

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫЕ И ХРОМОФОРНЫЕ ФРАГМЕНТЫ. I. АРИЛЕНВИНИЛЕННЫ*

Г.Г. Абашев, *Институт технической химии УрО РАН*

А.Н. Бакиев, *Институт технической химии УрО РАН*

А.Н. Васянин, *Пермский государственный национальный исследовательский университет*

Е.А. Игнатенко, *Институт технической химии УрО РАН*

Е.А. Комиссарова, *Институт технической химии УрО РАН*

И.В. Лунегов, *Пермский государственный национальный исследовательский университет*

Д.Г. Селиванова, *Институт технической химии УрО РАН*

Е.В. Шкляева, *Естественно-научный институт ПГНИУ*

В процессе выполнения проекта (14-03-96003) нами получены и исследованы новые сопряженные системы типа D-π-D'-π-D (1), D-π-A-π-D (2) и D-A-D (3), содержащие электронодонорные и электроноакцепторные карбо- и гетероциклические фрагменты в разных сочетаниях. В данной статье описаны лишь те соединения, которые относятся ко второй D-π-A-π-D-группе. На основе мономеров, содержащих полимеризуемые фрагменты, химически и/или электрохимически получены поли/олиго(ариленивинилены). Исследованы оптические свойства и электрохимические свойства синтезированных соединений, рассчитаны значения энергий ВЗМО и НСМО, а также значения ширины запрещенных зон (E_g^{opt} и E_g^{elc}). Для некоторых из синтезированных соединений выполнены квантово-химические расчеты энергий граничных орбиталей, ширины запрещенной зоны. Определена пленкообразующая способность всех новых соединений, изучена структура и морфология пленок, полученных разными методами: электрохимическим осаждением, центрифугированием (spin-coating), испарением. Начато исследование поведения некоторых из синтезированных полимеров в растворе, определение отдельных электрокинетических характеристик, размеров частиц и характер их изменения во времени.

Ключевые слова: *π-сопряженные системы, гетероциклы, доноры, акцепторы, мономеры, олигомеры, малые молекулы, push-pull хромофоры, внутримолекулярный перенос заряда, электрохимическое окисление, энергия граничных орбиталей, тонкие пленки.*

* Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (012011461916) и РФФИ (№№ 14-03-00341а, 14-03-96003р_урал_а). Инструментальные исследования выполнены на приборах, приобретенных за счет средств программы Национальных исследовательских университетов.

Синтез протяженных π -сопряженных систем является одним из важных направлений создания органических материалов, которые можно использовать для создания устройств молекулярной электроники. Чаще всего такие системы представляют собой молекулу-хромофор; push-pull эффект этих систем определяется свойствами донорной и акцепторной частей, входящих в их состав. Такие гетероциклы, как пиридин, пиримидин, диазины, хиноксалин, изохинолин, различные оксадиазолы, бензимидазолы и другие включаются в структуру хромофоров как электроноакцепторные фрагменты. В качестве донорных компонентов в такие системы встраиваются электроноизбыточные ароматические карбоциклические и гетероциклические фрагменты. Среди карбоциклических фрагментов традиционно используются 9,9-дизамещенные флуорены, 1,4-диалкилзамещенные бензолы, характер разветвления и длина цепи алкильных заместителей в которых определяет, например, светоизлучающие свойства как мономеров, так и полученных на их основе олигомеров и полимеров. Кроме того, замещенное бензольное кольцо часто рассматривается как линкер между донорной и акцепторной частями сопряженной системы. В последнее время в качестве донорной составляющей в хромофорах все чаще применяется ферроцен, который является наиболее распространенным металлоорганическим редокс-фрагментом, включаемым в состав различных полимеров. Его широкий диапазон прикладных свойств обусловлен присутствием ферроцену особенностями физических и химических свойств. Термическая устойчивость ферроцена, высокое давление пара, низкая токсичность, хорошая растворимость в органических растворителях, ароматичность структуры, богатство химических превращений, а также его окислительно-восстановительные свойства обусловили существование постоянного интереса к исследованию свойств и возможностей его использования в качестве структурной субъединицы

[1–5]. Легкость, обратимость и стабильность одноэлектронного окисления ферроцена интенсивно используется при создании материалов для молекулярной электроники. В качестве донорных гетероциклических ароматических составляющих сопряженной цепи применяются такие электроноизбыточные гетероциклы, как замещенные и незамещенные тиофен, 3,4-этилендиокситиофен (EDOT), пиррол, 2,5-ди(2-тиенил)пиррол, карбазол, фенотиазин, индол, тетратиофульвален. В результате присутствия в структуре соединения одновременно донорных и акцепторных групп в системе происходит процесс внутримолекулярного переноса заряда (ICT), который может, в частности, вызывать проявление и люминесцентных свойств. Очень важна способность подобных азотсодержащих гетероциклов к протонированию, образованию водородных связей, а также хелатных комплексов. Эти соединения могут образовывать супрамолекулярные ансамбли, которые, в свою очередь, возможно использовать, например, как сенсоры.

