

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
НОВОСИБИРСКИЙ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.Н. ВОРОЖЦОВА  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
МИНОБРНАУКИ РОССИИ**

На правах рукописи

СОНИНА Алина Александровна

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

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
Кандидат химических наук  
Казанцев Максим Сергеевич

Новосибирск – 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	11
1.1. Линейные сопряженные системы для органической оптоэлектроники.....	11
1.2. Упаковка линейных сопряженных молекул в монокристаллах.....	14
1.3. Нековалентные взаимодействия в органических кристаллах .....	16
1.3.1. Водородные связи .....	17
1.3.2. C <sub>sp2</sub> -F···H-C взаимодействия .....	17
1.3.3. $\pi$ - $\pi$ -стекинг и C-H··· $\pi$ -взаимодействия .....	18
1.3.4. Галогенная ( $\sigma$ -дырочная) связь .....	18
1.3.5. F···F контакты.....	19
1.4. Полиморфизм молекулярных кристаллов.....	20
1.4.1. Конформационный полиморфизм .....	22
1.4.2. Полиморфизм в органической оптоэлектронике .....	23
1.5. Органические полевые транзисторы .....	26
1.5.1. Модели транспорта заряда .....	26
1.5.2. Структура и принципы работы органических полевых транзисторов.....	27
1.5.3. Роль электродов.....	29
1.5.4. Роль диэлектрика затвора.....	29
1.5.5. Примеры <i>p</i> -канальных органических полевых транзисторов.....	30
1.6. Оптические свойства материалов .....	31
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	34
2.1. Рост кристаллов .....	34
2.2. Монокристалльная рентгеновская дифракция.....	35
2.3. Порошковая рентгеновская дифракция.....	35
2.4. CrystalExplorer: Поверхность Хиршфельда и энергия взаимодействий.....	38
2.5. Поляризационная микроскопия .....	38

2.6. Измерение квантового выхода фотолюминесценции в растворе .....	38
2.7. Измерение абсолютного квантового выхода фотолюминесценции монокристаллов .....	38
2.8. Измерение вольтамперных характеристик полевых транзисторов на основе монокристаллов .....	41
<b>ГЛАВА 3. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СТАБИЛЬНОСТЬ ИССЛЕДУЕМЫХ СОЕДИНЕНИЙ .....</b>	<b>44</b>
3.1. Фуран-фенилены с разной длиной цепи сопряжения .....	44
3.1.1. Рост кристаллов и анализ кристаллической структуры .....	44
3.1.2. Термическая стабильность .....	48
3.2. 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензол с метильными заместителями в пара- и мета-положениях концевых фенильных фрагментов – 2Me-FP5 и 4Me-FP5 .....	49
3.2.1. Рост кристаллов и анализ кристаллической структуры .....	49
3.2.2. Термическая стабильность .....	52
3.3. Полиморфизм 1,4-бис[5-[4-(трифторметил)фенил]фуран-2-ил]бензола – CF <sub>3</sub> -FP5 .....	54
3.3.1. Рост кристаллов и анализ кристаллической структуры .....	54
3.3.2. Фазовые переходы полиморфных модификаций CF <sub>3</sub> -FP5 .....	60
3.4. Полиморфизм бис(4-((9H-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена – VFMPТ .....	62
3.4.1. Рост кристаллов и анализ кристаллической структуры .....	62
3.4.2. Термическая и механическая стабильность полиморфных модификаций VFMPТ ...	65
<b>ГЛАВА 4. ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ИССЛЕДУЕМЫХ СОЕДИНЕНИЙ .....</b>	<b>68</b>
4.1. Оптические свойства незамещенных фуран-фениленов .....	68
4.2. Оптические свойства 2Me-FP5 и 4Me-FP5 .....	69
4.3. Оптические свойства CF <sub>3</sub> -FP5 .....	71
4.4. Оптические свойства VFMPТ .....	73
4.5. Подвижность зарядов в кристаллах со-олигомеров FP, 2Me-FP5 и 4Me-FP5 .....	76
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>80</b>
<b>ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ .....</b>	<b>81</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>82</b>

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

$\delta_H$  – паркетный угол в димерах (herringbone angle)

$\delta_P$  – угол скольжения в димерах (pitch angle)

$\delta_{\text{tilt}}$  – угол наклона в димерах (tilt angle)

$V_{th}$  – пороговое напряжение (threshold voltage)

$V_g$  – напряжение затвора (gate voltage)

$V_{sd}$  – напряжение исток-сток (source-drain voltage)

$\mu$  – подвижность заряда

$\Phi_F$  – квантовый выход фотолюминесценции

**DSB** – дистирилбензол

**PDA** – приближение точечного диполя (point dipole approximation)

**Th/Ph** – тиофен-фениленовые со-олигомеры

**OLET** – органический светоизлучающий полевой транзистор

**ОПТ** – органический полевой транзистор

**КБСД** – Кембриджская база структурных данных

**ФПТ** – физический паровый транспорт

**ДСК** – дифференциально-сканирующая калориметрия

**ТГ** – термогравиметрический анализ

**ВЗМО** – высшая занятая молекулярная орбиталь

**НВМО** – низшая вакантная молекулярная орбиталь

**ФЛ** – фотолюминесценция

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность.** Органическая электроника – быстроразвивающаяся высокотехнологичная область, предлагающая разработку и производство нового поколения электронных устройств на основе тонких пленок органических полупроводниковых соединений, обладающих рядом преимуществ перед традиционными неорганическими устройствами: гибкостью, легкостью, растяжимостью, ударопрочностью, прозрачностью, а также возможностью создания материала под конкретную задачу. Уже сейчас, органические полупроводники широко используются в светодиодах, дисплеях, солнечных батареях и других устройствах.

Для эффективной работы органических электронных устройств нужна высокая подвижность носителей заряда в их рабочих слоях, поэтому получение новых соединений, обладающих такими свойствами, является одной из ключевых задач органической электроники. Неоспоримым преимуществом органических материалов, помимо легкости и гибкости, является возможность их получения из растворов, что позволяет использовать различные способы нанесения активного слоя на подложку: например, печать на струйном принтере, распыление, центрифугирование и др.

Для получения материалов в оптоэлектронике перспективны органические соединения с линейными  $\pi$ -сопряженными системами: производные дистирилбензола [1] и антрацена [2], тиофен-фениленовые [3, 4] и фуран-фениленовые [5] со-олигомеры, сочетающие высокую подвижность заряда и эффективную люминесценцию (далее оптоэлектронные свойства). Данные свойства напрямую зависят от кристаллической структуры материала. Известно, что близкое расположение молекул в кристалле способствует высокой подвижности заряда [6], благодаря более эффективному перекрыванию молекулярных орбиталей, а фотолуминесцентные свойства зависят от взаимодействий дипольных моментов перехода, которые можно описать моделью  $H$ - и  $J$ -агрегации в зависимости от расположения молекул относительно друг друга [7].  $J$ -агрегаты, зачастую, являются более эффективно излучающими. Таким образом, умение контролировать кристаллическую структуру является важной задачей при создании материалов для органической электроники. Для решения данной задачи необходимо детальное систематическое исследование фундаментальной взаимосвязи «структура-свойства».

Для исследования взаимосвязи кристаллической структуры и оптоэлектронных свойств можно предложить несколько способов «управления» молекулярной и кристаллической структурой: изменение длины цепи сопряжения в молекуле [3, 8, 9], введение заместителей [1], полиморфизм, изменение морфологии и качества кристаллов [4], допирование [10], аннелирование сопряженного остова [11] и др.

*Свойства органических соединений можно исследовать для их монокристаллов, поликристаллов, тонких пленок и наночастиц.* Однако, следует отметить, что 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 наибольшими и лучше коррелируют с кристаллической структурой [12] (т.к. роль дефектов и примесей минимальна).

**Степень разработанности темы исследования.** 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 [13, 14]. В 2016 году было показано, что замена тиофена на фуран в 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензоле увеличивает квантовый выход фотолюминесценции, подвижность заряда и растворимость со-олигомера в органических растворителях [15]. Таким образом, появилась задача дальнейшего исследования тиофен- и фуран-фениленов и разработки методов контроля их свойств.

**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 *пара*- и *мета*-положениях – **2Me-FP5** и **4Me-FP5**, и трифторметильными заместителями в *пара*-положениях – **CF<sub>3</sub>-FP5**;
- определение кристаллической структуры данных соединений, исследование их термической стабильности, полупроводниковых и оптических свойств;
- получение монокристаллов конформационно-подвижного бис(4-((9H-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена – **BFMPТ**, определение их строения и изучение оптических свойств.

**Научная новизна работы.** 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 молекуле.

Изучено влияние метильных заместителей в *para*- и *meta*-положениях на кристаллическую структуру и оптоэлектронные свойства со-олигомера 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола – **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 межмолекулярного расстояния, в результате чего понижается подвижность зарядов.

Исследован эффект введения -CF<sub>3</sub> заместителя в *para*-положении 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 в данной работе был обнаружен впервые. Структуры с *J*-агрегацией имеют больший квантовый выход фотолюминесценции.

Исследован новый люминофор с эффектом агрегационно-индуцируемой люминесценции (квантовый выход фотолюминесценции в растворе <1%; в монокристаллах ~40%) на основе бис(4-((9*H*-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена – **BFMPТ**. 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.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** 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 молекулярной 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, изменяемыми при воздействии внешних стимулов.

**Методология и методы диссертационного исследования.** В диссертационной работе в качестве основного метода исследования использовалась монокристаллическая рентгеновская дифракция с привлечением высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции. С использованием программы Crystal Explorer были вычислены процентные вклады нековалентных взаимодействий и их энергии. Термическая стабильность исследовалась методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Монокристаллы были получены методом физического парового транспорта (сублимацией в потоке гелия), методом медленного испарения и осаждением методом диффузии паров. Квантовые выходы фотолюминесценции монокристаллов измерялись методом интегрирующей сферы. Подвижность зарядов измерялась на полевых транзисторах изготовленных на основе монокристаллов 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-((9H-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 Explorer. 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.

Исследуемые соединения были синтезированы и предоставлены к.х.н. Е.А. Мостовичем (НГУ) и Е.С. Францевой. ДСК эксперименты проведены к.х.н. И.К. Шундриной (НИОХ СО РАН), время-разрешенные измерения фотолюминесценции проводились к.ф.-м.н. П.С. Шериным (МТЦ СО РАН). Квантово-химические расчеты выполнены аспирантом НГУ И.П. Коскиным (НИОХ СО РАН). Автор выражает благодарность д.х.н. И.Ю. Багрянской, д.х.н. Ю.В. Гатилову и особенно Т.В. Рыбаловой (НИОХ СО РАН) за рекомендации и практическое руководство при проведении, обработке и анализе данных монокристалльных рентгеноструктурных экспериментов.

**Апробация результатов.** 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 рецензируемых зарубежных журналах.

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

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Линейные сопряженные системы для органической оптоэлектроники

Оптоэлектронные свойства органических материалов зависят непосредственно от кристаллической структуры и взаимной ориентации остовов соседних молекул [1], поэтому разработка методов управления кристаллической структурой является актуальной задачей для исследователей в области органической электроники. Введение электронодонорных, электроноакцепторных, а также объемных заместителей, влияет на оптические и фотофизические свойства в растворе, на ширину запрещенной зоны, спектральные полосы, силу и энергию электронного поглощения, константы скорости излучательного и безызлучательного переходов [16, 17]. Изменение длины и состава сопряженного остова, введение заместителей и полиморфизм являются наиболее эффективными и общими подходами для управления молекулярной и кристаллической структурой [18-20].

Материалы для органической оптоэлектроники, должны обладать следующими свойствами: стабильностью при стандартных условиях, «технологичностью» их нанесения, жесткостью (планарностью) молекулярного остова, высокой растворимостью, эффективной люминесценцией и подвижностью зарядов (для светоизлучающих транзисторов, OLETs). В качестве перспективных материалов исследуются линейные  $\pi$ -сопряженные ароматические системы и их производные.

Широко изучены  $\alpha$ -олигофураны [21] и  $\alpha$ -олиготиофены [22, 23] с разной длиной цепи сопряжения (рис. 1). Показано, что олигофураны имеют более плотную кристаллическую структуру по сравнению с тиофеновыми аналогами, за счет более жесткой молекулярной структуры и меньшего размера атома кислорода (по сравнению с серой). Увеличение торсионных углов в олиготиофенах связано с наличием внутримолекулярных взаимодействий атомов S и H соседних колец, чего нет в олигофуранах за счет меньшего размера атома O [24]. Олигофураны имеют лучшую растворимость в органических растворителях и большую эффективность флуоресценции [25, 26]. Олиготиофены проявляют лучшие электронные свойства. Кристаллические структуры олигомеров контролируются C-H $\cdots$  $\pi$ -взаимодействиями, в некоторых случаях с  $\pi$ - $\pi$ -стекингом [21, 27].

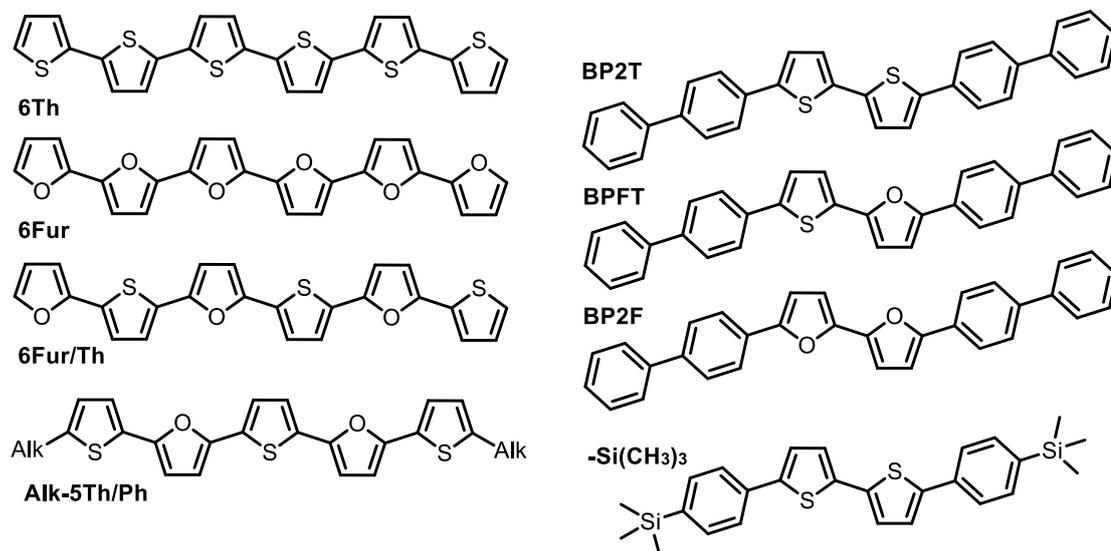


Рис. 1. Примеры фуран- и тиофен-содержащих со-олигомеров

Молекулы алкилированных ( $-C_2H_5$ ,  $-C_6H_{13}$ ) тиофен-фурановых со-олигомеров с 5-ю ароматическими фрагментами (5Th/Fur, рис. 1) имеют изогнутый молекулярный остов и паркетную упаковку (рис. 2) [28]. В 5Th/Fur с  $C_2H_5$  заместителями меняется угол сдвига молекул относительно друг друга (рис. 2).

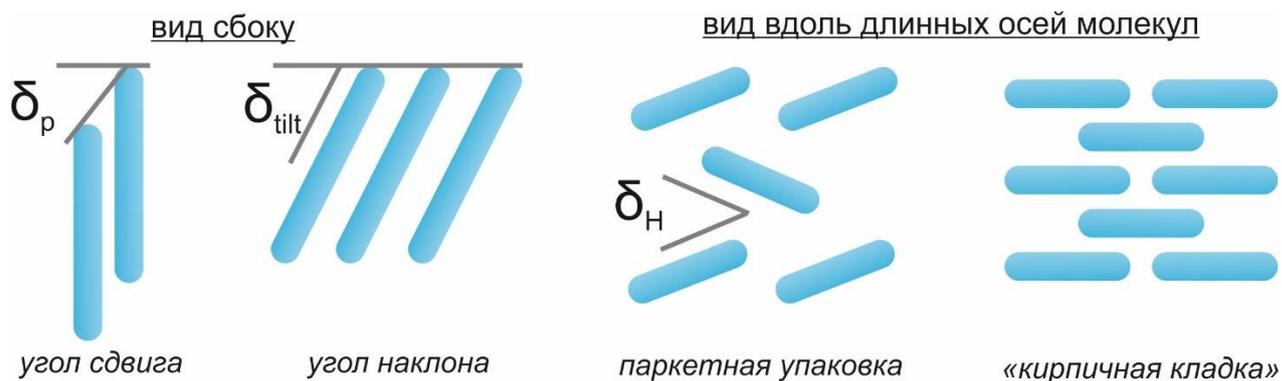


Рис. 2. Схематическое изображение углов, описывающих взаимное расположение линейных  $\pi$ -сопряженных молекул, и упаковок в кристаллических структурах

Тиофен-фениленовые со-олигомеры (Th/Ph) широко изучены и имеют высокую эффективность люминесценции и полупроводниковые свойства, что делает их перспективными материалами для создания на их основе органических светоизлучающих транзисторов [29]. Изменение числа и последовательности ароматических фрагментов в тиофен-фениленовых со-олигомерах дает возможность тонкой настройки свойств для достижения высокой подвижности заряда [3] и высокой эффективности люминесценции монокристаллов [30, 31]. Введение терминальных заместителей в тиофен-фениленовые со-олигомеры приводит к улучшению растворимости и изменению морфологии кристаллов [32, 33].

Фуран-содержащие со-олигомеры изучены в меньшей степени. Первым фуран-фениленовым со-олигомером (Fur/Ph) изученным в литературе является BP2F (рис. 1) [5]. Кристаллическая структура данного соединения имеет необычную паркетную упаковку со сдвигом молекул относительно друг друга ( $\delta_p$ ) на половину трансляции вдоль длинной кристаллографической оси  $c$  (рис. 3). В работе 2016 года было показано, что замена тиафена на фуран в 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензоле повышает подвижность заряда, квантовый выход фотолюминесценции и растворимость [15]. Замена тиафена на фуран приводит к уменьшению межмолекулярных расстояний, за счет более планарной структуры фуран-содержащих олигомеров, что улучшает подвижность зарядов [34].

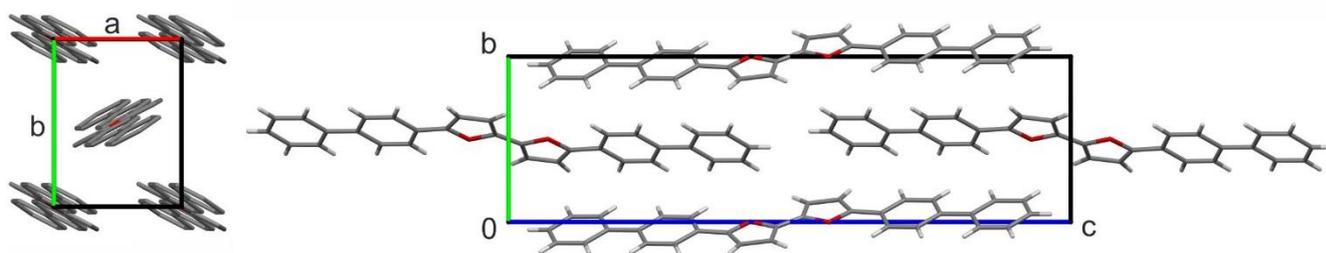


Рис. 3. Кристаллическая структура BP2F: вид вдоль оси  $c$  (слева) и  $b$  (справа)

Введение терминальных заместителей в Th/Ph со-олигомеры улучшает растворимость [33] и приводит к появлению наклона молекул в кристаллах ( $\delta_{\text{tilt}}$ , рис. 2), что способствует повышению фотолюминесценции кристаллов [33].

Огромная работа по изучению влияния заместителей на оптоэлектронные свойства была проделана для производных дистирилбензола (DSB, рис. 4) [1]. Известны кристаллические структуры и оптоэлектронные свойства производных DSB со следующими заместителями: метил- [35, 36], трет-бутил- [37], метокси- [38], циано- [38, 39], фтор- [37, 38, 40], трифтометил- [39, 41] и др. Введение заместителей в этиленовую группу нарушает планарность молекулы и смещает спектр поглощения в коротковолновую область, введение сильных донорно-акцепторных заместителей в терминальные фенильные ароматические фрагменты смещает спектр в длинноволновую область. Введение цианогруппы нарушает планарность молекулы, повышая константу скорости безызлучательного перехода, уменьшая, тем самым, квантовый выход фотолюминесценции.

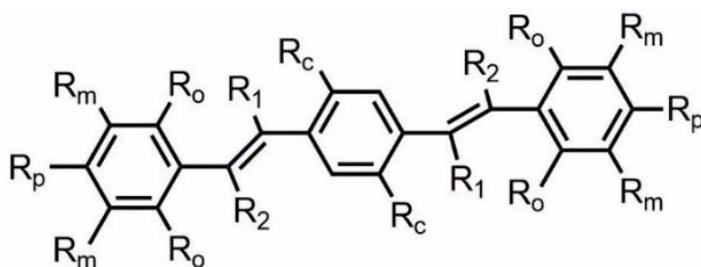


Рис. 4. Производные дистирилбензола

Большинство сопряженных органических люминофоров эффективно флуоресцируют в растворе и в меньшей степени – в монокристаллах из-за тушения люминесценции в твердом состоянии. Однако, существует класс материалов, демонстрирующих обратную зависимость. Соединения, состоящие из конформационно-подвижных фрагментов, с непланарной геометрией в основном состоянии имеют слабую фотолюминесценцию в растворе и сильную – в кристаллическом состоянии. Данный эффект называют агрегационно-индуцируемой люминесценцией (Aggregation-Induced Emission, AIE). Энергия возбуждения затрачивается на вращение некоторых фрагментов (роторов) в молекуле, ухудшая фотолюминесценцию в растворе за счет уменьшения вклада излучательной релаксации возбужденного состояния. Квантовый выход фотолюминесценции таких соединений в кристаллах выше за счет ограничения вращения молекулярных фрагментов путем образования межмолекулярных взаимодействий. Примерами таких люминофоров являются (рис. 5): производные силола [42], тетрафенилэтилена [43], дистирилантрацена [44], дибензофульвена [45-50] и другие [51-53].

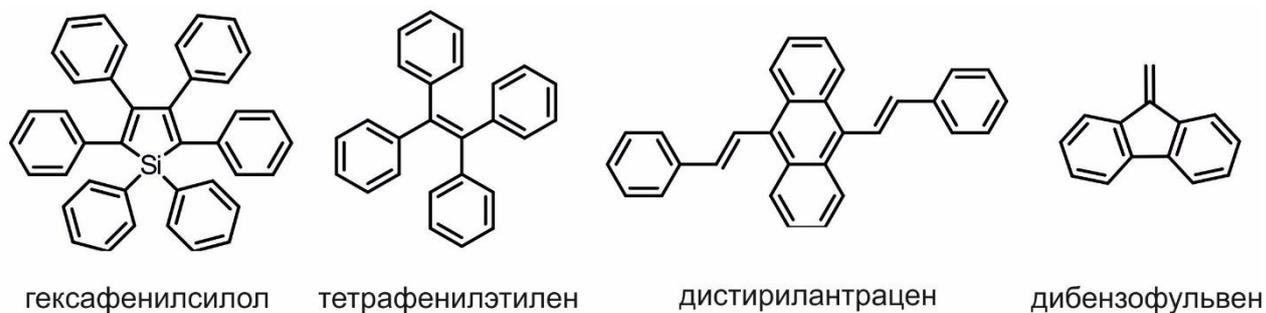


Рис. 5. Примеры люминофоров с агрегационно-индуцируемой люминесценцией

### 1.2. Упаковка линейных сопряженных молекул в монокристаллах

Молекулярная геометрия описывается внутренним углом ( $\theta$ ) и торсионным углом ( $\varphi$ ) между ароматическими фрагментами (рис. 6) [54]. Наличие изогнутого остова ( $180^\circ < \theta$ ) и заместителей усложняет кристаллическую структуру сопряженной молекулы. Внутренний угол  $\theta$  отражает изогнутость остова, торсионные углы  $\varphi$  – планарность молекулы. Молекулярные структуры олиготиофенов и *p*-олигофениленов в кристаллах характеризуются торсионными углами  $\varphi$  близкими к  $0^\circ$ , а в *m*-олигофениленах – находящимися в интервале от  $30^\circ$  до  $55^\circ$  [55]. Большой торсионный угол в *m*-олигофениленах нарушает сопряжение остова. В растворе олиготиофены и олигофенилены имеют непланарную геометрию остова.

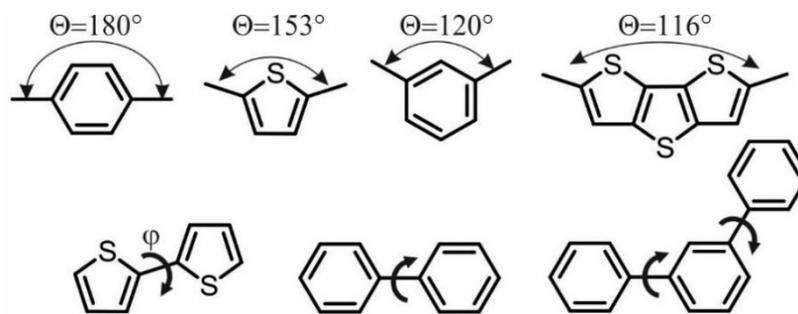


Рис. 6. Молекулярные остовы с различными внутренними ( $\theta$ ) и торсионными углами ( $\phi$ )

В тиофен-фениленовых со-олигомерах остов является нелинейным. Если тиофен является связующим звеном, а на концах молекулы находятся фенилы, то молекулы принимают изогнутую форму или S-образную форму (рис. 7). Изогнутая форма молекулы достигается при нечетном, а S-образная форма при четном количестве тиофеновых фрагментов.

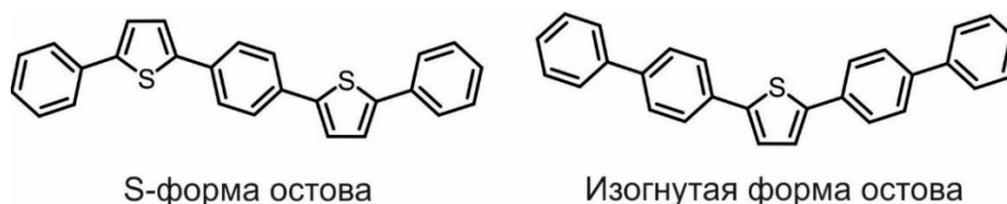


Рис. 7. Геометрии остова тиофен-фениленовых со-олигомеров

Введение алифатических и кремнийсодержащих терминальных заместителей влияет на угол наклона молекул в слое, сохраняя паркетную упаковку [56, 57]. Перфторалкилирование ароматических соединений меняет паркетную упаковку на упаковку типа «кирпичная кладка» за счет подавления C-H $\cdots\pi$ -взаимодействий и усиления  $\pi$ - $\pi$ -стекинга [58]. Боковые алкильные заместители нарушают планарность молекулярного остова из-за стерических затруднений и могут затруднять кристаллизацию соединения [59]. Симметричное введение боковых алкильных заместителей способствует  $\pi$ -стекингу, нарушая паркетную упаковку молекул [60].

На основании геометрии и структуры молекулярного остова можно сделать предположение о предпочтительной упаковке молекул в кристалле. Линейные сопряженные молекулы, как правило, имеют слоистую структуру и принимают перпендикулярную (рис. 8а) или наклоненную ориентацию (рис. 8б) длинной оси молекул относительно базальной грани кристалла (рис. 8ж). Длинной осью молекулы считается линия, соединяющая углероды в *para*-положениях концевых фенилов (рис. 8ж). В случае наклоненной ориентации существует два варианта расположения молекул относительно соседних слоев: синклинное (рис. 8б) и антиклинное (рис. 8в). В проекции вдоль длинной оси элементарной ячейки молекулы имеют паркетную упаковку (рис. 8ж). Слоистая структура с паркетной упаковкой обусловлена C-H $\cdots\pi$ -взаимодействиями соседних молекул и минимизацией свободного объема для уменьшения свободной энергии Гиббса кристаллов. Изогнутый молекулярный остов олигомеров может

упаковываться в слоистую структуру с антипараллельной (рис. 8г) и параллельной (рис. 8д) упаковкой и в структуру с молекулярным скольжением (рис. 8е).

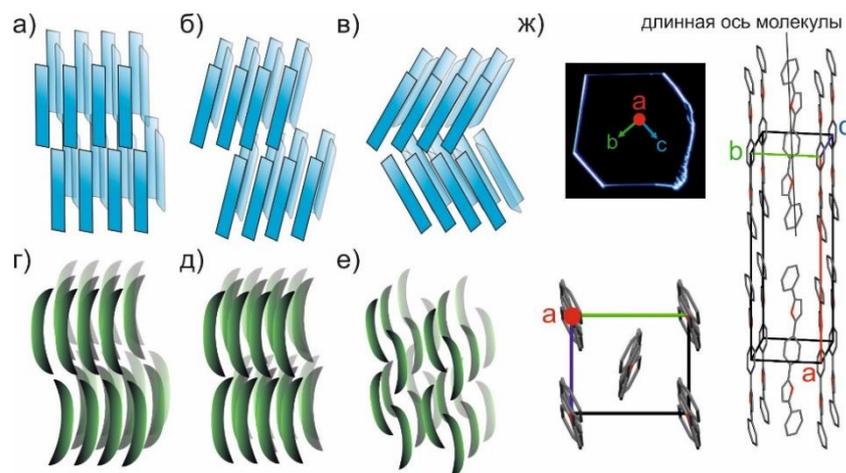


Рис. 8. Примеры упаковки линейных сопряженных олигомеров

### 1.3. Нековалентные взаимодействия в органических кристаллах

Исследование нековалентных взаимодействий важно с целью разработки стратегий получения желаемой упаковки и свойств; данным исследованием занимается область инженерии кристаллов [61]. Энергия большинства ковалентных связей лежит в пределах от 75 до 125 ккал/моль, а нековалентных – в интервале 1-30 ккал/моль. Нековалентные взаимодействия считаются слабыми, но их совокупность значительно влияет на кристаллическую структуру – эффект Гулливера. Данный эффект описывает важность многочисленных слабых взаимодействий в формировании кристаллической упаковки. Многочисленные слабые взаимодействия могут оказывать влияние на кристаллическую упаковку сопоставимое с влиянием сильных взаимодействий.

Нековалентные взаимодействия подразделяются на изотропные (не имеющие направленности) и анизотропные (имеющие направленность). К анизотропным взаимодействиям относятся: водородные, галогенные и халькогенные связи. Изотропные взаимодействия включают Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия, имеющие энергию в пределах  $\sim 1$  ккал/моль. В отсутствие анизотропных взаимодействий изотропные взаимодействия являются структурообразующими. Важной характеристикой межмолекулярных взаимодействий является расстояние между взаимодействующими центрами.

Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия носят электростатический характер и возникают из-за поляризации электронного облака. На дальних расстояниях они имеют притягивающий дисперсионный вклад (силы Лондона) с зависимостью энергии взаимодействия от межатомного расстояния как  $r^{-6}$ . На ближних расстояниях характер взаимодействия меняется на отталкивающий и энергия описывается зависимостью  $r^{-12}$  [62].

Наиболее часто в кристаллах органических сопряженных соединений встречаются следующие нековалентные взаимодействия (<15 ккал/моль): водородные связи N-H...N [63] и O-H...O [64], слабые водородные связи C-H...N, C-H...F [65-67], C-H...O [68],  $\pi$ - $\pi$ -стекинг и C-H... $\pi$ -взаимодействия [65-70]. Наиболее важные для исследуемых в данной работе материалов взаимодействия рассмотрены ниже.

### 1.3.1. Водородные связи

В конденсированных состояниях может быть выделено множество различных водородных связей D-H...A с энергией до 40 ккал/моль, причем природа этих взаимодействий не одинакова на всем интервале энергий, относительные вклады электростатической, дисперсионной и ковалентной компонент значительно варьируются [71]. Водородные связи в их крайних проявлениях граничат и могут плавно переходить в ковалентные, Ван-дер-Ваальсовы, ионные и катион- $\pi$ -взаимодействия [72, 73]. Очень сильные водородные связи имеют квазиковалентную природу с сокращенными H...A расстояниями (до 2.5 Å) и углом D-H...A близким к 180°, энергия таких взаимодействий от 20 до 40 ккал/моль. Средние водородные связи характеризуются H...A расстояниями до 3.2 Å и углами до 130°, энергия таких связей от 4 до 15 ккал/моль с электростатической и дисперсионной компонентами взаимодействий. Слабые водородные взаимодействия носят дисперсионный характер с энергией 3 ккал/моль и расстоянием H...A в интервале 3.2 – 4.0 Å и углом до 90°.

### 1.3.2. $C_{sp^2}$ -F...H-C взаимодействия

Из-за наличия сопряжения между неподеленной парой атома фтора и  $\pi$ -орбиталями системы, фтор образует более слабую водородную связь  $C_{sp^2}$ -F...H по сравнению с такими группами, например, как C=O...H, C-O(H)...H и т.п. [74].

Анализ Кембриджской базы структурных данных (КБСД, версии 5.25) на предмет наличия F...H взаимодействий показал, что наибольшее количество соединений (1475 соединений) содержат контакты  $C_{sp^2}$ -F...H-C при отсутствии других нуклеофильных групп, таких, как O и N, иначе наблюдаются N...H и O...H взаимодействия [74]. Взаимодействия  $C_{sp^2}$ -F...H-N (151 соединение) и  $C_{sp^2}$ -F...H-O (134 соединения) встречаются очень редко. Анализ соединений был ограничен расстоянием  $d_{F...H} < 2.9$  Å при сумме Ван-дер-Ваальсовых радиусов 2.67 Å, разброс по углу  $C_{sp^2}$ -F...H составил 70-180°. Также, анализ структур фторбензолов показывает, что расстояние F...H уменьшается с увеличением степени фторирования ароматического кольца [75].

Таким образом, вопреки максимальной электроотрицательности атома фтора, он образует достаточно слабые межмолекулярные связи  $C_{sp^2}$ -F...H-C с энергией порядка 0.4 ккал/моль [76],

однако их нельзя игнорировать, поскольку, при достаточном количестве, они также вносят существенный вклад в стабилизацию системы [77].

### 1.3.3. $\pi$ - $\pi$ -стекинг и C-H $\cdots$ $\pi$ -взаимодействия

Межмолекулярные взаимодействия между ароматическими фрагментами носят дисперсионный и слабый электростатический характер. Длины связей и углы могут отличаться в широких пределах для  $\pi$ - $\pi$ -стекинга вплоть до 4 Å, так как электростатическое взаимодействие слабо зависит от расстояния (зависимость  $r^{-2}$ ). Слабые  $\pi$ -стекинговые взаимодействия трудно предсказывать и контролировать, особенно в присутствии других, более сильных взаимодействий. Паркетную упаковку органических кристаллов, как правило, определяют C-H $\cdots$  $\pi$ -взаимодействия, в 77 % органических кристаллов расстояние H $\cdots$  $\pi$  короче 3,05 Å [78]. Например, бензол и гексафторбензол имеют паркетную упаковку, а при их совместной кристаллизации образуется слоистая структура с  $\pi$ - $\pi$ -стекингом и C-F $\cdots$ H-C взаимодействиями между стопками (рис. 9) [79], [80].

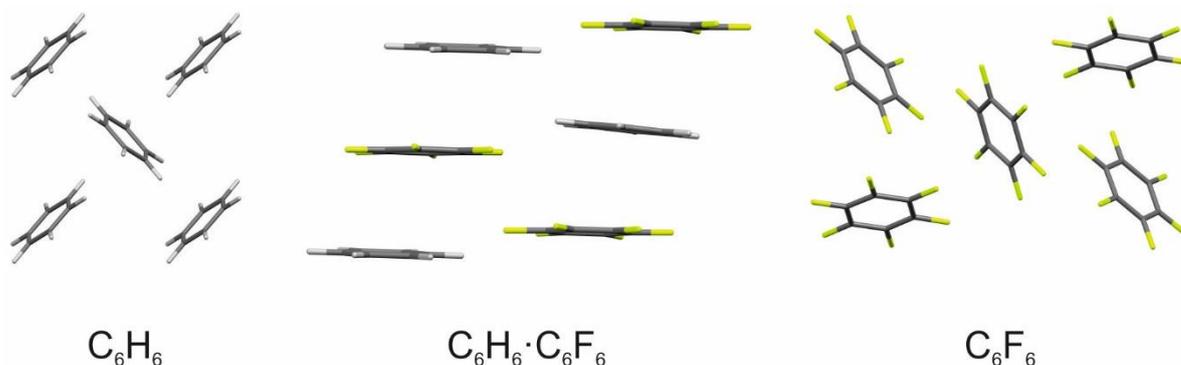


Рис. 9. Слоистая ( $C_6H_6 \cdot C_6F_6$ ) и паркетные упаковки ( $C_6H_6$  и  $C_6F_6$ )

### 1.3.4. Галогенная ( $\sigma$ -дырочная) связь

Согласно рекомендации IUPAC 2013 года с соавторством Дезираджу, определение галогенной связи следующее: галогенная связь возникает тогда, когда есть свидетельство взаимного притяжения между электрофильной областью атома галогена в молекулярном объекте и нуклеофильным участком в другом или том же молекулярном объекте [61, 81-83].

Галогенная связь обозначается как R-X $\cdots$ Y (рис. 10). R-X является донором галогенной связи, в которой X – любой атом галогена с электрофильной областью, а R – группа, ковалентно связанная с X. Атом Y является акцептором галогенной связи с нуклеофильной областью. Донорами галогенной связи могут выступать: галогены ( $I_2$ ,  $Br_2$  [84, 85],  $ICl$ ,  $ClF$ ), галогеналканы ( $CBr_4$ ,  $CH_3I$ ,  $C_nF_{2n+1}I$ ), арилгалогениды или галогенсодержащие гетероароматические соединения (йодобензол, галогенид пиридиния), 1-галогеналкины (дийодоацетилен), ион галония (дифенилйодониум), N-галогенированные имиды (N-бром- и N-йодсукцинимид). Акцепторами

галогенной связи могут выступать: неподеленная пара (например, атома N в пиридине или амине, O в карбонильной группе [84], [85]),  $\pi$ -система (например, двойная или тройная связи, фрагменты ароматических соединений), анион (анионы галогенов, оксианион).

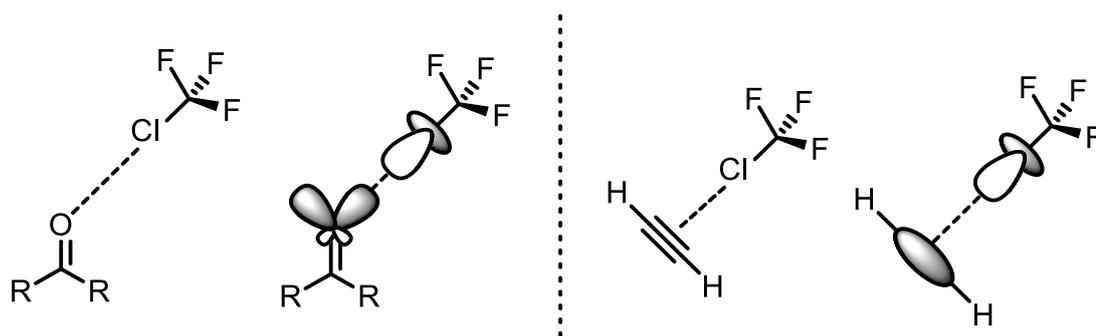


Рис. 10. Примеры образования галогенной ( $\sigma$ -дырочной) связи

Тяжелые атомы галогенов (кроме F), халькогены [86] и пниктогены могут образовывать галогенную связь в качестве акцепторов и доноров электронов за счет сильной анизотропии электронной плотности. Анизотропия плотности проявляется в связи с эффектом полярного сжатия вдоль оси ковалентной связи [87, 88]. Атом галогена положительно поляризован в области наибольшего удаления от ковалентно связанного атома ( $\sigma$ -дырка) и отрицательно поляризован в экваториальной области (рис. 11а) [89]. Величина заряда  $\sigma$ -дырки увеличивается с увеличением поляризуемости галогена [90]. Симметричные галогенные контакты с одинаковыми атомами, например,  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ ,  $\text{Br}\cdots\text{Br}$ ,  $\text{I}\cdots\text{I}$ , делятся на два типа: I и II (рис. 11б). Тип I относится к вынужденным взаимодействиям обусловленным эффектом упаковки. Геометрия типа II позволяет взаимодействовать положительной полярной области с отрицательной экваториальной [91]. Природа  $\text{F}\cdots\text{F}$  контактов является предметом активной дискуссии.

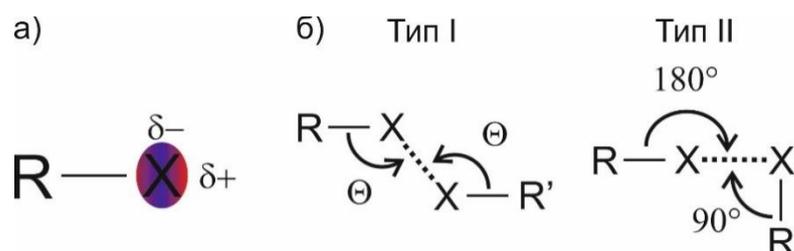


Рис. 11. Эффект полярного сжатия R-X (а), типы взаимодействий между галогенами (б)

### 1.3.5. $\text{F}\cdots\text{F}$ контакты

Энергетическая выгодность  $\text{F}\cdots\text{F}$  взаимодействий является спорным моментом [92]. Согласно принципу Полинга фтор имеет низкую поляризуемость, поэтому потенциал вокруг атома остается отрицательным в большинстве молекул [89, 93]. В Кембриджской базе структурных данных (версия 5.25) обнаружено 788 соединений с расстоянием  $\text{F}\cdots\text{F}$  меньше  $3.0 \text{ \AA}$  с суммой Ван-дер-Ваальсовых радиусов по Бонди  $2.94 \text{ \AA}$  [94]. Многие взаимодействия опреде-

ляются эффектом упаковки, нежели дисперсионными силами. Согласно квантово-химическим расчетам  $F \cdots F$  взаимодействия для некоторых соединений описываются как слабые дисперсионные, с энергией от 1 до 20 ккал/моль [95-97]. Но есть примеры, в которых комбинацией ЯМР и теорией Р. Бэйдера «атомов в молекулах» (AIM) по количественному описанию распределения электронной плотности, показаны сильные константы взаимодействия  $F \cdots F$ , коррелирующие с критическими точками распределения электронной плотности и положительным знаком Лапласиана электронной плотности [98].

#### 1.4. Полиморфизм молекулярных кристаллов

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. Полиморфизм называется упаковочным, если отличие структур определяется лишь упаковкой, и конформационным, если разница определяется конформациями молекул (рис. 12).

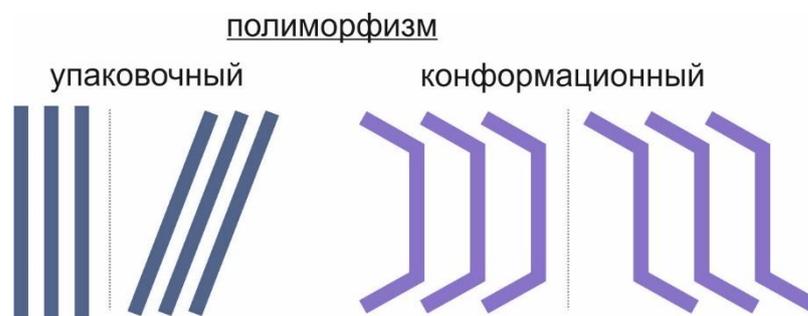
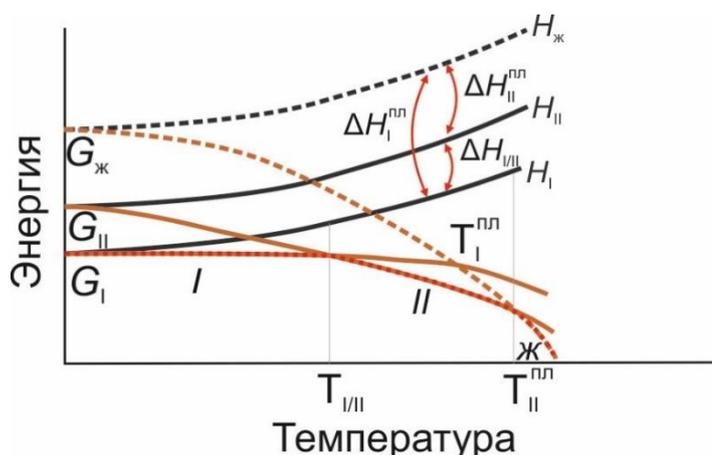


Рис. 12. Схематическое изображение классификации полиморфизма

В публикации 2015 года Круз-Кабезы, Рутзель-Иденс и Бернштейна «Facts and fictions about polymorphism» сказано, что молекулярная «гибкость» и размер молекулы не влияют на способность соединения к полиморфизму [99]. Однако, хиральные молекулы менее склонны к полиморфизму чем centrosymmetric, а наличие водородных связей дает немного более высокую склонность к полиморфизму. Разница между энергиями полиморфных модификаций составляет, как правило, 1 ккал/моль [100], между конформационными полиморфами немного больше ~ 2,5 ккал/моль. Согласно статистике, каждое третье соединение в КБСД является полиморфным, а каждое второе из них имеет более трех полиморфных форм по оценкам баз данных швейцарской фармацевтической компании Hoffmann-La Roche и американской фармацевтической компании Eli Lilly and Company [99].

Контроль полиморфизма имеет практическое значение во многих областях химической индустрии, касающихся твердого состояния органических веществ (фармацевтика [101], [102], красители [103], высокоэнергетические вещества [104, 105]). Полиморфные формы одного и того же вещества 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. 13). Известно, что 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 лежат 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 около 10-25 ккал/моль [106].

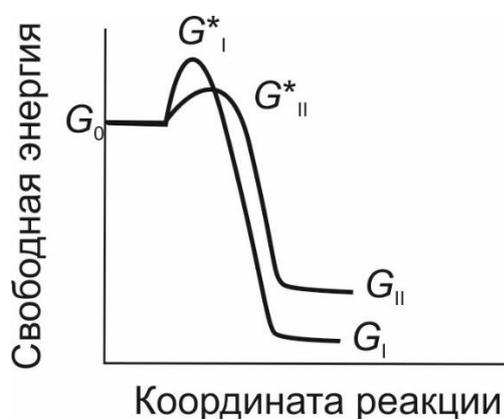


**Рис. 13.** Кривые зависимости свободной энергии Гиббса  $G$  и энтальпии  $H$  от температуры для форм I и II и расплавленного вещества (ж)

Леманн выделял два вида полиморфизма: *монотропный* и *энантиотропный* [107]. 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 [108]: метастабильные полиморфные модификации легче растворимы, имеют более низкие температуры плавления и большую скорость образования и роста кристаллов по сравнению со стабильной модификацией.

Скорость образования полиморфных модификаций определяется кинетическими факторами, которые описываются диаграммой зависимости свободной энергии Гиббса  $G$  от координаты реакции [109] (рис. 14). Скорость зародышеобразования, согласно классическому выражению Волмера [110], связана со свободной энергией поверхности, температурой, степенью пересыщения раствора. Зародышеобразование метастабильной формы ( $G_{II}$ ) происходит быстрее за счет более низкой свободной энергии активации  $G_{II}^*$  и меньшего критического размера молекулярного ассоциата, необходимого для стабилизации дальнейшего роста кристалла. Критический размер определяется величиной пересыщения ( $G_0 - G_{I/II}$ ). Со временем метастабильная форма перейдет в более термодинамически стабильную форму ( $G_I$ ), посредством растворения и последующей перекристаллизации.

Полиморфные формы, как правило, обладают энергетически эквивалентными или близкими по энергии структурами [111], поэтому возможна их одновременная кристаллизация (*сопутствующий полиморфизм*).



**Рис. 14.** Схематичное изображение координаты реакции при кристаллизации в диморфной системе, показывающее барьеры энергии активации  $G^*$  для образования форм I и II

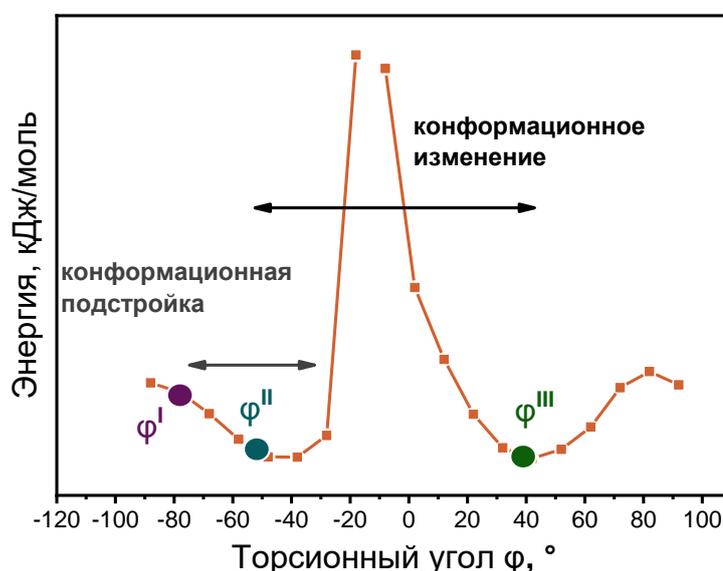
#### 1.4.1. Конформационный полиморфизм

В конформационном полиморфизме важно различать два явления: конформационную подстройку и конформационное изменение (рис. 15) [112]. Минимальная конформационная подстройка происходит для любой конформационно-подвижной молекулы при кристаллизации. В конформационной подстройке конформация молекулы подстраивается к кристаллическому окружению для минимизации энергии кристаллической решетки (энергии внутри- и межмолекулярных взаимодействий). Конформационное изменение связано с преодолением энергетического барьера и перехода в другой минимум поверхности потенциальной энергии газовой фазы (локальный или глобальный минимум gas-PES). Энергия конформационных переходов сопоставима с энергией межмолекулярных взаимодействий (1-2 ккал/моль).

В структурах, связанных конформационной подстройкой конформации молекул, имеют разницу торсионных углов до  $25^\circ$ . В диапазоне торсионных углов  $25^\circ$ – $45^\circ$  в 92% случаях полиморфные модификации все еще связаны конформационной подстройкой. При разнице выше  $95^\circ$  конформеры связаны конформационным изменением. В промежуточном случае ( $45^\circ$ – $95^\circ$ ) необходимо рассчитывать поверхность потенциальной энергии.

Свойства полиморфных модификаций, связанных конформационным изменением, отличаются сильнее, чем модификации, связанных конформационной подстройкой, однако последние кристаллизуются чаще. На практике энергетический барьер твердофазного перехода между структурами, связанными конформационной подстройкой, меньше, чем между структурами, связанными конформационным изменением.

Полиморфные модификации, имеющие низкий энергетический барьер твердофазного перехода друг в друга, могут кристаллизоваться одновременно, то есть быть сопутствующими полиморфами.



**Рис. 15.** Поверхность потенциальной энергии газовой фазы 3-х полиморфных модификаций как функция от торсионного угла  $\phi$ . Формы I и II связаны конформационной подстройкой; формы I и III, II и III – конформационным изменением

#### 1.4.2. Полиморфизм в органической оптоэлектронике

Полиморфизм в органической оптоэлектронике служит прекрасной платформой для систематического исследования и понимания фундаментальной природы транспорта заряда и оптических свойств в  $\pi$ -сопряженных системах, а также отличной стратегией дизайна для получения материалов с высокой эффективностью [52, 113, 114]. Многие известные органические полупроводниковые материалы являются полиморфными: пентацен [115], рубрен [116], триизопротилсилилэтинил-пентацен [117], секситиофен (6Th) [118] (рис. 16).

Во многих случаях органические полупроводники с высокой подвижностью заряда (рубрен, тетрацен и пентацен) имеют  $\pi$ - $\pi$ -стекинг взаимодействия, которые тушат люминесценцию [119], [120].

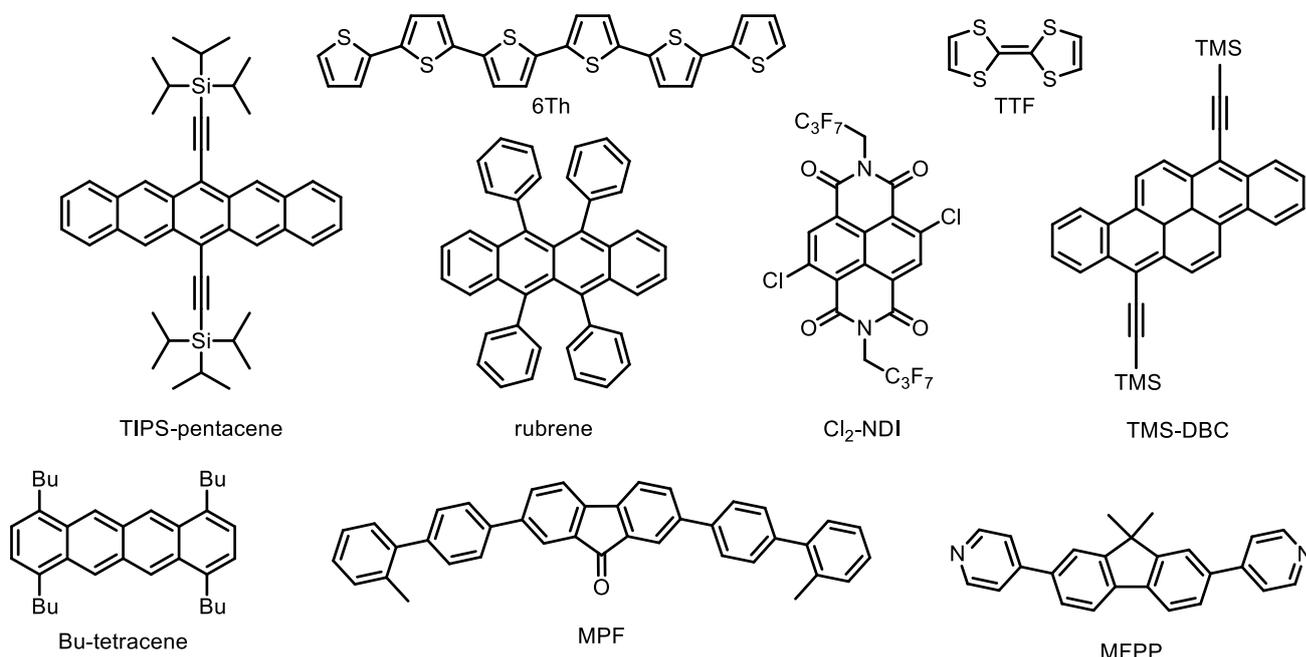
Полупроводниковые свойства материалов зависят от степени перекрытия  $\pi$ -орбиталей и межмолекулярных расстояний [121]. К примеру, две формы тетрагидрофульвалена (рис. 16),  $\alpha$  и  $\beta$  имеют подвижность 1,2 и 0,23  $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$ , соответственно, при этом в моноклинной  $\alpha$ -модификации степень перекрытия орбиталей выше, чем в триклинной  $\beta$ -модификации [122]. Моноклинная модификация  $\text{Cl}_2\text{-NDI}$  (рис. 16) с паркетной упаковкой и подвижностью зарядов 8,6  $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$  имеет степень перекрытия  $\pi$ -орбиталей больше, чем в триклинной модификации со слоистой структурой (3,5  $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$ ) [123]. Для TMS-DBC (рис. 16) в высокотемпературной форме существует два пути транспорта заряда, в связи с чем, подвижность заряда в ней выше (2,1  $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$ ), чем в низкотемпературной форме с подвижностью заряда 0,028  $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$  [124].

Рубрен – один из наиболее изученных органических полупроводниковых материалов с дырочной подвижностью в монокристаллах его ромбической формы достигающей 20  $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$  [116]. Его структура имеет паркетную упаковку с наибольшим перекрытием  $\pi$ -орбиталей по сравнению с другими формами. Рубрен при атмосферном давлении имеет еще две формы: моноклинный и триклинный, с подвижностью заряда 0  $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$  и 0,1  $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$ , соответственно [125]. Такая низкая подвижность заряда обусловлена тем, что в триклинной форме молекулы значительно сдвинуты вдоль остова тетрацена, что уменьшает перекрытие  $\pi$ -орбиталей [126], в моноклинной форме перекрытие пренебрежимо мало.

Триизопропилсилилэтинил-пентацен имеет три полиморфные модификации, которые отличаются степенью перекрытия  $\pi$ -орбиталей и расстоянием между сопряженными системами [117]. Термодинамически стабильная форма с наименьшим значением дырочной проводимости 0,09  $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$  имеет слабое перекрытие орбиталей и наименьшее расстояние между сопряженными молекулами. Наибольшую дырочную подвижность в 11  $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$  имеет метастабильная форма, в которой межмолекулярные расстояния меньше и степень перекрытия выше. Третья форма имеет среднее значение подвижности 3,8  $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$  за счет наибольшего межмолекулярного расстояния при степени перекрытия как в метастабильной форме.

Для тетрацена с бутиловыми заместителями (1,4,7,10-тетра(н-бутил)тетрацен) известно два конформационных полиморфа: с паркетной упаковкой и упаковкой типа «кирпичная кладка», спектры флуоресценции которых отличаются сдвигом в длинноволновую область для формы с паркетной упаковкой [127]. Производное флуоренона MPF проявляющее эффект агрегационно-индуцируемой люминесценции имеет две полиморфные модификации. Зеленые кристал-

лы, образованные С-Н $\cdots\pi$ -взаимодействиями, имеют *J*-агрегацию и, в связи с этим, наибольший квантовый выход флуоресценции (84 %). Оранжевые кристаллы, образованные С-Н $\cdots\pi$  и  $\pi$ - $\pi$ -стекингом, имеют более низкий квантовый выход флуоресценции (62 %) [128]. Спектр флуоресценции формы с оранжевыми кристаллами (570 нм) сдвинут на 40 нм в длинноволновую область. Производное пиридин-замещенного флуорена (MFPP) имеет две полиморфные модификации, кристаллизованные в ромбической группе симметрии: в фиолетовых кристаллах молекулы расположены перпендикулярно к базальной грани кристалла, а в зеленых – наклонены. Спектры флуоресценции отличаются на 80 нм, со смещением в длинноволновую область для зеленых кристаллов, квантовый выход флуоресценции составляет 36 % для фиолетовых и 39 % для зеленых соответственно [129].



**Рис. 16.** Структурные формулы описываемых полиморфных модификаций сопряженных систем

## 1.5. Органические полевые транзисторы

Полевые транзисторы на основе полупроводниковых полимеров и малых молекул востребованы по практическим и фундаментальным причинам. Органические полевые транзисторы (ОПТ) интересны для технологического производства, так как находят свое применение в качестве главных компонентов в дешевых и гибких электронных схемах, дисплеях [130, 131], в качестве меток радиочастотной идентификации (RFID-метки) [132, 133]. Для того чтобы органический транзистор мог конкурировать с устройствами на основе аморфного кремния, подвижность заряда  $\mu$  должна быть  $\geq 0.5 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ .

Кроме того, полевые транзисторы (в особенности на основе монокристаллов) позволяют провести оценку полупроводниковой производительности материалов. Материалы относят к органическим полупроводникам «*p*-типа», если в материале проявляется дырочная проводимость при приложении отрицательного напряжения затвора. Органические полупроводники «*n*-типа» имеют электронную проводимость, такие материалы, как правило, содержат электроноакцепторные группы, с высоким сродством к электрону. В неорганических полупроводниках разделение на «*p*-» и «*n*-тип» основано на наличии добавок, которые вызывают либо дырочную проводимость в валентной зоне, либо электронную проводимость в зоне проводимости. Тип проводимости органического полупроводника зависит не только от химической структуры материала, но и от структуры устройства, используемых электродов и диэлектрика затвора, условий характеристики [134] и механизма действия ловушек зарядов в диэлектрике. Экспериментальные и теоретические исследования предполагают, что органические полупроводники являются амбиполярными, то есть, должны иметь электронную и дырочную проводимость в определенной конфигурации устройства и в инертной атмосфере.

### 1.5.1. Модели транспорта заряда

Для органических полупроводников должны быть приняты во внимание электрон-электронные взаимодействия и электрон-фононные взаимодействия в рамках модели Холстейна [135, 136]. Фонон — это квазичастица, представляющая собой квант колебательного движения атомов кристалла. Тепловые флуктуации нарушают молекулярный порядок и влияют на транспорт заряда. Таким образом, в зависимости от поведения системы при изменении температуры предлагаются различные модели переноса заряда: прыжковая модель транспорта заряда, которая предполагает снижение подвижности при понижении температуры, либо модель когерентного зонного переноса, обычно наблюдаемая в монокристаллах (рубрен, тетрацен и пентацен), которые демонстрируют увеличение подвижности при охлаждении [6].

В прыжковой модели транспорта заряда подвижность заряда в одномерной системе равна (1):

$$\mu = \frac{ea^2t^2}{k_B T \hbar} \left[ \frac{\pi}{\lambda_{reorg} k_B T} \right]^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\lambda_{reorg}}{4k_B T}\right) \quad (1)$$

где,  $e$  – заряд электрона,  $a$  – расстояние между сайтами,  $k_B$  – константа Больцмана,  $T$  – температура,  $t$  – интеграл переноса, который описывает электронные взаимодействия между сайтами (межмолекулярные взаимодействия) и поляронную энергию релаксации (релаксация электронов в фононном поле молекул),  $\lambda_{reorg}$  – энергия реорганизации, которая описывает внутримолекулярные и межмолекулярные вклады в изменение геометрии молекул при переносе заряда. Высокий интеграл переноса и низкая энергия реорганизации свидетельствует о более высокой подвижности заряда. Для количественного определения последних параметров используют квантово-химические расчеты. Согласно прыжковому механизму Виссенберга-Маттерса, транспорт заряда может происходить на короткие расстояния при высокой энергии активации прыжка и на длинные расстояния при низкой энергии активации прыжка [137]. Модель Виссенберга-Маттерса предсказывает увеличение подвижности с увеличением напряжения затвора, данная зависимость используется для описания органических полевых транзисторов и органических диодов.

В случае зонного транспорта механизм транспорта заряда такой же как в собственных полупроводниках. Перекрывающиеся  $p$ -орбитали сопряженных молекул образуют делокализованные  $\pi$ -орбитали. Заполненные  $\pi$ -связывающие орбитали образуют валентную зону, а пустые  $\pi^*$ -антисвязывающие орбитали образуют зону проводимости. В молекулярном кристалле  $\pi$ -связывающая и  $\pi^*$ -антисвязывающая орбитали перекрываются, образуя соответственно валентную зону (высшая занятая молекулярная орбиталь, ВЗМО) и зону проводимости (низшая вакантная молекулярная орбиталь, НВМО), разделенные запрещенной зоной. Электронная структура, а также расстояние между соседними молекулами и взаимная ориентация определяют уровни ВЗМО и НВМО, и соответственно, тип транспорта носителей заряда.

### **1.5.2. Структура и принципы работы органических полевых транзисторов**

Полевой транзистор, как органический, так и неорганический, представляет собой многослойную структуру с несколькими конфигурациями (рис. 17). Контакты исток/сток могут находиться сверху (top-contacts) (рис. 17а, б) или снизу (bottom-contacts) полупроводника (рис. 17в, г). Электрод затвора также может находиться сверху (top-gate) (рис. 17б, г) или снизу (bottom-gate) полупроводника (рис. 17а, в). В данной работе используется схема рис. 17б: на подложку наносится слой полупроводника, на полупроводник наносятся электроды истока (источник носителей заряда) и стока (приемник носителей заряда от истока) с шириной канала

$W$ , разделенные длиной канала  $L$ , сверху наносится слой диэлектрика, на который наносится электрод затвора (управляющий электрод). Напыление диэлектрика поверх монокристалла позволяет изолировать монокристалл от воздействия воздуха, влаги и пыли. Кроме того, разделение затвора от истока/стока только слоем диэлектрика, позволяет достичь относительно небольшого порогового напряжения  $V_{Th}$ .

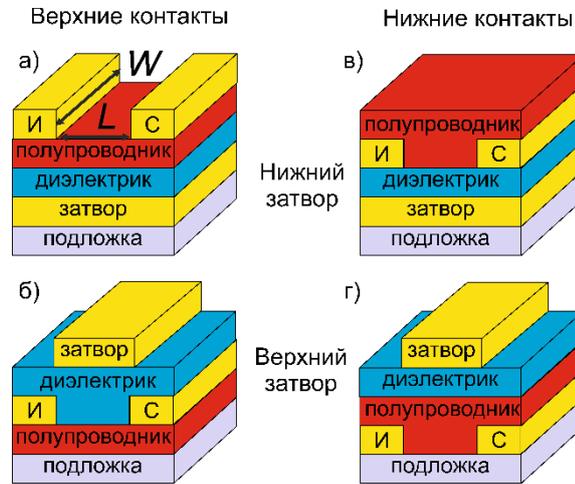


Рис. 17. Различные конфигурации органических полевых транзисторов

Напряжение обычно прилагается к электродам затвора ( $V_g$ ) и стока ( $V_d$ ), электрод истока заземлен ( $V_s=0$ ). Напряжением затвора ( $V_g$ ) называют разницу потенциалов между истоком и затвором, а напряжением исток-сток ( $V_{sd}$ ) – разницу потенциалов между истоком и стоком. Приложение положительного напряжения затвора вызывает инжекцию электронов с заземленного электрода истока в слой на поверхности диэлектрик/полупроводник, а приложение отрицательного напряжения затвора вызывает инжекцию дырок. Количество накопленного заряда пропорционально напряжению затвора ( $V_g$ ) и емкости  $C$  диэлектрика. Действующее напряжение равно  $(V_g - V_{Th})$ , где  $V_{th}$  – пороговое напряжение затвора, определяется количеством и плотностью ловушек. Полевой транзистор имеет два режима работы, в зависимости от напряжения сток-исток. Режим линейный, когда напряжение сток-исток меньше напряжения затвора ( $V_{sd} < V_g - V_{Th}$ ) и зависимость тока стока  $I_d$  от напряжения сток-исток  $V_{sd}$  – линейная. После того, как напряжение сток-исток  $V_{sd}$  достигает и превышает напряжение затвора за вычетом порогового напряжения ( $V_{sd} = V_g - V_{Th}$ ) говорят о режиме насыщения, ток стока перестает изменяться. Стоит заметить, что транзисторы с короткой длиной канала  $L$ , должны иметь тонкий слой диэлектрика  $L \gg 10d_{\text{dielectric}}$  [137], для того чтобы поле, созданное от напряжения затвора определяло распределение заряда внутри канала и не превышало «боковое» поле, созданное напряжением сток-исток. Иначе, объемный ток, ограниченный пространственным зарядом, будет предотвращать насыщение, и напряжение затвора не будет определять работающее или выключенное состояние транзистора.

### 1.5.3. Роль электродов

Источником зарядов в полупроводнике является электрод истока. В *n*-канальных транзисторах электроны инжектируются на уровень низшей вакантной МО, а в *p*-канальных транзисторах дырки инжектируются на уровень высшей занятой МО. В транзисторах тип проводимости зависит от значения потенциального барьера Мотта-Шоттки, который образуется в приконтактном слое полупроводника с металлом. Высота барьера равна разности работы выхода металла (энергии, затрачиваемой на удаление электрона из твердого тела в вакуум) и полупроводника уровней ВЗМО или НВМО ( $\phi_M - \phi_P$ ). Хороший омический контакт (контакт между металлом и полупроводником) создается, когда работа выхода металла близка к ВЗМО или НВМО полупроводника [138]. В противном случае потенциальный барьер увеличивается, что приводит к слабой инжекции заряда. Это создает дополнительное сопротивление для транзистора (контактное сопротивление между металлом и полупроводником).

Например, нанесение золотого электрода ( $\phi = 5,1$  эВ) на полупроводник поли(3-гексилтиофен) с уровнем ВЗМО 4,8 эВ дает низкое контактное сопротивление, нанесение медного электрода ( $\phi = 4,7$  эВ) – повышает контактное сопротивление, а для алюминиевого ( $\phi = 4,0$  эВ) - инжекции зарядов (дырок) не наблюдается [139]. Электродами могут выступать металлы (Au, Pd [140], Pt [141], Ag [142, 143]), графит или проводящие полимеры (поли(этилендиокситиофен) (PEDOT) [144]), в данной работе используется графитовая суспензия (PELCO, TED PELLA, INC).

### 1.5.4. Роль диэлектрика затвора

Диэлектрик имеет огромное влияние на характеристики устройства, т.к. накопление заряда и транспорт в полевых транзисторах происходит на границе раздела диэлектрика и полупроводника. Химическая структура и свойства диэлектрика влияют на подвижность и пороговое напряжение транзистора. Материал диэлектрика зависит от структуры транзистора, часто используются неорганические ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) и полимерные (поли(метилметакрилат) (PMMA) и поли(4-винилфенол) (PVP)) материалы [145, 146], в данной работе используется парилен, который наносится методом газофазной полимеризации в вакууме [147].

При выборе диэлектрика нужно принимать во внимание следующие факторы: диэлектрическую пробивную прочность должна быть высокой, содержание примесей должно быть низким для исключения ловушек, устойчивость к воздействию внешней среды и легкость использования. Диэлектрик, главным образом, характеризуется диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ , которая определяет емкость диэлектрического слоя толщиной  $d$ :  $C = \frac{\epsilon\epsilon_0}{d}$ ,

$\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость в вакууме. Емкость является величиной прямо пропорциональной индуцированному заряду, поэтому для накопления определенного количества заряда в канале транзистора понижают толщину слоя или используют диэлектрик с большим  $\epsilon$ . Термически выращенный  $\text{SiO}_2$  ( $\epsilon = 3.9$ ) можно использовать, как в качестве диэлектрика, так и в качестве подложки. Оксиды металлов с большим  $\epsilon$  также могут использоваться в качестве диэлектриков в органических транзисторах:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\epsilon = 10$ ) [148],  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ( $\epsilon = 25$ ) [149]. Верес с коллегами показали, что с увеличением  $\epsilon$  увеличивается дипольный беспорядок в диэлектрике, который вызывает энергетический беспорядок на границе раздела с полимерным полупроводником [134]. Также, при нанесении неорганических диэлектриков распылением или анодированием ухудшается производительность гибкого устройства.

В свою очередь, полимерные диэлектрики не требуют высокотемпературной обработки, а характеристики подбираются путем модификации химической структуры.

#### ***1.5.5. Примеры p-канальных органических полевых транзисторов***

Органическим полупроводникам предъявляются следующие требования: высокая подвижность заряда, физико-химическая стабильность, легкость производства. Последнее подразумевает нанесение из раствора, которое дешевле в массовом производстве по сравнению с вакуумным напылением. Например, пентацен имеет высокую стабильность во внешних условиях, но не растворяется в органических растворителях, что является его главным недостатком. Пленки пентацена имеют подвижность до  $0.7 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  [150], а монокристаллы до  $10 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  при низкой температуре ( $-120^\circ\text{C}$ ) и до  $3.2 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  при комнатной температуре [151]. Известные растворимые производные пентацена имеют подвижность заряда ниже [145, 152-154]. Растворимые полимерные полупроводники в p-канальных транзисторах показывают лучшую подвижность и стабильность при внешних условиях. Одним из перспективных строительных блоков является тиофен, монокристаллы материалов на основе тиофен-содержащих соединений проявляют наибольшую подвижность в органических транзисторах. Высокоупорядоченность, отсутствие границ блоков, низкая концентрация примесей/ловушек, делает монокристаллы термически и фотохимически стабильными и, по этой причине, идеальными объектами для исследования транспортных свойств органических полупроводников. Органические монокристаллы могут демонстрировать анизотропию подвижности вдоль кристаллографических осей, это зависит от молекулярной упаковки и интеграла переноса между соседними молекулами [155]. *Прямая взаимосвязь молекулярной и кристаллической структуры со свойствами в монокристаллах позволяет разрабатывать правила для дизайна высоко-проводящих полупроводников.*

## 1.6. Оптические свойства материалов

Электронные, оптические и фотофизические свойства сопряженных молекул в твердом теле часто отличаются от свойств в растворе, так как в растворе рассматривается одна молекула, а в твердом теле – ансамбль молекул с межмолекулярными взаимодействиями. Выше было сказано, что электронные свойства материала зависят от электронных взаимодействий (интеграла переноса) – перекрывания молекулярных орбиталей (МОs) соседних молекул, при близком расположении молекул в твердом теле подвижность заряда выше. Оптические и фотофизические свойства зависят от экситонных взаимодействий – взаимодействий дипольных моментов перехода ( $\mu$ ) [1]. Экситонное взаимодействие зависит от кулоновских взаимодействий пространственного распределения дипольных моментов перехода и распространяется шире и дальше, что делает эти взаимодействия независимыми от небольших изменений в расположении молекул [156].

Сопряженные органические соединения представляют собой внутреннюю 4-уровневую систему, подходящую для инверсии заселенности. Поглощение и испускание света хорошо иллюстрирует диаграмма уровней энергии Яблонского (рис. 18). Вследствие поглощения света происходит возбуждение системы с основного состояния  $S_0$  на 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 излучения  $S_1 \rightarrow S_0$ . Важно, 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 конверсии в первое триплетное состояние  $T_1$  (интеркомбинационная конверсия, переход между состояниями разной мультиплетности). Испускание из  $S_1$  в  $S_0$  называется флуоресценцией, из  $T_1$  – фосфоресценцией.

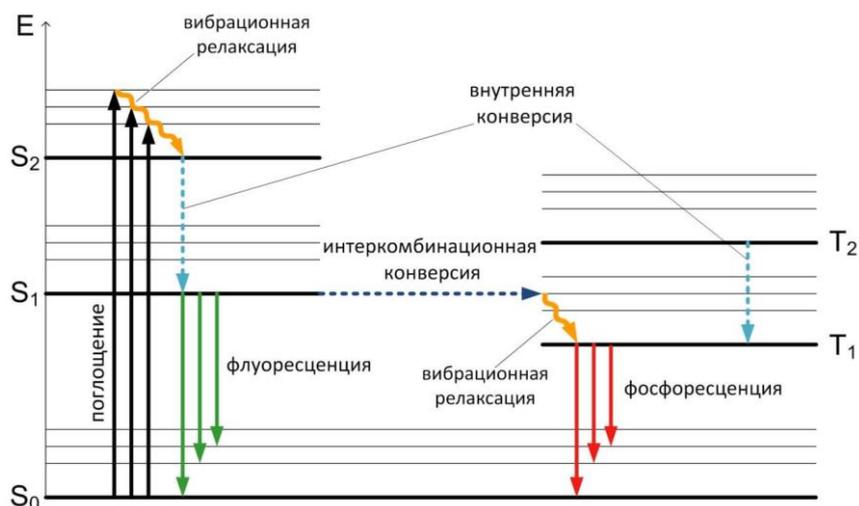


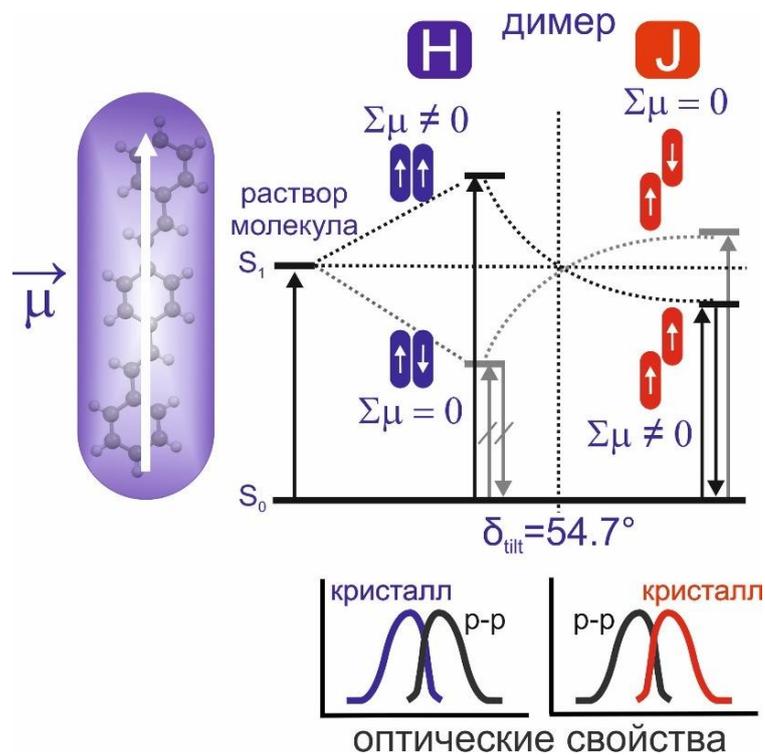
Рис. 18. Диаграмма уровней энергии Яблонского, поглощение и излучение света

Высокоэффективные светоизлучающие материалы сочетают высокое время жизни  $\tau_F$  (~ нсек) и высокий квантовый выход флуоресценции  $\Phi_F$  (2 и 3):

$$\tau_F = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (2)$$

$$\Phi_F = k_r \times \tau_F \quad (3)$$

Первый подход для количественного определения экситонных взаимодействий предпринял Каша в 1950-х годах в рамках «модели молекулярного экситона» [157]. Изначально модель была основана на приближении точечных диполей (point dipole approximation, PDA) с большим межцентровым расстоянием. Усовершенствованная модель предсказывает расщепление молекулярных электронных переходов межмолекулярными взаимодействиями с помощью квантово-химических расчетов, где расстояние между молекулами небольшое (рис. 19).



**Рис. 19.** Экситонное взаимодействие для димера дистирилбензола в молекулярном кристалле. Показаны *H*- и *J*-агрегаты и их влияние на спектры поглощения и излучения

*H*-агрегаты относятся к сближенным («бок о бок») дипольным моментам перехода  $\mu$ , которые для основного оптического поглощения ( $S_0 \rightarrow S_1$  переход) ориентированы ~вдоль длинной оси молекулы [37]. В *H*-агрегатах переход в нижнее из двух возбужденных состояний, образуемых в результате экситонного взаимодействия, является запрещенным, а в верхнее – разрешенным (рис. 19). Из этого можно сделать два вывода: (1) спектр поглощения кристалла для *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 МО благодаря слабому экситонному взаимодействию по типу Херцберга-Теллера.

В соответствии с квантово-химическими расчетами, сила экситонного взаимодействия увеличивается для коротких олигомеров и уменьшается с увеличением длины цепи сопряжения. Увеличение экситонного взаимодействия регистрируется смещением спектров поглощения и фотолюминесценции в коротковолновую область [156, 158].

*J*-агрегаты демонстрируют батохромный сдвиг в спектре поглощения и высокую скорость излучательного перехода. Переходной точкой между *H*- и *J*-типами агрегации является угол наклона в  $54.7^\circ$  ( $\delta_{\text{tilt}}$ ) (рис. 19). *J*-агрегаты имеют бóльший батохромный сдвиг по отношению к раствору, что объясняется влиянием поляризуемости в твердом состоянии и выгодностью перехода в энергетически более низкое 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 ( $\Phi_F$ ). Например, безызлучательная дезактивация в монокристаллах может быть слабой за счет малой концентрации ловушек на границах зерен. Таким образом, монокристаллы *H*-агрегатов, имеющие малую концентрацию ловушек, могут иметь высокий квантовый выход флуоресценции.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Рост кристаллов

Для роста кристаллов были использованы следующие методы: физический паровый транспорт (ФПТ), медленное испарение и осаждение методом диффузии паров.

ФПТ является широко используемым методом для роста монокристаллов органических полупроводниковых материалов, которые имеют низкую растворимость в органических растворителях (рис. 20а). Считается, что использование данного метода дает более качественные монокристаллы с низким количеством дефектов и примесей по сравнению с монокристаллами из раствора. Исследуемое вещество помещается со стороны нагревательного элемента в стеклянную трубу с фольгой, на которой осаждаются кристаллы. Поток высокочистого He (~ 50-100 мл/мин) использовался как транспортный газ во время процесса роста монокристаллов, который длится около 14 часов. Сублимированное вещество кристаллизуется за счет градиента температур на расстоянии ~20-40 мм от нагревательного элемента.

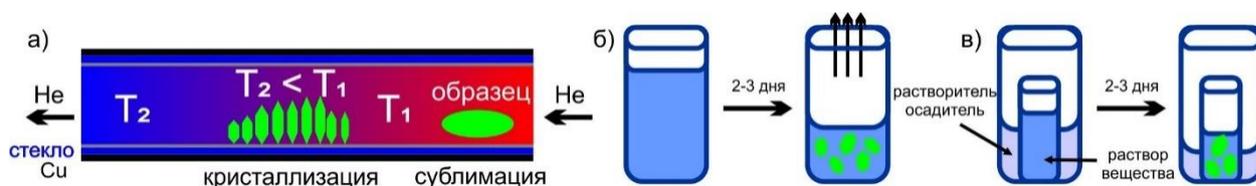


Рис. 20. Схемы кристаллизации: метод ФПТ (а), медленное испарение (б), осаждение методом диффузии паров (в)

На рис. 20 также представлены схемы кристаллизации из раствора. При осаждении методом диффузии паров используются два растворителя (рис. 20в), которые должны хорошо смешиваться. В одном растворителе вещество должно хорошо растворяться, в другом плохо, что бы использовать его в качестве осадителя. В работе использовались следующие пары растворителей: толуол/*i*PrOH, хлороформ/гексан, 1,2-дихлорбензол/*i*PrOH.

## 2.2. Монокристалльная рентгеновская дифракция

Монокристалльные рентгеновские эксперименты были выполнены на дифрактометре Bruker KAPPA APEX II (графитовый монохроматор, излучение Mo K $\alpha$ , двухкоординатный CCD-детектор). Обработка данных осуществлялась с использованием программы SAINT [159]. Поправка на поглощение учтена с помощью программы SADABS [160]. Структуры расшифрованы прямыми методами с помощью программы SHELXS-97 [161] и уточнены SHELXL-2017 [162]. 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 [163]. Полученные кристаллографические данные 11 структур внесены в Кембриджскую базу данных (табл. 1-2).

## 2.3. Порошковая рентгеновская дифракция

Порошковые рентгеновские дифракционные эксперименты при комнатной температуре выполнены на дифрактометре Stoe Stadi-MP (Cu K $\alpha_1$  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<sup>-1</sup> от комнатной температуры до точки плавления с шагом записи дифрактограмм 10-20 °C и временем накопления 10 мин. Данные обрабатывались в программе WinXPOW2.25 и сравнивались с дифрактограммами, симулированными по монокристалльным данным.

**Кристаллографические, структурные и экспериментальные данные  
для фуран-фениленов, 2Me-FP5 и 4Me-FP5 при 298°K**

Соединение	FP4	FP5	FP6	FP7	2Me-FP5	4Me-FP5
Брутто формула	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>
Номер в КСБД	1585923	1520469	1585924	1585925	1520470	1520471
Refcode	REPBEW	AWOFUP01	REPBIA	REPBOG	GASFOY	GASFUE
M, г/моль	286.32	362.40	438.50	504.56	390.46	418.51
Сингония, ПГС	Моноклинная, $P2_1/c$			Ромбическая, $Pnma$	Моноклинная, $P2_1/c$	
a, (Å)	16.477 (2),	20.407(4)	24.232 (4),	6.2278 (4),	11.0733(7),	13.2404(6),
b, (Å)	5.6112 (5),	7.300(1)	7.394 (1),	55.212 (4),	6.1594(3),	5.4901(2),
c, (Å)	8.079 (1)	6.200(1)	6.2254 (9)	7.3637 (4)	15.850(1)	15.3541
$\alpha$ (°)	90	90	90	90	90	90
$\beta$ (°)	95.389 (4)	97.773(6)	94.229 (6)	90	110.183(2)	90.015(2)
$\gamma$ (°)	90	90	90	90	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	743.7 (1)	915.1(3)	1112.3 (3)	2532.0 (3)	1014.7(1)	1116.11(8)
Z	4	2	4	8	2	
D <sub>выч.</sub> (г·см <sup>-3</sup> )	1.279	1.315	1.309	1.324	1.278	1.245
$\mu$ (мм <sup>-1</sup> )	0.082	0.08	0.080	0.083	0.08	
Размер кристалла (мм)	1.0 × 0.80 × 0.10	0.60 × 0.56 × 0.02	1.00 × 0.80 × 0.03	0.32 × 0.28 × 0.03	0.49 × 0.22 × 0.12	0.95 × 0.4 × 0.06
T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	0.522, 0.862	0.787, 0.928	0.760, 0.862	0.816, 0.928	0.834, 0.862	0.807, 0.862
Кол-во измеренных, независимых и наблюдаемых [I > 2σ(I)] рефлексов	7903, 1311, 853	7983, 1550, 1115	14277, 1897, 1364	9201, 2253, 1123	24301, 2021, 1755	13206, 1995, 1755
R <sub>int</sub>	0.084	0.054	0.053	0.060	0.041	0.038
θ диапазон (°)	3.73 – 25.03	1.01 – 25.00	3.23 – 25.03	3.33 – 25.03	1.96 – 26.14	1.54 – 25.11
Диапазон h, k, l	-18 ≤ h ≤ 19, -6 ≤ k ≤ 6, -9 ≤ l ≤ 9	-24 ≤ h ≤ 23, -8 ≤ k ≤ 8, -7 ≤ l ≤ 7	-28 ≤ h ≤ 28, -8 ≤ k ≤ 8, -7 ≤ l ≤ 6	-6 ≤ h ≤ 7, -57 ≤ k ≤ 62, -7 ≤ l ≤ 8	-13 ≤ h ≤ 13, -7 ≤ k ≤ 7, -19 ≤ l ≤ 19	-15 ≤ h ≤ 15, -6 ≤ k ≤ 6, -18 ≤ l ≤ 18
R[F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> )], wR(F <sup>2</sup> ), S	0.049, 0.135, 1.03	0.057, 0.172, 1.19	0.059, 0.173, 1.25	0.049, 0.125, 0.96	0.037, 0.132, 1.10	0.054, 0.195, 1.22
Кол-во параметров	100	127	154	178	137	147
Δ ρ <sub>max</sub> , Δ ρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	0.12, -0.24	0.22, -0.31	0.31, -0.46	0.14, -0.38	0.24, -0.21	0.37, -0.42

**Кристаллографические, структурные и экспериментальные данные  
полиморфных модификаций при 298°К, исследуемых в работе**

Соединение	CF <sub>3</sub> -FP5-I	CF <sub>3</sub> -FP5-II	CF <sub>3</sub> -FP5-III	BFMPT-I	BFMPT-II
Брутто формула	C <sub>28</sub> H <sub>16</sub> OF <sub>6</sub>			C <sub>44</sub> H <sub>28</sub> S	
Номер в КСБД	1842017	1842018	1842019	1881026	1881027
Refcode	GINQUM	GIJCEK	GIJCEK01	XOGMUE	XOGMUE01
M, г/моль	498.40			588.72	
Сингония, ПГС	Моноклинная, P2 <sub>1</sub> /c			Триклинная, P-1	Моноклинная, P2 <sub>1</sub> /c
a, (Å)	23.238(4)	11.505(1)	20.544(1)	9.7394(3)	15.4125(9)
b, (Å)	7.529(1)	6.2350(6)	6.2569(3)	9.8279(3)	9.8016(5)
c, (Å)	6.2437(9)	16.012(2)	35.797(2)	16.0542(5)	20.925(1)
α (°)	90	90	90	96.661 (1)	90
β (°)	92.830(6)	109.293(6)	106.649(3)	100.097	105.660(2)
γ (°)	90	90	90	92.178	90
V (Å <sup>3</sup> )	1091.1(3)	1084.1(2)	4408.4(4)	1499.98(8)	3043.7(3)
Z	4	4	8	2	4
D <sub>выч.</sub> (г·см <sup>-3</sup> )	1.517	1.527	1.502	1.303	1.285
μ (мм <sup>-1</sup> )	0.13	0.13	0.13	0.14	0.14
Размер кристалла (мм)	0.25 × 0.24 × 0.01	0.60 × 0.18 × 0.05	1.00 × 0.12 × 0.02	0.67 × 0.18 × 0.03	1.00 × 0.50 × 0.02
T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	0.845, 0.980	0.869, 0.928	0.719, 0.862	0.844, 0.862	0.851, 0.862
Кол-во измеренных, независимых и наблюдаемых [I > 2σ(I)] рефлексов	8904, 1882, 1221	8382, 1919, 1436	50500, 7760, 3612	43942, 4296, 4021	35165, 5367, 3983
R <sub>int</sub>	0.048	0.023	0.093	0.039	0.048
θ диапазон (°)	3.23 – 24.88	3.54 – 25.03	2.67 – 25.03	3.046 – 25.10	2.937 – 25.027
Диапазон h, k, l	-27 ≤ h ≤ 25, -8 ≤ k ≤ 8, -7 ≤ l ≤ 7	-13 ≤ h ≤ 13, -7 ≤ k ≤ 7, -18 ≤ l ≤ 19	-24 ≤ h ≤ 24, -7 ≤ k ≤ 7, -42 ≤ l ≤ 42	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11 -19 ≤ l ≤ 19	-18 ≤ h ≤ 18, -11 ≤ k ≤ 11 -24 ≤ l ≤ 24
R[F <sup>2</sup> > 2 σ(F <sup>2</sup> )], wR(F <sup>2</sup> ), S	0.042, 0.093, 1.05	0.032, 0.087, 1.03	0.058, 0.150, 1.02	0.036 0.094 1.03	0.044 0.116 1.04
Кол-во параметров	190	190	757	406	406
Δ ρ <sub>max</sub> , Δ ρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	0.13, -0.17	0.14, -0.17	0.17, -0.15	0.18, -0.19	0.22, -0.16

#### ***2.4. CrystalExplorer: Поверхность Хиршфельда и энергия взаимодействий***

Статистический вклад межмолекулярных взаимодействий был рассчитан посредством анализа поверхностей Хиршфельда, выполненного в программном пакете CrystalExplorer17 [164]. Электронная плотность, использованная для расчета электростатического потенциала и энергий межмолекулярных взаимодействий в димерном приближении, была вычислена с помощью гибридного функционала B3LYP в сочетании с базисным набором 6-31G(d,p) в программном пакете Tonto [165], встроенном в CrystalExplorer17.

#### ***2.5. Поляризационная микроскопия***

Оптические микроизображения кристаллов были получены с использованием оптического микроскопа (МП-7, “Ломо”, Россия) на просвет, с поляризационным светом и при синем лазерном облучении (405 нм).

#### ***2.6. Измерение квантового выхода фотолюминесценции в растворе***

UV/VIS спектры были записаны в разбавленном ( $10^{-5}$  М) растворе ТГФ на Varian Cary 5000 UV-VIS-NIR спектрофотометре, в 1 см кювете. Спектры фотолюминесценции были записаны на Varian Cary Eclipse флуоресцентном спектрофотометре, в 1 см кювете. Квантовый выход фотолюминесценции в растворе ТГФ измеряли по стандартной методике, в качестве стандарта использовался 1,4-бис(5-фенилоксазол-2-ил)бензол в этаноле и перилен в циклогексане [166].

#### ***2.7. Измерение абсолютного квантового выхода фотолюминесценции монокристаллов***

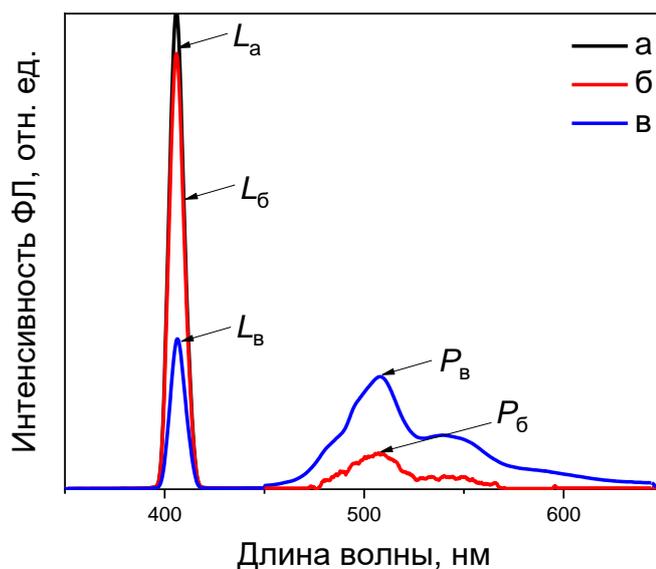
Для измерения абсолютного квантового выхода фотолюминесценции (ФЛ) кристаллов использовался метод интегрирующей сферы [167]. Определение абсолютного квантового выхода ФЛ для одного образца включает в себя три измерения [167]. Измерение (а) проводится без образца в пустой сфере, в измерении (б) образец помещается в сферу вне пучка возбуждения, в измерении (в) образец в сфере помещается в пучок возбуждения (рис. 21).



**Рис. 21.** Измерения, необходимые для вычисления квантового выхода фотолуминесценции кристалла в интегрирующей сфере

В качестве источника возбуждающего излучения использовалась ксеноновая лампа 300W с монохроматором, выделяющим длину волны 405 нм. Луч попадает внутрь сферы диаметром 8,75 см (NewPort), покрытой изнутри спектралоном (Spectralon) с коэффициентом диффузионного отражения  $\sim 99\%$ . Излучение выводится через небольшое отверстие в сфере по оптоволоконному кабелю на спектрометр (Maya, Ocean Optics). Для предотвращения прямого попадания излучения на выход спектрометра отверстие в сфере прикрывается специальной защитной шторкой. Перед проведением измерений проведена спектральная радиометрическая калибровка спектрометра с использованием стандартизованного источника света HL-3P-CAL (Ocean Optics).

В результате измерений получают три спектра с различной интенсивностью пиков L и P (рис. 22). Площади под пиками  $L_a$ ,  $L_b$  и  $L_v$  пропорциональны числу непоглощённых фотонов, площади под пиками  $P_b$  и  $P_v$  – пропорциональны числу излученных кристаллом фотонов.



**Рис. 22.** Характерный вид спектров, получаемых в интегрирующей сфере

В эксперименте (а) спектр имеет единственный пик  $L_a$ , так как нет кристалла. В эксперименте (б) часть излучения, отраженная стенками сферы, поглощается кристаллом и излучается, в результате чего наблюдается пик  $P_b$ . В эксперименте (в) луч попадает на образец, поглощается и испускается кристаллом ( $P_b$ ). Непоглощённое излучение  $L_c$  либо проходит сквозь кристалл, либо мимо него, рассеивается на стенках сферы пока вновь не поглотится кристаллом.

Для расчета квантового выхода в монокристаллах используются следующие уравнения [167]:

$$L_6 = L_a(1 - \mu) \quad (4)$$

$$L_b = L_6(1 - A) \quad (5)$$

$$A = 1 - \frac{L_b}{L_6} \quad (6)$$

где,  $\mu$  – часть излучения, поглощаемая кристаллом в измерении (б);  $A$  – излучение, поглощаемое кристаллом в измерении (в), соответствует коэффициенту поглощения;  $(1-A)$  – излучение, которое проходит сквозь или мимо кристалла в измерении (в).

Важным допущением в данном методе является то, что свет на всех участках сферы рассеивается одинаково и не зависит от положения образца и источника света.

В измерении (б) суммарный сигнал, приходящий на источник после поглощения кристаллом и рассеивания на стенках сферы равен:  $(L_6 + P_6)$ , в результате, вклад рассеянного излучения в измерении (в) равен:  $(1 - A)(L_6 + P_6)$ .

Излучаемые кристаллом фотоны, в результате поглощения пучка света, дают вклад  $(\eta L_a A)$ . В результате, итоговый сигнал, поступающий на спектрометр в измерении (в) описывается выражением:

$$L_b + P_b = (1 - A)(L_6 + P_6) + \eta L_a A \quad (7)$$

А значение абсолютного квантового выхода фотолюминесценции равно:

$$\eta = \frac{P_b - (1 - A)P_6}{L_a A} \quad (8)$$

Следует отметить, что погрешность метода интегрирующей сферы зависит от нескольких факторов: нестабильность мощности возбуждения, погрешность калибровочной кривой, погрешность каждого индивидуального измерения и т.д. В нашем случае погрешность измерений составляла порядка 3-5%. Кроме того, следует отметить, что для каждого типа образцов проводилось несколько воспроизводимых измерений и приведенные значения являются средними значениями для каждого типа монокристаллов.

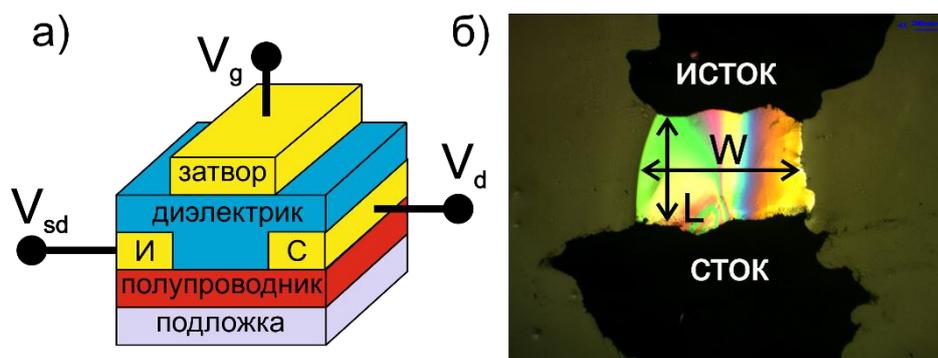
## 2.8. Измерение вольтамперных характеристик полевых транзисторов на основе монокристаллов

Органические транзисторы были изготовлены в конфигурации с верхним расположением контактов и затвора (рис. 23). Кристалл закреплялся на стеклянной подложке с цианакрилатным клеем. Контакты истока и стока наносились на поверхность кристалла графитовой суспензией (PELCO, TED PELLA, INC). Поскольку уровни энергии высшей занятой молекулярной орбитали (табл. 3) для исследуемых со-олигомеров находятся на уровне  $\sim 5$  эВ и являются близкими к работе выхода для графита, можно ожидать хорошей инжекции дырок и их эффективного транспорта [168, 169]. Ширина и длина канала транзистора измерялись на оптическом микроскопе. Сверху данной конструкции наносится диэлектрик парилен (поли-пара-ксилилен) со слоем  $1.5 \mu\text{м}$  (емкость,  $C = 1.6 \text{ нФ/см}^2$ ) согласно литературной методике [147]. Парилен осаждается из сублимированного [2.2]парациклофана (Sigma Aldrich). Электрод затвора наносится на диэлектрик графитовой суспензией. Вольтамперные характеристики транзистора регистрировали с помощью прецизионного источника-измерителя Agilent B2902A при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Таблица 3

Уровни энергии орбиталей для фуран-фениленовых со-олигомеров FP с различной длиной цепи сопряжения и метильными заместителями FP5

Соединение	ЕвзМО, эВ	ЕнсМО, эВ
FP4	-5.24	-2.04
FP5	-5.26	-2.26
2Me-FP5	-5.19	-2.20
4Me-FP5	-5.19	-2.20
FP6	-5.37	-2.29
FP7	-5.36	-2.49



**Рис. 23.** Схема изготавливаемых органических полевых транзисторов на основе монокристаллов (а) и фотография монокристалла (б) с нанесенными контактами сток-исток (до напыления диэлектрика-парилена).  
 $V_g$  – напряжение затвора,  $V_{sd}$  – напряжение истока,  $V_d$  – напряжение стока,  $W$  – ширина канала,  $L$  – длина канала

При подаче напряжения затвора ( $V_g$ ) выше порогового напряжения  $V_{Th}$ , возникает подвижные заряды  $Q_{mob}$ :

$$Q_{mob} = C(V_g - V_{Th}) \quad (9)$$

где,  $C$  – емкость диэлектрика на единицу площади. В уравнение (9) потенциал канала считается нулем. Плотность заряда вдоль канала ( $x$ ) вычисляется по следующему уравнению:

$$Q_{mob} = C(V_g - V_{Th} - V(x)) \quad (10)$$

Ток сток-истока, индуцированный носителями заряда:

$$I_d = W\mu Q_{mob}E_x \quad (11)$$

где,  $W$  – ширина канала,  $\mu$  – подвижность заряда, и  $E_x$  – электрическое поле в точке  $x$ .  
 Заменяв  $E_x = dV/dx$  и  $Q_{mob}$  из (10), получим:

$$I_d dx = W\mu C(V_g - V_{Th} - V(x)) dV \quad (12)$$

В выражении для тока стока (12),  $x$  интегрируется от 0 до  $L$ , а  $V$  – от 0 до  $V_{sd}$ , считая, что подвижность не зависит от плотности носителей, выражение преобразуется:

$$I_d = \frac{W}{L}\mu C \left[ (V_g - V_{Th})V_{sd} - \frac{1}{2}V_{sd}^2 \right] \quad (13)$$

В линейном режиме, где  $V_{sd} \ll V_g$ , выражение (13) упрощается:

$$I_d = \frac{W}{L}\mu_{lin} C(V_g - V_{Th})V_{sd} \quad (14)$$

Ток стока прямо пропорционален  $V_g$ , и подвижность заряда в линейном режиме ( $\mu_{lin}$ ) извлекается из наклона зависимости  $I_d$  от  $V_g$  при постоянном  $V_{sd}$ .

Насыщение канала происходит при  $V_{sd} = V_g - V_{Th}$ . Ток насыщается и перестает возрастать ( $I_{sd, sat}$ ). Ток насыщения можно получить, заменив  $V_{sd}$  на  $(V_g - V_{Th})$  в выражении (14):

$$I_{sd, sat} = \frac{W}{2L}\mu_{sat} C(V_g - V_{Th})^2 \quad (15)$$

В режиме насыщения корень квадратный из тока насыщения прямо пропорционален напряжению затвора. В выражении 15 считается, что подвижность не зависит от напряжения затвора. Экстраполяция кривой к нулю дает пороговое напряжение  $V_{Th}$ . Значение порогового напряжения зависит от полупроводника и диэлектрика, а также наличия приме-

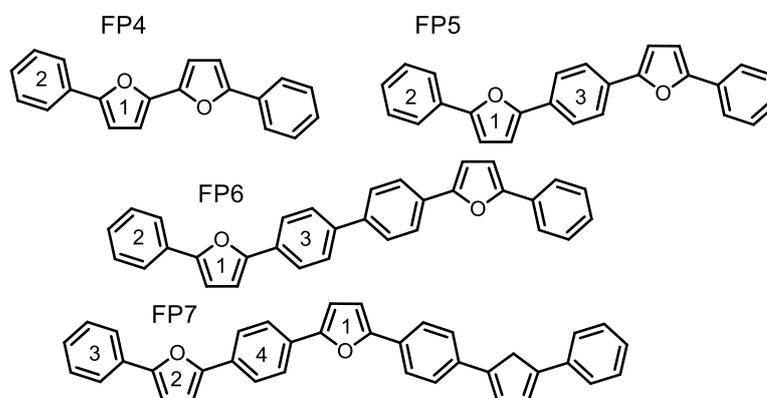
сей и глубоких ловушек заряда. Таким образом, с использованием уравнений (14) и (15) проводилось вычисление подвижности зарядов для исследуемых образцов монокристаллических полевых транзисторов.

## ГЛАВА 3. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СТАБИЛЬНОСТЬ ИССЛЕДУЕМЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### 3.1. Фуран-фенилены с разной длиной цепи сопряжения

#### 3.1.1. Рост кристаллов и анализ кристаллической структуры

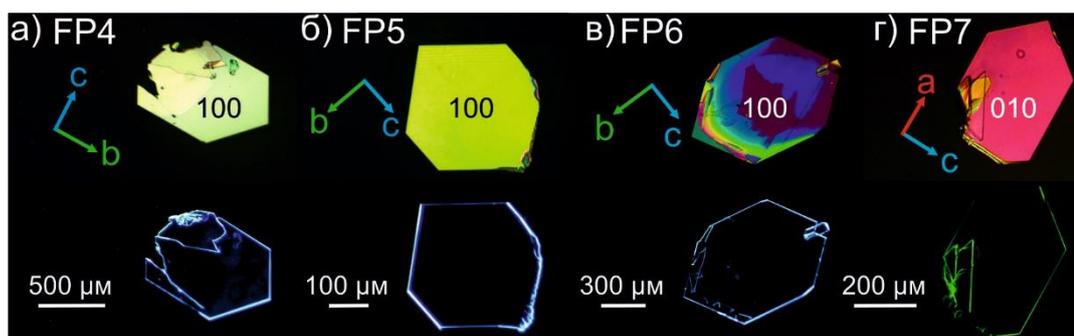
Для исследования влияния длины цепи сопряжения фуран-фениленовых со-олигомеров на кристаллическую структуру и оптоэлектронные свойства, методом физического парового транспорта были кристаллизованы следующие соединения: 5,5'-дифенил-2,2'-бифуран (**FP4**), 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензол (**FP5**), 4,4'-бис(5-фенилфуран-2-ил)-1,1'-бифенил (**FP6**) и 2,5-бис(4-(5-фенилфуран-2-ил)фуран)фуран (**FP7**), с четырьмя, пятью, шестью и семью ароматическими фрагментами, соответственно (рис. 24) [168]. Кристаллографические структурные данные внесены в КБСД и представлены в таблице 1.



**Рис. 24.** Структурные формулы исследуемых фуран-фениленовых со-олигомеров. Ароматические кольца пронумерованы для описания нековалентных взаимодействий

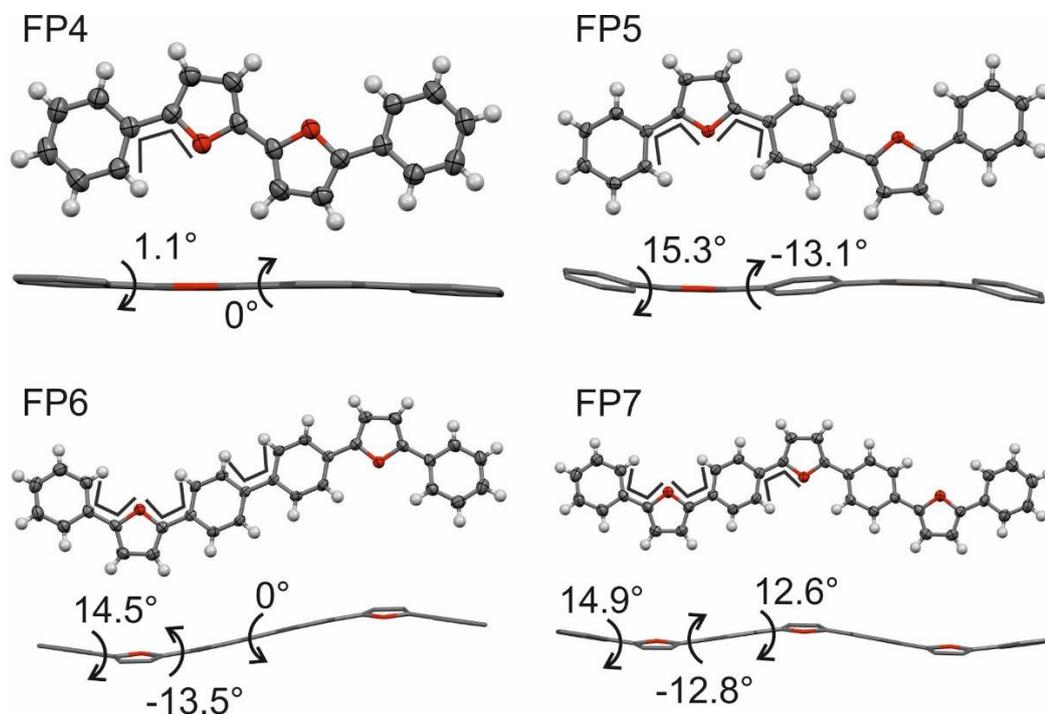
По причине низкой растворимости в органических растворителях **FP6** и **FP7** все монокристаллы в данной части работы были получены методом физического парового транспорта, что позволяет проводить сравнение свойств материалов, полученных одним и тем же методом.

Соединения кристаллизуются в форме гексагональных пластинок (рис. 25). На рис. 25 приведены оптические микроизображения монокристаллов в поляризованном свете и под УФ-облучением (405 нм). Из-за сильного волноводного эффекта фотолюминесценция кристаллов происходит, главным образом, через боковые грани и дефекты, что типично для данного класса соединений [170].



**Рис. 25.** Оптические микроизображения монокристаллов фуран-фениленовых со-олигомеров в поляризованном свете (*сверху*) и УФ-облучении (*снизу*). Стрелками указаны направления кристаллографических осей

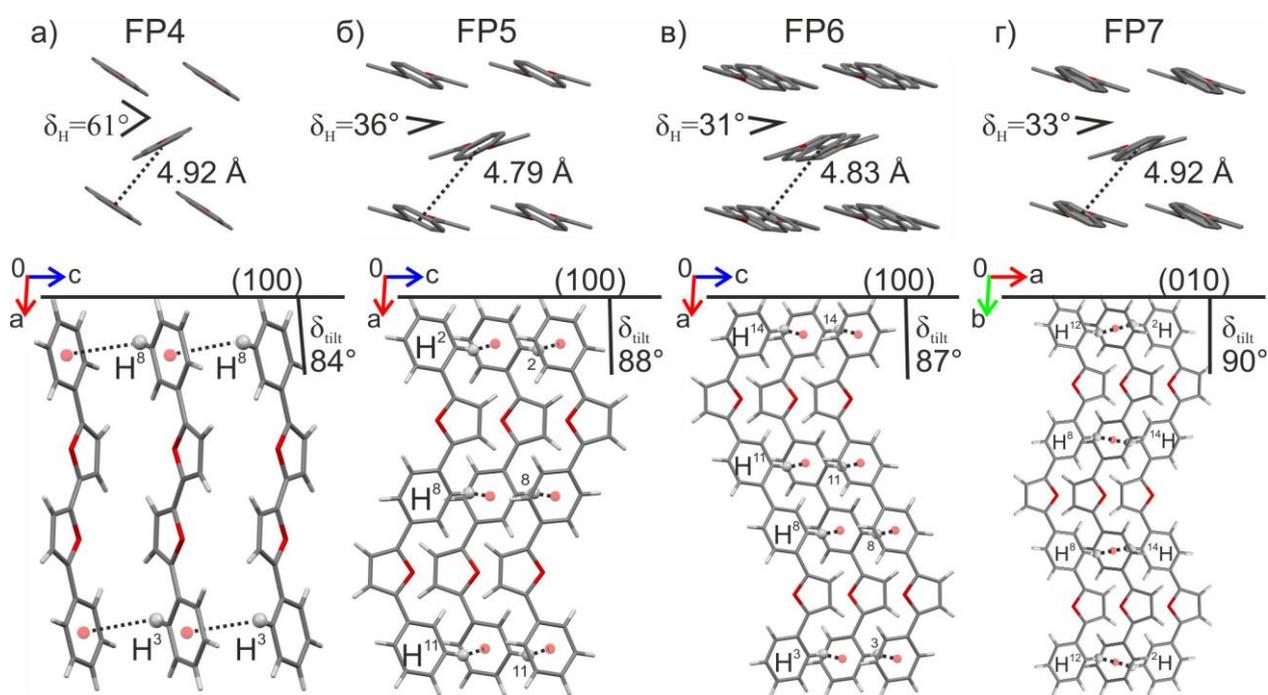
**FP4**, **FP5** и **FP6** кристаллизуются в моноклинной сингонии, пространственная группа  $P2_1/c$ , **FP7** – в ромбической, группа  $Pnma$ . Поскольку молекулы всех 4-х соединений занимают специальную позицию (**FP4**, **FP5** и **FP6** лежат на центре инверсии, **FP7** – на зеркальной плоскости) в независимую часть ячейки входит половина молекулы. Молекулы **FP4** и **FP6** лежат на центре инверсии, поскольку торсионные углы между фурановыми кольцами ([1], рис. 24) в **FP4** и фениленовыми кольцами ([3], рис. 24) в **FP6** равны  $0^\circ$  (рис. 26). Значения торсионных углов между фурановым и фениленовым кольцом увеличиваются с увеличением длины цепи сопряжения (рис. 26), что, по всей видимости, связано с влиянием кристаллического окружения, как показано для **FP5** в работе [171].



**Рис. 26.** Молекулярные структуры и торсионные углы фуран-фениленовых со-олигомеров. Тепловые эллипсоиды изображены с вероятностью 50%

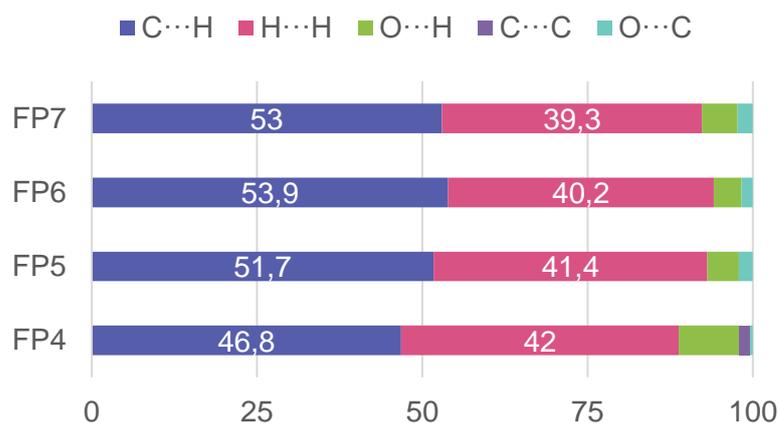
Кристаллы имеют слоистую структуру с паркетной упаковкой в слое (рис. 27), слои расположены параллельно базальной грани кристалла. Важными параметрами в исследуемых структурах являются угол наклона длинной оси молекулы относительно базальной грани кристалла  $\delta_{\text{tilt}}$  и угол паркетности  $\delta_{\text{H}}$  (рис. 2). Для исследуемых соединений  $\delta_{\text{tilt}}$  близки к прямому и составляют 84-90°, а  $\delta_{\text{H}}$  равны 61° для **FP4**, 36° для **FP5** и около 30° для **FP6** и **FP7**. В **FP4**, **FP5** и **FP6** молекулы имеют синклинное расположение относительно соседних слоев, а в **FP7** -антипараллельное (рис. 16). Расстояние между центрами молекул приведено на рис. 27, наименьшее расстояние имеет **FP5**.

Структуры со-олигомеров образованы С-Н $\cdots$  $\pi$ -взаимодействиями, вклад которых согласно анализу поверхностей Хиршфельда, увеличивается с увеличением длины цепи сопряжения, второе по количеству значение всех молекулярных поверхностей относится к Н $\cdots$ Н контактами (рис. 28).



**Рис. 27.** Кристаллические структуры фуран-фениленовых со-олигомеров.

Сверху изображены: паркетная упаковка, угол паркетности и расстояние между центрами молекул в димере (ближайшие соседние молекулы); снизу: угол наклона длинной оси молекул к базальной плоскости кристалла и С-Н $\cdots$  $\pi$ -взаимодействия



**Рис. 28.** Процентное соотношение нековалентных взаимодействий на основе анализа поверхности Хиршфельда для фуран-фениленовых со-олигомеров.

Проценты на гистограмме приведены для основных контактов, обсуждаемых в тексте

C-H... $\pi$ -взаимодействия с расстоянием между атомом водорода и центроидом ароматического фрагмента до 3.05 Å были проанализированы геометрически и представлены в табл. 4, а также на рис. 27.

Т а б л и ц а 4

**C-H... $\pi$ -взаимодействия в фуран-фениленовых со-олигомерах**

Соединение	C-H... $\pi^*$	H...Cg <sup>**</sup> , Å	D <sub>pln</sub> <sup>***</sup> , Å	C-H...Cg, °
<b>FP4</b>	C8-H... $\pi(2)$	3.03	2.93	133
	C3-H... $\pi(2)$	3.04	2.96	135
<b>FP5</b>	C2-H... $\pi(2)$	2.77	2.75	137
	C8-H... $\pi(3)$	2.82	2.79	136
	C11-H... $\pi(2)$	2.84	2.82	138
<b>FP6</b>	C3-H... $\pi(2)$	2.90	2.87	139
	C14-H... $\pi(2)$	2.82	2.80	138
	C11-H... $\pi(3)$	2.94	2.90	136
	C8-H... $\pi(3)$	2.89	2.85	135
<b>FP7</b>	C12-H... $\pi(3)$	2.90	2.88	138
	C14-H... $\pi(4)$	2.88	2.86	137
	C8-H... $\pi(4)$	2.87	2.85	137
	C2-H... $\pi(3)$	2.82	2.80	137

<sup>\*\*</sup>H...Cg – расстояние между водородом и центром кольца (центроид), <sup>\*\*\*</sup>D<sub>pln</sub> – наименьшее расстояние между водородом и плоскостью ароматического кольца. \*Циклы пронумерованы согласно нумерации на рис. 25.

### 3.1.2. Термическая стабильность

Термическая стабильность соединений была исследована с помощью ДСК и ТГ в атмосфере гелия (рис. 29). Образцы нагревались от комнатной температуры до температуры плавления. Увеличение длины цепи сопряжения повышает термическую стабильность от 176 °С для **FP4** до 328°С для **FP7**.

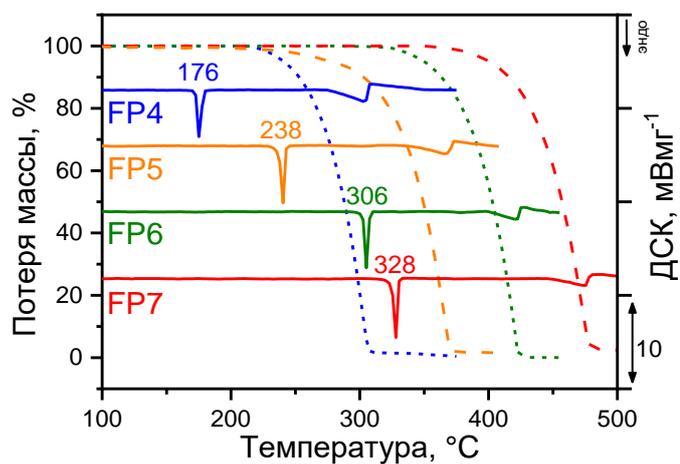


Рис. 29. ДСК и ТГ кривые для **FP4**, **FP5**, **FP6** и **FP7** в инертной атмосфере

### 3.2. 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензол с метильными заместителями в пара- и мета-положениях концевых фенильных фрагментов – 2Me-FP5 и 4Me-FP5

#### 3.2.1. Рост кристаллов и анализ кристаллической структуры

Для исследования влияния терминальных метильных заместителей в *пара*- и *мета*-положениях фуран-фениленового со-олигомера с 5-ю ароматическими фрагментами **FP5** на кристаллическую структуру и термическую стабильность, методом физического парового транспорта были кристаллизованы следующие соединения: 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**) (рис. 30) [169]. Кристаллографические структурные данные внесены в КБСД и представлены в таблице 1. Далее в работе структуры **2Me-FP5** и **4Me-FP5** будут сравниваться с ранее описанным в работе незамещенным **FP5**.

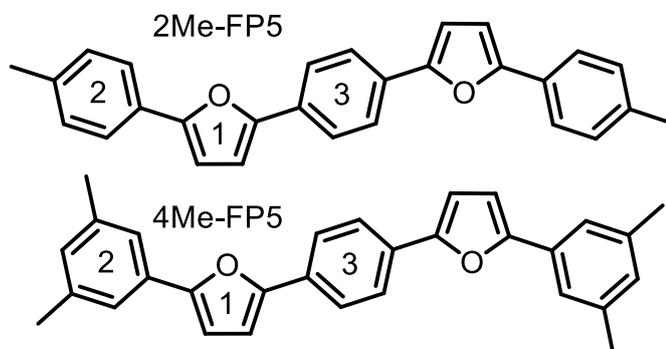
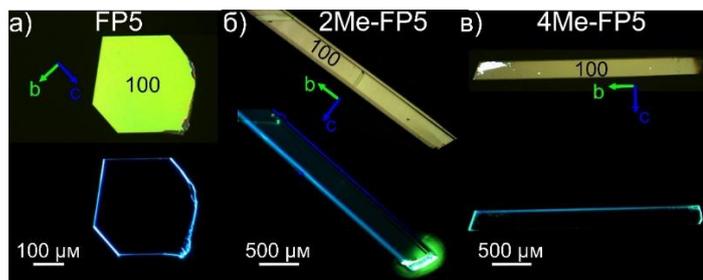


Рис. 30. Структурные формулы **2Me-FP5** и **4Me-FP5**.

Ароматические кольца пронумерованы для описания нековалентных взаимодействий

Соединения кристаллизованы методом физического парового транспорта из-за низкой растворимости **2Me-FP5** и **4Me-FP5** в органических растворителях (например, растворимость в толуоле <0.01 мг/мл).

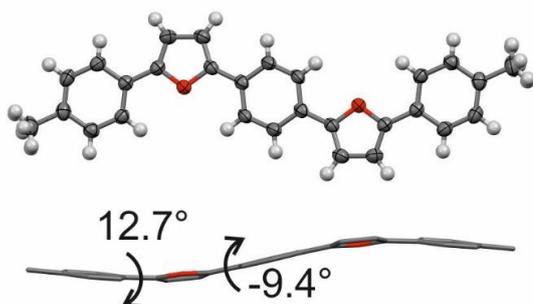
В отличие от кристаллов **FP5**, кристаллы **2Me-FP5** и **4Me-FP5** имеют форму вытянутых (игольчатых) пластинок (рис. 31). Длина монокристаллов достигает 1 см, ширина ~200 мкм, толщина 50-100 мкм. Фотолюминесценция монокристаллов, как и в случае незамещенных фуран-фениленовых со-олигомеров, происходит через боковые грани и дефекты вследствие сильной анизотропии и волноводного эффекта.



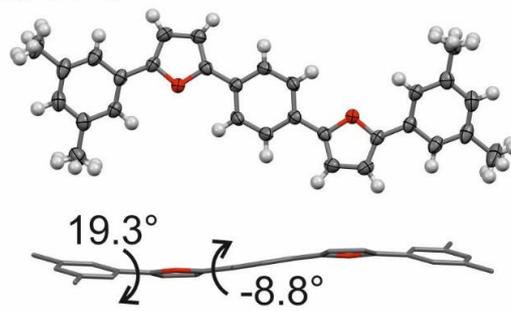
**Рис. 31.** Оптические микроизображения монокристаллов **2Me-FP5** и **4Me-FP5** в сравнении с **FP5** в поляризованном свете (*сверху*) и под УФ-облучением (*снизу*). Стрелками указаны направления кристаллографических осей

Все монокристаллы, включая **FP5**, принадлежат к моноклинной сингонии, пространственная группа  $P2_1/c$ . Монокристаллы **2Me-FP5** и **4Me-FP5** растут вдоль кристаллографической оси  $b$  и имеют базальную грань кристалла (100). Как и в кристаллах **FP5**, молекулы **2Me-FP5** и **4Me-FP5** лежат на центре инверсии, независимая часть ячейки включает в себя половину молекулы. Согласно торсионным углам, **2Me-FP5** имеет наиболее планарную геометрию (рис. 32).

**2Me-FP5**



**4Me-FP5**



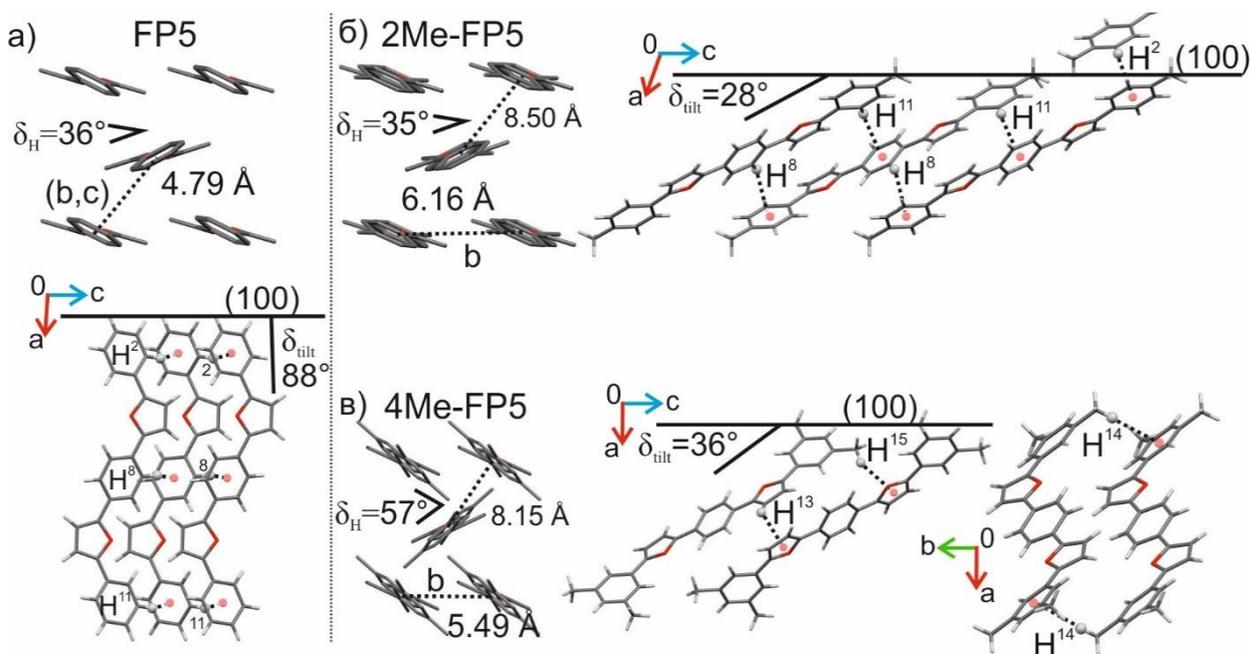
**Рис. 32.** Молекулярные структуры и торсионные углы в **2Me-FP5** и **4Me-FP5**.

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**

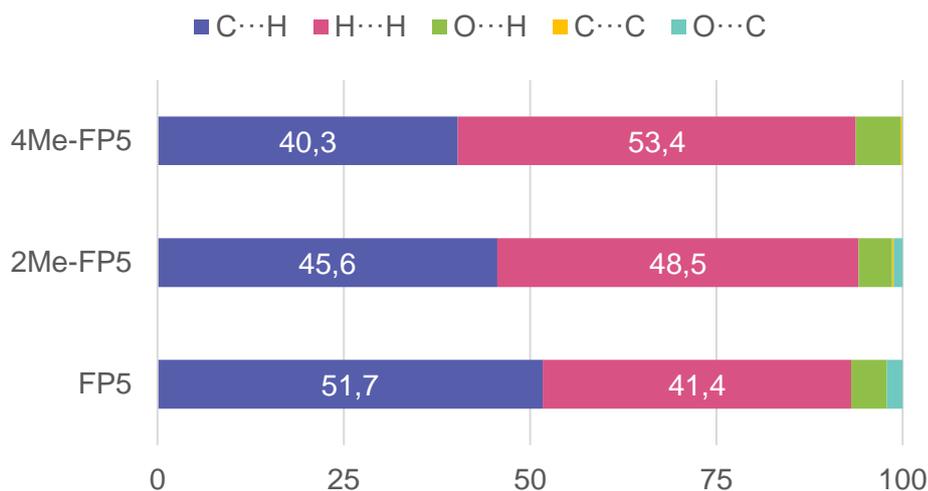
Введение метильных заместителей приводит к образованию слоев с наклоном длинных осей молекул относительно базальной грани кристалла (рис. 33). Если незамещенный **FP5** имеет практически перпендикулярную ориентацию длинных осей молекул ( $\delta_{\text{tilt}} 88^\circ$ ), то **2Me-FP5** –  $\delta_{\text{tilt}} 28^\circ$  и **4Me-FP5** –  $\delta_{\text{tilt}} 36^\circ$ . При этом паркетная упаковка в слое сохраняется. Отметим, что наклон молекул в  $28^\circ$ , наблюдаемый для **2Me-FP5** является достаточно нетипичным и наименьшим в кристаллах фуран- и тиофен-фениленов. В дистирилбензоле такой угол наклона наблюдается только с объемными заместителями или сильными акцепторными группами [7]. Введение заместителей понижает кристаллографическую плотность 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 базальной грани кристалла увеличивается и расстояние между центрами молекул в димерах (рис. 33), и, в частности, вдоль кристаллографической оси  $b$ : 5.49 Å для **4Me-FP5** и 6.16 Å для **2Me-FP5** (рис. 33), что понижает подвижность зарядов (глава 4.5). Структуры образованы С-Н $\cdots$  $\pi$ -взаимодействиями, чей вклад уменьшается с увеличением количества метильных групп (рис. 34).



**Рис. 33.** 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



**Рис. 34.** Процентное соотношение нековалентных взаимодействий на основе анализа поверхности Хиршфельда для **FP5**, **2Me-FP5** и **4Me-FP5**. Проценты на гистограмме приведены для основных контактов, обсуждаемых в тексте

Уменьшение процентного вклада С-Н $\cdots\pi$ -взаимодействий связано с тем, что -CH<sub>3</sub> 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. 33), поэтому -CH<sub>3</sub> группа оказывает скорее стерический эффект. В **4Me-FP5** -CH<sub>3</sub> группы участвуют в образовании С-Н $\cdots\pi$ -взаимодействия, однако количество данных взаимодействий остается прежним (табл. 5).

Т а б л и ц а 5

С-Н $\cdots\pi$ -взаимодействия в кристаллах со-олигомеров **2Me-FP5** и **4Me-FP5** в сравнении с **FP5**

Соединение	С-Н $\cdots\pi$ *	Н $\cdots$ Сg**, Å	D <sub>pln</sub> ***, Å	С-Н $\cdots$ Сg, °
<b>FP5</b>	C2-Н $\cdots\pi$ (2)	2.77	2.75	137
	C8-Н $\cdots\pi$ (3)	2.82	2.79	136
	C11-Н $\cdots\pi$ (2)	2.84	2.82	138
<b>2Me-FP5</b>	C2-Н $\cdots\pi$ (2)	2.84	2.82	138
	C8-Н $\cdots\pi$ (2)	2.93	2.87	127
	C11-Н $\cdots\pi$ (3)	2.99	2.94	141
<b>4Me-FP5</b>	C13-Н $\cdots\pi$ (1)	2.79	2.79	130
	C15-Н $\cdots\pi$ (1)	2.87	2.74	151
	C14-Н $\cdots\pi$ (2)	2.87	2.71	177

\*\*Н $\cdots$ Сg – расстояние между водородом и центром кольца (центроид), \*\*\*D<sub>pln</sub> – наименьшее расстояние между водородом и плоскостью ароматического кольца. \*Циклы пронумерованы согласно нумерации на рис. 30.

### 3.2.2. Термическая стабильность

Термическая стабильность соединений была исследована с помощью методов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГ) в атмосфере гелия (рис. 35). Образцы нагревались от комнатной температуры до температуры плавления. Введение -CH<sub>3</sub> заместителей повышает температуру плавления: от 238° для **FP5** до 316° для **4Me-FP5**. Температура возгонки, также увеличивается. Таким образом, можно сделать вывод, что введение метильных заместителей приводит к увеличению термическую стабильность исследуемых материалов.

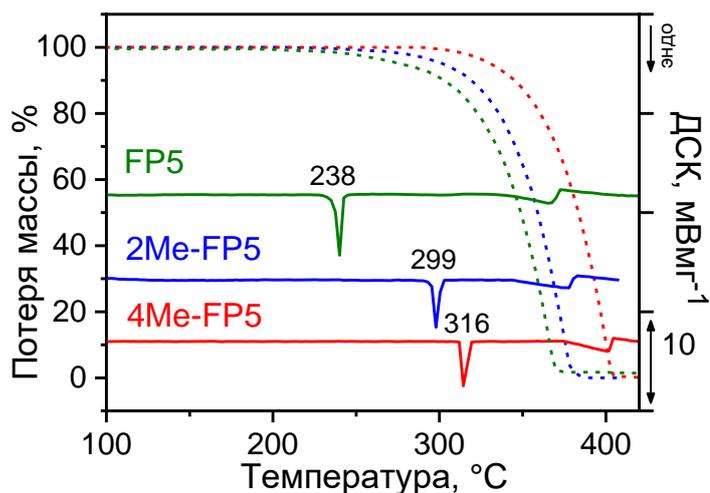


Рис. 35. ДСК и ТГ кривые для **FP5**, **2Me-FP5** и **4Me-FP5** в атмосфере He

Итак, увеличение длины цепи сопряжения и введение  $-\text{CH}_3$  заместителей в **FP5** приводит к искажению остова фуран-фениленов в кристаллах. Незамещенные фуран-фениленовые со-олигомеры имеют схожую слоистую структуру с паркетной упаковкой, в которой длинные оси молекул расположены практически «перпендикулярно» относительно базальной грани кристаллов. Введение  $-\text{CH}_3$  групп в **FP5** приводит к наклону длинных осей молекул относительно базальной грани кристаллов. При этом введение одной метильной группы (**2Me-FP4**) влияет на наклон сильнее ( $\delta_{\text{tilt}} = 28^\circ$ ), чем введение двух  $-\text{CH}_3$  групп (**4Me-FP4**,  $\delta_{\text{tilt}} = 36^\circ$ ). С увеличением длины цепи сопряжения и введением  $-\text{CH}_3$  заместителей растворимость понижается, а термическая стабильность увеличивается. Кроме того, можно предполагать, что для фуран-фениленов с разной длиной цепи сопряжения подвижность зарядов будет близка; а в случае фуран-фениленов с метильными заместителями, ввиду существенных различий в упаковке, можно ожидать изменения подвижности, что подтверждено материалами главы 4.5.

### 3.3. Полиморфизм 1,4-бис[5-[4-(трифторметил)фенил]фуран-2-ил]бензола – CF<sub>3</sub>-FP5

#### 3.3.1. Рост кристаллов и анализ кристаллической структуры

В данной части работы исследуется влияние наличия -CF<sub>3</sub> заместителя в пара-положениях концевых фенильных фрагментов на кристаллизацию, кристаллическую структуру и термические свойства фуран-фениленового со-олигомера 1,4-бис[5-[4-(трифторметил)фенил]фуран-2-ил]бензола (CF<sub>3</sub>-FP5) (рис. 36) [172]. Кристаллографические структурные данные внесены в КБСД и приведены в табл. 2.

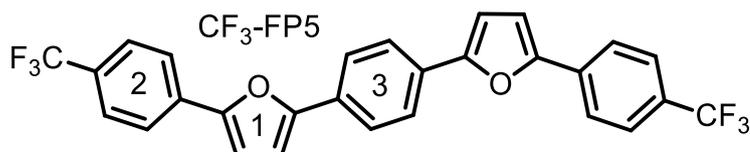


Рис. 36. Структурная формула 1,4-бис[5-[4-(трифторметил)фенил]фуран-2-ил]бензола (CF<sub>3</sub>-FP5).

Ароматические кольца пронумерованы для описания нековалентных взаимодействий

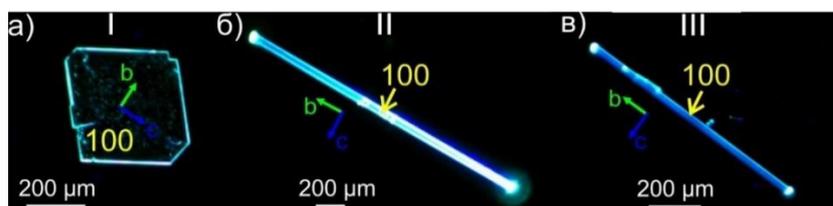
Соединение CF<sub>3</sub>-FP5 было кристаллизовано разными методами: методом физического парового транспорта (ФПТ), медленным испарением (МИ) и осаждением методом диффузии паров (МДП) (табл. 6). При кристаллизации из неполярного растворителя толуола с использованием техник МИ и МДП образуются пластинки (**форма I**). При кристаллизации из полярных или галогенсодержащих растворителей, с использованием техник МИ и МДП образуются игольчатые кристаллы (**форма II**). Кристаллизация методом физического парового транспорта также дает игольчатые кристаллы (**форма III**). Таким образом, использование разных методов кристаллизации и растворителей, отличающихся полярностью и наличием галогенов, приводит к трем полиморфным модификациям.

Т а б л и ц а 6

Условия роста кристаллов CF<sub>3</sub>-FP5

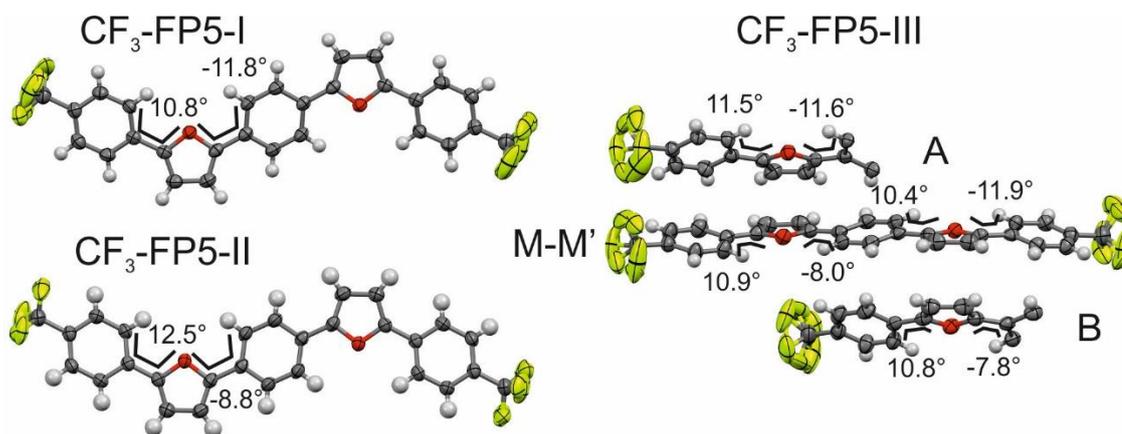
Метод	Растворитель	Осадитель	С, г/л	Время роста, ч	Форма
МДП	толуол	i-PrOH	0.7	48	I
МИ	толуол	-	0.7	48	I
МДП	1,2-дихлорбензол	i-PrOH	0.6	48	II
МИ	1,2-дихлорбензол	-	0.6	240	II
МДП	CHCl <sub>3</sub>	гексан	0.6	48	II
МИ	диэтиловый эфир	-	0.4	24	II
МИ	DMF	-	0.25	72	II
ФПТ	-	-	-	14	III

Все кристаллы ярко люминесцируют при УФ-облучении (рис. 37), преимущественно по боковым граням и дефектам, из-за волноводного эффекта.



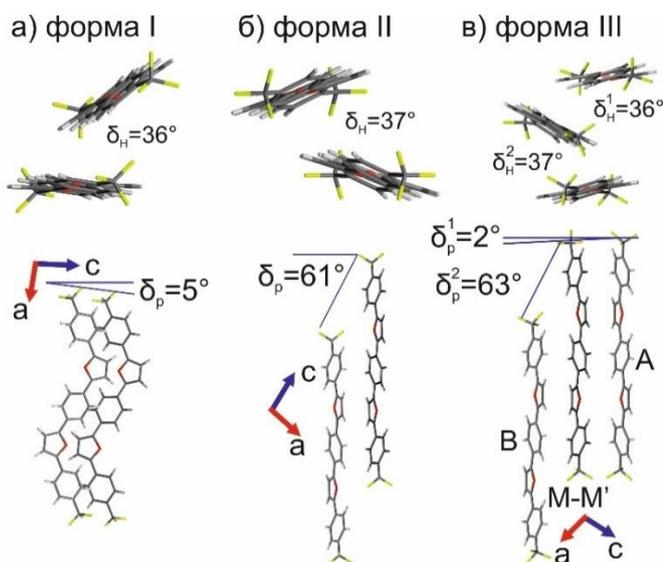
**Рис. 37.** Оптические микроизображения монокристаллов  $\text{CF}_3\text{-FP5}$  под УФ-облучением. Стрелками указаны направления кристаллографических осей

Все полиморфные формы кристаллизуются в моноклинной сингонии, пространственная группа  $P2_1/c$ . Поскольку молекулы **формы I** и **II** лежат на центре инверсии, в независимую часть ячейки этих форм входит половина молекулы. Две из трех независимых молекул **формы III** также занимают специальное положение – лежат на центре инверсии, в то время как третья находится в общем положении, что приводит к тому, что независимая часть ячейки включает две половины молекулы и одну целую (рис. 38).



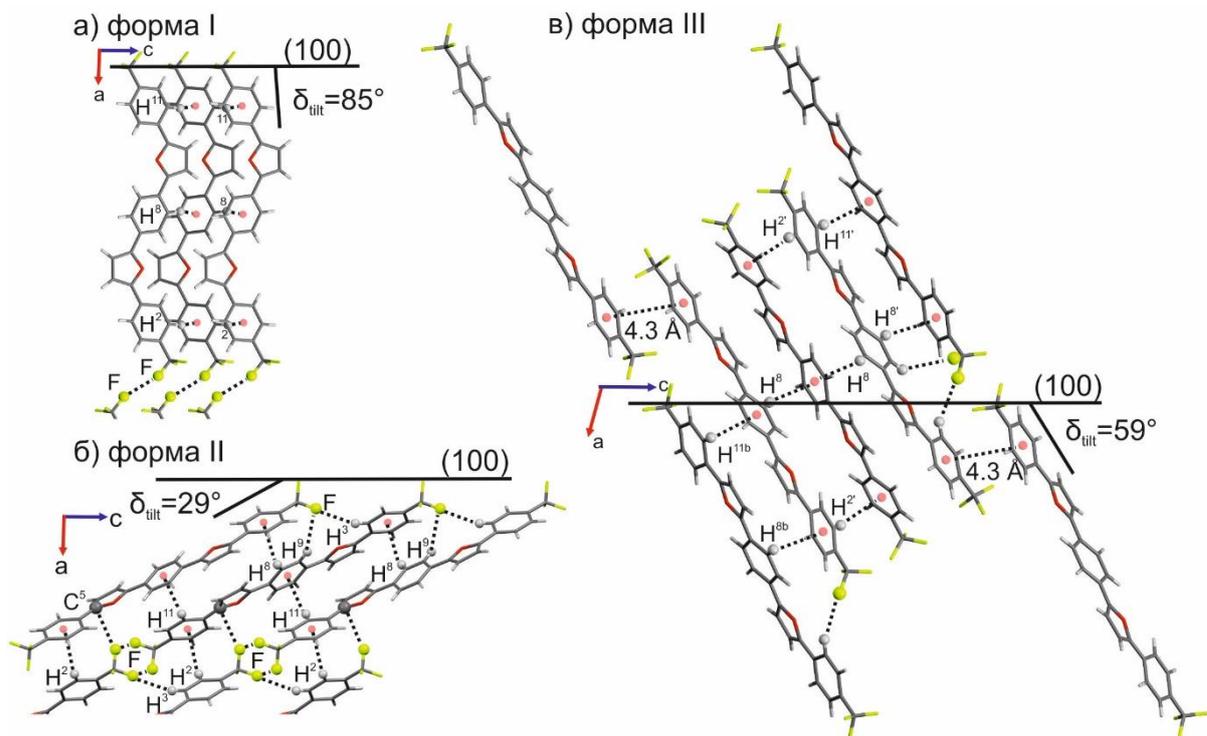
**Рис. 38.** Молекулярные структуры и торсионные углы в полиморфных модификациях  $\text{CF}_3\text{-FP5}$ . Тепловые эллипсоиды изображены с вероятностью 50%. Атомы фтора разупорядочены с заселенностью 50%

Структуры отличаются углом сдвига молекул относительно друг друга ( $\delta_p$ ) в димерах, а также углом наклона молекул ( $\delta_{\text{tilt}}$ ) относительно базальной грани кристаллов (рис. 39, 40). Угол сдвига в **форме I** составляет  $5^\circ$ , в **форме II** –  $61^\circ$ , а в **форме III** наблюдаются два типа димеров, сдвиг соседних молекул для которых  $2^\circ$  и  $63^\circ$  (рис. 39). То есть **форма III** состоит из фрагментов упаковки молекул, характерных для **форм I** и **II**. Несмотря на изменение расположения молекул относительно друг друга, паркетная упаковка, наблюдаемая в формах **I** и **II**, сохраняется и в кристаллах **формы III**. Паркетный угол ( $\delta_n$ ) для всех форм составляет  $36^\circ\text{--}37^\circ$  (рис. 39).



**Рис. 39.** Взаимное расположение молекул в структурах полиморфных модификаций **CF<sub>3</sub>-FP5** (приводятся значения угла паркетности  $\delta_H$  (сверху) и угла сдвига  $\delta_p$  (снизу))

Длинные оси молекул в **форме I**, как и в незамещенном **FP5**, расположены почти перпендикулярно к базальной грани кристалла ( $\delta_{\text{tilt}} = 85^\circ$ ) (рис. 40). В **форме II** молекулы наклонены, подобно тому, как в структуре **2Me-FP5** ( $\delta_{\text{tilt}} = 29^\circ$ ). В **форме III** величина наклона принимает среднее значение  $\delta_{\text{tilt}} = 59^\circ$  (рис. 40).



**Рис. 40.** Кристаллическая структура полиморфных модификаций **CF<sub>3</sub>-FP5**. Пунктиром изображены межмолекулярные взаимодействия.

$F \cdots F$  контакты изображены с  $d_{F-F} < 2.94 \text{ \AA}$  [94]

Нековалентные взаимодействия в полиморфных формах проанализированы геометрически (табл. 7, 8) и с помощью анализа поверхностей Хиршфельда (рис. 41). Наибольший вклад в образование **формы I** вносят C-H... $\pi$ -взаимодействия и F...F контакты. В **форме II** вклады C-H... $\pi$ -взаимодействий и F...F контактов уменьшаются за счет увеличения C-H...F взаимодействий (26%) и диполь-дипольных F...C взаимодействий (6%). В **форме III** из-за присутствия двух типов расположения молекул реализуются все типы взаимодействий, описанные выше. При этом процентные значения нековалентных вкладов в **форме III** имеют промежуточное значение в сравнении с таковыми для **форм I и II** (рис. 41).

На основании проведенного анализа межмолекулярных взаимодействий, можно предположить, что кристаллизация из растворителей с разной полярностью и наличием/отсутствием галогенов в растворителе стабилизирует разные межмолекулярные взаимодействия и, как следствие, образуются разные кристаллические структуры. Так, использование неполярного растворителя толуола приводит к кристаллам **формы I**, где наибольший вклад составляют C-H... $\pi$ -взаимодействия и F...F контакты. Использование полярных либо галогенсодержащих растворителей способствует росту кристаллов **формы II**, в которых увеличивается вклад C-H...F и F...C взаимодействий.

Т а б л и ц а 7

Нековалентные взаимодействия в полиморфных формах CF<sub>3</sub>-FP5

	C-H... $\pi$	d <sub>H...Cg</sub> , Å	D <sub>pln</sub> , Å	C-H...Cg, °	C-H...F	d <sub>H...F</sub> , Å	d <sub>C...F</sub> , Å	$\alpha$ , °
<b>I</b>	C <sup>2</sup> -H... $\pi^2$	2.87	2.85	136				
	C <sup>8</sup> -H... $\pi^3$	2.95	2.92	137				
	C <sup>11</sup> -H... $\pi^2$	3.10	3.07	135				
<b>II</b>	C <sup>8</sup> -H... $\pi^2$	3.00	2.93	127	C <sup>3</sup> -H...F <sup>4</sup>	2.75	3.62	157
	C <sup>11</sup> -H... $\pi^3$	3.05	3.01	143	C <sup>9</sup> -H...F <sup>4</sup>	2.69	3.51	147
	C <sup>2</sup> -H... $\pi^2$	3.20	3.17	137				
	C <sup>14</sup> -F <sup>2</sup> ... $\pi^1$	3.36	3.05	145				
<b>III</b>	C <sup>11'</sup> -H... $\pi^{3B}$	3.04	3.01	139	C <sup>2B</sup> -H...F <sup>6</sup>	2.55	3.31	139
	C <sup>2'</sup> -H... $\pi^{2A}$	2.89	2.87	136	C <sup>9'</sup> -H...F <sup>4B</sup>	2.65	3.41	140
	C <sup>8'</sup> -H... $\pi^{2B}$	3.04	2.99	130	C <sup>2</sup> -H...F <sup>6B</sup>	2.62	3.41	142
	C <sup>8</sup> -H... $\pi^{3A}$	2.90	2.89	134	C <sup>10</sup> -H...F <sup>6A</sup>	2.66	3.22	119
	C <sup>11B</sup> -H... $\pi^3$	3.06	3.00	141				
	C <sup>8B</sup> -H... $\pi^{2'}$	3.01	2.97	128				
	C <sup>2A</sup> -H... $\pi^{2'}$	2.92	2.88	137				
	C <sup>8A</sup> -H... $\pi^3$	2.87	2.86	136				
C <sup>14'</sup> -F <sup>1'</sup> ... $\pi^{1B}$	4.31	4.03	138					

H...Cg – расстояние между водородом и центром кольца (центроид), D<sub>pln</sub> – наименьшее расстояние между водородом и плоскостью ароматического кольца. Циклы пронумерованы согласно нумерации на рис. 36.

F...F контакты в полиморфных формах CF<sub>3</sub>-FP5

	F...F'	d <sub>F-F'</sub> , Å	C-F...F', °	C-F'...F, °
I	F <sup>4</sup> ...F <sup>5</sup>	2.70	154	166
	F <sup>1</sup> ...F <sup>1</sup>	2.70	158	158
	F <sup>2</sup> ...F <sup>5</sup>	2.87	127	104
II	F <sup>1</sup> ...F <sup>5</sup>	2.82	127	118
III	F <sup>1</sup> ...F <sup>3'</sup>	2.78	177	112
	F <sup>5</sup> ...F <sup>2A</sup>	2.79	140	147
	F <sup>5A</sup> ...F <sup>2'</sup>	2.68	148	118
	F <sup>4A</sup> ...F <sup>6A</sup>	2.77	171	113
	F <sup>3B</sup> ...F <sup>5B</sup>	2.84	149	109
	F <sup>1B</sup> ...F <sup>6B</sup>	2.88	141	116

■ C...H ■ H...H ■ F...H ■ F...F ■ F...C ■ H...O ■ C...O ■ др.



**Рис. 41.** Процентное соотношение нековалентных взаимодействий на основе анализа поверхности Хиршфельда для форм CF<sub>3</sub>-FP5.

Проценты на гистограмме приведены для основных контактов, подробно обсуждаемых в тексте

Для того, чтобы понять природу F...F контактов, были рассчитаны энергии межмолекулярных взаимодействий в Crystal Explorer с разделением на четыре основных вклада: кулоновский, поляризационный, дисперсионный и отталкивающий (табл. 9, рис. 42). Энергия C-H...π-взаимодействия в формах носит дисперсионный характер (-20÷-15 ккал/моль), с небольшим электростатическим вкладом (-2 ккал/моль). F...F короткие контакты присутствуют во всех полиморфных модификациях CF<sub>3</sub>-FP5 и, согласно анализу поверхностей Хиршфельда, имеют слабый дисперсионный характер (-1.2÷-2.9 ккал/моль), и являются стабилизирующими.

Энергии нековалентных взаимодействий (ккал/моль) в формах CF<sub>3</sub>-FP5, определенные Crystal Explorer (B3LYP/6-31G(d,p))

	N <sub>соседей</sub>	R*, Å	E <sub>кулон</sub>	E <sub>поляр</sub>	E <sub>диспер</sub>	E <sub>отгал</sub>	E <sub>общ</sub>
<b>I</b>	4	4.89	-2.03	-0.55	-19.96	8.94	-14.44
	2	6.24	-2.65	-0.62	-12.02	5.90	-10.11
	2	23.76	0.53	-0.07	-1.74	0.22	-0.86
	2	23.24	-0.33	-0.05	-1.17	0.10	-1.36
<b>II</b>	4	8.59	-2.20	-0.45	-15.13	7.53	-11.16
	2	6.23	-2.49	-0.62	-12.21	6.12	-9.946
	4	16.34	-0.65	-0.17	-5.28	1.67	-4.35
	2	22.59	-0.60	-0.14	-2.87	0.88	-2.70
<b>III</b>	1	4.93	-2.20	-0.55	-19.74	9.30	-14.20
	1	4.97	-2.06	-0.53	-19.22	8.58	-14.01
	4	6.26/8.50	-2.56	-0.62	-12.02	5.95	-9.977
	2	17.1	-0.07	-0.02	-0.48	0	-0.53
	2	23.35	0.26	-0.07	-1.58	0.17	-1.03

\*R – расстояние между центроидами молекул

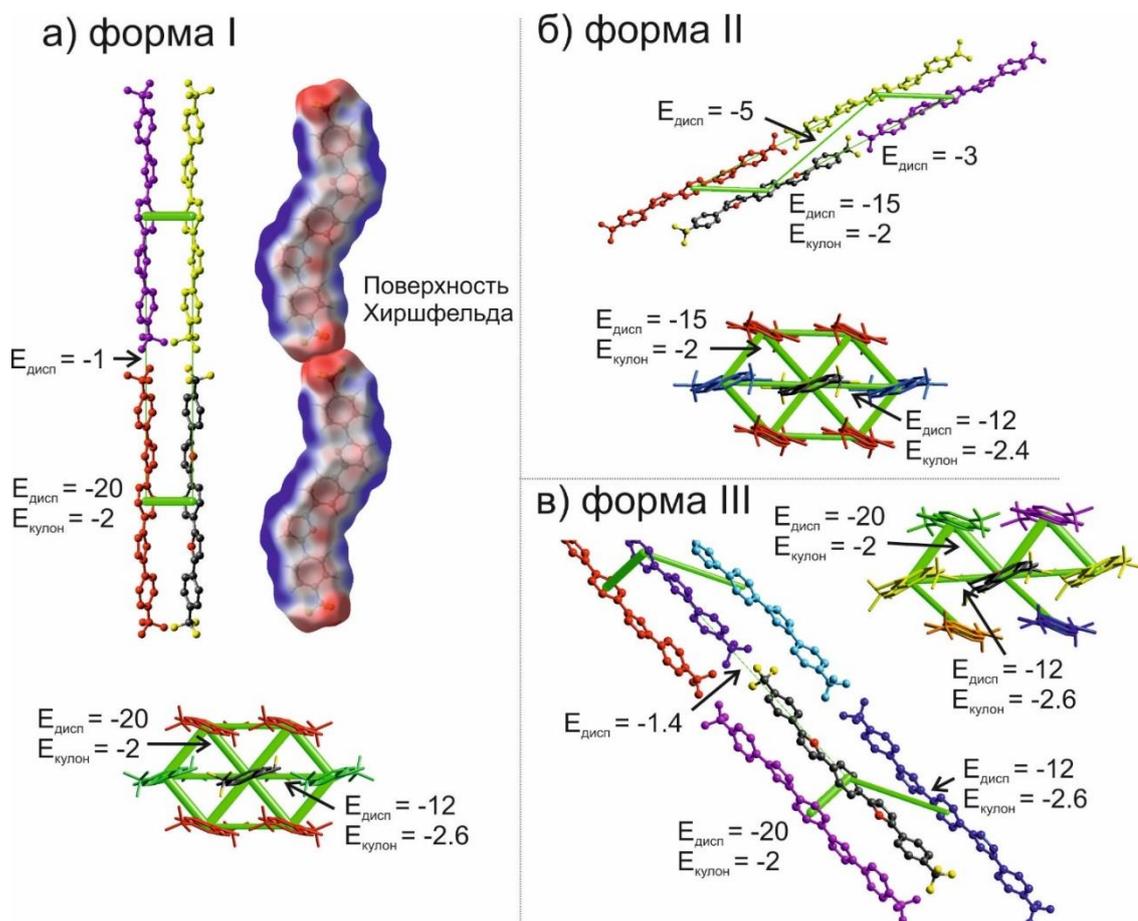
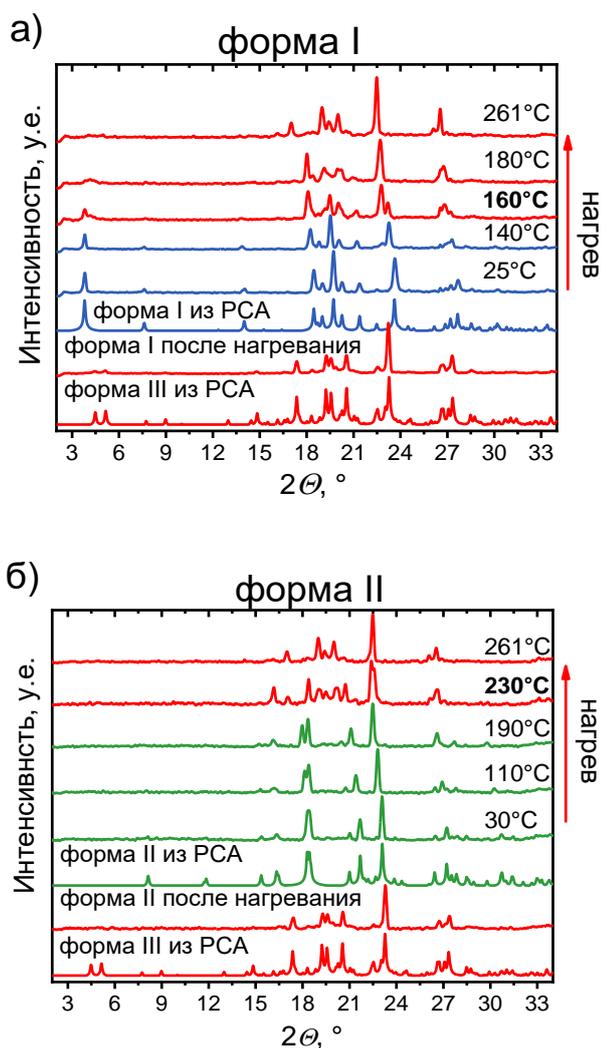


Рис. 42. Дисперсионный и кулоновский вклад энергии нековалентного взаимодействия в кристаллах полиморфных модификаций CF<sub>3</sub>-FP5 (ккал/моль)

### 3.3.2. Фазовые переходы полиморфных модификаций CF<sub>3</sub>-FP5

Фазовые переходы полиморфных модификаций **CF<sub>3</sub>-FP5** исследовались с помощью порошковой рентгеновской дифракции (рис. 43) и ДСК (рис. 44) [172]. Дифрактограммы сравнивались с дифрактограммами рассчитанными из монокристалльных рентгеноструктурных данных. Согласно данным рентгеновской дифракции при переменной температуре, **формы I и II** подвергаются необратимому фазовому переходу в **форму III** выше 160° и 230°, соответственно. **Форма III** стабильна от комнатной температуры до плавления (230°C) и, таким образом, является термодинамически стабильной формой при высокой температуре.



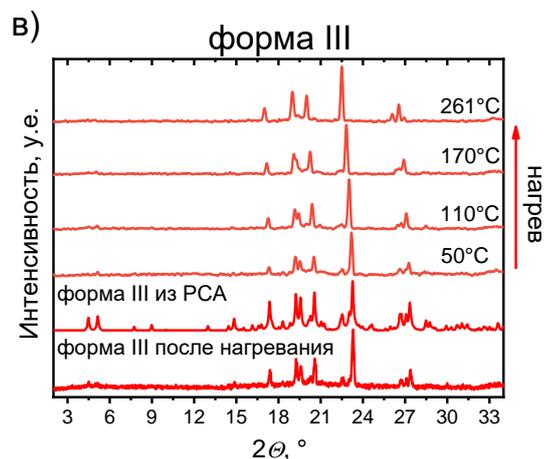


Рис. 43. Дифрактограммы полиморфных модификаций **CF<sub>3</sub>-FP5** при нагревании

Согласно данным ДСК, для **форм I и II** наблюдается эндотермический фазовый переход при температурах близких к плавлению (~260°C), связанный с фазовым переходом в **форму III**. **Форма III** имеет один эндотермический пик, который относится к плавлению (~260°C) (рис. 44).

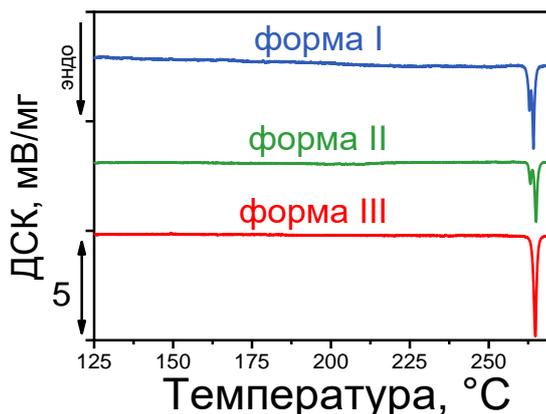


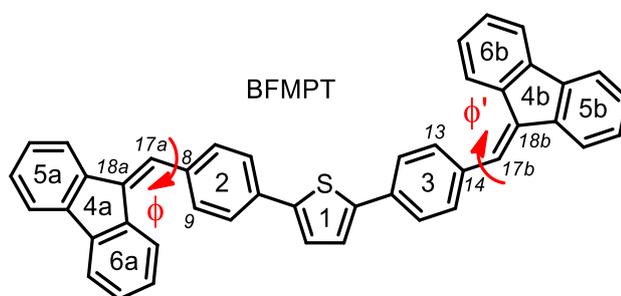
Рис. 44. ДСК полиморфных модификаций **CF<sub>3</sub>-FP5** в атмосфере He

Благодаря способности -CF<sub>3</sub> группы вступать в разные типы нековалентных взаимодействий, для **CF<sub>3</sub>-FP5** удалось получить 3 полиморфные модификации меняя условия кристаллизации. Кристаллические структуры отличаются относительным сдвигом молекул ( $\delta_p$ ) и углом наклона длинных осей молекул относительно базальной грани кристаллов ( $\delta_{int}$ ), при этом **форма III** содержит в себе фрагменты упаковки 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 **CF<sub>3</sub>-FP5** и оптические свойства, которые напрямую зависят от структуры кристаллов (глава 4.3).

### 3.4. Полиморфизм бис(4-((9H-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена – ВФМРТ

#### 3.4.1. Рост кристаллов и анализ кристаллической структуры

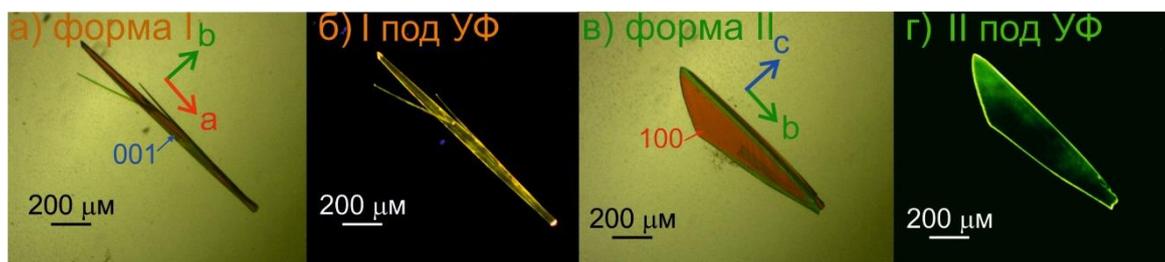
В предыдущих частях работы исследовались кристаллические структуры со-олигомеров с жестким остовом и незначительным изменением конформации молекулы при введении  $-CH_3$  и  $-CF_3$  заместителей в терминальные фенилы **FP5**. Для того, чтобы исследовать влияние конформационной подвижности молекулы на кристаллическую структуру, термическую стабильность и оптические свойства, был исследован бис(4-((9H-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофен (**ВФМРТ**), как модель с конформационно-подвижным флуорен-9-илиденовым фрагментом и непланарным остовом [173]. Благодаря такой структуре, данное соединение обладает отличительным свойством – агрегационно-индуцируемой люминесценцией (Aggregation-Induced Emission) (рис. 45). Кристаллографические структурные данные внесены в КБСД и представлены в табл. 2.



**Рис. 45.** Структурная формула бис(4-((9H-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена (**ВФМРТ**).

Ароматические кольца пронумерованы для описания нековалентных взаимодействий

Соединение **ВФМРТ** кристаллизовано осаждением методом диффузии паров из пары растворителей толуол/iPrOH. Растворимость соединения в толуоле составляет  $\sim 0.15$  г/л. Из раствора одновременно выпадают два типа кристаллов с различным габитусом и цветом: оранжевые иголки (**форма I**) и желтые пластинки (**форма II**) (рис. 46). Иголки кристаллизуются в меньшем количестве и со временем перекристаллизовываются в пластинки. Под УФ-облучением иголки ярко люминесцируют желтым цветом, а пластинки – зеленым.



**Рис. 46.** Оптические микроизображения монокристаллов **формы I** и **формы II**

в проходящем свете (а, в) и при УФ-облучении (б, г).

Стрелками указаны направления кристаллографических осей

Полиморфные формы 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 форм входит одна молекула. Конформации молекул **форм I** и **II** отличаются преимущественно торсионными углами  $\varphi$  (C18A-C17A-C8-C9) и  $\varphi'$  (C18B-C17B-C14-C13) (рис. 45), разница значений соответствующих углов равна  $\Delta\varphi = 23^\circ$  и  $\Delta\varphi' = 17^\circ$ . Так как разница торсионных углов  $\Delta\varphi/\Delta\varphi'$  в молекулах разных форм составляет меньше  $25^\circ$ , данные полиморфные модификации связаны конформационной подстройкой [112] (рис. 47).

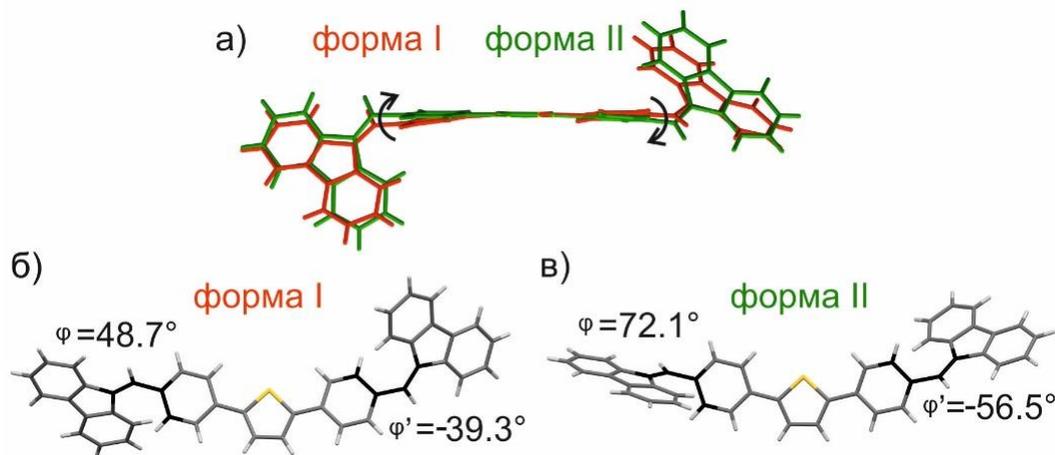


Рис. 47. Конформации молекул в полиморфах I и II VFMP (б, в) и их наложение (а)

В кристаллической структуре обеих полиморфных форм присутствуют C-H... $\pi$ -взаимодействия (рис. 48, табл. 10). В **форме I** молекулы образуют 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... $\pi$ -взаимодействиями.

Вдоль оси  $a$  для I и вдоль оси  $c$  для II полиморфные модификации имеют схожее расположение молекул, которое стабилизируется C<sup>20</sup>-H... $\pi$ -взаимодействиями (рис. 48 б,г). Кроме того, в **форме I** присутствует  $\pi$ - $\pi$ -стекинг между фенилами остовов Th/Ph 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. 48 б,г, табл. 10).

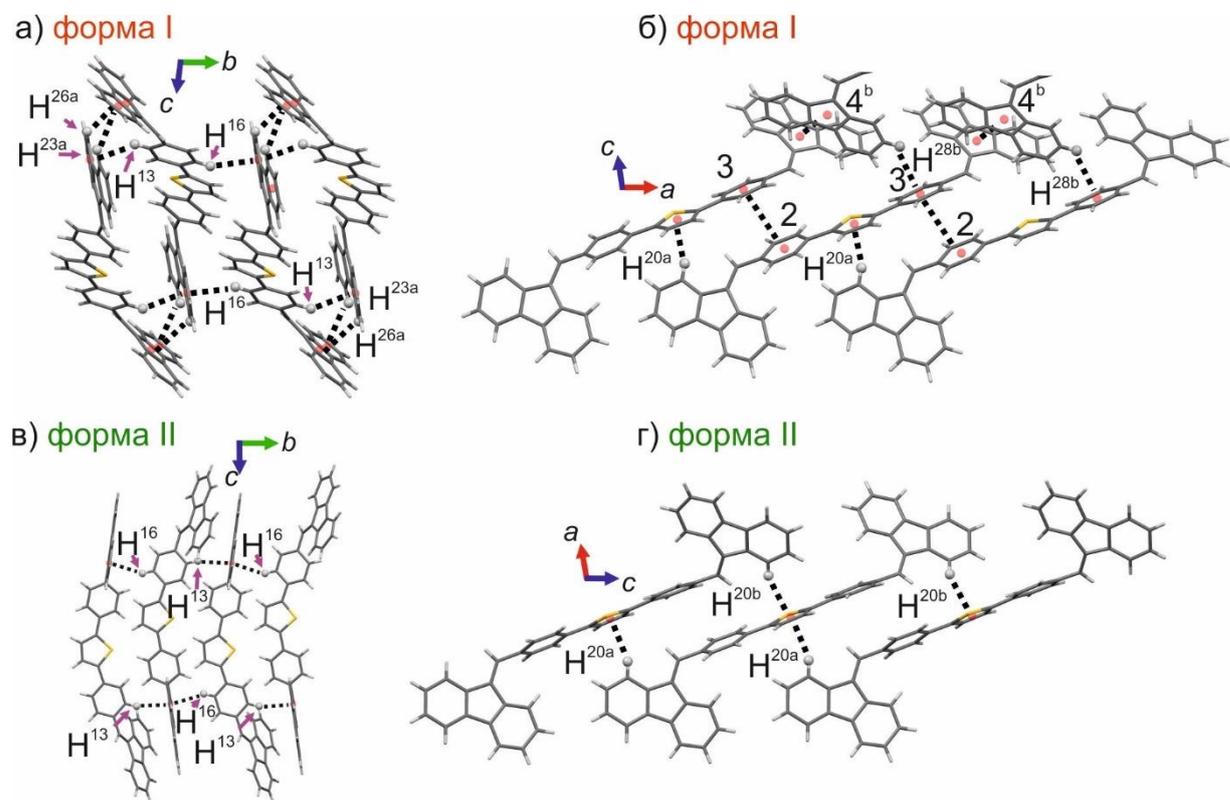


Рис. 48. Кристаллические структуры полиморфных модификаций VFMP.  
Пунктиром указаны C-H... $\pi$ -взаимодействия и  $\pi$ - $\pi$ -стекинг

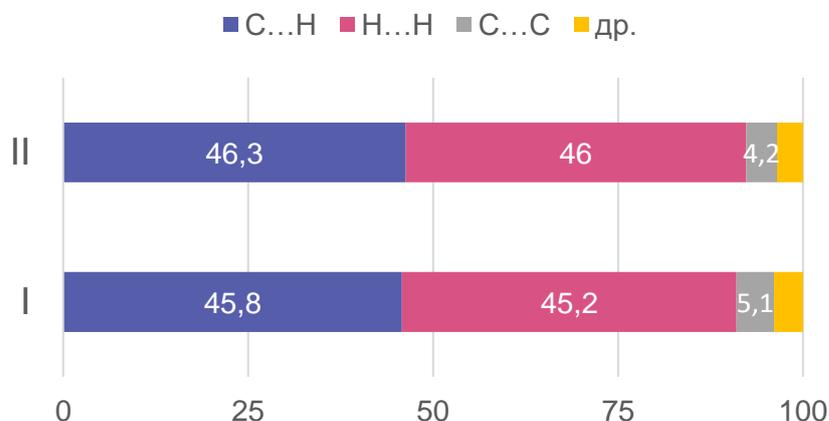
Т а б л и ц а 10

Нековалентные взаимодействия в полиморфных модификациях VFMPТ

	C-H... $\pi$	H...Cg, Å	D <sub>pln</sub> , Å	C-H...Cg, °	$\pi$ ... $\pi$	$\pi$ ... $\pi$ , Å	D <sub>pln</sub> , Å	$\pi$ - $\pi$ , °
<b>I</b>	C <sup>20a</sup> -H... $\pi^1$	2.97	2.81	133	$\pi^2$ ... $\pi^3$	4.04	3.37/3.63	11
	C <sup>28b</sup> -H... $\pi^3$	2.99	2.98	129	$\pi^{4b}$ ... $\pi^{4b}$	4.00	3.51	0
	C <sup>13</sup> -H... $\pi^{6a}$	2.76	2.72	146				
	C <sup>16</sup> -H... $\pi^{6a}$	2.94	2.78	149				
	C <sup>26a</sup> -H... $\pi^{4b}$	3.00	2.91	125				
	C <sup>23a</sup> -H... $\pi^{5b}$	2.98	2.88	143				
<b>II</b>	C <sup>20a</sup> -H... $\pi^1$	2.75	2.75	154				
	C <sup>20b</sup> -H... $\pi^1$	2.78	2.77	147				
	C <sup>13</sup> -H... $\pi^{6a}$	2.77	2.69	164				
	C <sup>16</sup> -H... $\pi^{6a}$	2.98	2.78	140				

H...Cg – расстояние между водородом и центром кольца (центроид), D<sub>pln</sub> – наименьшее расстояние между водородом и плоскостью ароматического кольца. Циклы пронумерованы согласно нумерации на рис. 45.

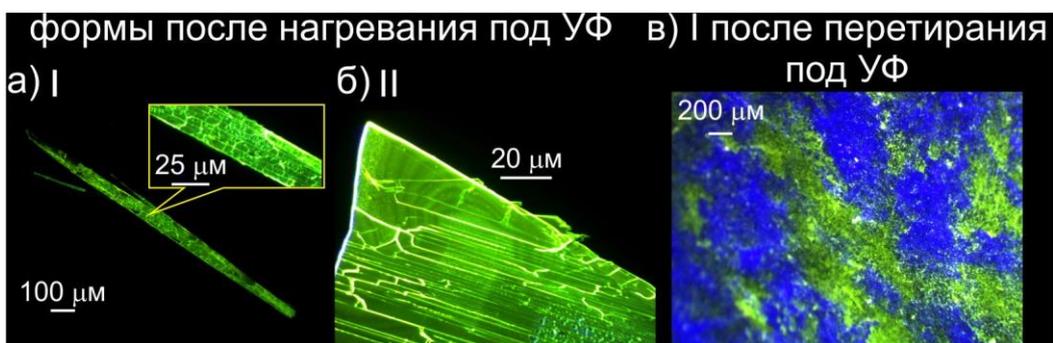
Геометрический анализ межмолекулярных взаимодействий указывает на более широкий набор стабилизирующих взаимодействий в **форме I**. Однако, согласно анализу поверхности Хиршфельда для **форм I** и **II**, вклады межмолекулярных взаимодействий являются близкими (рис. 49).



**Рис. 49.** Вклады нековалентных взаимодействий (%) согласно анализу поверхностей Хиршфельда для полиморфных форм **BFMPТ**. Проценты на гистограмме приведены для основных типов контактов

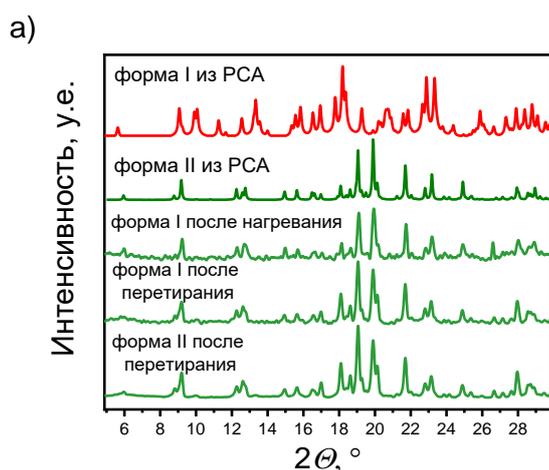
### 3.4.2. Термическая и механическая стабильность полиморфных модификаций **BFMPТ**

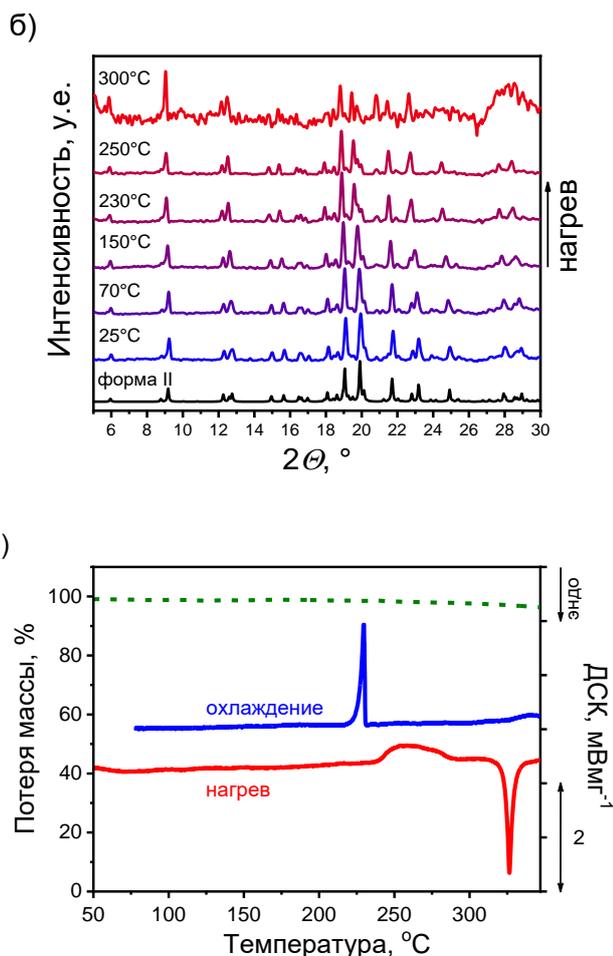
Для того чтобы проверить, как можно влиять на свойства агрегационно-индуцируемой люминесценции (AIE) материалов под воздействием внешним стимулов, кристаллы были нагреты и подвергались механическому воздействию (рис. 50). При нагревании кристаллов **формы I** при 280° в течение 5 секунд происходит изменение цвета фотолюминесценции – с желтого на зеленый (рис. 50а). При этом морфология кристаллов **формы I** остается прежней, однако, данное превращение не является переходом типа «монокристалл-монокристалл», т.к. появляется значительное количество трещин и дефектов. При нагревании в тех же условиях **формы II** не наблюдается изменения цвета фотолюминесценции (рис. 50б), однако, как и в случае **формы I**, наблюдается образование подобных трещин и дефектов. Таким образом, можно предположить, что растрескивание кристалла, в основном, происходит из-за термического воздействия. Кроме того, при механическом воздействии на кристаллы **формы I** также наблюдается изменение цвета фотолюминесценции на зеленый (рис. 50в).



**Рис. 50.** Оптические микроизображения монокристаллов **форм I** (а) и **II** (б) после нагрева и **формы I** после перетирания (в) под УФ-облучением

Дифрактограммы **формы I**, записанные как после нагрева кристаллов так и после механического воздействия на таковые, полностью соответствовали симулированной по монокристалльным данным дифрактограмме **формы II**. Данный факт свидетельствует о том, что кристаллы **формы I** подвергаются необратимому фазовому переходу в **форму II** при нагревании и механическом воздействии (рис. 51а). В свою очередь, кристаллы **формы II** остаются стабильными при перетирании (рис. 51а). Для кристаллов **формы II** были записаны дифрактограммы при переменной температуре вплоть до температуры плавления, согласно которым, **форма II** является термодинамически стабильной вплоть до плавления (рис. 51б). Для смеси форм были записаны экспериментальные кривые ДСК (рис. 51в). При температуре выше 240 °С наблюдается экзотермический пик, указывающий на фазовый переход **формы I** в **II**, после чего **форма II** плавится при 326°С. Кристаллизация **формы II** из расплава при охлаждении происходит ниже 240°С.





**Рис. 51.** Дифрактограммы **форм I и II** после перетирания и **формы I** после нагревания (а);  
дифрактограммы **формы II** при нагревании до 300°C (б);  
ДСК смеси форм при нагревании и охлаждении (в)

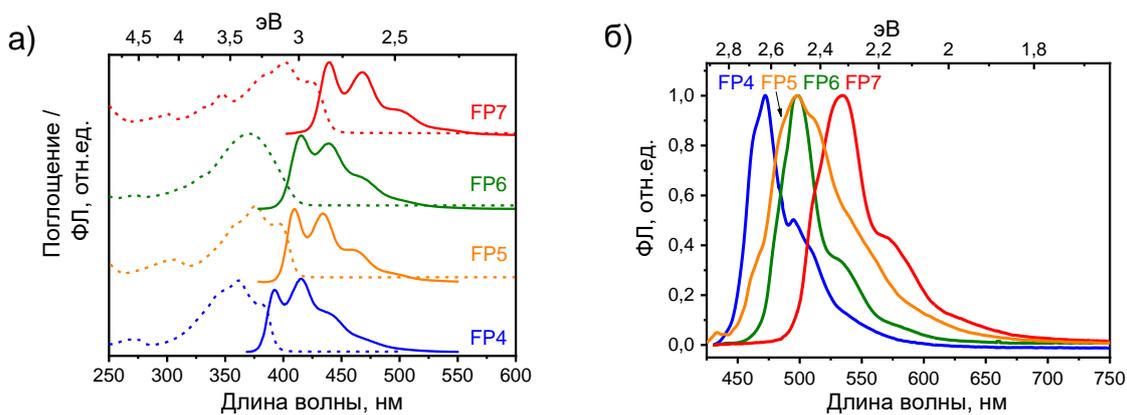
В данном разделе работы исследовался новый конформационно-подвижный люминофор на основе *бис*(4-((9*H*-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена (**BFMPT**) со свойством агрегационно-индуцируемой люминесценции. Монокристаллы данного соединения демонстрируют два цвета фотолюминесценции, в зависимости от полиморфной модификации – оранжевый и зеленый. При этом оранжевый цвет можно изменить на зеленый под воздействием внешних факторов: нагревания и перетирания. Полиморфные формы отличаются конформациями молекул и связаны конформационной подстройкой. Кристаллические структуры форм имеют близкие вклады межмолекулярных взаимодействий.

## ГЛАВА 4. ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ИССЛЕДУЕМЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Оптические свойства исследуемых тиофен- и фуран-фениленов исследовались в растворе и монокристаллах. Для описания взаимосвязи структуры и оптических свойств фуран-фениленовых со-олигомеров далее будет применяться модель *H*- и *J*-агрегации, описанная в литературном обзоре. Данные термины описывают взаимодействие дипольных моментов перехода. *H*-тип агрегации описывает 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 наклонены относительно базальной грани кристалла. Точное отнесение к тому или иному типу агрегации проводится согласно спектрам поглощения/фотолюминесценции соединения в растворе и монокристаллах/наночастицах. Также, в некоторых случаях отнесение можно провести исходя из структуры соединения, если принять расположение дипольных моментов перехода вдоль длинной оси молекулы (ось молекулы, соединяющая углероды находящихся в *para*-положениях концевых фенильных фрагментов).

### 4.1. Оптические свойства незамещенных фуран-фениленов

Напомним, что в незамещенных фуран-фениленовых со-олигомерах длинные оси молекул расположены практически перпендикулярно относительно базальной грани кристаллов, то есть, принимая ориентацию дипольного момента перехода вдоль длинной оси молекул, можно сделать вывод, что дипольные моменты перехода имеют сближенное расположение «бок о бок», что соответствует *H*-агрегации молекул в твердом состоянии. Спектры поглощения и фотолюминесценции в растворе для **FP4**, **FP5** и **FP7** имеют небольшой стоксов сдвиг порядка 0.1 эВ, тогда как для **FP6** – 0.36 эВ (рис. 52а). Низкий стоксов сдвиг можно объяснить конформационной жесткостью фрагментов фуран-фенилен в растворе, тогда как в **FP6** присутствуют фрагменты фенил-фенил, которые являются более подвижными. С увеличением длины цепи сопряжения спектры поглощения и фотолюминесценции растворов и спектры фотолюминесценции монокристаллов сдвигаются в красную область. Данный эффект является ценным инструментом для настройки цвета поглощения и излучения материалов на основе фуран-фениленовых со-олигомеров (рис. 25). Спектры фотолюминесценции монокристаллов, записанные с помощью метода интегрирующей сферы, имеют два пика, небольшое плечо связано с эффектом перепоглощения (рис. 52б).



**Рис. 52.** Спектры поглощения и фотолюминесценции фуран-фениленовых со-олигомеров:

(а) спектры поглощения и фотолюминесценции в растворе;

(б) спектры фотолюминесценции, полученные методом интегрирующей сферы

Незамещенные фуран-фенилены имеют квантовый выход фотолюминесценции в растворе выше 86% (табл. 11). Квантовый выход фотолюминесценции ( $\Phi_F$ ) монокристаллов незамещенных фуран-фениленов варьируется от 45% до 70% и не коррелирует с длиной цепи сопряжения [168].

Т а б л и ц а 11

#### Оптические свойства растворов и монокристаллов FP

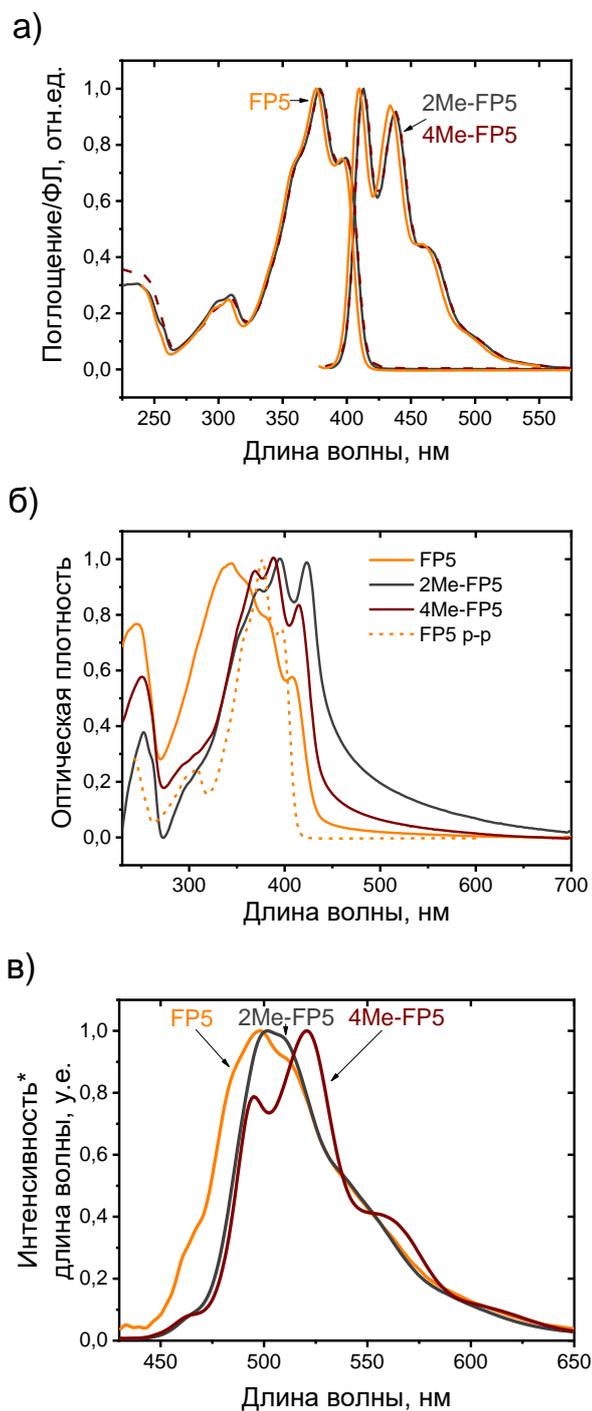
	Раствор				Монокристалл	
	$\lambda_{abs}^*$ , нм	$\lambda_{em}^*$ , нм	Стоксов сдвиг, эВ	$\Phi_F$ , %	$\lambda_{em}$ , нм	$\Phi_F$ , %
<b>FP4</b>	362	391; 415	0.08	96	472	58
<b>FP5</b>	376	410; 434	0.1	91	498	45
<b>FP6</b>	370	416; 439	0.36	90	498	70
<b>FP7</b>	401	440; 468	0.1	99	534	62

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

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

Спектры поглощения и фотолюминесценции в растворе ТГФ для **2Me-FP5** и **4Me-FP5** имеют небольшой батохромный сдвиг относительно спектров **FP5**, который, вероятно, связан со слабым электронодонорным эффектом метильных групп (рис. 53а). Спектры оптической плотности, записанные для перетертых кристаллов **FP5**, **2Me-FP5** и **4Me-FP5** спрессованных с KBr, имеют батохромный сдвиг 0-0 перехода относительно спектра поглощения **FP5** в растворе (рис. 53б). Величина батохромного сдвига для **2Me-FP5** является наибольшей, что коррелирует с большим наклоном молекул в твердом состоянии. Кроме того, согласно максимумам в спектрах оптической плотности можно сделать вывод, что кристаллы **2Me-FP5** и **4Me-FP5** соответствуют *J*-агрегации, а кристаллы **FP5** – *H*-агрегации [169]. Изменение *H*-типа агрегации **FP5** на *J*-агрегацию в **2Me-FP5** и **4Me-FP5** связано с изменением наклона молекул относительно базальной грани кристаллов ( $\delta_{tilt}$ ).

Спектры фотолюминесценции монокристаллов в интегрирующей сфере также имеют батохромный сдвиг, что, связано с эффектом кристаллического поля, изменением поляризуемости среды, и, частично, с изменением *H*-агрегации на *J* для **2Me-FP5** и **4Me-FP5** (рис. 53в).



**Рис. 53.** Оптические спектры **2Me-FP5** и **4Me-FP5** в сравнении с **FP5**:

- (а) спектры поглощения и фотолюминесценции в растворе;
- (б) спектры оптической плотности, измеренные для спрессованных таблеток KBr с перетертыми кристаллами;
- (в) спектры фотолюминесценции в интегрирующей сфере

**2Me-FP5**, **4Me-FP5** имеют квантовый выход фотолюминесценции в растворе выше 86% (табл. 12). Однако введение  $-CH_3$  заместителей и изменение  $H$ -типа агрегации на  $J$ , увеличивает  $\Phi_F$  от 45 % для **FP5** до 80% для **4Me-FP5** (табл. 12). Таким образом, изменение наклона молекул путем введения  $CH_3$  заместителей является удобным инструментом в целях повышения эффективности люминесценции без искажения электронной структуры.

Т а б л и ц а 12

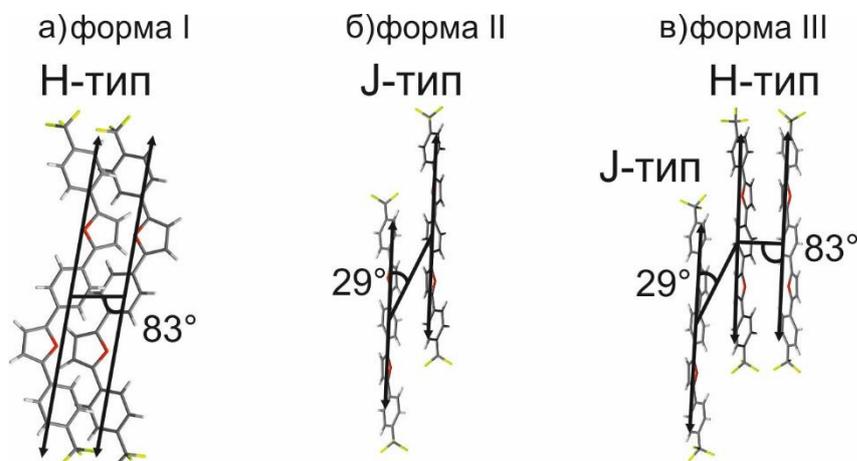
Оптические свойства растворов и монокристаллов **FP**, **2Me-FP5** и **4Me-FP5**

	Раствор			Монокристалл	
	$\lambda_{abs}^*$ , нм	$\lambda_{em}^*$ , нм	$\Phi_F$ , %	$\lambda_{em}$ , 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

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

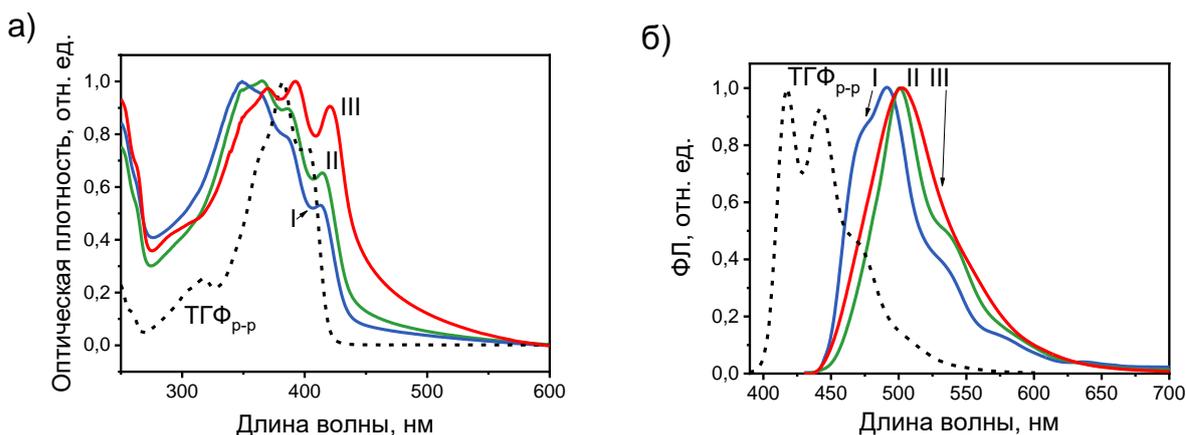
### 4.3. Оптические свойства $CF_3$ -FP5

Для всех полиморфных форм  **$CF_3$ -FP5** было рассчитано направление дипольного момента перехода с помощью теории функционала плотности [172] (рис. 54). Углы между направлениями дипольного момента перехода и прямой соединяющей центры соседних молекул равны:  $83^\circ$  для **формы I**, что соответствует  $H$ -агрегации экситонного взаимодействия;  $29^\circ$  для **формы II**, что соответствует  $J$ -агрегации;  $29^\circ$  и  $83^\circ$  для **формы III**, что соответствует  $H$ - и  $J$ -агрегации, соответственно.



**Рис. 54.** Взаимное расположение дипольных моментов перехода и углы между ними и прямой, соединяющей центры молекул в димерах полиморфных форм  **$CF_3$ -FP5**

0-0 переходы в спектрах оптической плотности полиморфных модификаций имеют батохромный сдвиг относительно спектра поглощения в растворе ТГФ (рис. 55а), спектры фотолюминесценции монокристаллов, записанные в интегрирующей сфере, также имеют батохромный сдвиг относительно спектра фотолюминесценции в растворе ТГФ (рис. 55б). Величина батохромного сдвига больше для структур с  $J$ -типом агрегации [174].



**Рис. 55.** Спектр поглощения **CF<sub>3</sub>-FP5** в растворе ТГФ и спектры оптической плотности для **форм I-III**, перетертых и спрессованных в таблетку с КВг (а); спектры фотолюминесценции **CF<sub>3</sub>-FP5** в растворе ТГФ и в монокристаллах **форм I-III**(б)

Квантовый выход фотолюминесценции монокристаллов **CF<sub>3</sub>-FP5** зависит от типа агрегации и составляет: 51% для **формы I** с *H*-агрегацией и свыше 80% для **формы II** с *J*-агрегацией и **формы III** с *H*- и *J*-агрегациями (табл. 13). Также, были измерены времена жизни фотолюминесценции в растворе и монокристаллах ( $\tau$ ) (табл. 13). Наименьшее значение константы скорости излучательного перехода  $k_r$  обнаружено для **формы I**, наибольшее – для **формы II**, что объясняет низкий квантовый выход фотолюминесценции кристаллов с *H*-агрегацией. Константа скорости излучательного перехода для **формы III** с *H*- и *J*-агрегацией принимает промежуточное значение.

Т а б л и ц а 13

**Квантовые выходы, времена жизни ( $\tau$ ) фотолюминесценции и константы скорости 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
$\Phi_F, \%$	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

#### 4.4. Оптические свойства ВФМРТ

Спектры поглощения и фотолюминесценции **ВФМРТ** исследовались в разных органических растворителях (циклогексане, хлороформе, ацетонитриле, ДМСО, рис. 56а) [173]. Следует отметить, что **ВФМРТ** в растворах имеет большой стоксов сдвиг (табл. 14), что указывает на существенную перестройку молекулярной геометрии в возбужденном состоянии по сравнению с геометрией основного состояния. Квантовый выход фотолюминесценции **ВФМРТ** в органических растворителях составляет меньше 1% (табл. 14), и достигает минимального значения 0.19% в ацетонитриле. Низкую эффективность излучения в растворе можно объяснить быстрым распадом возбужденного состояния из-за внутримолекулярного вращения флуоренилиденовых фрагментов. В частности поэтому, рост квантового выхода фотолюминесценции в растворе ДМСО объясняется большей вязкостью данного растворителя (2.2 сП) по сравнению с ацетонитрилом (0.3 сП).

Для исследования зависимости квантового выхода фотолюминесценции **ВФМРТ** от вязкости были проведены измерения для бинарных смесей ДМСО:глицерин с различной вязкостью (табл. 14, рис. 56б). Варьирование состава смеси (ДМСО:глицерин от 6:1 до 1:1, по массе) не приводит к изменению положения полос поглощения, однако приводит к небольшому гипсохромному сдвигу полос фотолюминесценции (рис. 56б). Значение квантового выхода фотолюминесценции линейно возрастает в диапазоне вязкости 2-10 сП, что объясняется замедлением внутримолекулярных вращений. Однако, данное значение выходит на плато при дальнейшем увеличении вязкости, что можно объяснить увеличением вклада межмолекулярных водородных связей с участием растворителя [175].

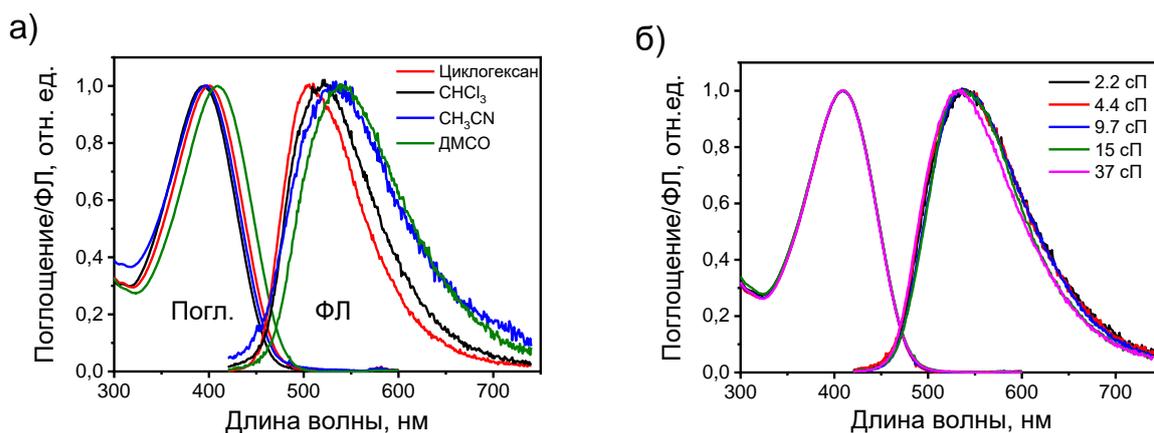


Рис. 56. Спектры поглощения и фотолюминесценции **ВФМРТ** в органических растворителя (а), и в смеси ДМСО:глицерин с варьируемой вязкостью (б)

Оптические свойства ВФМРТ в органических растворителях

Растворитель	$\lambda_{\text{abs}}$ , нм	$\lambda_{\text{em}}$ , нм	Стоксов сдвиг, эВ	$\Phi_F$ , %
Циклогексан	394	505	0.69	0.90
$\text{CHCl}_3$	396	520	0.75	0.51
$\text{CH}_3\text{CN}$	400	532	0.76	0.19
ДМСО (2.2 Сп)	409	540	0.73	0.81
ДМСО:Глицерин (4.4 Сп)	409	540	0.73	1.0
ДМСО:Глицерин (9.7 Сп)	409	540	0.73	1.9
ДМСО:Глицерин (15 Сп)	409	536	0.72	2.3
ДМСО:Глицерин (33 Сп)	409	532	0.70	2.3

Спектры фотолюминесценции монокристаллов ВФМРТ были измерены с использованием метода интегрирующей сферы (рис. 57) [173]. Обе полиморфные модификации оказались эффективно люминесцирующими с квантовыми выходами фотолюминесценции ~40%: **форма I** имеет максимум на 576 нм, **форма II** – на 554 нм. Спектры фотолюминесценции кристаллов после термического воздействия, практически полностью совпадают с таковыми для **формы II**, что еще раз свидетельствует о фазовом переходе **формы I** в **форму II**, и стабильности последней. Таким образом, цвет излучения монокристаллов ВФМРТ можно необратимо изменять с оранжевого на зеленый.

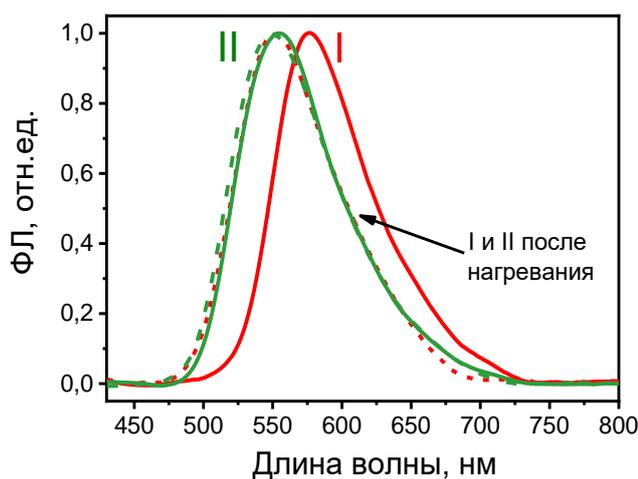


Рис. 57. Спектры фотолюминесценции полиморфных модификаций ВФМРТ до (сплошная линия) и после нагревания (пунктир)

Важным вопросом является влияние термического воздействия и возникновения множества дефектов на эффективность излучения кристаллов **BFMPТ**. Для исследования данного вопроса были измерены квантовые выходы фотолюминесценции кристаллов обеих форм после нагрева. Для обоих образцов квантовый выход фотолюминесценции сохраняется на уровне 40% (табл. 15). Таким образом, трещины и дефекты, возникающие в результате фазового перехода **I** в **II** и термического воздействия на монокристаллы обеих форм существенным образом, не снижают излучающую способность кристаллов **BFMPТ**.

Т а б л и ц а 15

Фотолюминесцентные свойства монокристаллов **BFMPТ**

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	551	38
<b>форма II</b> после нагревания	549	40

Незамещенные фуран-фениленовые со-олигомеры, **2Me-FP5**, **4Me-FP5** и **CF<sub>3</sub>-FP5** являются высоко-люминесцирующими в растворах с квантовым выходом фотолюминесценции выше 86%.  $\Phi_F$  **BFMPТ** в растворах зависит от вязкости растворителя и составляет ниже 2.3%, что связано с быстрым распадом возбужденного состояния молекулы из-за вращений флуоренилиденовых фрагментов. Строгой корреляции между  $\Phi_F$  и длиной цепи сопряжения не обнаружено; однако, при введении терминальных метильных групп в *пара*- и *мета*-положения **FP5** повышается  $\Phi_F$  монокристаллов от 45% для **FP5** до 80% для **2Me-FP5**, что коррелирует с изменением *H*-типа агрегации на *J*-тип.

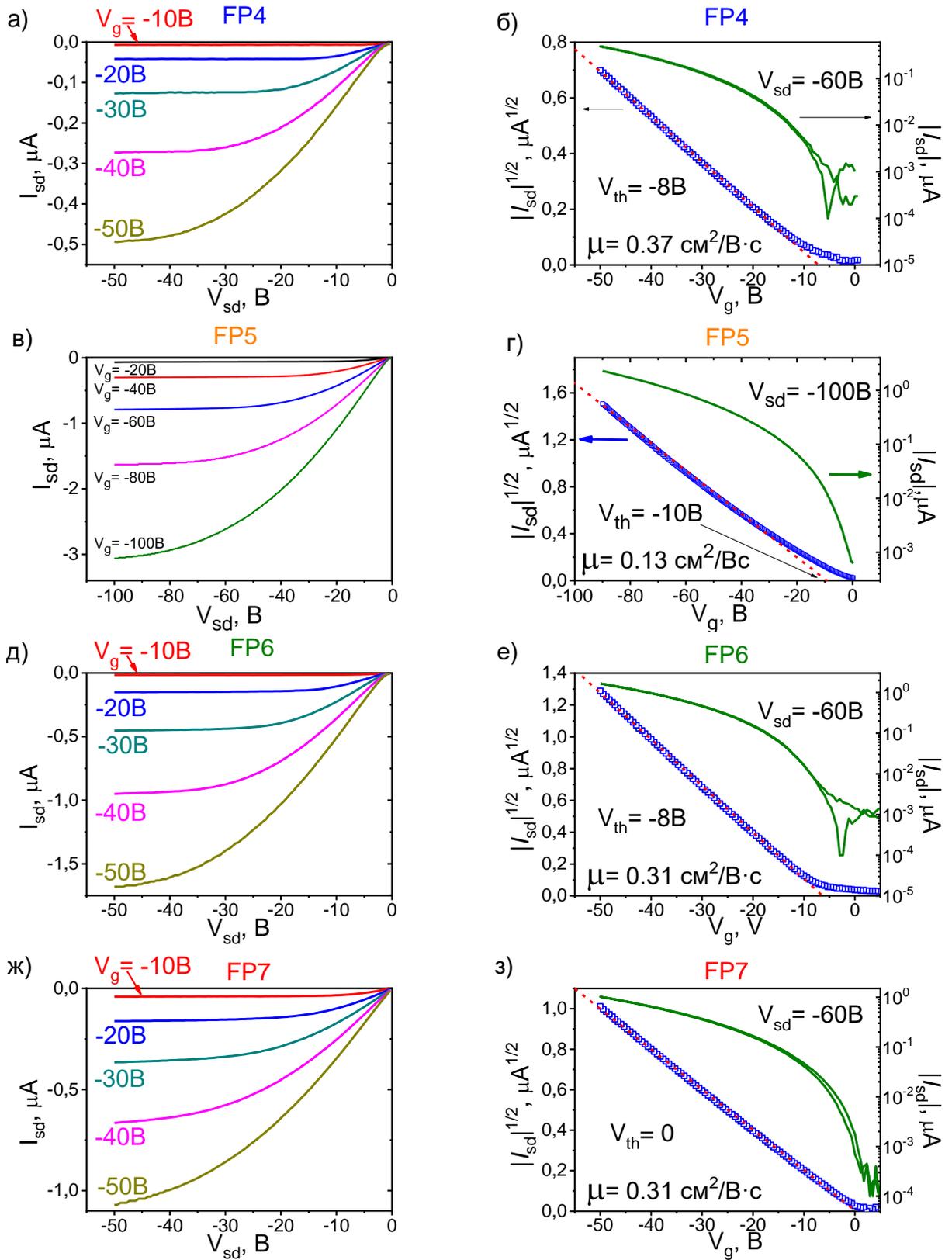
Соединение **CF<sub>3</sub>-FP5** имеет разные значения КВ ФЛ в зависимости от полиморфной модификации. Три полиморфные структуры имеют разные типы агрегации. Квантовый выход фотолюминесценции повышается от 51% для **формы I** с *H*-типом агрегации до 83% и 87% для **форм II** и **III** с *J*-типом и смешанным *H*-/*J*-типом агрегации, соответственно.

Монокристаллы нового конформационно-подвижного агрегационно-индуцированного люминофора на основе бис(4-((9H-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена (**BFMPТ**) демонстрируют два цвета фотолюминесценции, в зависимости от полиморфной модификации – оранжевый и зеленый, при этом, оранжевый цвет можно изменить на зеленый под воздействием внешних факторов: нагревания и перетирания. Разный цвет фотолюминесценции определяется разницей конформаций молекул в формах, где более планарный остов конформера (**формы I**) имеет фотолюминесценцию в более красной области. Квантовый выход фотолюминесценции **BFMPТ** в монокристаллах составляет ~40% и не снижается при термическом воздействии на монокристаллы.

#### 4.5. Подвижность зарядов в кристаллах со-олигомеров FP, 2Me-FP5 и 4Me-FP5

Полупроводниковые свойства исследованы для со-олигомеров **FP** [168], **2Me-FP5** и **4Me-FP5** [169]. Для измерения подвижности зарядов была изготовлена серия (от 3 до 5) транзисторов для каждого со-олигомера, в конфигурации с верхним расположением контактов и затвора. Согласно выходным и передаточным вольтамперным характеристикам транзисторов, все материалы имеют дырочный тип проводимости (рис. 58, 59). Подвижность заряда для монокристаллов незамещенных фуран-фениленов является изотропной и не зависит от направления измерения. Для **2Me-FP5** и **4Me-FP5** подвижность заряда измерялась вдоль роста кристаллов, то есть, вдоль кристаллографической оси *b*.

Подвижность заряда для монокристаллов фуран-фениленовых со-олигомеров составляет:  $\sim 0.3 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  для **FP4**, **FP6**, **FP7** и  $\sim 0.1 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  для **FP5** (рис. 58, табл. 16). Похожее значение подвижности в  $0.3 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  демонстрируют транзисторы на основе 5,5'-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)-2,2'-бифурана [5]. Значение порогового напряжения ( $V_{th}$ ) для **FP4**, **FP5** и **FP6** составляет в среднем  $-13 \text{ В}$ , а для **FP7** близко к нулю (рис. 58, табл. 16). Низкое  $V_{th}$  для **FP7** говорит о низкой плотности глубоких ловушек зарядов на границе монокристалл/диэлектрик, данный эффект является востребованным при работе полевых и светоизлучающих транзисторов.



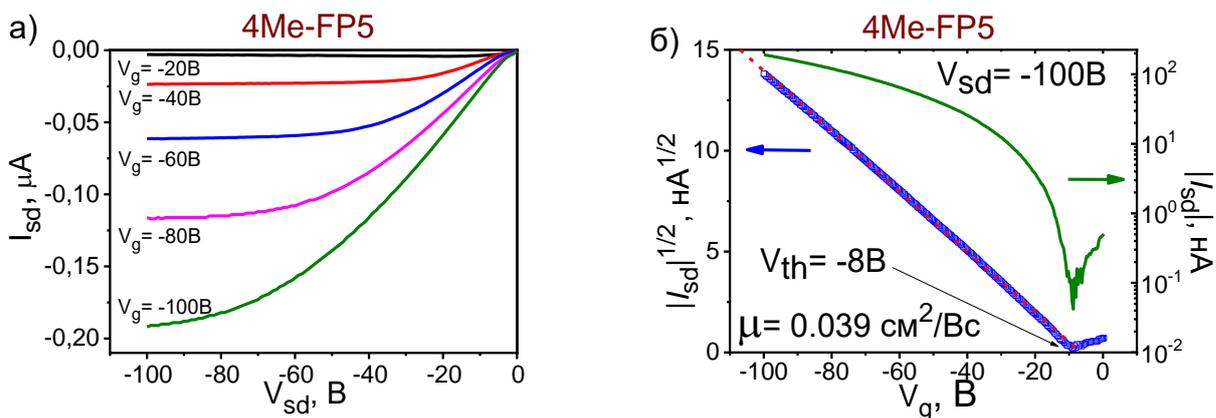
**Рис. 58.** Выходные и передаточные вольтамперные характеристики транзисторов на основе монокристаллов **FP**.

Пороговое напряжение  $V_{th}$  определяется как пересечение прямой линейной аппроксимации функции  $|I_{sd}|^{1/2}(V_g)$  с осью  $x$

Параметры транзисторов на основе монокристаллов незамещенных фуран-фениленов и 4Me-FP5

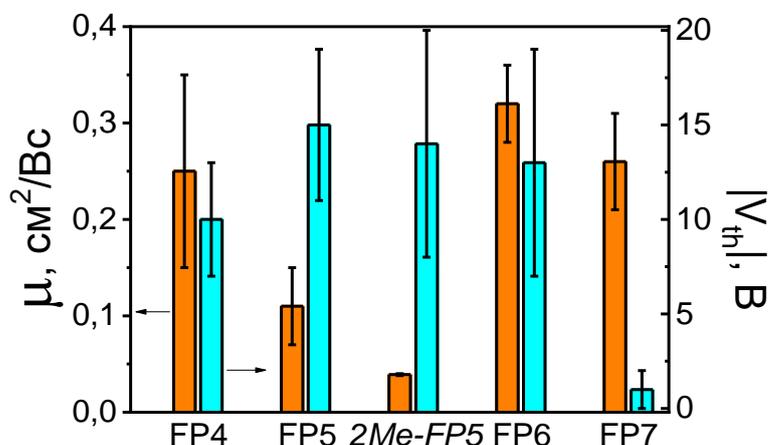
Соединение	Образец №	$W^*$ [мм]	$L^*$ [мм]	$W/L$	$\mu^*$ [см <sup>2</sup> /Вс]	$V_{th}^*$ [В]
FP4	1	0.76	0.49	1.55	0.25	-7
	2	1.19	0.49	2.43	0.10	-15
	3	1.69	0.88	1.92	0.24	-8
	4	1.00	0.54	1.85	0.28	-10
	5	0.56	0.65	0.86	0.37	-8
	среднее:					0.25±0.1
FP5	1	0.95	1.94	1.94	0.065	-19
	2	2.60	3.33	3.33	0.13	-10
	3	1.36	2.23	2.23	0.13	-16
	среднее:					0.11±0.04
4Me-FP5	1	0.58	0.77	0.75	0.039	-8
	2	1.36	0.85	1.60	0.038	-14
	3	0.23	0.44	0.52	0.040	-20
	среднее:					0.039±0.001
FP6	1	0.87	0.60	1.45	0.35	-16
	2	0.89	0.67	1.33	0.29	-16
	3	2.05	0.52	3.94	0.35	-20
	4	2.5	0.72	3.47	0.31	-8
	5	1.20	0.75	1.6	0.28	-6
	среднее:					0.32±0.04
FP7	1	1.48	0.90	1.64	0.31	0
	2	2.17	0.83	2.61	0.31	-1
	3	0.61	0.60	1.01	0.21	0
	4	1.94	0.64	3.03	0.22	-1
	5	1.41	0.83	1.70	0.23	-2
	среднее:					0.26±0.05

Подвижность заряда для **4Me-FP5** составляет 0.04 см<sup>2</sup>/В·с, что в 2.5 раза меньше, чем для **FP5** (табл. 16). Это, по всей видимости, связано с уменьшением расстояния между молекулами. Более того, для кристаллов на основе **2Me-FP5** транспорт зарядов вовсе не обнаружен, что связано с большими межмолекулярными расстояниями. Действительно, вдоль оси  $b$  (направление измерений) ближайшее расстояние между центрами молекул для **2Me-FP5** составляет 6.16 Å, для **4Me-FP5** - 5.49 Å тогда как для димеров в структуре **FP5** – 4.79 Å; таким образом, можно утверждать, что снижение подвижности зарядов коррелирует с увеличением межмолекулярных расстояний, вследствие сдвига молекул вдоль длинных осей.



**Рис. 59.** Выходные и передаточные вольтамперные характеристики транзисторов на основе монокристаллов **4Me-FP5**.

Пороговое напряжение  $V_{th}$  определяется как пересечение прямой линейной аппроксимации функции  $|I_{sd}|^{1/2}(V_g)$  с осью  $x$



**Рис. 60.** Подвижность заряда  $\mu$  и модуль порогового напряжения  $V_{th}$  для монокристаллов незамещенных фуран-фениленов и **4Me-FP5**

Строгой корреляции между подвижностью заряда и длиной цепи сопряжения не обнаружено, однако для со-олигомера **FP7** с наибольшей цепью сопряжения наблюдается уменьшение порогового напряжения транзистора до 0 В, что свидетельствует о снижении концентрации глубоких ловушек заряда на границе монокристалл/диэлектрик (рис. 60). 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 (рис. 60).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С начала 2000-х годов монокристаллы тиофен- и фуран-фениленовых со-олигомеров рассматриваются многообещающими соединениями 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. В литературе частично изучены кристаллические структуры и оптоэлектронные свойства тиофен-фениленовых со-олигомеров, тогда как фуран-фениленовые со-олигомеры исследованы в значительно меньшей степени. Также, использование симметричных объемных заместителей на основе дибензофульвена впервые предпринято и описано в данной работе. Таким образом, анализ кристаллических структур и исследование оптоэлектронных свойств выбранных объектов представляет собой актуальную задачу в равной мере по прикладным и фундаментальным причинам.

Данная работа посвящена установлению взаимосвязи «структура-свойства» для 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 тиафен- 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.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gierschner J., Park, S.Y. Luminescent distyrylbenzenes: tailoring molecular structure and crystalline morphology // *J. Mater. Chem. C.* – 2013. – V. 1. – P. 5818-5832.
2. Dadvand A., Moiseev A.G., Sawabe K., Sun W.-H., Djukic B., Chung I., Takenobu T., Rosei F., Perepichka D.F. Maximizing Field-Effect Mobility and Solid-State Luminescence in Organic Semiconductors // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – V. 51, No. 16. – P. 3837-3841.
3. Hotta S., Yamao T. The thiophene/phenylene co-oligomers: exotic molecular semiconductors integrating high-performance electronic and optical functionalities // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21, No. 5. – P. 1295-1304.
4. Hotta S., Yamao T., Bisri S.Z., Takenobu T., Iwasa Y. Organic single-crystal light-emitting field-effect transistors // *J. Mater. Chem. C.* – 2014. – V. 2, No. 6. – P. 965-980.
5. 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 // *J. Mater. Chem. C.* – 2013. – V. 1, No. 26. – P. 4163-4170.
6. Zaumseil J., Sirringhaus H. Electron and ambipolar transport in organic field-effect transistors // *Chem. Rev.* – 2007. – V. 107, No. 4. – P. 1296-1323.
7. Gierschner J., Varghese S., Park S.Y. Organic Single Crystal Lasers: A Materials View // *Adv. Optical. Mater.* – 2016. – V. 2. – P. 348-364.
8. Nakanotani H., Saito, M., Nakamura, H., Adachi, C. Highly balanced ambipolar mobilities with intense electroluminescence in field-effect transistors based on organic single crystal oligo(p-phenylenevinylene) derivatives // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 95, No. 3. – P. 033308.
9. Fichou D., Dumarcher, V., Nunzi, J.M. One- and two-photon stimulated emission in oligothiophenes single crystals // *Synth. Met.* – 1999. – V. 101, No. 1-3. – P. 610-613.
10. 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.Yu. Molecular Self-Doping Controls Luminescence of Pure Organic Single Crystals // *Adv. Funct. Mater.* – 2018. – V. 28, No. 21. – P. 1800116.
11. Koskin I.P., Mostovich, E.A., Benassi, E., Kazantsev, M.S. A quantitative topological descriptor for linear co-oligomer fusion // *ChemComm.* – 2018. – V. 54, No. 52. – P. 7235-7238.
12. Troisi A. Charge transport in high mobility molecular semiconductors: classical models and new theories // *Chem Soc Rev.* – 2011. – V. 40, No. 5. – P. 2347-2358.

13. Hotta S., Kimura, H., Lee, S.A., Tamaki, T. Synthesis of thiophene/phenylene co-oligomers. II [1]. Block and alternating co-oligomers // *J. Heterocyclic Chem.* – 2000. – V. 37, No. 2. – P. 281-286.
14. Yoshida Y., Tanigaki, N., Yase, K., Hotta, S. Color-tunable highly polarized emissions from uniaxially aligned thin films of thiophene/phenylene co-oligomers // *Adv. Mater.* – 2000. – V. 12, No. 21. – P. 1587-1591.
15. 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.
16. Gierschner J., Cornil J., Egelhaaf H.J. Optical bandgaps of pi-conjugated organic materials at the polymer limit: Experiment and theory // *Adv. Mater.* – 2007. – V. 19, No. 2. – P. 173-191.
17. Milian-Medina B., Varghese, S., Ragni, R., Boerner, H., Orti, E., Farinola, G.M., Gierschner, J. Excited-state switching by per-fluorination of para-oligophenylenes // *J. Chem. Phys.* – 2011. – V. 135, No. 12. – P. 124509.
18. 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 // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127, No. 48. – P. 16866–16881.
19. 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 J. Org. Chem.* – 2016. – V. 12. – P. 1788-1797.
20. Carnerero A.R., Espejo G.L., Real M.J.M., Eckstein B., González-Cano R.C., Melkonyan F.S., Facchetti A., Marks T.J., Casado J., Navarrete J.T.L., Segura J.L., Ortiz R.P. Even and odd oligothiophene-bridged bis-naphthalimides for n-type and ambipolar organic field effect transistors // *J. Mater. Chem. C.* – 2017. – V. 5. – P. 9439-9450.
21. Gidron O., Diskin-Posner, Y., Bendikov, M. alpha-Oligofurans // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132, No. 7. – P. 2148-2150.
22. Campione M., Tavazzi, S., Moret, M., Porzio, W. Crystal-to-crystal phase transition in alpha-quaterthiophene: An optical and structural study // *J. Appl. Phys.* . – 2007. – V. 101, No. 8. – P. 083512.

23. Van Bolhuis F., Wynberg, H., Havinga, E.E., Meijer, E.W., Staring, E.G.J. The X-ray structure and MNDO calculations of  $\alpha$ -terthienyl: A model for polythiophenes // *Synthetic Metals*. – 1989. – V. 30, No. 3. – P. 381-389.
24. Bunz U.H.F. a-Oligofurans: Molecules without a Twist // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – V. 49, No. 30. – P. 5037-5040.
25. Miyata Y., Nishinaga, T., Komatsu, K. Synthesis and structural, electronic, and optical properties of oligo(thienylfuran)s in comparison with oligothiophenes and oligofurans // *J. Org. Chem.* – 2005. – V. 70, No. 4. – P. 1147 – 1153.
26. Horowitz G., Bachet, B., Yassar, A., Lang, P., Demanze, F., Fave, J. L., Garnier, F. Growth and Characterization of Sexithiophene Single Crystals // *Chem. Mater.* – 1995. – V. 7, No. 7. – P. 1337-1341.
27. Siegrist T., Fleming R.M., Haddon R.C., Laudise R.A., Lovinger A.J., Katz H.E., Bridenbaugh P., Davis D.D. The crystal-structure of the high-temperature polymorph of alpha-hexathienyl (alpha-U-6T/HT) // *J. Mater. Res.* – 1995. – V. 10, No. 9. – P. 2170-2173.
28. Miyata Y., Terayama M., Minari T., Nishinaga T., Nemoto T., Isoda S., Komatsu K. Synthesis of Oligo(thienylfuran)s with Thiophene Rings at Both Ends and Their Structural, Electronic, and Field-Effect Properties // *Chem. Asian J.* . – 2007. – V. 2, No. 12. – P. 1492-1504.
29. 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 // *Adv. Funct. Mater.* – 2009. – V. 19, No. 11. – P. 1728-1735.
30. 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 // *J. Mater. Chem. C*. – 2014. – V. 2. – P. 4918-4921.
31. 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 // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V. 97, No. 17. – P. 173301.
32. Hirase R., Ishihara M., Katagiri T., Tanaka Y., Yanagi H., Hotta S. Alkyl-monosubstituted thiophene/phenylene co-oligomers: Synthesis, thin film preparation, and transistor device characteristics // *Org. Electron.* – 2014. – V. 15, No. 7. – P. 1481-1492.
33. 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 // *Cryst. Growth Des.* – 2014. – V. 14. – P. 1726-1737.

34. Gidron O., Bendikov, M. alpha-Oligofurans: an emerging class of conjugated oligomers for organic electronics // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – V. 53, No. 10. – P. 2546-2555.
35. Kabe R., Nakanotani H., Sakanoue T., Yahiro M., Adachi C. Effect of Molecular Morphology on Amplified Spontaneous Emission of Bis-Styrylbenzene Derivatives // *Adv. Mater.* – 2009. – V. 21, No. 40. – P. 4034-4038.
36. 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 // *J.Phys.Chem.Lett.* – 2013. – V. 4. – P. 1597–1602.
37. 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 // *J. Chem. Phys.* – 2005. – V. 123, No. 14. – P. 144914.
38. Bartholomew G.P., Bazan G.C., Bu X., Lachicotte R.J. Packing Modes of Distyrylbenzene Derivatives // *Chem. Mater.* – 2000. – V. 12, No. 5. – P. 1422–1430.
39. 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 // *Chem. Mater.* – 2012. – V. 24, No. 16. – P. 3263-3268.
40. 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 // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121, No. 34. – P. 7787–7799.
41. Varghese S., Park, S.K., Casado, S., Resel, R., Wannemacher, R., Luer, L., Park, S.Y., Gierschner, J. Polymorphism and Amplified Spontaneous Emission in a Dicyano-Distyrylbenzene Derivative with Multiple Trifluoromethyl Substituents: Intermolecular Interactions in Play // *Adv. Funct. Mater.* – 2016. – V. 26, No. 14. – P. 2349-2356.
42. 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 // *Chem. Commun.* – 2001. – V. 0, No. 18. – P. 1740-1741.
43. 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 // *Mater. Chem. Front.* – 2018. – V. 2. – P. 861-890.
44. 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 // *Mater. Chem. Front.* – 2018. – V. 2. – P. 1595-1608.

45. 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 // *Chem. Commun.* – 2006. – V. 2006. – P. 1133-1135.
46. 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 // *Chem. Commun.* – 2007. – P. 70-72.
47. 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 // *Chem. Commun.* – 2007. – P. 40-42.
48. Gopikrishna P., Iyer P.K. Monosubstituted Dibenzofulvene-Based Luminogens: Aggregation-Induced Emission Enhancement and Dual-State Emission // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – V. 120, No. 46. – P. 26556–26568.
49. 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 // *Mater. Chem. Front.* – 2017. – V. 1. – P. 2590-2598.
50. 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 // *Chem. Mater.* – 2018. – V. 30, No. 16. – P. 5610–5620.
51. 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! // *Chem. Rev.* – 2015. – V. 115, No. 21. – P. 11718–11940.
52. Ge, C., Liu, Y., Ye, X., Zheng, X., Han, Q., Liu, J., Tao, X. Dicyanopyrazine capped with tetraphenylethylene: polymorphs with high contrast luminescence as organic volatile sensors // *Mater. Chem. Front.* – 2017. – V. 1. – P. 530-537.
53. Saccone, M., Riebe, S., Stelzer, J., Wölper, C., Daniliuc, C. G., Voskuhl, J., Giese, M. Structure-property relationships in aromatic thioethers featuring aggregation-induced emission: solid-state structures and theoretical analysis // *CrystEngComm.* – 2019. – V. 21. – P. 3097-3105.
54. 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 // *Chem. Mater.* – 2016. – V. 28, No. 15. – P. 5175–5190.

55. 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 // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1993. – No. 24. – P. 1795-1797.
56. Mizuno H., Haku, U., Marutani, Y., Ishizumi, A., Yanagi, H., Sasaki, F., Hotta, S. Single Crystals of 5,5'-Bis(4'-methoxybiphenyl-4-yl)-2,2'-bithiophene for Organic Laser Media // *Adv. Mater.* – 2012. – V. 24, No. 42. – P. 5744-5749.
57. Hotta S., Waragai, K. Alkyl-substituted oligothiophenes - crystallographic and spectroscopic studies of neutral and doped forms // *J. Mater. Chem.* – 1991. – V. 1, No. 5. – P. 835-842.
58. Sun, H., Tottempudi, U.K., Mottishaw, J. D., Basa, P., Putta, A., Sykes, A.G. Strengthening  $\pi$ - $\pi$  Interactions While Suppressing Csp<sup>2</sup>-H $\cdots$  $\pi$  (T-Shaped) Interactions via Perfluoroalkylation: A Crystallographic and Computational Study That Supports the Beneficial Formation of 1-D  $\pi$ - $\pi$  Stacked Aromatic Materials // *Cryst.Growth Des.* – 2012. – V. 12. – P. 5655-5662.
59. Thomas I.R., Bruno, I.J., Cole, J.C., Macrae, C.F., Pidcock, E., Wood, P.A. WebCSD: the online portal to the Cambridge Structural Database // *J. Appl. Crystallogr.* 2010,. – 2010. – V. 43, No. 2. – P. 362-366.
60. Azumi R., Götz, G., Debaerdemaeker, T., Bäuerle, P. Coincidence of the Molecular Organization of  $\beta$ -Substituted Oligothiophenes in Two-Dimensional Layers and Three-Dimensional Crystals // *Chem. Eur. J.* 2000,. – 2000. – V. 6, No. 4. – P. 735-744.
61. Desiraju G.R., Vittal, J.J., Ramanan A. // *Crystal Engineering: A Textbook.* Singapore. World Scientific, 2011. – P. 232.
62. Стив Д.В., Этвуд, Дж.Л. // *Супрамолекулярная химия.* М.: ИКЦ "Академкнига", 2007. – P. 480.
63. Zhang H.Y., Zhang Z.L., Ye. K.Q., Zhang J.Y., Wang Y. Organic Crystals with Tunable Emission Colors Based on a Single Organic Molecule and Different Molecular Packing Structures // *Adv. Mater.* – 2006. – V. 18, No. 18. – P. 2369-2372.
64. Hisamatsu S., Masu H., Takahashi M., Kishikawa K., Kohmoto S. Pairwise Packing of Anthracene Fluorophore: Hydrogen-Bonding-Assisted Dimer Emission in Solid State // *Cryst. Growth Des.* – 2015. – V. 15, No. 5. – P. 2291–2302.
65. Zhao Y., Gao H., Fan Y., Zhou T., Su Z., Liu Y., Wang Y. Thermally Induced Reversible Phase Transformations Accompanied by Emission Switching Between Different Colors of Two Aromatic-Amine Compounds // *Adv. Mater.* – 2009. – V. 21, No. 31. – P. 3165-3169.

66. Wang K., Zhang H., Chen S., Yang G., Zhang J., Tian W., Su Z., Wang Y. Organic Polymorphs: One-Compound-Based Crystals with Molecular-Conformation-and Packing-Dependent Luminescent Properties // *Adv. Mater.* – 2014. – V. 26, No. 35. – P. 6168–6173.

67. Chen S., Liu H., Li Y., Li D., Li Y. Tuning Luminescence and Conductivity through Controlled Growth of Polymorphous Molecular Crystals // *Adv. Electron. Mater.* – 2017. – V. 3, No. 11. – P. 1700132.

68. Yuan M.S., Wang D.E., Xue P., Wang W., Wang J.C., Tu Q., Liu Z., Liu Y., Zhang Y., Wang J. Fluorenone Organic Crystals: Two-Color Luminescence Switching and Reversible Phase Transformations between  $\pi$ - $\pi$  Stacking-Directed Packing and Hydrogen Bond-Directed Packing // *Chem. Mater.* – 2015. – V. 26, No. 7. – P. 2467–2477.

69. Xu Y., Wang K., Zhang Y., Xie Z., Zou B., Ma Y. Fluorescence mutation and structural evolution of a  $\pi$ -conjugated molecular crystal during phase transition // *J. Mater. Chem. C.* – 2016. – V. 4. – P. 1257-1262.

70. 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) // *Adv. Opt. Mater.* – 2017. – V. 5, No. 21. – P. 1700340.

71. Umeyama H., Morokuma, K. The origin of hydrogen bonding ;an energy decomposition study // *JACS.* – 1977. – V. 99. – P. 1316-1332.

72. Desiraju G. R., Steiner, T. // *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology.* Oxford: Oxford University Press, 1999. – P. 507.

73. Steiner T. The Hydrogen Bond in the Solid State // *Angew. Chem. Int. Ed.* . – 2002. – V. 41. – P. 48-76.

74. Reichenbacher K., Süß H.I., Hulliger J. Fluorine in crystal engineering-"the little atom that could" // *Chem. Soc. Rev.* – 2005. – V. 34, No. 1. – P. 22-30.

75. Thalladi V.R., Weiss, H.-C., Bläser, D., Boese, R., Nangia, A., Desiraju, G.R. C–H $\cdots$ F Interactions in the Crystal Structures of Some Fluorobenzenes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – V. 120. – P. 8702-8710.

76. D’Oria E., Novoa, J.J. On the hydrogen bond nature of the C–H $\cdots$ F interactions in molecular crystals. An exhaustive investigation combining a crystallographic database search and ab initio theoretical calculations // *Cryst.Eng.Comm.* – 2008. – V. 10. – P. 423-436.

77. Shimoni, L., Glusker J. P. The geometry of intermolecular interactions in some crystalline fluorine-containing organic compounds // *Struct. Chem.* – 1994. – V. 5. – P. 383–397.

78. Suezawa H., Yoshida, T., Hirota, M., Takahashi, H., Umezawa, Y., Honda, K., Tsuboyama, S., Nishio, M. The CH $\cdots$  $\pi$  interaction as an important factor in the crystal packing

and in determining the structure of clathrates // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 2001. – No. 11. – P. 2053-2058.

79. Dunitz, J.D., Gavezzotti, A., Schweizer, W.B. Molecular shape and intermolecular liaison: Hydrocarbons and fluorocarbons // *Helv. Chem. Acta.* – 2003. – V. 86. – P. 4073-4092.

80. Meyer, E.A., Castellano, R.K., Diederich, F. Interactions with aromatic rings in chemical and biological recognition // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2003. – V. 42. – P. 1210-1250.

81. Desiraju, G.R., Ho, P.S., Kloo, L., Legon, A.C., Marquardt, R., Metrangolo, P., Politzer, P., Resnati, G., Rissanen, K. Definition of the halogen bond (IUPAC Recommendations 2013) // *Pure Appl. Chem.* – 2013. – V. 85. – P. 1711–1713.

82. Bartashevich, E.V., Tsirelson, V.G. Interplay between non-covalent interactions in complexes and crystals with halogen bonds // *Russ. Chem. Rev.* – 2014. – V. 83, No. 12. – P. 1181-1203.

83. Resnati, G., Boldyreva, E., Bombiczi, P., Kawano, M. Supramolecular interactions in the solid state // *IUCRJ.* – 2015. – V. 2. – P. 675-690.

84. Hassel O., Hvorslev, J. The Structure of Bromine 1,4-Dioxanate // *Acta Chem. Scand.* – 1954. – V. 8, No. 5. – P. 873-873.

85. Hassel, O. Structural aspects of interatomic charge-transfer bonding // *Science.* – 1970. – V. 170, No. 3957. – P. 497-502.

86. Shishkin, O.V., Omelchenko, I.V., Kalyuzhny, A.L., Paponov, B.V. Intramolecular S center dot center dot center dot O chalcogen bond in thioindirubin // *Struct. Chem.* – 2010. – V. 21, No. 5. – P. 1005-1011.

87. Nyburg S.C., Szymański, J.T. The effective shape of the covalently bound fluorine atom // *Chem. Commun.* – 1968. – No. 12. – P. 669-671.

88. Nyburg S.C. 'Polar flattening': non-spherical effective shapes of atoms in crystals // *Acta. Cryst. A.* – 1979. – V. 35. – P. 641-645.

89. Clark T., Hennemann, M., Murray, J.S., Politzer, P. Halogen bonding: the sigma-hole. Proceedings of "Modeling interactions in biomolecules II" // *J. Mol. Mod.* – 2007. – V. 13, No. 2. – P. 291-296.

90. Bader R.F.W., Carroll, M.T., Cheeseman, J.R., Chang, C. Properties of atoms in molecules - atomic volumes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – V. 109, No. 26. – P. 7968-7979.

91. Tothadi S., Joseph, S., Desiraju, G.R. Synthons Modularity in Cocrystals of 4-Bromobenzamide with n-Alkanedicarboxylic Acids: Type I and Type II Halogen···Halogen Interactions // *Cryst.Growth Des.* – 2013. – V. 13, No. 7. – P. 3242–3254.

92. Varadwaj P.R., Varadwaj, A., Marques, H.M. Halogen Bonding: A Halogen-Centered Noncovalent Interaction Yet to Be Understood // *INORGANICS*. – 2019. – V. 7, No. 3. – P. 40.
93. Politzer P., Lane, P., Concha, M.C., Ma, Y.G., Murray, J.S. An overview of halogen bonding // *J. Mol. Mod.* – 2007. – V. 13, No. 2. – P. 305-311.
94. Bondi A. Van der Waals volumes and radii // *J. Phys. Chem. A*. – 1964. – V. 68, No. 3. – P. 441–451.
95. Reichenbacher, K., Suss, H.I., Hulliger, J. Fluorine in crystal engineering—“the little atom that could” // *Chem. Soc. Rev.* – 2005. – V. 34. – P. 22–30.
96. Barceló-Oliver M., Estarellas C., García-Raso A., Terrón A., Frontera A., Quiñonero D., Mata I., Molins E., Deyà P. M. Experimental and theoretical study of uracil derivatives: the crucial role of weak fluorine–fluorine noncovalent interactions // *CrystEngComm*. – 2010. – V. 12, No. 11. – P. 3758-3767.
97. Baker, R.J., Colavita, P.E., Murphy, D.M., Platts, J.A., Wallis, J.D. Fluorine-Fluorine Interactions in the Solid State: An Experimental and Theoretical Study // *J. Phys. Chem. A*. – 2012. – V. 116. – P. 1435–1444.
98. Alkorta, I., Elguero, J. Fluorine–Fluorine Interactions: NMR and AIM Analysis // *Struct. Chem.* – 2004. – V. 15. – P. 117–120.
99. Cruz-Cabeza, A.J., Reutzel-Edens, S.M., Bernstein, J. Facts and fictions about polymorphism // *Chem Soc Rev.* – 2015. – V. 44. – P. 8619-8635.
100. Gavezzotti A. Generation of possible crystal-structures from the molecular-structure for low-polarity organic-compounds // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – V. 113, No. 12. – P. 4622-4629.
101. Kumar S.S., Nangia, A.A. A new conformational polymorph of N-acetyl-L-cysteine. The role of S-H...O and C-H...O interactions // *CrystEngComm*. – 2013. – V. 15. – P. 6498-6505.
102. Chemburkar S.R., Bauer, J., Deming, K., Spiwek, H., Patel, K., Morris, J., Henry, R., Spanton. S., Dziki, W., Porter, W., Quick, J., Bauer, P., Donaubaue, J., Narayanan, B.A., Soldani, M., Riley, D., McFarland, K. Dealing with the Impact of Ritonavir Polymorphs on the Late Stages of Bulk Drug Process Development // *Org. Process Res. Dev.* – 2000. – V. 4, No. 5. – P. 413–417.
103. Nassau K. // *The Physics and Chemistry of Color. The fifteen causes of color*. New York: Wiley-Interscience, 2001. – P. 496.
104. Wiscons R.A., Bellas, M.K., Bennion, J.C., Matzger, A.J. Detonation Performance of Ten Forms of 5,5'-Dinitro-2H,2H'-3,3'-bi-1,2,4-triazole (DNBT) // *Cryst.GrowthDes.* – 2019. – V. 18, No. 12. – P. 7701-7707.

105. Yang Z.W., Wang, H.J., Ma, Y., Huang, Q., Zhang, J.C., Nie, F.D., Zhang, J.H., Li, H.Z. Isomeric Cocrystals of CL-20: A Promising Strategy for Development of High-Performance Explosives // *Cryst.GrowthDes.* – 2018. – V. 18, No. 11. – P. 6399-6403.
106. Chickos J.S., Braton, C.M., Hesse, D.G., Liebman, J.F. Estimating entropies and enthalpies of fusion of organic-compounds // *J. Org. Chem.* – 1991. – V. 56, No. 3. – P. 927-938.
107. Lehmann O. Die Krystallanalyse oder die chemische Analyse durch Beobachtung der Krystallbildung mit Hülfe des Mikroskops mit theilweiser Benutzung seines Buches über Molekularphysik // *Nature.* – 1891. – V. 44, No. 1126. – P. 76-76.
108. Ostwald W. Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper // *Book Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper / Editor, 1897.* – P. 289.
109. Bernstein J., Davey, R.J., Henck, J.O. Concomitant polymorphs // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1999. – V. 38, No. 23. – P. 3440-3461.
110. Volmer M. // *Kinetik der phasenbildung.* Leipzig: T. Steinkopf, 1939. – P. 220.
111. Reed S.M., Weakley, T.J.R., Hutchison, J.E. Polymorphism in a conformationally flexible substituted anthraquinone; A crystallographic, thermodynamic, and molecular modeling study // *Cryst. Eng.* – 2000. – V. 3, No. 2. – P. 85-99.
112. Cruz-Cabeza, A. J., Bernstein, J. Conformational Polymorphism // *Chem. Rev.* – 2014. – V. 114. – P. 2170-2191.
113. Chung H., Diao Y. Polymorphism as an emerging design strategy for high performance organic electronics // *Journal of Materials Chemistry C.* – 2016. – V. 4. – P. 3915-3933.
114. 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) // *Adv. Optical Mater.* – 2017. – V. 5. – P. 1700340.
115. Troisi, A., Orlandi, G. Band Structure of the Four Pentacene Polymorphs and Effect on the Hole Mobility at Low Temperature // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – P. 1849-1856.
116. Takeya J., Yamagishi, M., Tominari, Y., Nakazawa, Y., Kuroda, T., Ikehata, S., Uno, M., Nishikawa, T., Kawase, T. Very High Mobility Organic Single-Crystal Transistors with In-Crystal Conduction Channels // *Appl. Phys. Lett.* . – 2007. – V. 90. – P. 102120–102123.
117. Giri, G., Li, R.P., 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 // *Nat. Commun.* – 2014. – V. 5. – P. 3573.

118. Pithan, L. Cocchi. C., Zschiesche, H., Weber, C., Zykov, A., Bommel, S., Leake, S. J., Schafer, P., Draxl, C., Kowarik, S. Light Controls Polymorphism in Thin Films of Sexithiophene // *Cryst.Growth Des.* – 2015. – V. 15. – P. 1319-1324.
119. Smith M. B., Michl, J. Singlet Fission // *Chem. Rev.* – 2010. – V. 110, No. 11. – P. 6891-6936.
120. Zimmerman P.M., Bell, F., Casanova, D., Head- Gordon, M. Mechanism for Singlet Fission in Pentacene and Tetracene: From Single Exciton to Two Triplets // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133, No. 49. – P. 19944-19952.
121. Bredas J.L., Calbert J.P., da Silva D.A., Cornil J. Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* – 2002. – V. 99, No. 9. – P. 5804-5809.
122. Jiang, H., Yang, X., Cui, Z., Liu, Y. Phase dependence of single crystalline transistors of tetrathiafulvalene // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 91. – P. 123505.
123. He, T., Stolte, M., Burschka, C., Hansen, N. H., Musiol, T., Kalblein, D., Pflaum, J., Tao, X., Brill, J., Wurthner, F. Single-crystal field-effect transistors of new Cl-2-NDI polymorph processed by sublimation in air // *Natur. Comm.* – 2015. – V. 6. – P. 5954.
124. Stevens, L.A., Goetz, K.P., Fonari, A., Shu, Y., Williamson, R.M., Bredas, J.-L., Coropceanu, V., Jurchescu, O.D., Collis, G.E. Temperature-Mediated Polymorphism in Molecular Crystals: The Impact on Crystal Packing and Charge Transport // *Chem. Mater.* – 2015. – V. 27. – P. 112-118.
125. Huang, L., Liao, Q., Shi, Q., Fu, H., Ma, J., Yao, J. Rubrene micro-crystals from solution routes: their crystallography, morphology and optical properties // *J. Mater. Chem.* – 2010. – V. 20. – P. 159-166.
126. 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 // *Jpn J Appl Phys.* – 2010. – V. 49. – P. 085502.
127. Kitamura, C., Ohara, T., Kawatsuki, N., Yoneda, A., Kobayashi, T., Naito, H., Komatsu, T., Kitamura, T. Conformational polymorphism and optical properties in the solid state of 1,4,7,10-tetra(n-butyl)tetracene // *CrystEngComm.* – 2007. – V. 9. – P. 644-647.
128. Du, X., Xu, F., Yuan, M.-S., Xue, P., Zhao, L., Wang, D.-E., Wang, W., Tu, Q., Chen, S.-W., Wang, J. Reversible luminescence color switching in the crystal polymorphs of 2,7-bis(2'-methyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-fluorenone by thermal and mechanical stimuli // *J. Mater. Chem. C.* – 2016. – V. 4. – P. 8724-8730.

129. Guan, J., Xu, F., Tian, C., Pu, L., Yuan, M.-S., Wang, J. Tricolor luminescence switching by thermal and mechanical stimuli in the crystal polymorphs of pyridyl substituted fluorene // *Chem. