена. Варьирование концентрации тетрацена позволяет воспроизводимо получать все три полиморфные модификации дифенилантрацена. При концентрации тетрацена ниже 1% кристаллизуется  $\alpha$ -форма с морфологией пластинок, с основной гранью (111) (Рис. 195а). Использование практически насыщенных концентраций тетрацена (до 3 мольн. %) приводит к пластинчатым кристаллам  $\beta$ -DPA (Рис. 195б), а промежуточных концентраций 1-2% – к  $\gamma$ -форме DPA (Рис. 195в). Данные порошковой рентгеновской дифракции подтверждают селективную кристаллизацию полиморфных форм дифенилантрацена (Рис. 196а). Влияние тетрацена на кристаллизацию полиморфных форма дифенилантрацена, вероятно, можно было бы рассмотреть, установив рентгеновскую структуру их сокристалла со сравнимым соотношением компонентов (как рассмотрено выше для перилена/пирена). Однако различные способы кристаллизации: при насыщенных концентрациях, методом физического парового транспорта, а также при растирании в ступке с каплей толуола (Рис. 196б) не привели к получению сокристаллов данных соединений, пригодных для обнаружения доступными методами.



**Рисунок 195.** (а-в) Оптические микроизображения кристаллов дифенилантрацена, полученных из растворов с различной концентрацией тетрацена, в проходящем свете (сверху) и при облучении синим светом (405 нм, снизу); (г-ж) молекулярная упаковка и высота молекулярного слоя полиморфных форм дифенилантрацена и тетрацена. Оранжевым и зеленым цветом выделены чередующиеся молекулярные слои.



**Рисунок 196.** (а) Данные порошковой рентгеновской дифракции образцов дифенилантрацена, кристаллизованных в присутствии тетрацена. (б) Дифрактограмма смеси DPA+TET после растирания в ступке с каплей толуола. Экспериментальные дифрактограммы сравниваются с симулированными дифрактограммами полиморфов дифенилантрацена и тетрацена, полученными из их монокристалльных данных. Звездочками соответствующего цвета изображены пики относящиеся к TET и  $\alpha$ -DPA (красный),  $\beta$ -DPA (зеленый) и  $\gamma$ -DPA (пурпурный).

Для объяснения влияния тетрацена на полиморфизм дифенилантрацена (ввиду отсутствия экспериментальных данных о структуре сокристаллов тетрацена и

дифенилантрацена) были проанализированы кристаллические структуры дифенилантрацена и тетрацена, в частности, следует обратить внимание на толщину молекулярных слоев (Рис. 195г-ж). Видно, что молекула тетрацена (и соответственно молекулярный слой в кристалле тетрацена) имеет схожую длину ( $\sim 10 \text{ \AA}$ ) с толщиной слоя дифенилантрацена в  $\beta$ - и  $\gamma$ -полиморфах (но не в  $\alpha$ -форме). Таким образом, можно предположить, что, молекулы (или их агрегаты) тетрацена встраиваются в слой дифенилантрацена или образуют соответствующие зародыши, которые способствуют кристаллизации слоистой структуры метастабильных полиморфов дифенилантрацена за счет инициирования послойной кристаллизации (вместо, так называемой, “кирпичной кладки” в  $\alpha$ -форме) со схожей толщиной молекулярных слоев.

Таким образом, в ходе работы был впервые использован метод кристаллизации в присутствии добавок для кристаллизации симметричных сопряженных малых молекул для органической оптоэлектроники. Общность подхода продемонстрирована на 3-х моделях планарных и непланарных ароматических систем. Помимо полиморфизма, показано также, что в некоторых случаях подход позволяет улучшить качество кристаллов и их оптические свойства. Серия модельных молекул ароматических углеводородов была протестирована в качестве добавок для контроля полиморфизма. Показано, что перилен преимущественно кристаллизуется в стабильную  $\alpha$ -форму и использование в качестве добавок антрацена, тетрацена и рубрена оказывает незначительное влияние на кристаллизацию перилена, тогда как 9,10-дифенилантрацен проявил определяющее влияние на полиморфизм перилена и морфологию кристаллов. Добавление дифенилантрацена способствовало кристаллизации метастабильной  $\beta$ -формы, содержание которой увеличивалось с увеличением концентрации добавки. Увеличение концентрации дифенилантрацена в маточном растворе позволило получить необычный сокристалл PRN-DPA, с соотношением компонентов 1:1. Анализ кристаллической структуры сокристалла показал слоистую упаковку с чередующимися слоями перилена и дифенилантрацена. Показано, что сокристалл имеет квантовый выход фотолюминесценции 45% и дырочную подвижность  $0.025 \text{ см}^2/\text{Вс}$ , на уровне известных полиморфов перилена. Установлено, что упаковка перилена в сокристалле очень похожа на упаковку  $\beta$ -полиморфа. Влияние дифенилантрацена на кристаллизацию перилена заключается в сильных межслоевых C-H $\cdots\pi$ -взаимодействиях, позволяющих слоям дифенилантрацена выступать в качестве темплата и индуцировать кристаллизацию перилена в паркетную структуру, соответствующую метастабильной  $\beta$ -форме перилена. Кроме того, можно отметить, что согласно полученным в предыдущих главах данным, желательно, чтобы добавка имела более широкую запрещенную зону по

сравнению с основным соединением, чтобы слабо влиять на оптоэлектронные характеристики материалов (что и реализуется в случае системы перилен-дифенилантрацен).

Подход кристаллизации в присутствии добавки также показан на примере кристаллизации 9,10-дифенилантрацена в присутствии тетрацена, который проявил воспроизводимое влияние на кристаллизацию метастабильных полиморфных модификаций дифенилантрацена, в зависимости от концентрации тетрацена. Также, кристаллизация дифенилантрацена и пирена позволила получить их стехиометрический сокристалл P<sub>YR</sub>-DPA (1:1), имеющий сегрегированную слоистую упаковку с чередующимися слоями дифенилантрацена и пирена. Сегрегированная структура сокристаллов подчеркивает молекулярную несовместимость непланарных и планарных молекул ароматических углеводородов для смешанной сокристаллизации. Молекулярная упаковка пирена внутри сокристалла уникальна и имеет паркетный мотив, тогда как в известных полиморфных модификациях пирена реализуется  $\pi$ -стекинг упаковка. Кроме того, сокристалл имеет яркую фотолюминесценцию с квантовым выходом 51%. Учитывая влияние добавок на морфологию дифенилантрацена, структуры сокристаллов и толщину слоя в кристаллах тетрацена, было предложено, что влияние тетрацена на полиморфизм дифенилантрацена заключается в стабилизации слоистой кристаллизации, соответствующей метастабильным полиморфам дифенилантрацена.

Представленный подход кристаллизации в присутствии добавок является новым для органической фотоники и электроники и может быть использован для селективного получения материалов с улучшенной структурой и требуемыми оптическими и электрофизическими свойствами. Кроме того, ценность данного подхода нельзя недооценивать и для других областей науки и технологий, в частности, органической и физической химии, кристаллографии и материаловедения.

## 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  $\sim 2$  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 воздействию 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.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы была получена и систематически исследована серия органических светоизлучающих и полупроводниковых материалов на основе производных тиофена, фенилена, фурана, винилена, флуорена и аценов. Представленные линейные соединения (в частности, тиофен- и фуран-фенилены, олигоацены) выступают перспективными для получения материалов, обладающих люминесценцией и полупроводниковыми свойствами. В свою очередь производные флуоренилидена, благодаря конформационной подвижности, имеют перспективы использования в качестве программируемых светоизлучающих материалов, с откликом на внешние воздействия (температура, растворитель, давление и пр.), что требуется для нанесения секретных изображений, механо-оптических сенсоров, датчиков давления. В ходе работы также был разработан ряд подходов для дизайна и настройки свойств исследуемых систем. Подход введения заместителей и замены гетероатомов востребован для получения материалов с желаемой электронной и кристаллической структурой, стабильностью, агрегацией, требуемыми оптическими и энергетическими характеристиками, а также необходимой полярностью и величиной транспорта зарядов. В частности, избирательно-замещенные производные представляются перспективными для полевых и светоизлучающих транзисторов, светодиодов и лазеров. Соединения с более длинной цепью сопряжения, возможно, будут востребованы для получения полевых устройств с низкими пороговыми напряжениями, зачастую, являющимися «узким местом» органических светотранзисторов. В ходе работы, также впервые получены органические полупроводниковые кристаллы, сочетающие механическую гибкость, люминесценцию и транспорт заряда, что открывает возможности для дальнейшей оптимизации геометрии и производительности устройств гибкой органической оптоэлектроники. Были развиты и супрамолекулярные подходы, такие, как направленная кристаллизация на наклонных подложках, позволяющая оптимизировать ориентацию и размеры кристаллических полупроводниковых доменов, полиморфизм, зависящий от внешних факторов (растворителя, температуры, механических воздействий), молекулярное допирование в относительно низких концентрациях, улучшающее люминесцентные характеристики заданного материала, и, наконец, кристаллизация в присутствии добавок, позволяющая улучшать качество кристаллов и/или получать метастабильные кристаллические фазы. Существенно, что в данной работе продемонстрирована широчайшая вариативность структуры (как химической, так и кристаллической) и свойств органических полупроводников – одного из ключевых преимуществ органических полупроводников перед традиционными, в частности,

кремниевыми. Это позволит органической электронике конкурировать с традиционной, используемой в настоящее время, и, вероятно, в будущем найти свои уникальные применения в науке, технике, промышленности, сельском хозяйстве, здравоохранении и в др. общественно значимых областях.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang Q., Hu W., Sirringhaus H., Müllen K. Recent Progress in Emerging Organic Semiconductors // *Advanced Materials*. – 2022. – Т. 34, № 22. – С. 2108701.
2. Zou S.-J., Shen Y., Xie F.-M., Chen J.-D., Li Y.-Q., Tang J.-X. Recent advances in organic light-emitting diodes: toward smart lighting and displays // *Materials Chemistry Frontiers*. – 2020. – Т. 4, № 3. – С. 788-820.
3. Luo D., Jang W., Babu D. D., Kim M. S., Wang D. H., Kyaw A. K. K. Recent progress in organic solar cells based on non-fullerene acceptors: materials to devices // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2022. – Т. 10, № 7. – С. 3255-3295.
4. Sirringhaus H. 25th Anniversary Article: Organic Field-Effect Transistors: The Path Beyond Amorphous Silicon // *Advanced Materials*. – 2014. – Т. 26. – С. 1319–1335.
5. Yuvaraja S., Nawaz A., Liu Q., Dubal D., Surya S. G., Salama K. N., Sonar P. Organic field-effect transistor-based flexible sensors // *Chemical Society Reviews*. – 2020. – Т. 49, № 11. – С. 3423-3460.
6. Han S.-T., Peng H., Sun Q., Venkatesh S., Chung K.-S., Lau S. C., Zhou Y., Roy V. A. L. An Overview of the Development of Flexible Sensors // *Advanced Materials*. – 2017. – Т. 29, № 33. – С. 1700375.
7. Li H., Shi Y., Han G., Liu J., Zhang J., Li C., Liu J., Yi Y., Li T., Gao X., Di C., Huang J., Che Y., Wang D., Hu W., Liu Y., Jiang L. Monolayer Two-dimensional Molecular Crystals for an Ultrasensitive OFET-based Chemical Sensor // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2020. – Т. 59, № 11. – С. 4380-4384.
8. Fang H.-H., Yang J., Feng J., Yamao T., Hotta S., Sun H.-B. Functional organic single crystals for solid-state laser applications // *Laser Photonics Review*. – 2014. – Т. 8, № 5. – С. 687-715.
9. Gierschner J., Shi J., Milián-Medina B., Roca-Sanjuán D., Varghese S., Park S. Luminescence in Crystalline Organic Materials: From Molecules to Molecular Solids // *Advanced Optical Materials*. – 2021. – Т. 9, № 13. – С. 2002251.
10. Liu J., Zhang H., Dong H., Meng L., Jiang L., Jiang L., Wang Y., Yu J., Sun Y., Hu W., Heeger A. J. High mobility emissive organic semiconductor // *Nature Communications*. – 2015. – Т. 6, № 1. – С. 10032.
11. McCulloch I., Heeney M., Bailey C., Genevicius K., MacDonald I., Shkunov M., Sparrowe D., Tierney S., Wagner R., Zhang W., Chabinyc M. L., Kline R. J., McGehee M. D., Toney M. F. Liquid-crystalline semiconducting polymers with high charge-carrier mobility // *Nature Materials*. – 2006. – Т. 5, № 4. – С. 328-333.