Нами синтезированы две большие группы полиарилениленов (PAgV). В первой группе гетероциклическим ядром служит электрононасыщенный N-замещенный карбазол, во второй – электронодефицитный пиримидин. Для получения первой группы поли(арилениленов) была использована схема, представленная ниже (рис. 1), для выполнения которой использованы такие синтетические подходы, как бромирование карбазола и толильных фрагментов с помощью N-бромсукцинимидом (NBS), кросс-сочетание в условиях реакции Сузуки, полимеризация по Гилчу [6].

На основе выполненных оптических и электрохимических измерений для полимеров **8** и **9** вычислены значения НОМО, LUMO и E_g^{elc} : для полимера **9** они составили $-6,15$ эВ, $-4,18$ эВ и $2,97$ эВ ($E_g^{opt} = 3,12$ эВ) соответственно. Для полимера **8** – НОМО = $-5,00$ эВ, LUMO = $-4,09$ эВ, $E_g^{elc} = 1,90$ эВ ($E_g^{opt} = 2,88$ эВ), что характерно для соединений, которые

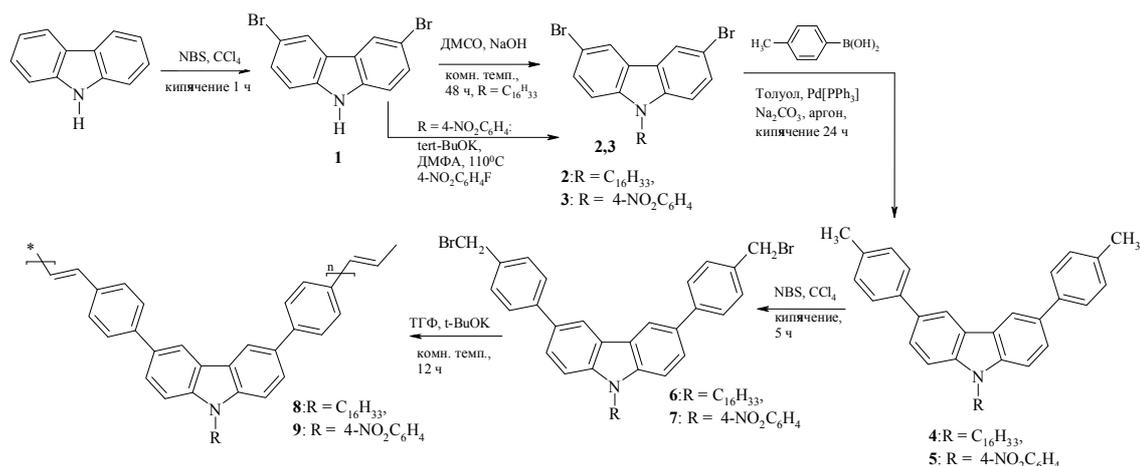


Рис. 1

далее могут использоваться для устройств органической электроники. Для исследования электрохимической устойчивости полимера **8** на поверхность ИТО-электрода (стеклянная пластинка, покрытая проводящим слоем индий-олово оксида) методом центрифугирования (spin-coating) была нанесена пленка из раствора этого полимера в CH₂Cl₂. С помощью атомно-силового микроскопа NTegro-Prima была визуализирована и исследована тонкая структура этой пленки. Двумерное изображение этой пленки показано на рис. 2. Видно, что полимер образует равномерную, практически однородную пленку, в которой содержатся небольшие вкрапления.

Тонкая структура пленки полимера **8** и проводимость исследовались методом сканирующей туннельной микроскопии. В результате сканирования было получе-

но 2D изображение поверхности (рис. 3, а, б), на котором отчетливо видны полимерные фрагменты размером 7×7 нм.

Для получения второй группы поли(ариленивиленов), содержащих пиримидиновое ядро, была использована схема синтеза, представленная на рис. 4, для осуществления которой использованы конденсация Кневенагеля, О- и S-алкилирование, NBSбромирование и полимеризация по Гилчу [7–8]. В настоящее время получено шесть полимеров **P1-P6**. Полученные полимеры имеют Y-образное очертание основного фрагмента цепи (рис. 5), подобные структуры обычно называют изогнутыми, седлообразными или бананообразными (*banana*, *bow-like*, *bent-shaped*). Многие из таких соединений проявляют нелинейные оптические свойства и являются хромофорами с двухфотонным поглощением и, как результат,

