

На правах рукописи

Handwritten signature in blue ink, appearing to read 'А. Сониной'.

СОНИНА Алина Александровна

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ  
СВОЙСТВА ТИОФЕН- И ФУРАН-ФЕНИЛЕНОВ**

02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2019

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

**Научный руководитель:**

кандидат химических наук,  
заведующий лабораторией органической электроники НИОХ СО РАН  
**Казанцев Максим Сергеевич**

**Официальные оппоненты:**

доктор физико-математических наук, профессор,  
главный научный сотрудник лаборатории кристаллохимии  
**Борисов Станислав Васильевич**  
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
г. Новосибирск

кандидат химических наук, доцент,  
зам. заведующего лабораторией фотоники и органической электроники  
**Гадиров Руслан Магомедтахирович**  
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский  
государственный университет», г. Томск

**Ведущая организация:**

ФГБУН Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, г. Уфа

защита состоится «19» февраля 2020 г. в 12.00 часов  
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01  
в ФГБУН Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН  
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке  
ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН  
и на сайте организации по адресу:  
<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «19» декабря 2019 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор физико-математических наук



В.А. Надолинный

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Тиофен- и фуран-фенилены сочетают высокую подвижность заряда и эффективную люминесценцию (*далее оптоэлектронные свойства*) и являются перспективными материалами в оптоэлектронике, в качестве эффективных светоизлучающих и полупроводниковых слоев. Известно, что близкое расположение молекул в кристалле способствует высокой подвижности заряда, благодаря более эффективному перекрыванию молекулярных орбиталей. Фотолюминесцентные свойства зависят от взаимодействия дипольных моментов перехода, которые можно описать моделью *H*- и *J*-агрегации<sup>1</sup> в зависимости от расположения молекул относительно друг друга. *J*-агрегаты, в основном, излучают более эффективно чем *H*-агрегаты. Таким образом, умение контролировать кристаллическую структуру, а, следовательно, и оптоэлектронные свойства, является важной задачей при создании материалов для органической электроники. Для решения данной задачи необходимо детальное систематическое исследование фундаментальной взаимосвязи «структура-свойства».

Для исследования данной взаимосвязи можно предложить несколько способов «управления» молекулярной и кристаллической структурой: изменение длины цепи сопряжения в молекуле, введение заместителей, полиморфизм и др.

Для систематического исследования и глубокого понимания взаимосвязи «структура-свойства», монокристаллы являются наиболее подходящими и уникальными объектами исследования, благодаря возможности надежного и однозначного определения кристаллической структуры. Кроме того, благодаря высокоупорядоченной и низкодефектной структуре монокристаллов, значения подвижности заряда и квантового выхода фотолюминесценции являются наиболее высокими по сравнению с таковыми для поликристаллов, пленок и наночастиц, и хорошо коррелируют с кристаллической структурой, т.к. роль дефектов и примесей минимальна.

**Степень разработанности темы.** Электропроводность ароматических соединений исследуется с середины XX века. В 1970-х годах был открыт новый класс органических проводников/полупроводников – сопряженные полимеры и со-олигомеры. К таким перспективным соединениям относятся тиофен-фениленовые со-олигомеры, которые активно исследуются с 2000 года. В 2016 году было показано, что замена тиофена на фуран в 1,4-*бис*(5-фенилтиофен-2-ил)бензоле<sup>2</sup> увеличивает квантовый выход фотолюминесценции, подвижность заряда и растворимость со-олигомера в органических растворителях. Таким образом, дальнейшее исследование тиофен- и фуран-фениленов и разработка методов варьирования их свойств является важной и актуальной задачей.

**Цель работы** заключалась в поиске методов контроля и исследовании взаимосвязи структуры и оптоэлектронных свойств монокристаллов на основе новых тиофен- и фуран-фениленов, перспективных в качестве эффективных светоизлучающих и полупроводниковых материалов. Для достижения цели были поставлены и решены **следующие задачи**:

- получение монокристаллов пригодных, как для рентгеноструктурного анализа, так и для оптических/электрофизических измерений для фуран-фениленов (**FP**) с 4-мя, 5-ю, 6-ю, 7-ю ароматическими фрагментами соответственно – **FP4, FP5, FP6, FP7**, и для фуран-фениленового со-олигомера с 5-ю ароматическими фрагментами с метильными заместителями в *para*- и *meta*-положениях – **2Me-FP5** и **4Me-FP5**, и трифторметильными заместителями в *para*-положениях – **CF<sub>3</sub>-FP5**;
- определение кристаллической структуры данных соединений, исследование их термической стабильности, полупроводниковых и оптических свойств;
- получение монокристаллов конформационно-подвижного *bis*(4-((9*H*-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена – **BFMPТ**, определение их строения и изучение оптических свойств.

**Научная новизна.** На примере фуран-фениленов систематически изучено влияние длины цепи сопряжения и заместителей на кристаллическую структуру и оптоэлектронные свойства линейных со-олигомеров. Получены кристаллы и определены 11 кристаллических структур 8-и производных тиофен- и фуран-фениленов. Впервые исследованы твердофазные переходы полиморфных модификаций **CF<sub>3</sub>-FP5** и **BFMPТ** методом высокотемпературной порошковой дифракции.

Показано, что увеличение длины цепи сопряжения не приводит к изменению типа упаковки молекул и что квантовый выход фотолюминесценции и транспорт зарядов не зависят от числа ароматических фрагментов в фуран-фениленовых со-олигомерах.

Изучено влияние метильных заместителей в *para*- и *meta*-положениях на кристаллическую структуру и оптоэлектронные свойства со-олигомера **FP5** – **2Me-FP5** и **4Me-FP5**. Показано, что введение метильных заместителей приводит к увеличению наклона длинных осей молекул относительно базальной грани кристалла. Увеличение наклона молекул приводит к увеличению квантового выхода фотолюминесценции, что связано с изменением *H*-типа агрегации на *J*-тип. Увеличение наклона, также, приводит к увеличению расстояния между центрами масс молекул, в результате чего понижается подвижность зарядов.

Исследован эффект введения CF<sub>3</sub>-заместителя в *para*-положение концевых фенильных фрагментов **FP5** – **CF<sub>3</sub>-FP5**. Показано, что различные способы кристаллизации приводят к получению трех полиморфных модификаций, отличающихся сдвигом молекул в элементарной ячейке:

структуры соответствуют *H*-, *J*- и смешанному *H/J*-типу агрегации, последний впервые описан в данной работе. Структуры с *J*-агрегацией имеют бо́льший квантовый выход фотолюминесценции.

Исследован новый люминофор *бис*(4-((9*H*-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофен – **BFMPТ** с эффектом агрегационно-индуцируемой люминесценции (квантовый выход фотолюминесценции в растворе <1%; в монокристаллах ~40%). Цвет фотолюминесценции кристаллов **BFMPТ** можно контролировать воздействием внешних стимулов: нагреванием и механическим воздействием. Показано, что нагревание и фазовый переход не приводят к существенному снижению эффективности фотолюминесценции кристаллов.

**Практическая значимость.** В работе впервые получена информация о способах кристаллизации, растворимости, кристаллической структуре, термической стабильности и оптоэлектронных свойствах ряда новых производных тиофен- и фуран-фениленов. Используемые методы и подходы могут быть применимы для контроля кристаллической упаковки и свойств других линейных  $\pi$ -сопряженных молекул и со-олигомеров.