12. Hotta S., Yamao T. The thiophene/phenylene co-oligomers: exotic molecular semiconductors integrating high-performance electronic and optical functionalities // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – T. 21, № 5. – C. 1295-1304.
13. Gierschner J., Park S. Y. Luminescent distyrylbenzenes: tailoring molecular structure and crystalline morphology // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2013. – T. 1. – C. 5818-5832.
14. Gidron O., Bendikov M. alpha-Oligofurans: an emerging class of conjugated oligomers for organic electronics // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2014. – T. 53, № 10. – C. 2546-55.
15. Oniwa K., Kanagasekaran T., Jin T., Akhtaruzzaman M., Yamamoto Y., Tamura H., Hamada I., Shimotani H., Asao N., Ikeda S., Tanigaki K. Single crystal biphenyl end-capped furan-incorporated oligomers: influence of unusual packing structure on carrier mobility and luminescence // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2013. – T. 1, № 26. – C. 4163-4170.
16. Tsumura A., Koezuka H., Ando T. Macromolecular electronic device - field-effect transistor with a polythiophene thin-film // *Applied Physics Letters*. – 1986. – T. 49, № 18. – C. 1210-1212.
17. Podzorov V., Pudalov V. M., Gershenson M. E. Field-Effect Transistors on Rubrene Single Crystals With Parylene Gate Insulator // *Applied Physics Letters*. – 2003. – T. 82, № 11. – C. 1739-1741.
18. Hepp A., Heil H., Weise W., Ahles M., Schmechel R., von Seggern H. Light-Emitting Field-Effect Transistor Based on a Tetracene Thin Film // *Physical Review Letters*. – 2003. – T. 91, № 15. – C. 157406.
19. Liu C.-F., Liu X., Lai W.-Y., Huang W. Organic Light-Emitting Field-Effect Transistors: Device Geometries and Fabrication Techniques // *Advanced Materials*. – 2018. – T. 30, № 52. – C. 1802466.
20. Luo J., Xie Z., Lam J. W. Y., Cheng L., Chen H., Qiu C., Kwok H. S., Zhan X., Liu Y., Zhuc D., Tang B. Z. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole // *Chemical Communications*. – 2001. – T. 0, № 18. – C. 1740-1741.
21. Zhang Y., Xu W., Kong L., Han B., Cai Z., Shi J., Tong B., Dong Y., Tang B. Z. Turn-on fluorescent probe with aggregation-induced emission characteristics for polyazoles // *Materials Chemistry Frontiers*. – 2018. – T. 2. – C. 1779.
22. Mei J., Leung N. L. C., Kwok R. T. K., Lam J. W. Y., Tang B. Z. Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar! // *Chemical Reviews*. – 2015. – T. 115, № 21. – C. 11718–11940.
23. Cai X., Liu B. Aggregation-Induced Emission: Recent Advances in Materials and Biomedical Applications // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2020. – T. 59, № 25. – C. 9868-9886.

24. Jiang H., Hu P., Ye J., Li Y., Li H., Zhang X., Li R., Dong H., Hu W., Kloc C. Molecular Crystal Engineering: Tuning Organic Semiconductor from p-type to n-type by Adjusting Their Substitutional Symmetry // *Advanced Materials*. – 2017. – T. 29, № 10. – C. 1605053.
25. Chung H., Diao Y. Polymorphism as an emerging design strategy for high performance organic electronics // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2016. – T. 4. – C. 3915-3933.
26. Qin Z., Gao C., Wong W. W. H., Riede M. K., Wang T., Dong H., Zhen Y., Hu W. Molecular doped organic semiconductor crystals for optoelectronic device applications // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2020. – T. 8, № 43. – C. 14996-15008.
27. De Boer R. W. I., Gershenson M. E., Morpurgo A. F., Podzorov V. Organic Single-Crystal Field-Effect Transistors // *Physica Status Solidi A*. – 2004. – T. 201, № 6. – C. 1302-1331.
28. Postnikov V. A., Odarchenko Y. I., Iovlev A. V., Bruevich V. V., Pereverzev A. Y., Kudryashova L. G., Sobornov V. V., Vidal L., Chernyshov D., Luponosov Y. N., Borshchev O. V., Surin N. M., Ponomarenko S. A., Ivanov D. A., Paraschuk D. Y. Molecularly Smooth Single - Crystalline Films of Thiophene – Phenylene Co - Oligomers Grown at the Gas – Liquid Interface // *Crystal Growth and Design*. – 2014. – T. 14. – C. 1726-1737.
29. Diao Y., Shaw L., Bao Z., Mannsfeld S. C. B. Morphology control strategies for solution-processed organic semiconductor thin films // *Energy & Environmental Science*. – 2014. – T. 7. – C. 2145-2159.
30. Sonina A. A., Cheshkina D. S., Kazantsev M. S. Additive-Assisted Crystallization of 9,10-Diphenylanthracene // *Crystals*. – 2023. – T. 13, № 6. – C. 861
31. 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. – T. 23, № 4. – C. 2710-2720.
32. 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. – T. 7, № 2. – C. 238-248.
33. 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. – T. 46, № 44. – C. 21257-21267.
34. 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. – T. 6, № 16. – C. 2244-2255.

35. 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. – T. 31, № 48. – C. 2104638.
36. 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.
37. 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.
38. 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.
39. Kazantsev M. S., Sonina A. A., Koskin I. P., 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.
40. 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.
41. 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.
42. 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.
43. Kazantsev M. S., Beloborodov A. A., Kuimov A. D., Koskin I. P., Frantseva 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.
44. 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.
45. 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.
46. 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.
47. 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.
48. 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.
49. 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.
50. Forrest S. R., Thompson M. E. Introduction: Organic Electronics and Optoelectronics // *Chemical Reviews*. – 2007. – T. 107, № 4. – C. 923-925.
51. Letheby H. —On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline // *Journal of the Chemical Society*. – 1862. – T. 15, № 0. – C. 161-163.
52. McNeill R., Siudak R., Wardlaw J. H., Weiss D. E. Electronic Conduction in Polymers. I. The Chemical Structure of Polypyrrole // *Australian Journal of Chemistry*. – 1963. – T. 16, № 6. – C. 1056-1075.
53. Chiang C. K., Fincher C. R. J., Park Y. W., Heeger A. J., Shirakawa H., Louis E. J., Gau S. C., MacDiarmid A. G. Electrical conductivity in doped polyacetylene. // *Physical Review Letters*. – 1977. – T. 39, № 17. – C. 1098-101.

54. Akamatu H., Inokuchi H. On the Electrical Conductivity of Violanthrone, Iso-Violanthrone, and Pyranthrone // *The Journal of Chemical Physics*. – 2004. – T. 18, № 6. – C. 810-811.
55. Inokuchi H. Semi- and Photo-conductivity of Molecular Single Crystals. Anthracene and Pyrene // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1956. – T. 29, № 1. – C. 131-133.
56. Tang C. W., VanSlyke S. A. Organic electroluminescent diodes // *Applied Physics Letters*. – 1987. – T. 51, № 12. – C. 913-915.
57. Method and apparatus for controlling electric currents. / Lilienfeld J. E. – USA, 1930. – US14036326A.
58. Rotzoll R., Mohapatra S., Olariu V., Wenz R., Grigas M., Dimmler K., Shchekin O., Dodabalapur A. Radio frequency rectifiers based on organic thin-film transistors // *Applied Physics Letters*. – 2006. – T. 88, № 12. – C. 123502.
59. Baude P. F., Ender D. A., Haase M. A., Kelley T. W., Muyres D. V., Theiss S. D. Pentacene-based radio-frequency identification circuitry // *Applied Physics Letters*. – 2003. – T. 82, № 22. – C. 3964-3966.
60. Wang X., Gu Y., Xiong Z., Cui Z., Zhang T. Silk-Molded Flexible, Ultrasensitive, and Highly Stable Electronic Skin for Monitoring Human Physiological Signals // *Advanced Materials*. – 2014. – T. 26, № 9. – C. 1336-1342.
61. Zang Y., Zhang F., Huang D., Gao X., Di C.-a., Zhu D. Flexible suspended gate organic thin-film transistors for ultra-sensitive pressure detection // *Nature Communications*. – 2015. – T. 6, № 1. – C. 6269.
62. Xu W., Min S.-Y., Hwang H., Lee T.-W. Organic core-sheath nanowire artificial synapses with femtojoule energy consumption // *Science Advances* – T. 2, № 6. – C. e1501326.
63. Anisimov D. S., Chekusova V. P., Trul A. A., Abramov A. A., Borshchev O. V., Agina E. V., Ponomarenko S. A. Fully integrated ultra-sensitive electronic nose based on organic field-effect transistors // *Scientific Reports*. – 2021. – T. 11, № 1. – C. 10683.
64. Anisimov D. S., Abramov A. A., Gaidarzhi V. P., Kaplun D. S., Agina E. V., Ponomarenko S. A. Food Freshness Measurements and Product Distinguishing by a Portable Electronic Nose Based on Organic Field-Effect Transistors // *ACS Omega*. – 2023. – T. 8, № 5. – C. 4649-4654.
65. Veres J., Ogier S., Lloyd G., de Leeuw D. Gate insulators in organic field-effect transistors // *Chemistry of Materials*. – 2004. – T. 16, № 23. – C. 4543-4555.
66. Di C.-a., Liu Y., Yu G., Zhu D. Interface Engineering: An Effective Approach toward High-Performance Organic Field-Effect Transistors // *Accounts of Chemical Research*. – 2009. – T. 42, № 10. – C. 1573-1583.