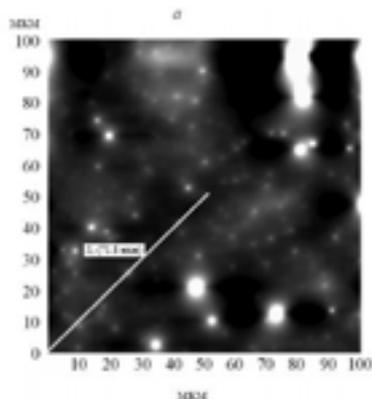


Рис. 2. 2D-АСМ-изображение (100×100 мкм) пленки полимера **8**

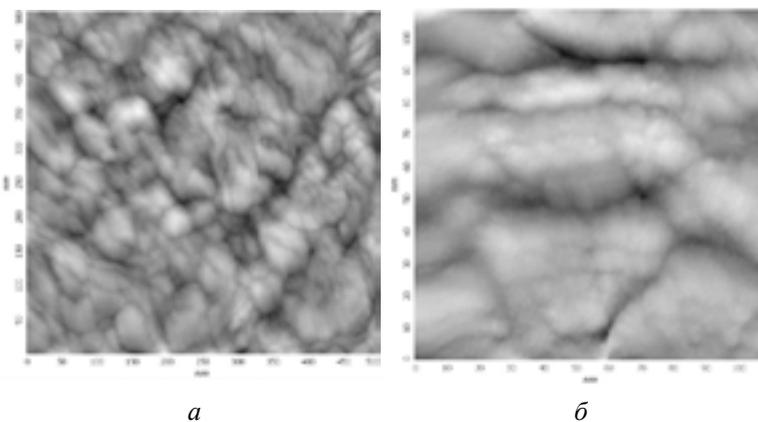
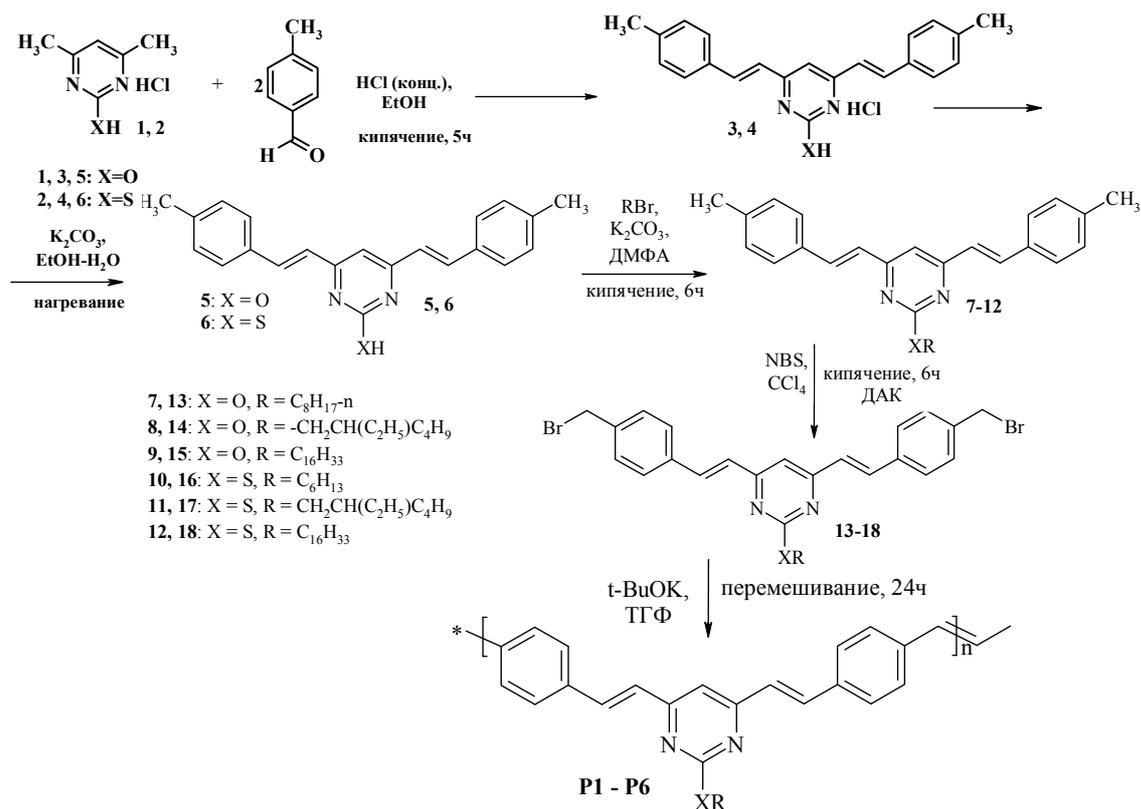