Полученные данные о влиянии длины цепи сопряжения, заместителей и полиморфизма на оптоэлектронные свойства соединений вносят существенный вклад в основы создания органических материалов для оптоэлектроники. Все кристаллические структуры внесены в Кембриджскую базу структурных данных и находятся в общем доступе. Незамещенные фуран-фенилены с разной длиной цепи сопряжения могут рассматриваться как перспективные материалы для светоизлучающих транзисторов, поскольку имеют наибольшую подвижность зарядов среди исследуемых соединений и высокий квантовый выход фотолюминесценции. Производное тиофен-фениленового со-олигомера с флуоренилиденовыми заместителями может использоваться в качестве люминофора с разными цветами люминесценции, чувствительными к воздействию внешних стимулов.

**Методология и методы диссертационного исследования.** В диссертационной работе использовались следующие методы исследования: монокристаллическая и высокотемпературная порошковая рентгеновская дифракция, дифференциальная сканирующая калориметрия, метод интегрирующей сферы. Монокристаллы были получены методом физического парового транспорта (сублимацией в потоке гелия, ФПТ), методом медленного испарения (МИ) и осаждением методом диффузии паров растворителей (МДП). Межмолекулярные взаимодействия проанализированы с помощью программы Crystal Explorer17. Подвижность зарядов измерялась на монокристаллических полевых транзисторах в конфигурации с верхним расположением контактов и затвора.

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

- увеличение длины цепи сопряжения фуран-фениленов не влияет на кристаллическую упаковку и не коррелирует с эффективностью фотолюминесценции и подвижностью зарядов;
- наличие метильных заместителей в *пара*- и *мета*-положениях 1,4-*бис*(5-фенилфуран-2-ил)бензола способствует наклону молекул относительно базальной грани кристаллов, что приводит к более эффективной фотолюминесценции и снижению подвижности зарядов;
- наличие трифторметильных заместителей в *пара*-положениях 1,4-*бис*(5-фенилфуран-2-ил)бензола приводит к разнообразию нековалентных взаимодействий и полиморфным модификациям с разным типом агрегации и оптическими свойствами;
- наличие конформационно-подвижных фрагментов в *бис*(4-((9*H*-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофене приводит к эффекту агрегационно-индуцируемой фотолюминесценции (низкому квантовому выходу фотолюминесценции в растворе и высокому – в монокристаллах) и кристаллам с разным цветом фотолюминесценции, изменяемым при воздействии внешних стимулов;
- кристаллическую структуру и оптоэлектронные свойства производных тиофен- и фуран-фениленов можно контролировать с помощью введения заместителей и полиморфизма.

**Личный вклад автора.** Вклад автора состоит в анализе и обобщении литературных данных по теме диссертации, получении монокристаллов, проведении и обработке монокристалльных и высокотемпературных порошковых рентгенодифракционных экспериментов, анализе и обработке данных с использованием программы Crystal Explorer17. Исследование оптических свойств растворов и монокристаллов и полупроводниковых свойств монокристаллов выполнены автором совместно с сотрудниками НИОХ СО РАН. Подготовка статей и тезисов докладов проводилась автором совместно с научным руководителем и соавторами работ.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены и обсуждались на следующих школах и конференциях: International Conference ORGEL-2019 Organic Electronics (Новосибирск, Россия, 2019), RACIRI summer school «Structure, real-time dynamics and proceeded in complex systems» (Светлогорск, Россия, 2019), Tools for Chemical Bonding 2019 (Bremen, Germany, 2019), Doctoral College Conference 2018 (Guildford, UK, 2018), IX Национальная кристаллохимическая конференция (Суздаль, Россия, 2018), Молодежная научная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии» (Шерегеш, Россия, 2018), Всероссийская научная конференция с международным участием «Современные проблемы органической химии» (Новосибирск, Россия, 2017).

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых международных изданиях, индексируемых в системе Web of Science, и тезисы 7 докладов на российских и международных научных конференциях.

**Степень достоверности результатов исследований.** Достоверность представленных результатов в работе основывается на высоком уровне проведения исследований, согласованности экспериментальных данных, полученных с помощью разных физико-химических методов. Результаты работы автора многократно обсуждались на отечественных и международных конференциях с известными специалистами в области рентгеноструктурного анализа и органической электроники. Признание информативности и значимости основных результатов работы мировым сообществом основано на публикациях в престижных рецензируемых зарубежных журналах.

**Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия.** Диссертационная работа соответствует п.п. 4-5 паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и обсуждения (глава 3, 4), заключения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы, состоящего из 175 наименований. Работа изложена на 96 страницах, содержит 60 рисунков и 16 таблиц.

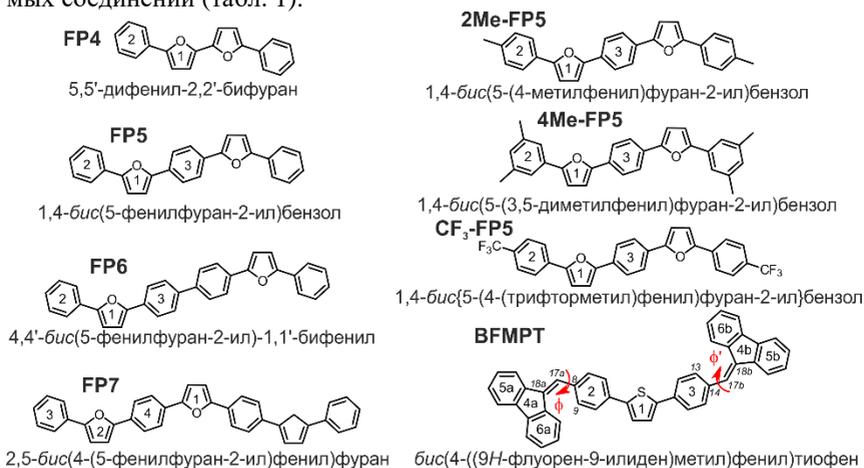
**Благодарности.** Автор выражает искреннюю признательность коллективу группы рентгеноструктурного анализа НИОХ СО РАН: д.х.н. И.Ю. Багрянской, д.х.н. Ю.В. Гатилову и особенно Т.В. Рыбаловой за рекомендации и практическое руководство при проведении, обработке и анализе данных монокристалльных рентгеноструктурных экспериментов. Автор выражает благодарность коллективу лаборатории органической электроники НИОХ СО РАН за всестороннюю поддержку на всех этапах исследования. Автор выражает отдельную благодарность научному руководителю к.х.н. М.С. Казанцеву и Т.В. Рыбаловой за руководство в подготовке диссертации. Автор выражает глубокую благодарность к.х.н. К.С. Беккер, к.х.н. Е.А. Мостовичу и Е.С. Францевой за предоставленные для исследования соединения, а также сотрудникам: к.х.н. И.К. Шундриной (НИОХ СО РАН) за проведение ДСК и ТГ экспериментов, к.ф.-м.н. П.С. Шерину (МТЦ СО РАН) за проведение время-разрешенных измерений фотолюминесценции, аспиранту НГУ И.П. Коскину за проведение квантово-химических расчетов и участие в обсуждении результатов. Автор выражает благодарность к.х.н. Е.А. Лосеву (НГУ), А.Ф. Ачкасову (НГУ), д.х.н. Ю.В. Сереткину (НГУ) и д.х.н. Е.В. Болдыревой (НГУ) за содействие в проведении порошковых рентгеноструктурных экспериментов, а также сотрудникам кафедры химии твердого тела НГУ за неоднократное обсуждение работы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** изложены актуальность проводимых исследований, цель работы, научная новизна, практическая значимость, методология и методы диссертационного исследования, приведены основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** диссертации содержит литературный обзор, в котором рассмотрены примеры линейных сопряженных систем в органической электронике, их кристаллические упаковки и нековалентные взаимодействия, рассмотрена термодинамика и кинетика роста полиморфных модификаций, приведены примеры полиморфных материалов, проявляющих оптоэлектронные свойства, описана работа органических полевых транзисторов, описана взаимосвязь оптических свойств в модели *H*- и *J*-агрегации и молекулярной упаковки монокристаллов. В литературе частично изучены кристаллические структуры и оптоэлектронные свойства тиофен-фениленовых со-олигомеров, тогда как фуран-фениленовые со-олигомеры исследованы в значительно меньшей степени.