67. Bürgi L., Richards T. J., Friend R. H., Siringhaus H. Close look at charge carrier injection in polymer field-effect transistors // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – T. 94, № 9. – C. 6129-6137.
68. Kawase T., Shimoda T., Newsome C., Siringhaus H., Friend R. H. Inkjet printing of polymer thin film transistors // *Thin Solid Films*. – 2003. – T. 438-439. – C. 279-287.
69. Fedorenko R. S., Kuevda A. V., Trukhanov V. A., Konstantinov V. G., Sosorev A. Y., Sonina A. A., Kazantsev M. S., Surin N. M., Grigorian S., Borshchev O. V., Ponomarenko S. A., Paraschuk D. Y. Luminescent High-Mobility 2D Organic Semiconductor Single Crystals // *Advanced Electronic Materials*. – 2022. – T. 8, № 7. – C. 2101281.
70. Heimel G., Salzmann I., Duhm S., Koch N. Design of Organic Semiconductors from Molecular Electrostatics // *Chemistry of Materials*. – 2011. – T. 23, № 3. – C. 359-377.
71. Dominskiy D. I., Kharlanov O. G., Trukhanov V. A., Sosorev A. Y., Sorokina N. I., Kazantsev M. S., Lazneva E. F., Gerasimova N. B., Sobolev V. S., Komolov A. S., Borshchev O. V., Ponomarenko S. A., Paraschuk D. Y. Polarity Switching in Organic Electronic Devices via Terminal Substitution of Active-Layer Molecules // *ACS Applied Electronic Materials*. – 2022. – T. 4, № 12. – C. 6345-6356.
72. Facchetti A., Yoon M. H., Marks T. J. Gate Dielectrics for Organic Field-Effect Transistors: New Opportunities for Organic Electronics // *Advanced Materials*. – 2005. – T. 17, № 14. – C. 1705-1725.
73. Borshchev O. V., Ponomarenko S. A. Self-Assembled Organic Semiconductors for Monolayer Field-Effect Transistors // *Polymer Science Series C*. – 2014. – T. 56, № 1. – C. 32-46.
74. Bruevich V. V., Glushkova A. V., Poimanova O. Y., Fedorenko R. S., Luponosov Y. N., Bakirov A. V., Shcherbina M. A., Chvalun S. N., Sosorev A. Y., Grodd L., Grigorian S., Ponomarenko S. A., Paraschuk D. Y. Large-Size Single-Crystal Oligothiophene-Based Monolayers for Field-Effect Transistors // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2019. – T. 11, № 6. – C. 6315-6324.
75. Fedorenko R. S., Kuevda A. V., Trukhanov V. A., Sosorev A. Y., Bakirov A. V., Dorokhov A. I., Surin N. M., Borshchev O. V., Ponomarenko S. A., Paraschuk D. Y. Luminescent 2D single crystals of thiophene–phenylene co-oligomers for field-effect devices // *Materials Chemistry Frontiers*. – 2022. – T. 6, № 21. – C. 3279-3295.
76. Lezama I. G., Morpurgo A. F. Progress in organic single-crystal field-effect transistors // *MRS Bulletin*. – 2013. – T. 38, № 1. – C. 51-56.
77. Klauk H. Organic thin-film transistors // *Chemical Society Reviews*. – 2010. – T. 39, № 7. – C. 2643-2666.

78. Gierschner J., Luer L., Milian-Medina B., Oelkrug D., Egelhaaf H.-J. Highly Emissive H-Aggregates or Aggregation-Induced Emission Quenching? The Photophysics of All-Trans para-Distyrylbenzene // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2013. – T. 4. – C. 2686–2697.
79. Podzorov V., Menard E., Borissov A., Kiryukhin V., Rogers J. A., Gershenson M. E. Intrinsic Charge Transport on the Surface of Organic Semiconductors // *Physical Review Letters*. – 2004. – T. 93, № 8. – C. 086602.
80. Zaumseil J., Sirringhaus H. Electron and ambipolar transport in organic field-effect transistors // *Chemical Reviews*. – 2007. – T. 107, № 4. – C. 1296-1323.
81. Gierschner J., Varghese S., Park S. Y. Organic Single Crystal Lasers: A Materials View // *Advanced Optical Materials*. – 2016. – T. 2. – C. 348-364.
82. Rost C., Karg S., Riess W., Loi M. A., Murgia M., Muccini M. Ambipolar light-emitting organic field-effect transistor // *Applied Physics Letters*. – 2004. – T. 85, № 9. – C. 1613-1615.
83. Swensen J. S., Yuen J., Gargas D., Buratto S. K., Heeger A. J. Light emission from an ambipolar semiconducting polymer field effect transistor: Analysis of the device physics // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – T. 102, № 1. – C. 013103.
84. Sirringhaus H. Device Physics of Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors // *Advanced Materials*. – 2005. – T. 17, № 20. – C. 2411-2425.
85. Stallinga P. Electronic Transport in Organic Materials: Comparison of Band Theory with Percolation/(Variable Range) Hopping Theory // *Advanced Materials*. – 2011. – T. 23, № 30. – C. 3356-3362.
86. Horowitz G. Organic Field-Effect Transistors // *Advanced Materials*. – 1998. – T. 10, № 5. – C. 365-377.
87. Bäessler H. Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study // *Physica status solidi (b)*. – 1993. – T. 175, № 1. – C. 15-56.
88. Kohler A., Bäessler H. Electronic and Optical Processes of Organic Semiconductors // *Electronic Processes in Organic Semiconductors* Wiley, 2015. – C. 405.
89. *Semiconductor Devices: Physics and Technology*, 3rd Edition. / Sze S. M., Lee M.-K.: Wiley, 2012. – 592 c.
90. Podzorov V., Sysoev S. E., Loginova E., Pudalov V. M., Gershenson M. E. Single-Crystal Organic Field Effect Transistors With the Hole Mobility Similar to  $8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  // *Applied Physics Letters*. – 2003. – T. 83, № 17. – C. 3504-3506.
91. Takeya J., Yamagishi M., Tominari Y., Hirahara R., Nakazawa Y., Nishikawa T., Kawase T., Shimoda T., Ogawa S. Very high-mobility organic single-crystal transistors with in-crystal conduction channels // *Applied Physics Letters*. – 2007. – T. 90, № 10. – C. 102120.

92. Wang X.-d., Wolfbeis O. S., Meier R. J. Luminescent probes and sensors for temperature // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – T. 42, № 19. – C. 7834-7869.
93. Gao R., Fang X., Yan D. Recent developments in stimuli-responsive luminescent films // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2019. – T. 7, № 12. – C. 3399-3412.
94. Yan D., Evans D. G. Molecular crystalline materials with tunable luminescent properties: from polymorphs to multi-component solids // *Materials Horizons*. – 2014. – T. 1, № 1. – C. 46-57.
95. Romero N. A., Nicewicz D. A. Organic Photoredox Catalysis // *Chemical Reviews*. – 2016. – T. 116, № 17. – C. 10075-10166.
96. Wu C., Chiu D. T. Highly Fluorescent Semiconducting Polymer Dots for Biology and Medicine // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2013. – T. 52, № 11. – C. 3086-3109.
97. Ng K. K., Zheng G. Molecular Interactions in Organic Nanoparticles for Phototheranostic Applications // *Chemical Reviews*. – 2015. – T. 115, № 19. – C. 11012-11042.
98. Li K., Liu B. Polymer-encapsulated organic nanoparticles for fluorescence and photoacoustic imaging // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – T. 43, № 18. – C. 6570-6597.
99. Principles of Fluorescence Spectroscopy Third Edition. / Lakowicz J. R.: Springer, 2006. – 954 c.
100. Mcrae E. G., Kasha M. Enhancement of Phosphorescence Ability Upon Aggregation of Dye Molecules // *Journal of Chemical Physics*. – 1958. – T. 28, № 4. – C. 721-722.
101. Gierschner J., Ehni M., Egelhaaf H. J., Medina B. M., Beljonne D., Benmansour H., Bazan G. C. Solid-State Optical Properties of Linear Polyconjugated Molecules: Pi-Stack Contra Herringbone // *Journal of Chemical Physics*. – 2005. – T. 123, № 14. – C. 144914.
102. Yang Z., Chi Z., Mao Z., Zhang Y., Liu S., Zhao J., Aldred M. P., Chi Z. Recent advances in mechano-responsive luminescence of tetraphenylethylene derivatives with aggregation-induced emission properties // *Materials Chemistry Frontiers*. – 2018. – T. 2. – C. 861-890.
103. Zhao J., Chi Z., Yang Z., Mao Z., Zhang Y., Ubba E., Chi Z. Recent progress in the mechanofluorochromism of distyrylanthracene derivatives with aggregation-induced emission // *Materials Chemistry Frontiers*. – 2018. – T. 2. – C. 1595-1608.
104. Tong H., Dong Y., Haubler M., Lam J. W. Y., Sung H. H.-Y., Williams I. D., Sun J., Tang B. Z. Tunable aggregation-induced emission of diphenyldibenzofulvenes // *Chemical Communications*. – 2006. – T. 2006. – C. 1133-1135.
105. Zeng Q., Li Z., Dong Y., Di C., Qin A., Hong Y., Ji L., Zhu Z., Jim C. K. W., Yu G., Li Q., Li Z., Liu Y., Qin J., Tang B. Z. Fluorescence enhancements of benzene-cored luminophors by restricted intramolecular rotations: AIE and AIEE effects // *Chemical Communications*. – 2007. – T. 0. – C. 70-72.

106. Dong Y., Lam J. W. Y., Qin A., Li Z., Sun J., Sung H. H.-Y., Williams I. D., Tang B. Z. Switching the light emission of (4-biphenyl)phenyldibenzofulvene by morphological modulation: crystallization-induced emission enhancement // *Chemical Communications*. – 2007. – T. 0. – C. 40-42.
107. Gopikrishna P., Iyer P. K. Monosubstituted Dibenzofulvene-Based Luminogens: Aggregation-Induced Emission Enhancement and Dual-State Emission // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – T. 120, № 46. – C. 26556–26568.
108. Gopikrishna P., Adil L. R., Iyer P. K. Bridge-driven aggregation control in dibenzofulvene–naphthalimide based donor–bridge–acceptor systems: enabling fluorescence enhancement, blue to red emission and solvatochromism // *Materials Chemistry Frontiers*. – 2017. – T. 1. – C. 2590-2598.
109. Gopikrishna P., Das D., Adil L. R., Iyer P. K. Saturated and Stable White Electroluminescence from Linear Single Polymer Systems Based on Polyfluorene and Mono-Substituted Dibenzofulvene Derivatives // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – T. 121, № 33. – C. 18137–18143.
110. Corrente G. A., Fabiano E., Manni F., Chidichimo G., Gigli G., Beneduci A., Capodilupo A.-L. Colorless to All-Black Full-NIR High-Contrast Switching in Solid Electrochromic Films Prepared with Organic Mixed Valence Systems Based on Dibenzofulvene Derivatives // *Chemistry of Materials*. – 2018. – T. 30, № 16. – C. 5610–5620.
111. Mikhnenko O. V., Blom P. W. M., Nguyen T.-Q. Exciton diffusion in organic semiconductors // *Energy & Environmental Science*. – 2015. – T. 8. – C. 1867-1888.
112. Scholes G. D. Long-range resonance energy transfer in molecular systems // *Annual Review of Physical Chemistry*. – 2003. – T. 54, № 1. – C. 57-87.
113. Luhman W. A., Holmes R. J. Investigation of Energy Transfer in Organic Photovoltaic Cells and Impact on Exciton Diffusion Length Measurements // *Advanced Functional Materials*. – 2011. – T. 21, № 4. – C. 764-771.
114. Koeppe R., Sariciftci N. S. Photoinduced Charge and Energy Transfer Involving Fullerene Derivatives // *Photochemical & Photobiological Sciences*. – 2006. – T. 5, № 12. – C. 1122-1131.
115. Huang C. F., Wu S. L., Huang Y. F., Chen Y. C., Chang S. T., Wu T. Y., Wu K. Y., Chuang W. T., Wang C. L. Packing Principles for Donor–Acceptor Oligomers from Analysis of Single Crystals // *Chemistry of Materials*. – 2016. – T. 28, № 15. – C. 5175–5190.
116. Rabideau P. W., Sygula A., Dhar R. K., Fronczek F. R. The preferred U-conformation of m-quinquephenyl. An X-ray crystal structure determination and molecular mechanics study // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1993. № 24. – C. 1795-1797.