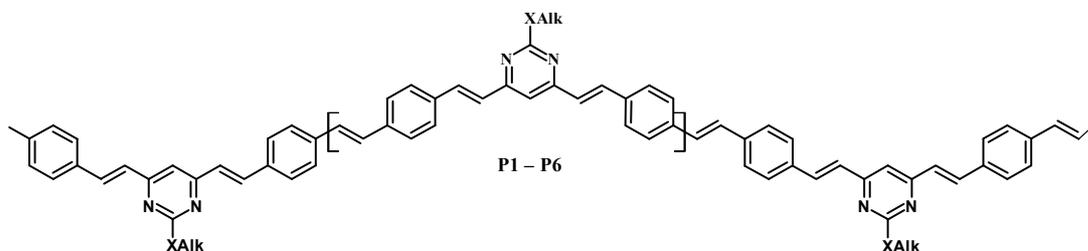
Рис. 3. 2D-СТМ-изображение пленки полимера **8** 500×500 нм (а) и 100×100 нм (б)



P1: X = O, R = C₈H_{17-n}; **P2:** X = O, R = CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉; **P3:** X = O, R = C₁₆H₃₃;

P4: X = S, R = C₆H₁₃; **P5:** X = S, R = CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉; **P6:** X = S, R = C₁₆H₃₃.

Рис. 4



P1: X=O, Alk=C₈H₁₇; **P2:** X=O, Alk=CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉; **P3:** X=O, Alk=C₁₆H₃₃;

P4: X=S, Alk=C₆H₁₃; **P5:** X=S, Alk=CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉; **P6:** X=S, Alk=C₁₆H₃₃.

Рис. 5

могут использоваться в двухфотонной флуоресцентной микроскопии [9–12]. Такие соединения находят применение в качестве активных компонентов для модуляции оптических сигналов, в фотодинамической терапии онкологических заболеваний и инфекционных болезней.

Исследованы пленкообразующие свойства полимеров **P1-P6**, характер полученных в результате пленок, а также

зависимость структуры пленок от метода их нанесения на поверхность субстрата (рис. 6–8).

Известно, что 4,6-ди(2-*Ar*-винил)пиримидины обладают интересными оптическими свойствами и часто используются как флуоресцентные хромофоры. Им свойственны низкие значения энергии НОМО-LUMO переходов и высокие значения квантовых выходов флуоресценции

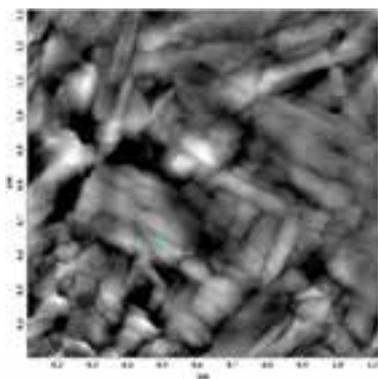


Рис. 6. 2D-СТМ-изображение поверхности полимера **P2** (1×1 мкм), полученной методом испарения

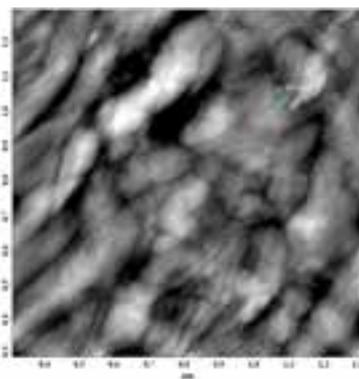


Рис. 7. 2D-СТМ-изображение поверхности полимера **P2** (1×1 мкм), полученной методом *spin-coating*

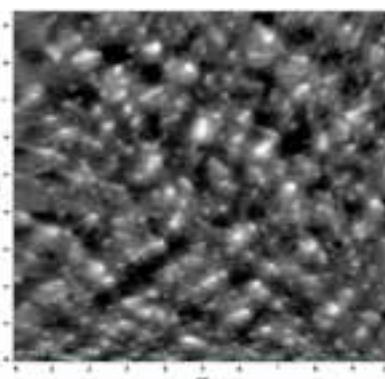


Рис. 8. 2D АСМ-изображение (10×10 мкм) поверхности пленки полимера **P5** (метод центрифугирования)

[13–16]. В результате выполненных измерений показано, что полученные нами полимеры также обладают низкими значениями энергий фронтальных орбиталей и достаточно узкой шириной запрещенной зоны (не выше 3 эВ): $E_{\text{НОМО}}$, E_{LUMO} , E_g^{elc} , E_g^{opt} , эВ: **P1**, –6,0, –3,94, 2,10, 3,06; **P2**, –5,87, –3,98, 2,17, 2,76; **P3**, –6,24, –4,02, 2,22, 2,88; **P4**, –6,27, –3,99, 2,28, 2,58; **P5**, –6,11, –3,99, 2,13, 2,69; **P6**, –6,11, –3,92, 2,19, 2,53.