**Во второй главе** представлена экспериментальная часть работы, включающая методы роста кристаллов исследуемых соединений, используемые методы характеристики и установления кристаллической структуры соединений, приведены методики вычисления квантового выхода фотолюминесценции монокристаллов с помощью метода интегрирующей сферы, и подвижности зарядов на основе органических полевых транзисторов. Ниже приведены полные химические названия, обозначения, структурные формулы (рис. 1) и основные кристаллографические характеристики исследуемых соединений (табл. 1).



**Рис. 1.** Структурные формулы исследуемых соединений.  
Ароматические кольца пронумерованы для описания нековалентных взаимодействий

**Кристаллографические характеристики соединений  
и полиморфных модификаций, исследуемых в работе (298К)**

Соединение/ полиморфная модификация	$a, \text{Å}$ $b, \text{Å}$ $c, \text{Å}$	$\alpha, ^\circ$ $\beta, ^\circ$ $\gamma, ^\circ$	$V, \text{Å}^3$ ПГС $Z/Z^*$	$M, \text{г/моль}$ $D_{\text{выч.}}, \text{г/см}^3$ $R/N_{\text{ref}}(I > 2\sigma(I))$
<b>FP4</b>	16.477 (2), 5.6112 (5), 8.079 (1)	90 95.389 (4) 90	743.7 (1) $P2_1/c$ 2/0.5	286.32 1.279 0.049/853
<b>FP5</b>	20.407(4) 7.300(1) 6.200(1)	90 97.773(6) 90	915.1(3) $P2_1/c$ 2/0.5	362.40 1.315 0.057/1115
<b>FP6</b>	24.232 (4), 7.394 (1), 6.2254 (9)	90 94.229 (6) 90	1112.3 (3) $P2_1/c$ 2/0.5	438.50 1.309 0.059/1364
<b>FP7</b>	6.2278 (4), 55.212 (4), 7.3637 (4)	90 90 90	2532.0 (3) $Pnma$ 4/0.5	504.56 1.324 0.049/1123
<b>2Me-FP5</b>	11.0733(7), 6.1594(3), 15.850(1)	90 110.183(2) 90	1014.7(1) $P2_1/c$ 2/0.5	390.46 1.278 0.037/1755
<b>4Me-FP5</b>	13.2404(6), 5.4901(2), 15.3541(7)	90 90.015(2) 90	1116.11(8) $P2_1/c$ 2/0.5	418.51 1.245 0.054/1755
<b>CF<sub>3</sub>-FP5-I</b>	23.238(4) 7.529(1) 6.2437(9)	90 92.830(6) 90	1091.1(3) $P2_1/c$ 2/0.5	498.40 1.517 0.042/1221
<b>CF<sub>3</sub>-FP5-II</b>	11.505(1) 6.2350(6) 16.012(2)	90 109.293(6) 90	1084.1(2) $P2_1/c$ 2/0.5	498.40 1.527 0.032/1436
<b>CF<sub>3</sub>-FP5-III</b>	20.544(1) 6.2569(3) 35.797(2)	90 106.649(3) 90	4408.4(4) $P2_1/c$ 8/2	498.40 1.502 0.058/3612
<b>BFMPT-I</b>	9.7394(3) 9.8279(3) 16.0542(5)	96.661 (1) 100.097 92.178	1499.98(8) $P-1$ 2/1	588.72 1.303 0.036/4021
<b>BFMPT-II</b>	15.4125(9) 9.8016(5) 20.925(1)	90 105.660(2) 90	3043.7(3) $P2_1/c$ 4/1	588.72 1.285 0.044/3983

**В третьей главе** описан рост кристаллов, проанализированы кристаллические структуры, описана термическая стабильность соединений и полиморфных модификаций.

**В четвертой главе** описаны оптоэлектронные свойства исследуемых соединений.

Важными параметрами в исследуемых структурах являются угол сдвига  $\delta_p$ , угол наклона длинной оси молекулы относительно базальной грани кристалла  $\delta_{\text{tilt}}$  и угол паркетности  $\delta_H$  (рис. 2).



Рис. 2. Схематическое изображение углов и длинной оси молекулы в кристаллах линейных молекул

### 1. Рост кристаллов, кристаллическая структура и термическая стабильность фуран-фениленов

Для исследования влияния длины цепи сопряжения фуран-фениленовых со-олигомеров на кристаллическую структуру и оптоэлектронные свойства, методом ФПТ были кристаллизованы следующие соединения: **FP4**, **FP5**, **FP6** и **FP7**, с 4-мя, 5-ю, 6-ю и 7-ю ароматическими фрагментами, соответственно (рис. 1).

Соединения кристаллизуются в форме гексагональных пластинок (рис. 3). Из-за сильного волноводного эффекта и анизотропии излучение выходит, главным образом, через боковые грани и дефекты кристаллов, что типично для данного класса соединений.

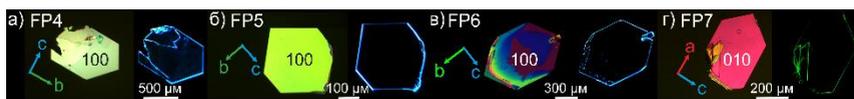
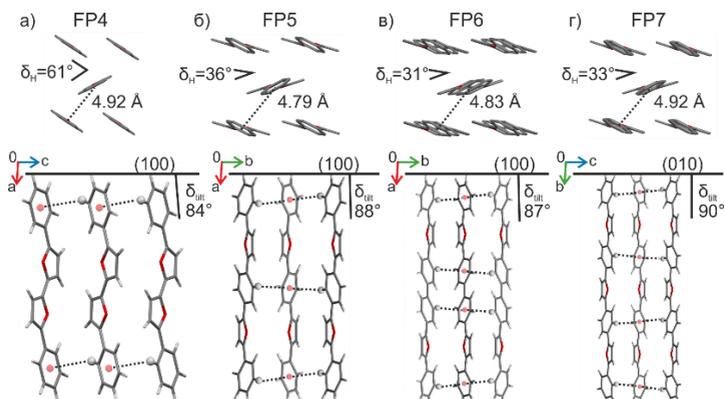


Рис. 3. Оптические микронизображения монокристаллов фуран-фениленовых со-олигомеров в поляризованном свете (слева) и УФ-облучении (справа). Изображены индексы Миллера базальных плоскостей, стрелками указаны направления кристаллографических осей

Все незамещенные фуран-фениленовые со-олигомеры имеют схожую слоистую кристаллическую структуру с паркетной упаковкой в слое, образованной С-Н $\cdots\pi$ -взаимодействиями, в которой длинные оси молекул расположены практически «перпендикулярно» относительно базальной грани кристаллов ( $\delta_{\text{tilt}} = 84\text{-}90^\circ$ , рис. 4). Расстояние между центрами длинных осей молекул приведено на рис. 4, наименьшее расстояние наблюдается в **FP5**.