117. Yoon S.-J., Chung J. W., Gierschner J., Kim K. S., Choi M.-G., Kim D., Park S. Y. Multistimuli Two-Color Luminescence Switching via Different Slip-Stacking of Highly Fluorescent Molecular Sheets // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – T. 132. – C. 13675–13683.
118. Aliaga-Gosalvez M. J., Demitri N., Dohr M., Roldao J. C., Park S. K., Oh S., Varghese S., Park S. Y., Olivier Y., Milián-Medina B., Resel R., Gierschner J. Crossed 2D versus Slipped 1D  $\pi$ -Stacking in Polymorphs of Crystalline Organic Thin Films: Impact on the Electronic and Optical Response // *Advanced Optical Materials*. – 2019. – T. 7, № 21. – C. 1900749.
119. Zhang Z., Wu Y.-S., Tang K.-C., Chen C.-L., Ho J.-W., Su J., Tian H., Chou P.-T. Excited-State Conformational/Electronic Responses of Saddle-Shaped N,N'-Disubstituted-Dihydrodibenzo[a,c]phenazines: Wide-Tuning Emission from Red to Deep Blue and White Light Combination // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – T. 137, № 26. – C. 8509-8520.
120. Zhang J., Xu B., Chen J., Ma S., Dong Y., Wang L., Li B., Ye L., Tian W. An Organic Luminescent Molecule: What Will Happen When the “Butterflies” Come Together? // *Advanced Materials*. – 2014. – T. 26, № 5. – C. 739-745.
121. Würthner F., Kaiser T. E., Saha-Möller C. R. J-aggregates: from serendipitous discovery to supramolecular engineering of functional dye materials // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – T. 50, № 15. – C. 3376-410.
122. Rösch U., Yao S., Wortmann R., Würthner F. Fluorescent H-Aggregates of Merocyanine Dyes // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2006. – T. 45, № 42. – C. 7026-7030.
123. Würthner F., Saha-Möller C. R., Fimmel B., Ogi S., Leowanawat P., Schmidt D. Perylene Bisimide Dye Assemblies as Archetype Functional Supramolecular Materials // *Chemical Reviews*. – 2016. – T. 116, № 3. – C. 962-1052.
124. Hoeben F. J. M., Jonkheijm P., Meijer E. W., Schenning A. P. H. J. About Supramolecular Assemblies of  $\pi$ -Conjugated Systems // *Chemical Reviews*. – 2005. – T. 105, № 4. – C. 1491-1546.
125. Mabesoone M. F. J., ter Huurne G. M., Palmans A. R. A., Meijer E. W. How Water in Aliphatic Solvents Directs the Interference of Chemical Reactivity in a Supramolecular System // *Journal of the American Chemical Society*. – 2020. – T. 142, № 28. – C. 12400-12408.
126. Wöhrle T., Wurzbach I., Kirres J., Kostidou A., Kapernaum N., Litterscheidt J., Haenle J. C., Staffeld P., Baro A., Giesselmann F., Laschat S. Discotic Liquid Crystals // *Chemical Reviews*. – 2016. – T. 116, № 3. – C. 1139-1241.
127. Hayer A., de Halleux V., Köhler A., El-Garouhy A., Meijer E. W., Barberá J., Tant J., Levin J., Lehmann M., Gierschner J., Cornil J., Geerts Y. H. Highly Fluorescent Crystalline and Liquid

- Crystalline Columnar Phases of Pyrene-Based Structures // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – T. 110, № 15. – C. 7653-7659.
128. Xie Z., Yang B., Li F., Cheng G., Liu L., Yang G., Xu H., Ye L., Hanif M., Liu S., Ma D., Ma Y. Cross Dipole Stacking in the Crystal of Distyrylbenzene Derivative: The Approach toward High Solid-State Luminescence Efficiency // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – T. 127, № 41. – C. 14152-14153.
129. Schweicher G., Olivier Y., Lemaire V., Geerts Y. H. What Currently Limits Charge Carrier Mobility in Crystals of Molecular Semiconductors? // *Israel Journal of Chemistry*. – 2014. – T. 54, № 5-6. – C. 595-620.
130. Lim J. A., Lee H. S., Lee W. H., Cho K. Control of the Morphology and Structural Development of Solution-Processed Functionalized Acenes for High-Performance Organic Transistors // *Advanced Functional Materials*. – 2009. – T. 19, № 10. – C. 1515-1525.
131. Takeyama Y., Ono S., Matsumoto Y. Organic single crystal transistor characteristics of single-crystal phase pentacene grown by ionic liquid-assisted vacuum deposition // *Applied Physics Letters*. – 2012. – T. 101, № 8. – C. 083303.
132. Anthony J. E. Functionalized Acenes and Heteroacenes for Organic Electronics // *Chemical Reviews*. – 2006. – T. 106, № 12. – C. 5028-5048.
133. Anthopoulos T. D., Singh B., Marjanovic N., Sariciftci N. S., Montaigne Ramil A., Sitter H., Cölle M., de Leeuw D. M. High performance n-channel organic field-effect transistors and ring oscillators based on C60 fullerene films // *Applied Physics Letters*. – 2006. – T. 89, № 21. – C. 213504.
134. Zhang X.-H., Kippelen B. High-performance C60 n-channel organic field-effect transistors through optimization of interfaces // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – T. 104, № 10. – C. 104504.
135. Braga D., Horowitz G. High-Performance Organic Field-Effect Transistors // *Advanced Materials*. – 2009. – T. 21, № 14-15. – C. 1473-1486.
136. Choi H. H., Cho K., Frisbie C. D., Sirringhaus H., Podzorov V. Critical assessment of charge mobility extraction in FETs // *Nature Materials*. – 2018. – T. 17, № 1. – C. 2-7.
137. Ma P., Kan J., Zhang Y., Hang C., Bian Y., Chen Y., Kobayashi N., Jiang J. The first solution-processable n-type phthalocyaninato copper semiconductor: tuning the semiconducting nature via peripheral electron-withdrawing octyloxycarbonyl substituents // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – T. 21, № 46. – C. 18552-18559.
138. Li L., Tang Q., Li H., Yang X., Hu W., Song Y., Shuai Z., Xu W., Liu Y., Zhu D. An Ultra Closely  $\pi$ -Stacked Organic Semiconductor for High Performance Field-Effect Transistors // *Advanced Materials*. – 2007. – T. 19, № 18. – C. 2613-2617.

139. Melville O. A., Lessard B. H., Bender T. P. Phthalocyanine-Based Organic Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2015. – T. 7, № 24. – C. 13105-13118.
140. Krupskaya Y., Gibertini M., Marzari N., Morpurgo A. F. Band-Like Electron Transport with Record-High Mobility in the TCNQ Family // *Advanced Materials*. – 2015. – T. 27, № 15. – C. 2453-2458.
141. Podzorov V. Organic single crystals: Addressing the fundamentals of organic electronics // *MRS Bulletin*. – 2013. – T. 38, № 01. – C. 15-24.
142. Sundar V. C., Zaumseil J., Podzorov V., Menard E., Willett R. L., Someya T., Gershenson M. E., Rogers J. A. Elastomeric Transistor Stamps: Reversible Probing of Charge Transport in Organic Crystals // *Science*. – 2004. – T. 303, № 5664. – C. 1644-1646.
143. Varghese S., Park S. K., Casado S., Fischer R. C., Resel R., Milian-Medina B., Wannemacher R., Park S. Y., Gierschner J. Stimulated Emission Properties of Sterically Modified Distyrylbenzene-Based H-Aggregate Single Crystals // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2013. – T. 4. – C. 1597-1602.
144. Koezuka H., Tsumura A., Ando T. Field-effect transistor with polythiophene thin film // *Synthetic Metals*. – 1987. – T. 18, № 1-3. – C. 699-704.
145. Heeger A. J. Semiconducting polymers: the Third Generation // *Chemical Society Reviews*. – 2010. – T. 39, № 7. – C. 2354-2371.
146. McCullough R. D. The Chemistry of Conducting Polythiophenes // *Advanced Materials*. – 1998. – T. 10, № 2. – C. 93-116.
147. Murphy A. R., Frechet J. M. J. Organic semiconducting oligomers for use in thin film transistors // *Chemical Reviews*. – 2007. – T. 107, № 4. – C. 1066-1096.
148. Horowitz G., Garnier F., Yassar A., Hajlaoui R., Kouki F. Field-effect transistor made with a sexithiophene single crystal // *Advanced Materials*. – 1996. – T. 8, № 1. – C. 52-54.
149. Katz H. E., Torsi L., Dodabalapur A. Synthesis, Material Properties, and Transistor Performance of Highly Pure Thiophene Oligomers // *Chemistry of Materials*. – 1995. – T. 7, № 12. – C. 2235-2237.
150. Ostojica P., Maccagnani P., Gazzano M., Cavallini M., Kengne J. C., Kshirsagar R., Biscarini F., Melucci M., Zambianchi M., Barbarella G. FET device performance, morphology and X-ray thin film structure of unsubstituted and modified quinquethiophenes // *Synthetic Metals*. – 2004. – T. 146, № 3. – C. 243-250.
151. Hajlaoui R., Fichou D., Horowitz G., Nessakh B., Constant M., Garnier F. Organic transistors using  $\alpha$ -octithiophene and  $\alpha, \omega$ -dihexyl- $\alpha$ -octithiophene: Influence of oligomer length versus molecular ordering on mobility // *Advanced Materials*. – 1997. – T. 9, № 7. – C. 557-561.

152. Dodabalapur A., Torsi L., Katz H. E. Organic Transistors: Two-Dimensional Transport and Improved Electrical Characteristics // *Science*. – 1995. – T. 268, № 5208. – C. 270-271.
153. Hajlaoui M. E., Garnier F., Hassine L., Kouki F., Bouchriha H. Growth conditions effects on morphology and transport properties of an oligothiophene semiconductor // *Synthetic Metals*. – 2002. – T. 129, № 3. – C. 215-220.
154. Fichou D. Structural order in conjugated oligothiophenes and its implications on opto-electronic devices // *Journal of Materials Chemistry*. – 2000. – T. 10, № 3. – C. 571-588.
155. Ponomarenko S., Kirchmeyer S. Synthesis and thermal behaviour of  $\alpha,\alpha'$ -didecyloligothiophenes // *Journal of Materials Chemistry*. – 2003. – T. 13, № 2. – C. 197-202.
156. Halik M., Klauk H., Zschieschang U., Schmid G., Ponomarenko S., Kirchmeyer S., Weber W. Relationship between molecular structure and electrical performance of oligothiophene organic thin film transistors // *Advanced Materials*. – 2003. – T. 15, № 11. – C. 917-+.
157. Reese C., Roberts M. E., Parkin S. R., Bao Z. Tuning Crystalline Solid-State Order and Charge Transport via Building-Block Modification of Oligothiophenes // *Advanced Materials*. – 2009. – T. 21. – C. 3678–3681.
158. Zhang L., Colella N. S., Liu F., Trahan S., Baral J. K., Winter H. H., Mannsfeld S. C. B., Briseno A. L. Synthesis, Electronic Structure, Molecular Packing/Morphology Evolution, and Carrier Mobilities of Pure Oligo-/Poly(alkylthiophenes) // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – T. 135, № 2. – C. 844-854.
159. Heidenhain S. B., Sakamoto Y., Suzuki T., Miura A., Fujikawa H., Mori T., Tokito S., Taga Y. Perfluorinated Oligo(p-Phenylene)s: Efficient n-Type Semiconductors for Organic Light-Emitting Diodes // *Journal of the American Chemical Society*. – 2000. – T. 122, № 41. – C. 10240-10241.
160. Facchetti A., Mushrush M., Yoon M.-H., Hutchison G. R., Ratner M. A., Marks T. J. Building Blocks for n-Type Molecular and Polymeric Electronics. Perfluoroalkyl- versus Alkyl-Functionalized Oligothiophenes ( $nT$ ;  $n = 2-6$ ). Systematics of Thin Film Microstructure, Semiconductor Performance, and Modeling of Majority Charge Injection in Field-Effect Transistors // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – T. 126, № 42. – C. 13859-13874.
161. Lee T., Landis C. A., Dhar B. M., Jung B. J., Sun J., Sarjeant A., Lee H.-J., Katz H. E. Synthesis, Structural Characterization, and Unusual Field-Effect Behavior of Organic Transistor Semiconductor Oligomers: Inferiority of Oxadiazole Compared with Other Electron-Withdrawing Subunits // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – T. 131, № 5. – C. 1692-1705.