Обобщенная молекулярная структура полимеров представляется как полужесткая сопряженная основная цепь, которая отвечает за возможность переноса заряда и гибких боковых цепей, которые облегчают растворимость, а следовательно, и технологичность. При использовании погружения подложки в раствор вещества и центрифугирования растворов как методов получения пленки на твердой подложке морфология образующейся пленки зависит от конформации полимерной цепи в растворе. Поэтому понимание конформационной структуры сопряженных полимеров в растворах необходимо для успешного контроля морфологии тонких органических полупроводящих слоев. Электрокинетические характеристики, а также средний размер частиц полимеров, однородность исследуемых систем и их устойчивость во времени определяли с помощью электрокинетического анализатора DelsaNanoC. Предварительно, перед определением структурных параметров

(средний размер частиц), был проведен мониторинг размеров частиц во времени (данное время соответствует продолжительности одного опыта и составляет 15–20 минут). Эти измерения позволяют судить о стабильности исследуемого раствора полимера во время измерений. Для полимеров **P1** и **P4** характерна агрегация частиц, тогда как полимеры **P3** и **P6** стабильны по размеру во времени.

Чаще всего конденсацию 4,6-диметилзамещенных пиримидинов и ароматических альдегидов применяют для получения симметричных продуктов, используя соотношение компонентов реакции 1:2. Нами синтезированы и исследованы несимметричные соединения, включающие разные арильные группы в составе 2-арилвинильных заместителей, находящихся в 4-м и 6-м положениях пиримидинового цикла (рис. 9) [17].

Показано, что электрохимические и электрофизические свойства полученных мономеров в первую очередь определяются типом карбазольного фрагмента, входящего в их состав и определяющего эффективность внутримолекулярного переноса заряда. Все синтезированные соединения в процессе электрохимического окисления образуют на поверхности электрода пленки олигомеров/полимеров, исследованные с применением циклической вольтамперометрии. Мономеры, включающие карбазольные фрагменты, обладают низкими значениями E_g^{opt} , не выше

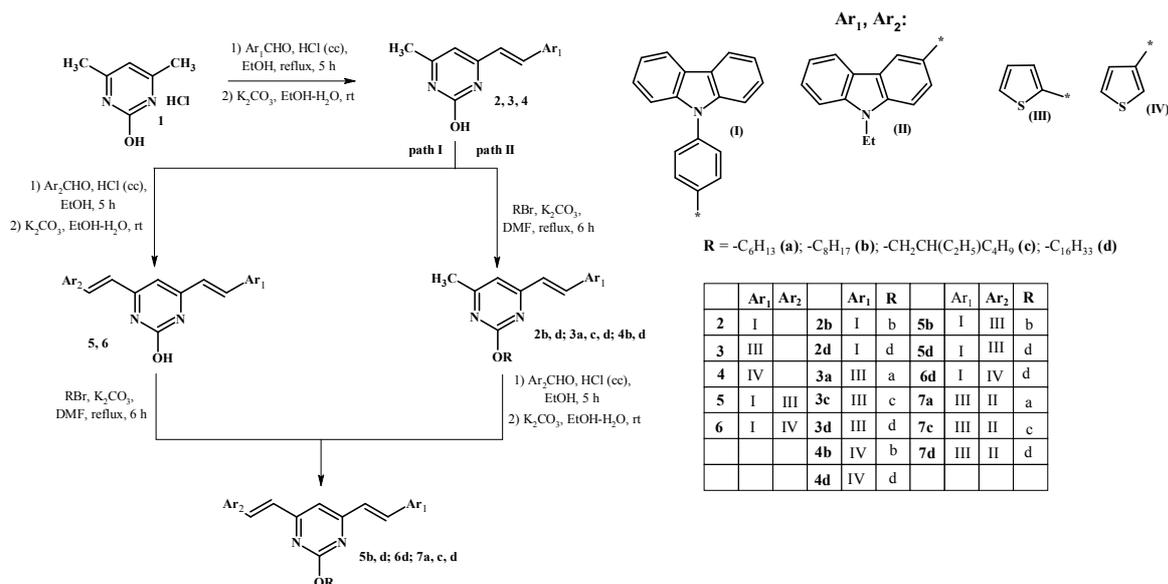


Рис. 9

3 эВ, при этом полученные соединения можно разделить на две группы в зависимости от значения E_g . Первая, в которой энергия E_g^{opt} находится в интервале $1,67 \div 1,86$ эВ, и вторая группа, значения E_g^{opt} в которой намного выше, практически на 1 эВ и составляют $2,45 \div 2,85$ эВ. К ней относятся пиримидины, включающие 2-алкилкарбазольный фрагмент, встроенный в цепь сопряжения за счет участия 3-го положения карбазольного цикла. Максимальное значение найдено для мономера **7c**, содержащего при атоме азота карбазольного цикла разветвленный заместитель (2,85 эВ). Показано, что максимумы поглощения и испускания синтезированных в работе несимметричных пиримидинов находятся в более длинноволновой области спектров, чем максимумы поглощения симметричных пиримидинов. Исследованы свойства пленок, полученных электрохимическим окислением несимметричных мономеров: все они обладают низким значением электрохимической ширины запрещенной зоны ($E_g^{elc} \sim 1,24 \div 1,96$ эВ), значение энергий фронтальных орбиталей составило $E_{HOMO} \sim -5,43 \div -5,61$ эВ, $E_{LUMO} \sim -3,6 \div -4,37$, при этом максимальная ширина запрещенной зоны также наблюдается для пиримидина, содержащего 2-алкилкарба-

зольный фрагмент с разветвленным заместителем при атоме азота карбазольного цикла (**7c**).