На рис. 4 приведены С-Н $\cdots\pi$ -взаимодействия с расстоянием между атомом водорода и центром ароматического фрагмента до 3.05 Å.



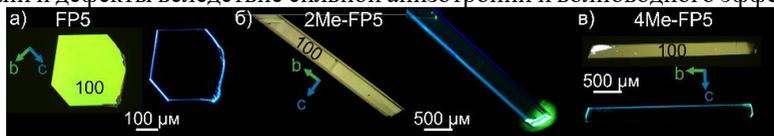
**Рис. 4.** Фрагменты кристаллических структур фуран-фениленовых со-олигомеров. *Сверху:* угол паркетности  $\delta_n$ , расстояние между центрами длинных осей молекул; *снизу:* угол наклона  $\delta_{ilt}$ , индексы Миллера, направления кристаллографических осей и С-Н $\cdots\pi$ -взаимодействия

Термическая стабильность соединений повышается с увеличением длины цепи сопряжения, температура плавления меняется от 176°C для **FP4** до 328°C для **FP7** согласно данным ДСК и ТГ в атмосфере гелия.

## 2. Рост кристаллов, кристаллическая структура и термическая стабильность **2Me-FP5** и **4Me-FP5**

Для исследования влияния метильных заместителей в *para*- и *meta*-положениях концевых фенильных фрагментов **FP5** на кристаллическую структуру и термическую стабильность методом ФПТ кристаллизованы соединения: **2Me-FP5** и **4Me-FP5** (рис. 1). Далее в работе структуры **2Me-FP5** и **4Me-FP5** будут сравниваться с ранее описанным незамещенным **FP5**.

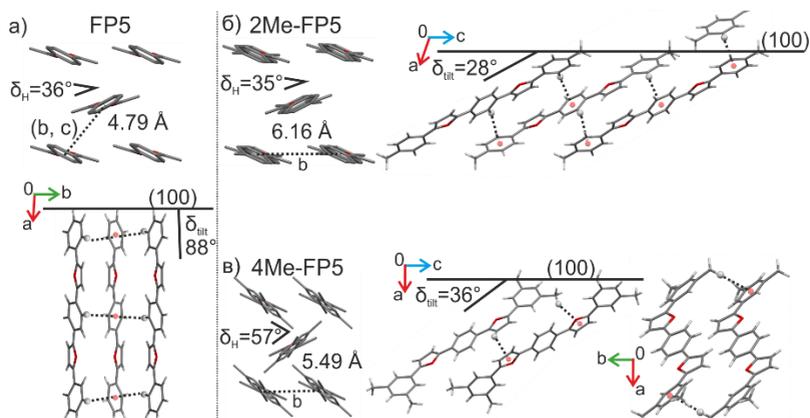
Кристаллы **2Me-FP5** и **4Me-FP5** имеют форму вытянутых (игольчатых) пластинок (рис. 5). Излучение монокристаллов выходит через боковые грани и дефекты вследствие сильной анизотропии и волноводного эффекта.



**Рис. 5.** Монокристаллы **2Me-FP5** и **4Me-FP5** в сравнении с **FP5** в поляризованном свете (*слева*) и под УФ-облучением (*справа*).

*Изображены индексы Миллера базальных плоскостей, стрелками указаны направления кристаллографических осей*

Введение  $\text{CH}_3$ -групп в **FP5** приводит к наклону длинных осей молекул относительно базальной грани кристаллов (100) (рис. 6). При этом при введении двух метильных групп (**2Me-FP4**) наклон меняется сильнее ( $\delta_{ilt} = 28^\circ$ ), чем при введении четырех  $\text{CH}_3$ -групп (**4Me-FP4**,  $\delta_{ilt} = 36^\circ$ ). Паркетная упаковка в слое сохраняется.



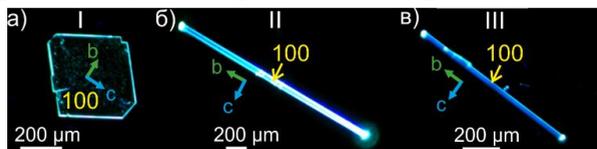
**Рис. 6.** Фрагменты кристаллических структур **2Me-FP5** и **4Me-FP5** (б, в) в сравнении с **FP5** (а).

*Изображены: угол наклона  $\delta_{ilt}$  и паркетности  $\delta_H$ , направления кристаллографических осей и индексы Миллера. Пунктирными линиями обозначены C-H $\cdots$  $\pi$ -взаимодействия и расстояния между центрами масс молекул*

Кристаллические структуры образованы C-H $\cdots$  $\pi$ -взаимодействиями (рис. б). В **4Me-FP5** CH<sub>3</sub>-группы участвуют в C-H $\cdots$  $\pi$ -взаимодействиях и стабилизируют наклон молекул. В **2Me-FP5** CH<sub>3</sub>-группы не принимают участия в образовании C-H $\cdots$  $\pi$ -взаимодействий, оказывая скорее стерический эффект. Введение CH<sub>3</sub>-заместителей приводит к ухудшению растворимости и увеличению температуры плавления: от 238° для **FP5** до 316° для **4Me-FP5** согласно данным ДСК и ТГ в атмосфере гелия. Ввиду существенных различий в упаковке соединений и увеличению расстояния между центрами масс молекул, можно ожидать понижение подвижности зарядов (глава 6).

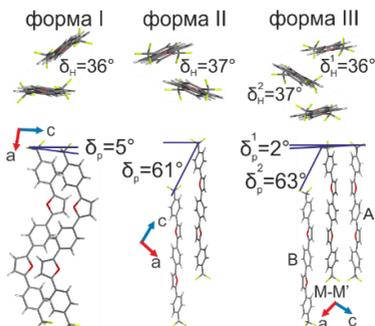
### 3. Полиморфизм CF<sub>3</sub>-FP5

В данной части работы исследуется влияние наличия CF<sub>3</sub>-заместителей в *para*-положениях концевых фенильных фрагментов **FP5** на кристаллизацию, кристаллическую структуру и термические свойства. Благодаря способности CF<sub>3</sub>-группы вступать в разные типы нековалентных взаимодействий, для **CF<sub>3</sub>-FP5** удалось получить 3 полиморфные модификации используя различные условия кристаллизации (рис. 7).