162. Becker R. S., de Melo J. S., Macanita A. L., Elisei F. Comprehensive investigation of the solution photophysics and theoretical aspects of oligothiophenes of 1-7 rings // *Pure and Applied Chemistry*. – 1995. – T. 67, № 1. – C. 9-16.
163. Perepichka I. F., Perepichka D. F., Meng H., Wudl F. Light-Emitting Polythiophenes // *Advanced Materials*. – 2005. – T. 17, № 19. – C. 2281-2305.
164. Kölle P., Schnappinger T., de Vivie-Riedle R. Deactivation pathways of thiophene and oligothiophenes: internal conversion versus intersystem crossing // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – T. 18, № 11. – C. 7903-7915.
165. Hotta S., Kimura H., Lee S. A., Tamaki T. Synthesis of thiophene/phenylene co-oligomers. II [1]. Block and alternating co-oligomers // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 2000. – T. 37, № 2. – C. 281-286.
166. Hotta S., Shimizu Y., Yamao T., Goto M., Azumi R. Crystal Structure and FET Characteristics of an n-Type Thiophene/Phenylene Co-oligomer of 1,4-Bis{5-(trifluoromethyl)phenylthiophen-2-yl}benzene // *Chemistry Letters*. – 2009. – T. 38, № 3. – C. 294-295.
167. Katagiri T., Shimizu Y., Terasaki K., Yamao T., Hotta S. Light-emitting field-effect transistors made of single crystals of an ambipolar thiophene/phenylene co-oligomer // *Organic Electronics*. – 2011. – T. 12, № 1. – C. 8-14.
168. Bisri S. Z., Sawabe K., Imakawa M., Maruyama K., Yamao T., Hotta S., Iwasa Y., Takenobu T. Organic Single-Crystal Light-Emitting Transistor Coupling with Optical Feedback Resonators // *Scientific Reports*. – 2012. – T. 2. – C. 985.
169. Mizuno H., Maeda T., Yanagi H., Katsuki H., Aresti M., Quochi F., Saba M., Mura A., Bongiovanni G., Sasaki F., Hotta S. Optically Pumped Lasing from Single Crystals of a Cyano-Substituted Thiophene/Phenylene Co-Oligomer // *Advanced Optical Materials*. – 2014. – T. 2, № 6. – C. 529-534.
170. Hotta S., Yamao T., Bisri S. Z., Takenobu T., Iwasa Y. Organic single-crystal light-emitting field-effect transistors // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2014. – T. 2, № 6. – C. 965-980.
171. Lee S. A., Hotta S., Nakanishi F. Spectroscopic characteristics and intermolecular interactions of thiophene/phenylene co-oligomers in solutions // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2000. – T. 104, № 9. – C. 1827-1833.
172. Bisri S. Z., Takenobu T., Yomogida Y., Shimotani H., Yamao T., Hotta S., Iwasa Y. High Mobility and Luminescent Efficiency in Organic Single-Crystal Light-Emitting Transistors // *Advanced Functional Materials*. – 2009. – T. 19, № 11. – C. 1728-1735.

173. Komori T., Nakanotani H., Yasuda T., Adachi C. Light-emitting organic field-effect transistors based on highly luminescent single crystals of thiophene/phenylene co-oligomers // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2014. – T. 2. – C. 4918-4921.
174. Hotta S., Goto M. Crystal Structure Analysis of 2,5-Bis(4-biphenyl)thiophene // *Advanced Materials*. – 2002. – T. 14, № 7. – C. 498-501.
175. Yamao T., Ota S., Miki T., Hotta S., Azumi R. Improved sublimation growth of single crystals of thiophene/phenylene co-oligomers // *Thin Solid Films*. – 2008. – T. 516, № 9. – C. 2527-2531.
176. Yamao T., Miki T., Akagami H., Nishimoto Y., Ota S., Hotta S. Direct formation of thin single crystals of organic semiconductors onto a substrate // *Chemistry of Materials*. – 2007. – T. 19, № 15. – C. 3748-3753.
177. Yamao T., Juri K., Sakaguchi T., Sakurai Y., Kuriki H., Kamoi A., Hotta S. Melt Molding of Uniaxially-Oriented Crystal Domains onto a Substrate // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2010. – T. 49, № 8.
178. Yamao T., Taniguchi Y., Yamamoto K., Miki T., Ota S., Hotta S., Goto M., Azumi R. Anisotropic refractive indices of organic crystals of thiophene/phenylene Co-oligomers determined by microspectroscopic measurements // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2007. – T. 46, № 11. – C. 7478-7482.
179. Nagawa M., Hibino R., Hotta S., Yanagi H., Ichikawa M., Koyama T., Taniguchi Y. Emission gain narrowing from single crystals of a thiophene/phenylene co-oligomer // *Applied Physics Letters*. – 2002. – T. 80, № 4. – C. 544-546.
180. Ichikawa M., Hibino R., Inoue M., Haritani T., Hotta S., Koyama T., Taniguchi Y. Improved crystal-growth and emission gain-narrowing of thiophene/phenylene co-oligomers // *Advanced Materials*. – 2003. – T. 15, № 3. – C. 213-+.
181. Ichikawa M., Hibino R., Inoue M., Haritani T., Hotta S., Araki K., Koyama T., Taniguchi Y. Laser Oscillation in Monolithic Molecular Single Crystals // *Advanced Materials*. – 2005. – T. 17, № 17. – C. 2073-2077.
182. Yomogida Y., Takenobu T., Shimotani H., Sawabe K., Bisri S. Z., Yamao T., Hotta S., Iwasa Y. Green light emission from the edges of organic single-crystal transistors // *Applied Physics Letters*. – 2010. – T. 97, № 17. – C. 173301.
183. Yoon M.-H., Facchetti A., Stern C. E., Marks T. J. Fluorocarbon-Modified Organic Semiconductors: Molecular Architecture, Electronic, and Crystal Structure Tuning of Arene-versus Fluoroarene-Thiophene Oligomer Thin-Film Properties // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – T. 128, № 17. – C. 5792-5801.

184. Yamao T., Juri K., Kamoi A., Hotta S. Field-effect transistors based on organic single crystals grown by an improved vapor phase method // *Organic Electronics*. – 2009. – T. 10, № 7. – C. 1241-1247.
185. Ando S., Nishida J.-i., Tada H., Inoue Y., Tokito S., Yamashita Y. High Performance n-Type Organic Field-Effect Transistors Based on  $\pi$ -Electronic Systems with Trifluoromethylphenyl Groups // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – T. 127, № 15. – C. 5336-5337.
186. Dokiya S., Ono Y., Sasaki F., Hotta S., Yanagi H. Organic Light-Emitting Diodes with Heterojunction of Thiophene/Phenylene Co-Oligomer Derivatives // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2016. – T. 16. – C. 3194–3199.
187. Feriancová L., Balakirev D. O., Fedorenko R. S., Kuevda A. V., Trukhanov V. A., Svidchenko E. A., Surin N. M., Peregudova S. M., Dmitryakov P. V., Dubinets N. O., Fedorov Y. V., Putala M., Ponomarenko S. A., Paraschuk D. Y., Luponosov Y. N. Novel low-bandgap donor–acceptor thiophene-phenylene co-oligomers for light-emitting semiconductor devices // *Dyes and Pigments*. – 2023. – T. 215. – C. 111256.
188. Kabe R., Nakanotani H., Sakanoue T., Yahiro M., Adachi C. Effect of Molecular Morphology on Amplified Spontaneous Emission of Bis-Styrylbenzene Derivatives // *Advanced Materials*. – 2009. – T. 21, № 40. – C. 4034-4038.
189. Bartholomew G. P., Bazan G. C., Bu X., Lachicotte R. J. Packing Modes of Distyrylbenzene Derivatives // *Chemistry of Materials*. – 2000. – T. 12, № 5. – C. 1422–1430.
190. Park S. K., Kim J. H., Yoon S.-J., Kwon O. K., An B.-K., Park S. Y. High-Performance n-Type Organic Transistor with a Solution-Processed and Exfoliation-Transferred Two-Dimensional Crystalline Layered Film // *Chemistry of Materials*. – 2012. – T. 24, № 16. – C. 3263-3268.
191. Renak M. L., Bartholomew G. P., Wang S., Ricatto P. J., Lachicotte R. J., Bazan G. C. Fluorinated Distyrylbenzene Chromophores: Effect of Fluorine Regiochemistry on Molecular Properties and Solid-State Organization // *Journal of the American Chemical Society*. – 1999. – T. 121, № 34. – C. 7787–7799.
192. Piacenza M., Comoretto D., Burger M., Morandi V., Marabelli F., Martinelli C., Farinola G. M., Cardone A., Gigli G., Della Sala F. Raman Spectra of Poly(p-phenylenevinylene)s with Fluorinated Vinylene Units: Evidence of Inter-ring Distortion // *ChemPhysChem*. – 2009. – T. 10, № 8. – C. 1284-1290.
193. Egelhaaf H.-J., Gierschner J., Oelkrug D. Polarizability effects and energy transfer in quinquethiophene doped bithiophene and OPV films // *Synthetic Metals*. – 2002. – T. 127. – C. 221-227.

194. Deng J., Xu Y., Liu L., Feng C., Tang J., Gao Y., Wang Y., Yang B., Lu P., Yang W., Ma Y. An ambipolar organic field-effect transistor based on an AIE-active single crystal with a high mobility level of  $2.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  // *Chemical Communications*. – 2016. – T. 52, № 11. – C. 2370-2373.
195. Samdal S., Samuelsen E. J., Volden H. V. Molecular conformation of 2,2'-bithiophene determined by gas phase electron diffraction and ab initio calculations // *Synthetic Metals*. – 1993. – T. 59, № 2. – C. 259-265.
196. Gandini A. The irruption of polymers from renewable resources on the scene of macromolecular science and technology // *Green Chemistry*. – 2011. – T. 13, № 5. – C. 1061-1083.
197. Okada M., Tachikawa K., Aoi K. Biodegradable polymers based on renewable resources. III. copolyesters composed of 1,4:3,6-dianhydro-D-glucitol, 1,1-bis(5-carboxy-2-furyl)ethane and aliphatic dicarboxylic acid units // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1999. – T. 74, № 14. – C. 3342-3350.
198. Woo C. H., Beaujuge P. M., Holcombe T. W., Lee O. P., Fréchet J. M. J. Incorporation of Furan into Low Band-Gap Polymers for Efficient Solar Cells // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – T. 132, № 44. – C. 15547-15549.
199. Gidron O., Diskin-Posner Y., Bendikov M.  $\alpha$ -Oligofurans // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – T. 132, № 7. – C. 2148-2150.
200. Gidron O., Dadvand A., Sun W.-H., Chung I., Shimon L., Bendikov M., Perepichka D. Oligofuran-Containing Molecules for Organic Electronics // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2013. – T. 1. – C. 4358-4367.
201. Ferrón C. C., Delgado M. C. R., Gidron O., Sharma S., Sheberla D., Sheynin Y., Bendikov M., Navarrete J. T. L., Hernández V.  $\alpha$ -Oligofurans show a sizeable extent of  $\pi$ -conjugation as probed by Raman spectroscopy // *Chemical Communications*. – 2012. – T. 48, № 53. – C. 6732-6734.
202. Seixas de Melo J., Elisei F., Gartner C., Aloisi G. G., Becker R. S. Comprehensive Investigation of the Photophysical Behavior of Oligopolyfurans // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2000. – T. 104, № 30. – C. 6907-6911.
203. Becker R. S., Seixas de Melo J., Macanita A. L., Elisei F. Comprehensive Evaluation of the Absorption, Photophysical, Energy Transfer, Structural, and Theoretical Properties of  $O_{\pm}$ -Oligothiophenes with One to Seven Rings // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1996. – T. 100, № 48. – C. 18683-18695.
204. Gidron O., Dadvand A., Sheynin Y., Bendikov M., Perepichka D. F. Towards "green" electronic materials. [small  $\alpha$ ]-Oligofurans as semiconductors // *Chemical Communications*. – 2011. – T. 47, № 7. – C. 1976-1978.