Среди синтезированных хромофоров, включающих пиримидиновое ядро, представляют особый интерес еще две группы соединений. В первой из них, 2-гексилокси-(2-гексилтио)-4,6-ди[2-(4-толил)винил]пиримидинах, на конце алкильной цепи находится незамещенный и, следовательно, способный к полимеризации карбазольный фрагмент [18] (рис. 10). Во второй группе соединений центральное пиримидиновое ядро связано с терминальными тетрагидрофульваленовыми (ТТФ) фрагментами через мостик $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{S}$ (рис. 11) [19–20]. Полученные соединения интересны тем, что за счет взаимодействия входящих в их структуру разных по природе фрагментов, возможно проявление как внутримолекулярного, так и межмолекулярного взаимодействий между центральным электронодефицитным ядром и терминальными электрононасыщенными фрагментами.

На рис. 12 показан метод синтеза, использованный для получения пиримидинов, показанных на рис. 11.

Центрифугированием раствора соединения 2-гексилтио-4,6-ди[2-(4-толил)ви-

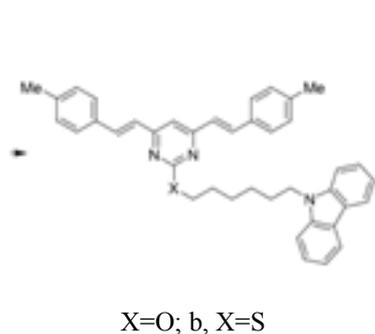


Рис. 10

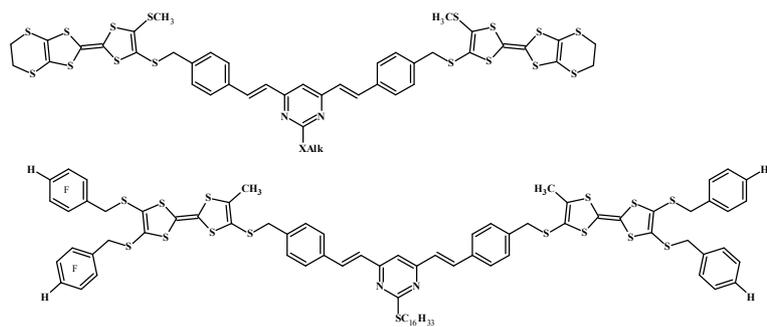


Рис. 11

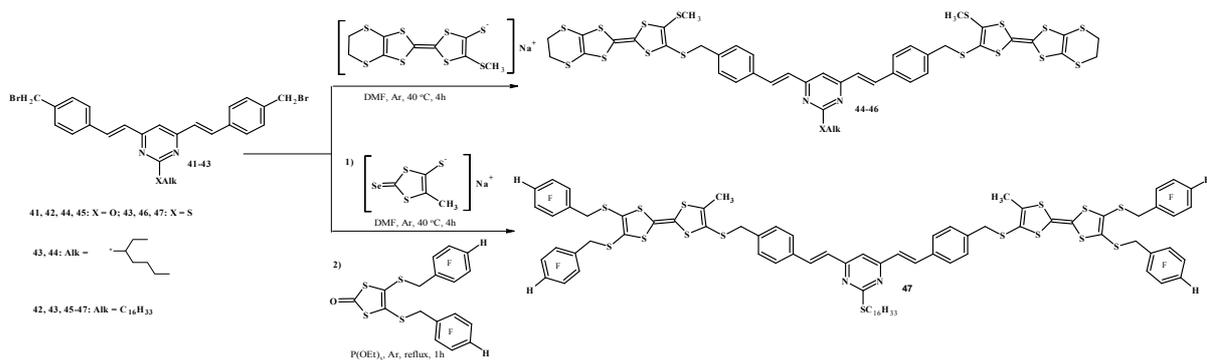


Рис. 12

нил]пиримидина (рис. 10) в хлорбензоле была получена тонкая проводящая пленка, структура которой представлена на рис. 13; видно, что данное соединение тяготеет к образованию волокон, средний размер этих волокон составляет 200 нм.

Вольтамперометрические измерения показали (рис. 14), что эта пленка обладает дырочной проводимостью, которая имеет большее значение при обратном ходе потенциала.