**Рис. 7.** Оптические микроизображения монокристаллов **CF<sub>3</sub>-FP5** при УФ-облучении. Стрелками указаны направления кристаллографических осей и плоскости Миллера

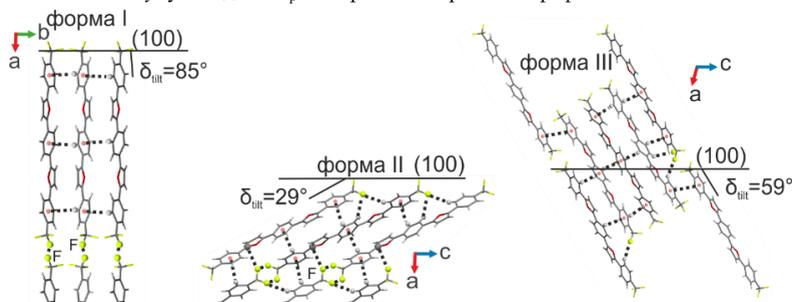
Кристаллические структуры отличаются относительным сдвигом молекул ( $\delta_p$ ) (рис. 8) и углом наклона длинных осей молекул относительно базальной грани кристаллов ( $\delta_{\text{ил}}$ ) (рис. 9), при этом **форма III** содержит в себе фрагменты упаковок молекул из **форм I** и **II**, а при нагревании формы **I** и **II** претерпевают необратимый фазовый переход в **форму III** при 160° и 230° соответственно.



**Рис. 8.** Взаимное расположение молекул в структурах полиморфных модификаций **CF<sub>3</sub>-FP5**.

*Сверху:* угол паркетности  $\delta_{\text{ил}}$ ,

*снизу:* угол сдвига  $\delta_p$  и направления кристаллографических осей



**Рис. 9.** Фрагменты кристаллических структур полиморфных модификаций **CF<sub>3</sub>-FP5**.

*Изображены:* угол наклона  $\delta_{\text{ил}}$ , направления кристаллографических осей, индексы Миллера, межмолекулярные взаимодействия.

$F \cdots F$  контакты изображены с  $d_{F-F} < 2.94 \text{ \AA}$

Наибольший вклад в образование **формы I** вносят  $C-H \cdots \pi$ -взаимодействия и  $F \cdots F$  контакты (рис. 10). В **форме II** вклады  $C-H \cdots \pi$ -взаимодействий и  $F \cdots F$  контактов уменьшаются за счет увеличения вкладов  $C-H \cdots F$  взаимодействий и диполь-дипольных  $F \cdots C$  взаимодействий. В **форме III** реализуются все типы взаимодействий, описанные выше. При этом процентные значения вкладов нековалентных взаимодействий в **форме III** имеют промежуточное значение в сравнении с таковыми для **форм I** и **II**. Согласно расчетам с помощью программы Crystal Explorer17,  $F \cdots F$  контакты имеют стабилизирующий характер с энергией в интервале  $-1.2 \div -2.9$  ккал/моль с преимущественно дисперсионным вкладом.

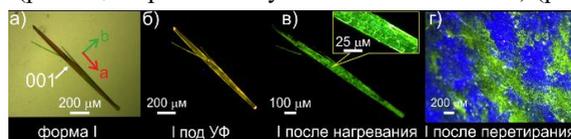


**Рис. 10.** Процентное соотношение нековалентных взаимодействий на основе анализа поверхности Хиршфельда для форм **CF<sub>3</sub>-FP5**

Таким образом, при использовании различных внешних условий (растворители, температура) можно контролировать кристаллическую структуру и оптические свойства **CF<sub>3</sub>-FP5**, которые напрямую зависят от структуры кристаллов (глава 5).

#### 4. Полиморфизм **BFMPТ**

В данном разделе работы исследовался новый конформационно-подвижный люминофор **BFMPТ** со свойством агрегационно-индуцируемой люминесценции (низким квантовым выходом фотолюминесценции в растворе и высоким – в монокристаллах, глава 5). Монокристаллы данного соединения демонстрируют два цвета фотолюминесценции в зависимости от полиморфной модификации – оранжевый (**I**) и зеленый (**II**) (рис. 11, 12). При этом оранжевый цвет можно изменить на зеленый под воздействием внешних факторов: нагревания (выше 240°) и перетирания (рис. 11в,г). Морфология кристаллов **формы I и II** после нагревания остается прежней, за исключением появления трещин и дефектов (рис. 11в, 12в). Полиморфные формы отличаются конформациями молекул и связаны конформационной подстройкой (разница торсионных углов составляет <25°) (рис. 13).



**Рис. 11.** Монокристаллы **формы I** в проходящем свете (а), при УФ-облучении (б), после нагревания (в) и после перетирания (г).

*Стрелками указаны направления кристаллографических осей и индексы Миллера*



**Рис. 12.** Монокристаллы **формы II** в проходящем свете (а), при УФ-облучении (б), после нагревания (в)

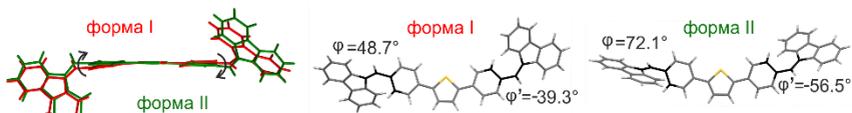


Рис. 13. Конформации молекул в полиморфах VFMP: I и II и их наложение

Кристаллические структуры обеих полиморфных форм образованы C-H $\cdots$  $\pi$ -взаимодействиями (рис. 14). В **форме I** молекулы образуют димеры, связанные в цепочки вдоль кристаллографической оси *b*, в **форме II** образуются стопки, также вдоль оси *b*. Вдоль оси *a* для I и вдоль оси *c* для II полиморфные модификации имеют схожее расположение молекул. В **форме I** присутствует  $\pi$ - $\pi$ -стекинг, чего не наблюдается в **форме II**. Однако, согласно анализу поверхности Хиршфельда, кристаллические структуры полиморфных модификаций имеют близкие вклады межмолекулярных взаимодействий.

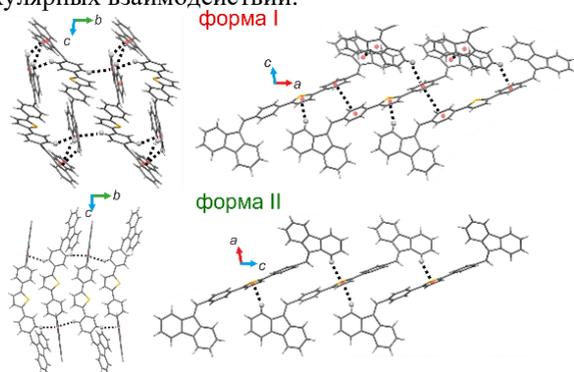


Рис. 14. Фрагменты кристаллических структур полиморфных модификаций VFMP. Пунктиром указаны C-H $\cdots$  $\pi$ -взаимодействия и  $\pi$ - $\pi$ -стекинг, стрелками – направления кристаллографических осей

## 5. Оптические свойства исследуемых соединений

Оптические свойства исследуемых тиюфен- и фуран-фениленов исследовались в растворе и монокристаллах. Для описания взаимосвязи структуры и оптических свойств фуран-фениленовых со-олигомеров используются термины *H*- и *J*-агрегация<sup>1</sup>, описывающие взаимодействие дипольных моментов перехода. *H*-тип агрегации подразумевает сближенное («бок о бок») расположение дипольных моментов перехода, которое реализуется при перпендикулярном расположении молекул относительно базальной грани кристалла. *J*-тип агрегации реализуется при отдаленном расположении дипольных моментов перехода, когда молекулы имеют сдвиг относительно друг друга и/или наклон относительно базальной грани кристалла. Точное отнесение к тому или иному типу агрегации проводится согласно спектрам поглощения/фотолюминесценции соединения в растворе и монокристаллах/наночастицах. В некоторых случаях направление дипольного момента перехода совпадает с длинной осью молекулы.