205. Takimiya K., Kunugi Y., Konda Y., Niihara N., Otsubo T. 2,6-Diphenylbenzo[1,2-b:4,5-b']dichalcogenophenes: A New Class of High-Performance Semiconductors for Organic Field-Effect Transistors // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – T. 126, № 16. – C. 5084-5085.
206. Hutchison G. R., Ratner M. A., Marks T. J. Intermolecular Charge Transfer between Heterocyclic Oligomers. Effects of Heteroatom and Molecular Packing on Hopping Transport in Organic Semiconductors // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – T. 127, № 48. – C. 16866–16881.
207. Huang J.-D., Wen S.-H., Deng W.-Q., Han K.-L. Simulation of Hole Mobility in  $\alpha$ -Oligofuran Crystals // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2011. – T. 115, № 10. – C. 2140-2147.
208. Mitsui C., Soeda J., Miwa K., Tsuji H., Takeya J., Nakamura E. Naphtho[2,1-b:6,5-b']difuran: A Versatile Motif Available for Solution-Processed Single-Crystal Organic Field-Effect Transistors with High Hole Mobility // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – T. 134. – C. 5448-5451.
209. Hendsbee A. D., Sun J.-P., McCormick T. M., Hill I. G., Welch G. C. Unusual loss of electron mobility upon furan for thiophene substitution in a molecular semiconductor // *Organic Electronics*. – 2015. – T. 18. – C. 118-125.
210. Gierschner J., Cornil J., Egelhaaf H. J. Optical bandgaps of pi-conjugated organic materials at the polymer limit: Experiment and theory // *Advanced Materials*. – 2007. – T. 19, № 2. – C. 173-191.
211. Yin N., Wang L., Lin Y., Yi J., Yan L., Dou J., Yang H., Zhao X., Ma C. Effect of the  $\pi$ -conjugation length on the properties and photovoltaic performance of A- $\pi$ -D- $\pi$ -A type oligothiophenes with a 4,8-bis(thienyl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene core // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – T. 12. – C. 1788-1797.
212. Riaño Carnerero A., López Espejo G., Mancheño Real M. J., Eckstein B., González-Cano R. C., Melkonyan F. S., Facchetti A., Marks T. J., Casado J., López Navarrete J. T., Segura J. L., Ponce Ortiz R. Even and odd oligothiophene-bridged bis-naphthalimides for n-type and ambipolar organic field effect transistors // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2017. – T. 5. – C. 9439-9450.
213. Naibi Lakshminarayana A., Ong A., Chi C. Modification of acenes for n-channel OFET materials // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2018. – T. 6, № 14. – C. 3551-3563.
214. Kumagai S., Yu C. P., Nakano S., Annaka T., Mitani M., Yano M., Ishii H., Takeya J., Okamoto T. Role of Perfluorophenyl Group in the Side Chain of Small-Molecule n-Type Organic Semiconductors in Stress Stability of Single-Crystal Transistors // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2021. – T. 12, № 8. – C. 2095-2101.

215. Dou J.-H., Zheng Y.-Q., Yao Z.-F., Yu Z.-A., Lei T., Shen X., Luo X.-Y., Sun J., Zhang S.-D., Ding Y.-F., Han G., Yi Y., Wang J.-Y., Pei J. Fine-Tuning of Crystal Packing and Charge Transport Properties of BDOPV Derivatives through Fluorine Substitution // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – T. 137, № 50. – C. 15947-15956.
216. Maiti B., Wang K., Bhandari S., Bunge S. D., Twieg R. J., Dunietz B. D. Enhancing charge mobilities in selectively fluorinated oligophenyl organic semiconductors: a design approach based on experimental and computational perspectives // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2019. – T. 7, № 13. – C. 3881-3888.
217. Nakanotani H., Adachi C. Amplified Spontaneous Emission and Electroluminescence from Thiophene/Phenylene Co-Oligomer-Doped p-bis(p-Styrylstyryl)Benzene Crystals // *Advanced Optical Materials*. – 2013. – T. 1, № 6. – C. 422-427.
218. Cruz-Cabeza A. J., Reutzel-Edens S. M., Bernstein J. Facts and fictions about polymorphism // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – T. 44, № 23. – C. 8619-8635.
219. Gavezzotti A. Generation of possible crystal structures from molecular structure for low-polarity organic compounds // *Journal of the American Chemical Society*. – 1991. – T. 113, № 12. – C. 4622-4629.
220. Shi Q., Chen H., Wang Y., Xu J., Liu Z., Zhang C. Recent advances in drug polymorphs: Aspects of pharmaceutical properties and selective crystallization // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2022. – T. 611. – C. 121320.
221. Rivalta A., Giunchi A., Pandolfi L., Salzillo T., d'Agostino S., Werzer O., Schrode B., Demitri N., Mas-Torrent M., Brillante A., Della Valle R. G., Venuti E. Crystal alignment of surface stabilized polymorph in thioindigo films // *Dyes and Pigments*. – 2020. – T. 172. – C. 107847.
222. Yang Z., Wang H., Ma Y., Huang Q., Zhang J., Nie F., Zhang J., Li H. Isomeric Cocrystals of CL-20: A Promising Strategy for Development of High-Performance Explosives // *Crystal Growth & Design*. – 2018. – T. 18, № 11. – C. 6399-6403.
223. Chickos J. S., Braton C. M., Hesse D. G., Liebman J. F. Estimating entropies and enthalpies of fusion of organic compounds // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1991. – T. 56, № 3. – C. 927-938.
224. Shi J., Yoon S. J., Viani L., Park S. Y., Milián-Medina B., Gierschner J. Twist-Elasticity-Controlled Crystal Emission in Highly Luminescent Polymorphs of Cyano-Substituted Distyrylbenzene ( $\beta$ DCS) // *Advanced Optical Materials*. – 2017. – T. 5, № 21. – C. 1700340.
225. Troisi A., Orlandi G. Band Structure of the Four Pentacene Polymorphs and Effect on the Hole Mobility at Low Temperature // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – T. 109, № 5. – C. 1849-1856.

226. Takeya J., Yamagishi M., Tominari Y., Hirahara R., Nakazawa Y., Nishikawa T., Kawase T., Shimoda T., Ogawa S. Very high-mobility organic single-crystal transistors with in-crystal conduction channels // *Applied Physics Letters*. – 2007. – T. 90, № 10.
227. Giri G., Li R., Smilgies D.-M., Li E. Q., Diao Y., Lenn K. M., Chiu M., Lin D. W., Allen R., Reinspach J., Mannsfeld S. C. B., Thoroddsen S. T., Clancy P., Bao Z., Amassian A. One-dimensional self-confinement promotes polymorph selection in large-area organic semiconductor thin films // *Nature Communications*. – 2014. – T. 5, № 1. – C. 3573.
228. Pithan L., Cocchi C., Zschiesche H., Weber C., Zykov A., Bommel S., Leake S. J., Schäfer P., Draxl C., Kowarik S. Light Controls Polymorphism in Thin Films of Sexithiophene // *Crystal Growth & Design*. – 2015. – T. 15, № 3. – C. 1319-1324.
229. Huang L., Liao Q., Shi Q., Fu H., Ma J., Yao J. Rubrene micro-crystals from solution routes: their crystallography, morphology and optical properties // *Journal of Materials Chemistry*. – 2010. – T. 20, № 1. – C. 159-166.
230. Matsukawa T., Yoshimura M., Uchiyama M., Yamagishi M., Nakao A., Takahashi Y., Takeya J., Kitaoka Y., Mori Y., Sasaki T. Polymorphs of Rubrene Crystal Grown from Solution // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2010. – T. 49, № 8R. – C. 085502.
231. Diao Y., Tee B. C. K., Giri G., Xu J., Kim D. H., Becerril H. A., Stoltenberg R. M., Lee T. H., Xue G., Mannsfeld S. C. B., Bao Z. Solution coating of large-area organic semiconductor thin films with aligned single-crystalline domains // *Nature Materials*. – 2013. – T. 12. – C. 665–671.
232. Shi S., Liu L., Ouyang C., Wang D.-s., Wang Z., Chen L., Huang X. Enhancement of electronic conductivity of  $\text{LiFePO}_4$  by Cr doping and its identification by first-principles calculations // *Physical Review B*. – 2003. – T. 68, № 19. – C. 195108.
233. Kim K., Kim G., Kim S. I., Lee K. H., Lee W. Clarification of electronic and thermal transport properties of Pb-, Ag-, and Cu-doped p-type  $\text{Bi}_{0.52}\text{Sb}_{1.48}\text{Te}_3$  // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – T. 772. – C. 593-602.
234. Park S. K., Varghese S., Kim J. H., Yoon S.-J., Kwon O. K., An B.-K., Gierschner J., Park S. Y. Tailor-Made Highly Luminescent and Ambipolar Transporting Organic Mixed Stacked Charge-Transfer Crystals: An Isometric Donor-Acceptor Approach // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – T. 135, № 12. – C. 4757-4764.
235. Gierschner J., Egelhaaf H. J., Oelkrug D., Müllen K. Electronic deactivation and energy transfer in doped oligophenylenevinylene nanoparticles // *Journal of Fluorescence*. – 1998. – T. 8, № 1. – C. 37-44.
236. Oelkrug D., Tompert A., Gierschner J., Egelhaaf H.-J., Hanack M., Hohloch M., Steinhuber E. Tuning of Fluorescence in Films and Nanoparticles of Oligophenylenevinylenes // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1998. – T. 102, № 11. – C. 1902-1907.