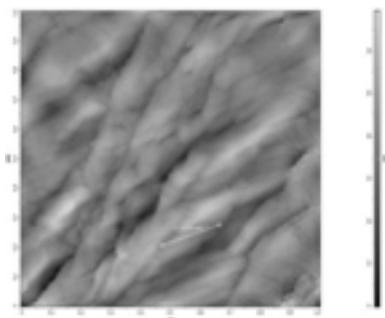


Рис. 13

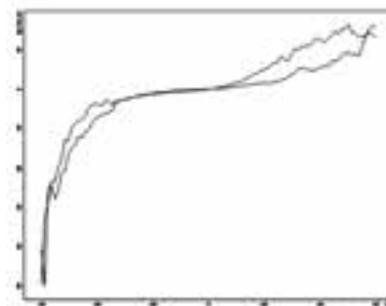


Рис. 14

Библиографический список

1. Леменовский Д.А. Сандвичевые металлокомплексные соединения. Ферроцен // СОЖ. – 1997. – Вып. 2. – С. 64.
2. Несмеянов А.Н. Химия ферроцена. – М.: Наука, 1969. – С. 606.
3. Несмеянов А.Н. Ферроцен и родственные соединения. – М.: Наука, 1982. – С. 442.
4. Stepička P. Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules. – J. Wiley & Sons, 2008. – P. 544.
5. Togni A. Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science. – J. Wiley & Sons, 2008. – P. 560.

6. Получение и исследование поли[9-гексадецил-3-фенил-6-(4-винилфенил)-9H-карбазола] / А.Н. Бакиев, Е.В. Шкляева, И.В. Лунегов, И.Г. Мокрушин, Г.Г. Абашев // ЖОХ. – 2014. – Т. 84. – Вып. 7. – С. 1117–1123.
7. Синтез и исследование новых поли(арилвиниленов), включающих 2-замещенные пиримидиновые фрагменты / Е.А. Комиссарова, И.В. Лунегов, О.А. Майорова, Е.В. Шкляева, Г.Г. Абашев // Изв. АН, Сер. хим. – 2016. – № 9. – С. 2291–2298.
8. Синтез и исследование фотофизических параметров сопряженных полимеров, включающих 2-халькогеноксипиримидиновый фрагмент, с целью их использования в химии материалов / Е.А. Комиссарова, С.Н. Путкина, Е.В. Шкляева, Н.А. Медведева // Вестник молодых ученых ПГНИУ. – 2014. – Вып. 4. – С. 350–362.
9. Two-photon absorption enhancement induced by aggregation due to intermolecular hydrogen bonding in V-shaped 2-hydroxypyrimidinederivatives / Z. Liu, P. Shao, Z. Huang, B. Liu, T. Chen, J. Qin // Chem. Commun. – 2008. – P. 2260–2262.
10. Two-photon absorption of a series of V-shape molecules: the influence of acceptor's strength on two-photon absorption in a noncentrosymmetric D- π -A- π -D system / Z. Liu, T. Chen, B. Liu, Zh.-Li Huang, T. Huang, S. Li, Y. Xu, J. Qin // J. Mater. Chem. – 2007. – Vol. 17. – P. 4685–4689.
11. Kim H.M., Cho B.R. Two-Photon Probes for Intracellular Free Metal Ions, Acidic Vesicles, And Lipid Rafts in Live Tissues // Acc. Chem. Reas. – 2009. – Vol. 42. – № 7. – P. 863–872.
12. A new building block, bis(thiophene vinyl)-pyrimidine, for constructing excellent two-photon absorption materials: synthesis, crystal structure and properties / D. Chen, Ch. Zhong, X. Dong, Zh. Liu, J. Qin // Mater. Chem. – 2012. – Vol. 22. – P. 4343–4348.
13. Achelle S., Ple N. Pyrimidine Ring as Building Block for the Synthesis of Functionalized π -Conjugated Materials // Curr. Org. Synth. – 2012. – Vol. 9. – P. 163–187.
14. V-Shaped 4,6-Bis(arylvinyl)pyrimidine Oligomers: Synthesis and Optical Properties / S. Achelle, I. Nouira, B. Pfaffinger, Y. Ramondenc, N. Ple, J. Rodriguez-Lopez // J. Org. Chem. – 2009. – Vol. 74. – P. 3711–3717.
15. Synthesis and photophysical properties of novelpyrimidine-based two-photon absorption chromophores / B. Liu, X.-L. Hu, J. Liu, Y.-D. Zhao, Z.-L. Huang // Tetrahedron Lett. – 2007. – Vol. 48. – P. 5958–5962.
16. Claudio G.C., Bittner E.R. Excitation Transfer in Aggregated and Linearly Confined Poly(*p*-phenylenevinylene) Chains // J. Phys. Chem. A. – 2003. – Vol. 107. – P. 7092–7100.
17. Synthesis, investigation optical and electrochemical properties of novel conjugated asymmetrical 4,6-disubstituted 2-hydroxy and 2-алкохypyrimидины / Е.А. Комиссарова, Е.А. Соснин, Е.В. Шкляева, И.В. Осоргина, Г.Г. Абашев // Arkivoc. – 2017. – Part iii. – P. 105–120.
18. Синтез и исследование 2-алкокси(2-алкилсульфанил)-4,6-дистирилпиримидинов, содержащих терминальный карбазольный фрагмент / Е.А. Комиссарова, И.В. Лунегов, Е.В. Шкляева, Г.Г. Абашев // ХГС. – 2016. – Вып. 52. – № 4. – С. 257–261.
19. Синтез 2-алкокси-4,6-ди(2-фенилвинил)пиримидинов, содержащих терминальные ТТФ-фрагменты / Е.А. Комиссарова, И.В. Лунегов, О.А. Майорова, Е.В. Шкляева, Г.Г. Абашев // Бутлеровские сообщения. – 2015. – Т. 42. – № 4. – С. 55–60.
20. Synthesis of novel pyrimidine derivatives of D-[π]-A type containing heterocycles and TTF moieties / Е.А. Комиссарова, И.В. Лунегов, Е.В. Шкляева, Г.Г. Абашев // 3rd International Fall School on Organic Electronics, Moscow region, Russia, 2016. – P. 82.