### Оптические свойства незамещенных фуран-фениленов

Для монокристаллов незамещенных фуран-фениленовых со-олигомеров характерен *H*-тип агрегации, так как длинные оси молекул расположены практически перпендикулярно относительно базальной грани кристаллов, то есть, дипольные моменты перехода имеют сближенное расположение «бок о бок». Незамещенные фуран-фенилены имеют квантовый выход фотолюминесценции в растворе выше 86% (табл. 2). Квантовый выход фотолюминесценции ( $\Phi_F$ ) монокристаллов незамещенных фуран-фениленов варьируется от 45% до 70% и не коррелирует с длиной цепи сопряжения, согласно данным полученным методом интегрирующей сферы.

Т а б л и ц а 2

Оптические свойства растворов и монокристаллов фуран-фениленов

	Раствор в ТГФ				Монокристалл	
	$\lambda_{abs}^*$ , нм	$\lambda_{em}^*$ , нм	Стоксов сдвиг, эВ	$\Phi_F$ , %	$\lambda_{em}$ , нм	$\Phi_F$ , %
<b>FP4</b>	362	391; 415	0.08	96	472	58
<b>FP5</b>	376	410; 434	0.1	91	498	45
<b>FP6</b>	370	416; 439	0.36	90	498	70
<b>FP7</b>	401	440; 468	0.1	99	534	62

\*  $\lambda_{abs}$  и  $\lambda_{em}$  – максимумы спектров поглощения и фотолюминесценции, соответственно.

### Оптические свойства 2Me-FP5 и 4Me-FP5

Монокристаллы **2Me-FP5** и **4Me-FP5** соответствуют *J*-типу агрегации, так как максимумы спектров оптической плотности имеют bathochromный сдвиг относительно спектров поглощения **2Me-FP5** и **4Me-FP5** в растворе, которые совпадают со спектром поглощения **FP5** в растворе (рис. 15а). Изменение *H*-типа агрегации **FP5** на *J*-агрегацию **2Me-FP5** и **4Me-FP5** связано с изменением кристаллической структуры, а именно наклона молекул относительно базальной грани кристаллов –  $\delta_{lit}$ . Спектры фотолюминесценции монокристаллов в интегрирующей сфере также имеют bathochromный сдвиг, что связано с эффектом кристаллического поля и изменением *H*-агрегации на *J* (рис. 15б).

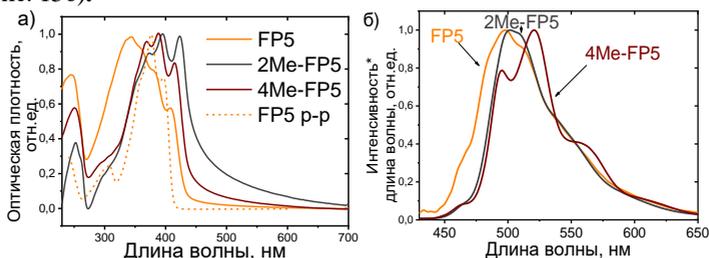


Рис. 15. Оптические спектры **2Me-FP5** и **4Me-FP5** в сравнении с **FP5**:

- (а) спектры оптической плотности для перетертых кристаллов спрессованных с КВт и спектр поглощения **FP5** в растворе;  
 (б) спектры фотолюминесценции, полученные методом интегрирующей сферы

**2Me-FP5**, **4Me-FP5** имеют квантовый выход фотолюминесценции в растворе выше 86%. Изменение типа агрегации повышает квантовый выход фотолюминесценции ( $\Phi_F$ ) в кристаллах от 45 % для **FP5** до ~80% для **2Me-FP5** и **4Me-FP5** (табл. 3).

Таким образом, изменение наклона молекул к базальной грани кристалла путем введения  $\text{CH}_3$ -заместителей является удобным инструментом для повышения эффективности люминесценции без искажения электронной структуры молекул.

Т а б л и ц а 3

Оптические свойства растворов и монокристаллов **FP5**, **2Me-FP5** и **4Me-FP5**

	Раствор в ТГФ			Монокристалл	
	$\lambda_{\text{abs}}^*$ , нм	$\lambda_{\text{em}}^*$ , нм	$\Phi_F$ , %	$\lambda_{\text{em}}$ , нм	$\Phi_F$ , %
<b>FP5</b>	376	410; 434	91	498	45
<b>2Me-FP5</b>	379	413; 438	86	502	76
<b>4Me-FP5</b>	379	413; 438	89	495, 521	80

\*  $\lambda_{\text{abs}}$  и  $\lambda_{\text{em}}$  – максимумы спектров поглощения и люминесценции, соответственно.

### Оптические свойства $\text{CF}_3\text{-FP5}$

Согласно рассчитанным в рамках теории функционала плотности направлениям дипольных моментов перехода для полиморфных модификаций **I–III**, кристаллические структуры относятся к разным типам агрегации: **форма I** к *H*-типу агрегации, **форма II** к *J*-агрегации, **форма III** имеет смешанный *H*- и *J*-тип агрегации (рис. 16).

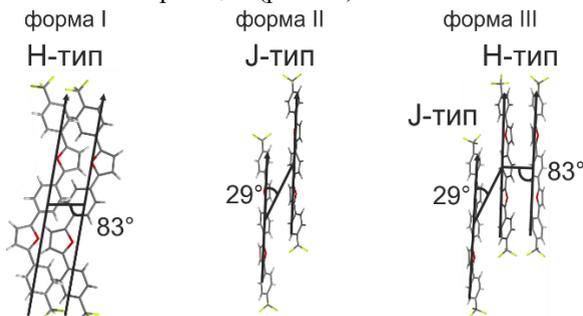


Рис. 16. Взаимное расположение дипольных моментов перехода и углы между ними и прямой, соединяющей центры молекул в димерах полиморфных форм  $\text{CF}_3\text{-FP5}$

Квантовый выход фотолюминесценции монокристаллов  $\text{CF}_3\text{-FP5}$  зависит от типа агрегации и повышается с 51% для **формы I** до ~80% для **формы II** и **формы III** (табл. 4). Кроме того, времена жизни фотолюминесценции в растворе и монокристаллах ( $\tau$ ) и значения констант скорости излучательного ( $k_r$ ) и безызлучательного ( $k_{nr}$ ) переходов согласуются с типом агрегации в кристаллах.