237. Wang H., Li F., Gao B., Xie Z., Liu S., Wang C., Hu D., Shen F., Xu Y., Shang H., Chen Q., Ma Y., Sun H. Doped Organic Crystals with High Efficiency, Color-Tunable Emission toward Laser Application // *Crystal Growth & Design*. – 2009. – T. 9, № 11. – C. 4945-4950.
238. Nakanotani H., Saito M., Nakamura H., Adachi C. Emission Color Tuning in Ambipolar Organic Single-Crystal Field-Effect Transistors by Dye-Doping // *Advanced Functional Materials*. – 2010. – T. 20, № 10. – C. 1610-1615.
239. Maruyama M., Yamao T., Hotta S., Yanagi H. Hybrid crystals based on thiophene/phenylene co-oligomers // *Displays*. – 2013. – T. 34, № 5. – C. 442-446.
240. An M.-H., Ding R., Zhu Q.-C., Ye G.-D., Wang H., Du M.-X., Chen S.-N., Liu Y., Xu M.-L., Xu T., Wang W., Feng J., Sun H.-B. Well-Balanced Ambipolar Organic Single Crystals toward Highly Efficient Light-Emitting Devices // *Advanced Functional Materials*. – 2020. – T. 30, № 49. – C. 2002422.
241. Ding R., Dong F.-X., An M.-H., Wang X.-P., Wang M.-R., Li X.-B., Feng J., Sun H.-B. High-Color-Rendering and High-Efficiency White Organic Light-Emitting Devices Based on Double-Doped Organic Single Crystals // *Advanced Functional Materials*. – 2019. – T. 29, № 12. – C. 1807606.
242. Baronas P., Kreiza G., Mamada M., Maedera S., Adomėnas P., Adomėnienė O., Kazlauskas K., Adachi C., Juršėnas S. Enhanced Energy Transfer in Doped Bifluorene Single Crystals: Prospects for Organic Lasers // *Advanced Optical Materials*. – 2020. – T. 8, № 4. – C. 1901670.
243. Wang H., Zhao Y., Xie Z., Wang H., Wang B., Ma Y. The thermodynamic characteristics of organic crystal growth by physical vapor transport: towards high-quality and color-tunable crystal preparation // *CrystEngComm*. – 2014. – T. 16, № 21. – C. 4539-4545.
244. Parashchuk O. D., Mannanov A. A., Konstantinov V. G., Dominskiy D. I., Surin N. M., Borshchev O. V., Ponomarenko S. A., Pshenichnikov M. S., Paraschuk D. Y. Molecular Self-Doping Controls Luminescence of Pure Organic Single Crystals // *Advanced Functional Materials*. – 2018. – T. 28, № 21. – C. 1800116.
245. Qin Z., Gao C., Gao H., Wang T., Dong H., Hu W. Molecular doped, color-tunable, high-mobility, emissive, organic semiconductors for light-emitting transistors // *Science Advances* – T. 8, № 27. – C. eabp8775.
246. Oelkrag D., Egelhaaf H. J., Gierschner J., Tompert A. Electronic deactivation in single chains, nano-aggregates and ultrathin films of conjugated oligomers // *Synthetic Metals*. – 1996. – T. 76, № 1-3. – C. 249-253.
247. Sun Y., Forrest S. R. High-efficiency white organic light emitting devices with three separate phosphorescent emission layers // *Applied Physics Letters*. – 2007. – T. 91, № 26. – C. 263503.

248. Li C., Wei B., Kawaguchi K., Saito T., Kimura H., Ichikawa M., Taniguchi Y. Low-Voltage Driving Three-Peak White Organic Light Emitting Diodes with Color Conversion Hole Injection Layer Based on Host–Guest Energy Transfer // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2007. – T. 46, № 11R. – C. 7487.
249. Niemax J., Tripathi A. K., Pflaum J. Comparison of the electronic properties of sublimation- and vapor-Bridgman-grown crystals of tetracene // *Applied Physics Letters*. – 2005. – T. 86, № 12. – C. 122105.
250. Moon H., Zeis R., Borkent E.-J., Besnard C., Lovinger A. J., Siegrist T., Kloc C., Bao Z. Synthesis, Crystal Structure, and Transistor Performance of Tetracene Derivatives // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – T. 126, № 47. – C. 15322-15323.
251. Mas-Torrent M., Durkut M., Hadley P., Ribas X., Rovira C. High Mobility of Dithiophene-Tetrathiafulvalene Single-Crystal Organic Field Effect Transistors // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – T. 126, № 4. – C. 984-985.
252. Metherall J. P., Carroll R. C., Coles S. J., Hall M. J., Probert M. R. Advanced crystallisation methods for small organic molecules // *Chemical Society Reviews*. – 2023. – T. 52, № 6. – C. 1995-2010.
253. Minemawari H., Yamada T., Matsui H., Tsutsumi J. y., Haas S., Chiba R., Kumai R., Hasegawa T. Inkjet printing of single-crystal films // *Nature*. – 2011. – T. 475, № 7356. – C. 364-367.
254. Uemura T., Hirose Y., Uno M., Takimiya K., Takeya J. Very High Mobility in Solution-Processed Organic Thin-Film Transistors of Highly Ordered [1]Benzothieno[3,2-b]benzothiophene Derivatives // *Applied Physics Express*. – 2009. – T. 2, № 11. – C. 111501.
255. Soeda J., Hirose Y., Yamagishi M., Nakao A., Uemura T., Nakayama K., Uno M., Nakazawa Y., Takimiya K., Takeya J. Solution-Crystallized Organic Field-Effect Transistors with Charge-Acceptor Layers: High-Mobility and Low-Threshold-Voltage Operation in Air // *Advanced Materials*. – 2011. – T. 23, № 29. – C. 3309-3314.
256. Lee J. H., Lee Y. H., Ha Y. H., Kwon J., Pyo S., Kim Y.-H., Lee W. H. Semiconducting/insulating polymer blends with dual phase separation for organic field-effect transistors // *RSC Advances*. – 2017. – T. 7, № 13. – C. 7526-7530.
257. Kim H. M., Kang H. W., Hwang D. K., Lim H. S., Ju B.-K., Lim J. A. Metal–Insulator–Semiconductor Coaxial Microfibers Based on Self-Organization of Organic Semiconductor:Polymer Blend for Weavable, Fibriform Organic Field-Effect Transistors // *Advanced Functional Materials*. – 2016. – T. 26, № 16. – C. 2706-2714.

258. Qiu L., Lim J. A., Wang X., Lee W. H., Hwang M., Cho K. Versatile Use of Vertical-Phase-Separation-Induced Bilayer Structures in Organic Thin-Film Transistors // *Advanced Materials*. – 2008. – T. 20, № 6. – C. 1141-1145.
259. Yuan Y., Giri G., Ayzner A. L., Zoombelt A. P., Mannsfeld S. C. B., Chen J., Nordlund D., Toney M. F., Huang J., Bao Z. Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-centre spin-coating method // *Nature Communications*. – 2014. – T. 5, № 1. – C. 3005.
260. Sosorev A. Y., Nuraliev M. K., Feldman E. V., Maslennikov D. R., Borshchev O. V., Skorotetsky 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. – C. 11578-11588.
261. Starikova T. Y., Surin N. M., Borshchev O. V., Pisarev S. A., Svidchenko E. A., Fedorov Y. V., Ponomarenko S. A. A novel highly efficient nanostructured organosilicon luminophore with unusually fast photoluminescence // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2016. – T. 4, № 21. – C. 4699-4708.
262. Ponomarenko S. A., Kirchmeyer S., Halik M., Klauk H., Zschieschang U., Schmid G., Karbach A., Drechsler D., Alpatova N. M. 1,4-bis(5-decyl-2,2'-bithien-5-yl)benzene as new stable organic semiconductor for high performance thin film transistors // *Synthetic Metals*. – 2005. – T. 149, № 2-3. – C. 231-235.
263. Bolliger J. L., Frech C. M. Dichloro-Bis(aminophosphine) Complexes of Palladium: Highly Convenient, Reliable and Extremely Active Suzuki–Miyaura Catalysts with Excellent Functional Group Tolerance // *Chemistry – A European Journal*. – 2010. – T. 16, № 13. – C. 4075-4081.
264. Brouwer A. M. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report) // *Pure and Applied Chemistry*. – 2011. – T. 83, № 12. – C. 2213–2228.
265. deMello J. C., Wittmann H. F., Friend R. H. An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency // *Advanced Materials*. – 1997. – T. 9, № 3. – C. 230-232.
266. SAINT. Data Reduction and Frame Integration Program for the CCD Area-Detector System // Madison, Wisconsin, USA: Bruker Analytical X-ray Systems, 1997–2006.
267. Sheldrick G. M. SADABS, Program for area detector adsorption correction, Institute for Inorganic Chemistry // Goettingen, Germany: University of Goettingen, 1996.
268. Sheldrick G. M. A short history of SHELX // *Acta Crystallographica Section A*. – 2008. – T. 64. – C. 112-122.
269. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallographica Section C*. – 2015. – T. 71. – C. 3-8.

270. Spek A. L. Structure validation in chemical crystallography // *Acta Crystallographica Section D*. – 2009. – T. 65. – C. 148-155.
271. Turner M. J., McKinnon J. J., Wolff S. K., Grimwood D. J., Spackman P. R., Jayatilaka D., Spackman M. A. *Crystal Explorer 17* // University of Western Australia, 2017.
272. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato X. L., Marenich A., Bloino J., Janesko B. G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H. P., Ortiz J. V., Izmaylov A. F., Sonnenberg J. L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V. G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J. A., Peralta J., J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Millam J. M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J. B., J. F. D. Gaussian 09, Revision A.02 // Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2016.
273. Neese F., Wennmohs F., Becker U., Riplinger C. The ORCA quantum chemistry program package // *The Journal of Chemical Physics*. – 2020. – T. 152, № 22. – C. 224108.
274. Lu T., Chen F. Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer // *Journal of Computational Chemistry*. – 2012. – T. 33. – C. 580–592.
275. Becke A. D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. // *The Journal of Chemical Physics*. – 1993. – T. 98. – C. 5648–5652.
276. McLean A. D., Chandler G. S. Contracted Gaussian-Basis Sets for Molecular Calculations. 1. 2nd Row Atoms, Z=11-18. // *The Journal of Chemical Physics*. – 1980. – T. 72. – C. 5639–5648.
277. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory. // *Journal of Computational Chemistry*. – 2011. – T. 32. – C. 1456–1465.
278. Wiberg K. B. Application of the pople-santry-segal CNDO method to the cyclopropylcarbinyl and cyclobutyl cation and to bicyclobutane // *Tetrahedron*. – 1968. – T. 24, № 3. – C. 1083-1096.
279. Breneman C. M., Wiberg K. B. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials – the need for high sampling density in formamide conformational-analysis // *Journal of Computational Chemistry*. – 1990. – T. 11. – C. 361-373.
280. Bader R. F. W. Atoms in molecules // *Accounts of Chemical Research*. – 1985. – T. 18, № 1. – C. 9-15.

281. Johnson E. R., Keinan S., Mori-Sánchez P., Contreras-García J., Cohen A. J., Yang W. Revealing Noncovalent Interactions // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – T. 132, № 18. – C. 6498–6506.
282. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // *The Journal of Chemical Physics*. – 1999. – T. 110, № 13. – C. 6158-6170.
283. Ditchfield R., Hehre W. J., Pople J. A. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules // *The Journal of Chemical Physics*. – 1971. – T. 54, № 2. – C. 724-728.
284. Marcus R. A. On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I // *The Journal of Chemical Physics*. – 2004. – T. 24, № 5. – C. 966-978.
285. Tian H., Wang J., Shi J., Yan D., Wang L., Geng Y., Wang F. Novel thiophene-aryl co-oligomers for organic thin film transistors // *Journal of Materials Chemistry*. – 2005. – T. 15. – C. 3026-3033.
286. Oliva M. M., Pappenfus T. M., Melby J. H., Schwaderer K. M., Johnson J. C., McGee K. A., da Silva Filho D. A., Bredas J.-L., Casado J., Lopez Navarrete J. T. L. Comparison of Thiophene–Pyrrole Oligomers with Oligothiophenes: A Joint Experimental and Theoretical Investigation of Their Structural and Spectroscopic Properties // *Chemistry – A European Journal*. – 2010. – T. 16, № 23. – C. 6866–6876.
287. Briseno A. L., Tseng R. J., Ling M. M., Falcao E. H. L., Yang Y., Wudl F., Bao Z. High-Performance Organic Single-Crystal Transistors on Flexible Substrates // *Advanced Materials*. – 2006. – T. 18, № 17. – C. 2320–2324.
288. Raghuwanshi V., Bharti D., Tiwari S. P. Flexible organic field-effect transistors with TIPS-Pentacene crystals exhibiting high electrical stability upon bending // *Organic Electronics*. – 2016. – T. 31. – C. 177-182.
289. Krishna G. R., Devarapalli R., Lal G., Reddy C. M. Mechanically Flexible Organic Crystals Achieved by Introducing Weak Interactions in Structure: Supramolecular Shape Synthons // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – T. 38, № 41. – C. 13561–13567.
290. Sekitani T., Zschieschang U., Klauk H., Someya T. Flexible organic transistors and circuits with extreme bending stability // *Nature Materials*. – 2010. – T. 9. – C. 1015-1022.
291. Yi H. T., Payne M. M., Anthony J. E., Podzorov V. Ultra-flexible solution-processed organic field-effect transistors // *Nature Communications*. – 2012. – T. 3, № 1259. – C. 1259.
292. Zhang L., Wang H., Zhao Y., Guo Y., Hu W., Yu G., Liu Y. Substrate-Free Ultra-Flexible Organic Field-Effect Transistors and Five-Stage Ring Oscillators // *Advanced Materials*. – 2013. – T. 25, № 38. – C. 5455–5460.