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF ELECTROCONDUCTIVE ORGANIC
CONJUGATED SYSTEMS, INCLUDING ELECTROACTIVE AND CHROMOPHORE
FRAGMENTS. I. ARYLENEVINYLENES**

G.G. Abashev^{1,2,3}, A.N. Bakiev^{1,2}, A.N. Vasyanin³, E.A. Ignatenko¹,
E.A. Komissarova^{1,2,3}, I.V. Lunegov^{2,3}, D.G. Selivanova^{1,2,3}, E.V. Shklyayeva^{2,3}

¹ Institute of Technical Chemistry UB RAS

² Natural Sciences Institute of Perm State National Research University

³ Perm State National Research University

In the process of project (14-03-96003) implementation we obtained and investigated a large set of new conjugated systems of D- π -D'- π -D (1), D- π -A- π -D (2) and D-A-D (3) types, containing electron donor and electron acceptor carbo- and heterocyclic fragments in various combinations. This article presents only those compounds which belong to the second, D- π -A- π -D group. On the basis of monomers, containing polymerizable units, new poly/oligo(arylenevinylens) were obtained

chemically and/or electrochemically. We have studied optical and electrochemical properties of all the prepared compounds; based on the data, obtained as a result of these measurements; the values of frontier orbital energies (HOMO/LUMO) and the band-gap values (E_g^{opt} и E_g^{elc}) were calculated. All the prepared compounds were investigated from the point of view of the possibility to form thin films. The resulted thin films were obtained with the help of different methods, such as electrochemical deposition, spin-coating and free evaporation. The surface structure and morphology of the obtained films were examined with the help of AFM, STM and SEM methods. We have initiated an investigation of the behavior of some prepared in the course of this work polymers in a solution, determination of some of their electro kinetic parameters, particle sizes and their changes in time.

Keywords: π -conjugated systems, heterocycles, donors, acceptors, monomers, oligomers, polymers, small molecules, push-pull chromophores, ICT, electrochemical oxidation, frontier orbitals energy, band gap energy, thin film.

Сведения об авторах

Абашев Георгий Георгиевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт технической химии УрО РАН (ИТХ УрО РАН), 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3; e-mail: gabashev@psu.ru

Бакиев Артур Наилевич, аспирант, ИТХ УрО РАН; e-mail: trakster@yandex.ru

Васянин Александр Николаевич, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (ПГНИУ), 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15; e-mail: avasyanin@gmail.com

Игнатенко Евгений Анатольевич, кандидат химических наук, младший научный сотрудник, ИТХ УрО РАН; e-mail: ignhim@yandex.ru

Комиссарова Екатерина Андреевна, аспирант, ИТХ УрО РАН; e-mail: ekaterina.komva@gmail.com

Лунегов Игорь Владимирович, кандидат физико-математических наук, заведующий кафедрой радиоэлектроники и защиты информации, ПГНИУ; e-mail: lunegov@psu.ru

Селиванова Дарья Геннадьевна, аспирант, ИТХ УрО РАН; e-mail: Selivanovadg@gmail.com

Шкляева Елена Викторовна, кандидат химических наук, заведующая лабораторией органических полупроводников, Естественно-научный институт Пермского государственного национального исследовательского университета (ЕНИ ПГНИУ), 614990, г. Пермь, ул. Генкеля, 4; e-mail: EV_Shklyueva@psu.ru

Материал поступил в редакцию 21.10.2016 г.