Оптические свойства CF<sub>3</sub>-FP5 в растворе ТГФ и полиморфных форм I-III

	Раствор в ТГФ	I	II	III
$\Phi_F, \%$	86	51	83	87
$\tau, \text{нс}$	1.19	2.47	1.33	2.06
$k_r, 10^8 \text{ с}^{-1}$	7.2	2.1	6.2	4.2
$k_{nr}, 10^8 \text{ с}^{-1}$	1.2	2.0	1.3	0.6

**Оптические свойства ВФМРТ**

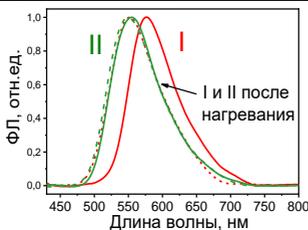
Соединение **ВФМРТ** проявляет свойства агрегационно-индуцируемой люминесценции (Aggregation-Induced Emission, AIE), то есть, имеет низкий квантовый выход фотолюминесценции в растворах (в циклогексане, хлороформе, ацетонитриле, ДМСО) меньше 1% и высокий – в монокристаллах ~ 40% (согласно данным полученным методом интегрирующей сферы). Низкая эффективность излучения в растворе связана с быстрым распадом возбужденного состояния из-за вращения флуоренилиденовых фрагментов, что подтверждают исследования зависимости квантового выхода фотолюминесценции для бинарных систем с различной вязкостью при варьировании состава смеси ДМСО:глицерин. При достижении вязкости 15 спз квантовый выход фотолюминесценции достигает 2.3% и перестает изменяться.

Квантовые выходы фотолюминесценции монокристаллов снижаются незначительно при нагревании монокристаллов обеих форм (табл. 5). После термического воздействия спектры фотолюминесценции кристаллов **формы I** полностью совпадают с таковыми для **формы II** (рис. 17), что еще раз свидетельствует о фазовом переходе **формы I** в **форму II**. Таким образом, цвет излучения монокристаллов **ВФМРТ** можно необратимо менять с оранжевого на зеленый.

Таблица 5

Оптические свойства монокристаллов полиморфных модификаций ВФМРТ

Полиморфная модификация	$\lambda_{em}, \text{нм}$	$\Phi_F, \%$
<b>форма I</b>	576	40
<b>форма II</b>	554	41
<b>форма I</b> после нагревания (после фазового перехода в <b>форму II</b> )	551	38
<b>форма II</b> после нагревания	549	40



**Рис. 17.** Спектры фотолюминесценции полиморфных модификаций **ВФМРТ** до (сплошная линия) и после нагревания (пунктир)

Таким образом, трещины и дефекты, возникающие в результате фазового перехода **I** в **II** и термического воздействия на монокристаллы обеих форм, существенным образом, не снижают излучательную способность кристаллов **BFMPТ**.

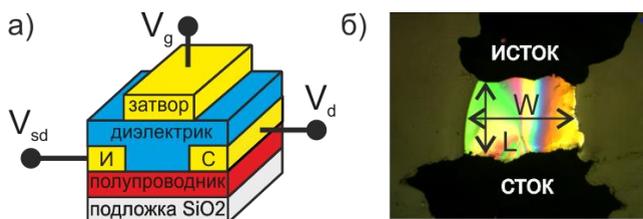
## 6. Подвижность зарядов в кристаллах фуран-фениленов, **2Me-FP5** и **4Me-FP5**

Подвижность зарядов для незамещенных фуран-фениленовых со-олигомеров, **2Me-FP5** и **4Me-FP5** измерялась на органических полевых транзисторах (ОПТ) в конфигурации с верхним расположением контактов и затвора (рис. 18). В качестве электродов использовалась графитовая суспензия, в качестве диэлектрика – парилена (поли-пара-ксилилена), который наносился методом газофазной полимеризации в вакууме из сублимированного [2.2]парациклофана. Согласно вольтамперным характеристикам транзисторов, все материалы имеют дырочный тип проводимости (рис. 19).

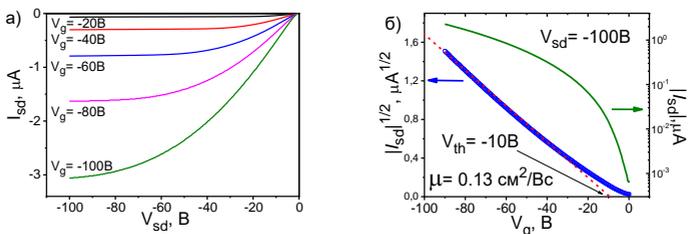
Подвижность зарядов для монокристаллов незамещенных фуран-фениленов, имеющих форму пластинок (глава 1) близка к изотропной. Для **2Me-FP5** и **4Me-FP5** подвижность зарядов измерялась вдоль направления роста иголок (кристаллографической оси *b*). Подвижность зарядов для монокристаллов фуран-фениленовых со-олигомеров составляет  $\sim 0.3$  см<sup>2</sup>/В·с для **FP4**, **FP6**, **FP7** и  $\sim 0.1$  см<sup>2</sup>/В·с для **FP5**.

Подвижность зарядов для **4Me-FP5** равна 0.04 см<sup>2</sup>/В·с, что в 2.5 раза меньше, чем для **FP5**. Понижение подвижности связано с увеличением расстояния между центрами масс молекул от 4.79 Å для **FP5** до 5.49 Å для **4Me-FP5**. Для кристаллов на основе **2Me-FP5** транспорт зарядов вовсе не обнаружен, что связано с еще бóльшим расстоянием (6.16 Å).

Таким образом, можно утверждать, что снижение подвижности зарядов для **2Me-FP5** и **4Me-FP5** коррелирует с увеличением расстояния между центрами масс молекул, вследствие относительного сдвига молекул вдоль длинных осей.



**Рис. 18.** Схема изготавливаемых органических полевых транзисторов (а), фотография монокристалла с нанесенными контактами сток-исток (до нанесения парилена) (б)  
 $V_{sd}$  – напряжение сток-исток  $V_g$  – напряжение затвора,  $V_m$  – пороговое напряжение,  
 $W$  – ширина канала,  $L$  – длина канала



**Рис. 19.** Выходные (а) и передаточные (б) вольтамперные характеристики транзисторов на примере монокристаллов **FP5**;  $I_{sd}$  – ток сток-исток

Строгой корреляции между подвижностью заряда и длиной цепи сопряжения не обнаружено. Влияние метильных заместителей в **FP5** более критично для полупроводниковых свойств монокристаллов: с увеличением наклона молекул, уменьшается степень перекрывания молекулярных орбиталей, что приводит к понижению подвижности заряда.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С начала 2000-х годов монокристаллы тиофен- и фуран-фениленовых со-олигомеров рассматриваются как многообещающие объекты для органической электроники, благодаря сочетанию высокой эффективности фотолюминесценции и подвижности заряда. Использование таких методов настройки оптоэлектронных свойств, как варьирование длины цепи сопряжения, введение заместителей и полиморфизм помогает добиться необходимой растворимости, стабильности, подвижности заряда и эффективности фотолюминесценции материалов. Непрерывно ведутся работы по модификации органических соединений для достижения тех или иных физико-химических свойств.

Данная работа посвящена установлению взаимосвязи «структура-свойства» для монокристаллов фуран-фениленовых со-олигомеров с разной длиной цепи сопряжения, с разными заместителями и условиями кристаллизации, и для тиофен-фениленового производного с конформационно подвижными фрагментами с целью разработки эффективных решений в области кристаллических светоизлучающих материалов. В работе проанализированы межмолекулярные взаимодействия и их процентные вклады в образование кристаллической структуры, изучены полупроводниковые и оптические свойства для исследуемых соединений. Полученные данные и подходы вносят существенный вклад в «инструментарий» современной науки о материалах, что востребовано для дальнейшего развития области в целом. Перспективы развития данной работы обусловлены чрезвычайно обширной областью практического применения тиофен- и фуран-фениленовых со-олигомеров в качестве активных слоев в органических светоизлучающих устройствах, высокоэффективных флуоресцентных красителей, меток и сенсоров, спектральных «переключателей», активных сред органических лазеров и др.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В результате систематического исследования 8-ми новых производных тиюфен- и фуран-фениленов, для которых установлено 11 кристаллических структур, найдены подходы к изменению упаковки молекул и оптоэлектронных свойств: введение терминальных заместителей и воздействие внешних факторов (растворителей, нагревания, механического воздействия).

2. Обнаружено, что изменение длины цепи сопряжения фуран-фениленов не приводит к изменению молекулярной упаковки, а квантовый выход фотолюминесценции и транспорт зарядов не зависят от числа ароматических фрагментов в молекуле.

3. Показано, что введение метильных заместителей в 1,4-*бис*(5-фенилфуран-2-ил)бензол способствует наклону длинных осей молекул относительно базальной грани кристаллов, что приводит к увеличению термической стабильности, понижению растворимости и подвижности заряда.

4. Найдено, что введение трифторметильных заместителей в терминальные *пара*-положения 1,4-*бис*(5-фенилфуран-2-ил)бензола приводит к диверсификации полиморфных модификаций за счет образования разных межмолекулярных взаимодействий при изменении условий кристаллизации. Получены кристаллы 3 полиморфных модификаций: **I** – с практически перпендикулярной ориентацией длинных осей молекул относительно базальной грани кристаллов; **II** – с наклоном длинных осей молекул относительно базальной грани кристаллов; и **III** форма, структура которой сочетает чередующиеся фрагменты **I** и **II**. Установлено, что при нагревании происходит необратимый фазовый переход **I** и **II** в **III**.

5. На примере производных 1,4-*бис*(5-фенилфуран-2-ил)бензола показано, что увеличение относительного сдвига молекул вдоль их длинных осей способствует повышению квантового выхода фотолюминесценции.

6. Исследован *бис*(4-((9*H*-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофен с конформационно-подвижными флуоренилиденовыми фрагментами, которые позволяют получить две полиморфные модификации: с фотолюминесценцией в оранжевой (**I**) и зеленой (**II**) областях. Обнаружено усиление фотолюминесценции при кристаллизации (квантовый выход фотолюминесценции данного соединения в растворе составляет <1%, в кристаллах **I** и **II** форм ~40%). Продемонстрировано, что обе формы имеют близкие вклады межмолекулярных взаимодействий, а при воздействии внешних стимулов (нагревание, перетирание) **форма I** необратимо переходит в **форму II**. Показано, что нагревание (в том числе фазовый переход **I** в **II**) не приводит к значительному снижению эффективности фотолюминесценции кристаллов.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. Kazantsev, M.S., *Sonina, A.A.*, Koskin, I.P., Sherin, P.S., Rybalova, T.V., Benassi, E., Mostovich, E.A. Stimuli responsive aggregation-induced emission of *bis(4-((9H-fluoren-9-ylidene)methyl)phenyl)thiophene* single crystals // *Mater. Chem. Front.* – 2019. – V. 3, No. 8. – P. 1545-1554.
2. *Sonina, A.A.*, Koskin, I.P., Sherin, P.S., Rybalova, T.V., Shundrina, I.K., Mostovich, E.A. and Kazantsev, M.S. Crystal packing control of a trifluoromethyl-substituted furan-phenylene co-oligomer // *Acta Cryst. B.* – 2018. – V. 74., No. 5. – P. 450-457.
3. Kazantsev, M.S., *Beloborodova, 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 // *Org. Electron.* – 2018. – V. 56. – P. 208-215.
4. 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. – V. 19, No. 13. – P. 1809-1815.
5. *Sonina, A.*, Koskin, I., Sherin, P., Rybalova, T., Mostovich, E., Kazantsev, M. Stimuli responsive aggregation-induced emission of fluoren-ylidene capped thiophene/phenylene co-oligomer single crystal // International Conference ORGEL-2019, 23-29 September 2019, Novosibirsk (Russia). – P. 79.
6. *Sonina, A.A.* Stimuli responsive aggregation-induced emission of fluoren-ylidene capped thiophenophenylene co-oligomer single crystals // RACIRI summer school «Structure, real-time dynamics and proceeded in complex systems», 4-11 August 2019, Svetlogorsk (Russia). – P. 70.
7. *Sonina, A. A.*, Koskin, I.P., Sherin, P.S., Rybalova, T.V., Shundrina, I.K., Mostovich, E.A. and Kazantsev, M.S. Crystal packing control of a trifluoromethyl-substituted furan-phenylene co-oligomer // *Tools for Chemical Bonding 2019*, 14-19 July 2019, Bremen (Germany). – P. 4.
8. *Beloborodova, A.A.* Polymorphism of furan/phenylene co-oligomers in constructing of light-emitting semiconducting materials // Doctoral College Conference 2018 “Breaking New Ground”, 30 June – 5 July 2018, Guildford (UK).
9. *Сонина, А.А.*, Рыбалова, Т.В., Францева, Е.С., Мостович, Е.А., Казанцев, М.С. Управление кристаллической упаковкой фуран-фениленового со-олигомера 1,4-*bis*(5-фенилфуран-2-ил)бензола (ВРФВ) введением заместителей и кристаллизацией // IX Национальная кристаллохимическая конференция, 4-8 июня 2018, Суздаль (Россия). – P. 192.

10. Белобородова, А.А., Рыбалова, Т.В., Францева, Е.С., Шундрин, И.К., Мостович, Е.А., Казанцев, М.С. Методы управления кристаллической упаковкой производных фуран-фениленового со-олигомера 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола (BPFB), перспективных материалов для органической оптоэлектроники // Молодежная научная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии», 9-16 марта 2018, Шереш (Россия). – P. 42.

11. Белобородова, А.А., Францева, Е.С., Рыбалова, Т.В., Мостович, Е.А., Казанцев, М.С. Полиморфизм фуран-фениленового со-олигомера с концевыми трифторметильными группами // Всероссийская научная конференция с международным участием «Современные проблемы органической химии», 5-9 июня 2017, Новосибирск (Россия). – P. 156.

#### **Список цитируемой литературы:**

[1] Gierschner J., Varghese S., Park S.Y. Organic single crystal lasers: a materials view // Adv. Optical. Mater. – 2016. – V. 2. – P. 348-364.

[2] 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 Adv. – 2016. – V. 6. – P. 92325-92329.

**СОНИНА Алина Александровна**

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ  
СВОЙСТВА ТИОФЕН- И ФУРАН-ФЕНИЛЕНОВ**

---

Подписано в печать 13.12.2019г. Печать офсетная.  
Бумага офсетная. Формат 60×84 1/16. Усл. печ. 1,32 л.  
Тираж 100 экз.

---

Отпечатано в типографии «АЛЕКСПРЕСС» ИП Малыгина А.Н.  
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 6/1, оф. 104  
Тел. (383)217-43-46, 8-913-922-19-07  
E-mail: [copy@alexpress.ru](mailto:copy@alexpress.ru)