293. *Mechanics of Materials* (6th ed.). / Beer F., Johnston E. R., Dewolf J. T., Mazurek D. F. – New York: McGraw-Hill, 2012.
294. Sherin P. S., Grilj J., Tsentalovich Y. P., Vauthey E. Ultrafast Excited-State Dynamics of Kynurenine, a UV Filter of the Human Eye // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2009. – T. 113, № 14. – C. 4953–4962.
295. Dereka B., Vauthey E. Direct local solvent probing by transient infrared spectroscopy reveals the mechanism of hydrogen-bond induced nonradiative deactivation // *Chemical Science*. – 2017. – T. 8. – C. 5057-5066.
296. Rapta P., Lukeš V., Idzik K. R., Beckert R., Dunsch L. On the Electrochemistry and Spectroelectrochemistry of Small Model Star-Shaped Compounds: 1,3,5-Triaryl-1-Methoxybenzenes and 2,4,6-Triaryl-1,3,5-Trimethoxybenzenes // *ChemPhysChem*. – 2012. – T. 13, № 19. – C. 2322-2330.
297. Zhang L., Wang X., Zhao X.-Y. The reversible mechanofluorochromic property of an asymmetric diketonate boron complex at room temperature // *Journal of Luminescence*. – 2018. – T. 202. – C. 420-426.
298. Hariharan P. S., Venkataramanan N. S., Moon D., Anthony S. P. Self-Reversible Mechanochromism and Thermochromism of a Triphenylamine-Based Molecule: Tunable Fluorescence and Nanofabrication Studies // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – T. 119, № 17. – C. 9460-9469.
299. Gong Y., He S., Li Y., Li Z., Liao Q., Gu Y., Wang J., Zou B., Li Q., Li Z. Partially Controlling Molecular Packing to Achieve Off–On Mechanochromism through Ingenious Molecular Design // *Advanced Optical Materials*. – 2020. – T. 8, № 8. – C. 1902036.
300. Gidron O., Varsano N., Shimon L. J. W., Leitus G., Bendikov M. Study of a bifuran vs. bithiophene unit for the rational design of [small pi]-conjugated systems. What have we learned? // *Chemical Communications*. – 2013. – T. 49, № 56. – C. 6256-6258.
301. Milian Medina B., Wasserberg D., Meskers S. C. J., Mena-Osteritz E., Bauerle P., Gierschner J. EDOT-Type Materials: Planar but Not Rigid // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2008. – T. 112, № 51. – C. 13282-13286.
302. Klukas F., Grunwald A., Menschel F., Müller T. J. J. Rapid pseudo five-component synthesis of intensively blue luminescent 2,5-di(hetero)arylfurans via a Sonogashira–Glaser cyclization sequence // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2014. – T. 10. – C. 672–679.
303. Katoh R., Suzuki K., Furube A., Kotani M., Tokumaru K. Fluorescence Quantum Yield of Aromatic Hydrocarbon Crystals // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – T. 113, № 7. – C. 2961-2965.

304. Lane J. R., Contreras-García J., Piquemal J.-P., Miller B. J., Kjaergaard H. G. Are Bond Critical Points Really Critical for Hydrogen Bonding? // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2013. – T. 9, № 8. – C. 3263-3266.
305. Schweicher G., Lemaur V., Niebel C., Ruzié C., Diao Y., Goto O., Lee W., Kim Y., Arlin J.-B., Karpinska J., Kennedy A. R., Parkin S. R., Olivier Y., Mannsfeld S. C. B., Cornil J., Geerts Y. H., Bao Z. Bulky End-Capped [1]Benzothieno[3,2-b]benzothiophenes: Reaching High-Mobility Organic Semiconductors by Fine Tuning of the Crystalline Solid-State Order // *Advanced Materials*. – 2015. – T. 27, № 19. – C. 3066–3072.
306. Milián Medina B., Anthony J. E., Gierschner J. Independent Tuning of Electronic Levels in Pentacene by Site-Specific Substitution // *ChemPhysChem*. – 2008. – T. 9, № 11. – C. 1519-1523.
307. Curtis M. D., Cao J., Kampf J. W. Solid-state packing of conjugated oligomers: from  $\pi$ -stacks to the herringbone structure // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – T. 126, № 13. – C. 4318-4328.
308. Milián-Medina B., Gierschner J. “Though It Be but Little, It Is Fierce”: Excited State Engineering of Conjugated Organic Materials by Fluorination // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2017. – T. 8, № 1. – C. 91-101.
309. Milián Medina B., Beljonne D., Egelhaaf H.-J., Gierschner J. Effect of fluorination on the electronic structure and optical excitations of  $\pi$ -conjugated molecules // *The Journal of Chemical Physics*. – 2007. – T. 126, № 11. – C. 111101.
310. Sharafy S., Muszkat K. A. Viscosity dependence of fluorescence quantum yields // *Journal of the American Chemical Society*. – 1971. – T. 93, № 17. – C. 4119-4125.
311. Haidekker M. A., Theodorakis E. A. Environment-sensitive behavior of fluorescent molecular rotors // *Journal of Biological Engineering*. – 2010. – T. 4, № 1. – C. 11.
312. Hestand N. J., Spano F. C. Expanded Theory of H- and J-Molecular Aggregates: The Effects of Vibronic Coupling and Intermolecular Charge Transfer // *Chemical Reviews*. – 2018. – T. 118, № 15. – C. 7069-7163.
313. Riehn R., Morgado J., Iqbal R., Moratti S. C., Holmes A. B., Volta S., Cacialli F. Electrochemical and Electroluminescent Properties of Random Copolymers of Fluorine- and Alkoxy-Substituted Poly(P-Phenylene Vinylene)S // *Macromolecules*. – 2000. – T. 33, № 9. – C. 3337-3341.
314. Raya A., Mora M. A. Theoretical study of perfluorinated oligothiophenes: electronic and structural properties // *Polymer*. – 2004. – T. 45, № 18. – C. 6391-6397.
315. Zhu L., Tong F., Salinas C., Al-Muhanna M. K., Tham F. S., Kisailus D., Al-Kaysi R. O., Bardeen C. J. Improved Solid-State Photomechanical Materials by Fluorine Substitution of 9-Anthracene Carboxylic Acid // *Chemistry of Materials*. – 2014. – T. 26, № 20. – C. 6007-6015.

316. Anger F., Breuer T., Ruff A., Klues M., Gerlach A., Scholz R., Ludwigs S., Witte G., Schreiber F. Enhanced Stability of Rubrene against Oxidation by Partial and Complete Fluorination // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – T. 120, № 10. – C. 5515-5522.
317. Saadeh H., Goodson T., Yu L. Synthesis of a Polyphenylene-co-furan and Polyphenylene-co-thiophene and Comparison of Their Electroluminescent Properties // *Macromolecules*. – 1997. – T. 30, № 16. – C. 4608-4612.
318. Battino R., Rettich T. R., Tominaga T. The Solubility of Oxygen and Ozone in Liquids // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1983. – T. 12, № 2. – C. 163-178.
319. Ozawa F., Hidaka T., Yamamoto T., Yamamoto A. Mechanism of reaction of trans-diarylbis(diethylphenylphosphine)palladium(II) complexes with aryl iodides to give biaryls // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1987. – T. 330, № 1. – C. 253-263.
320. Sun L., Zhu W., Yang F., Li B., Ren X., Zhang X., Hu W. Molecular cocrystals: design, charge-transfer and optoelectronic functionality // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – T. 20, № 9. – C. 6009-6023.
321. Weissbuch I., Popovitz-Biro R., Lahav M., Leiserowitz L. Understanding and control of nucleation, growth, habit, dissolution and structure of two- and three-dimensional crystals using 'tailor-made' auxiliaries // *Acta Crystallographica Section B*. – 1995. – T. 51. – C. 115-148.
322. Losev E. A., Mikhailenko M. A., Achkasov A. F., Boldyreva E. V. The effect of carboxylic acids on glycine polymorphism, salt and co-crystal formation. A comparison of different crystallisation techniques // *New Journal of Chemistry*. – 2013. – T. 37. – C. 1973-1981.
323. Simone E., Steeleab G., Nagy Z. K. Tailoring crystal shape and polymorphism using combinations of solvents and a structurally related additive // *CrystEngComm*. – 2015. – T. 17. – C. 9370–9379.
324. Poloni L. N., Zhu Z., Garcia-Vázquez N., Yu A. C., Connors D. M., Hu L., Sahota A., Ward M. D., Shtukenberg A. G. Role of Molecular Recognition in l-Cystine Crystal Growth Inhibition // *Crystal Growth and Design*. – 2017. – T. 17, № 5. – C. 2767–2781.
325. Poornachary S. K., Chow P. S., Tan R. B. H. Influence of Solution Speciation of Impurities on Polymorphic Nucleation in Glycine // *Crystal Growth and Design*. – 2008. – T. 8, № 1. – C. 179–185.
326. Denekamp C., Meikler O., Zelner M., Suwinska K., Eichen Y. Controlling the Crystal Morphology and Polymorphism of 2,4-Dinitroanisole // *Crystal Growth and Design*. – 2018. – T. 18, № 3. – C. 1350–1357.
327. Katritzky A. R., Jain R., Lomaka A., Petrukhin R., Maran U., Karelson M. Perspective on the Relationship between Melting Points and Chemical Structure // *Crystal Growth and Design*. – 2001. – T. 1, № 4. – C. 261–265.

328. Botoshansky M., Herbstein F. H., Kapon M. Towards a Complete Description of a Polymorphic Crystal: The Example of Perylene // *Helvetica Chimica Acta*. – 2003. – T. 86, № 4. – C. 1113-1128.
329. Sato K., Katoh R. Fluorescence properties of  $\beta$ -perylene crystals prepared by a physical vapor transport method under atmospheric pressure // *Chemical Physics Letters*. – 2019. – T. 730. – C. 312-315.
330. Hsieh C.-T., Chen C.-Y., Lin H.-Y., Yang C.-J., Chen T.-J., Wu K.-Y., Wang C.-L. Polymorphic Behavior of Perylene and Its Influences on OFET Performances // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – T. 122, № 28. – C. 16242-16248.
331. Salzillo T., Della Valle R. G., Venuti E., Brillante A., Siegrist T., Masino M., Mezzadri F., Girlando A. Two New Polymorphs of the Organic Semiconductor 9,10-Diphenylanthracene: Raman and X-ray Analysis // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – T. 120, № 3. – C. 1831-1840.
332. Iwasaki T., Murakami S., Takeda Y., Fukuhara G., Tohnai N., Yakiyama Y., Sakurai H., Kambe N. Molecular Packing and Solid-State Photophysical Properties of 1,3,6,8-Tetraalkylpyrenes // *Chemistry – A European Journal*. – 2019. – T. 25, № 65. – C. 14817-14825.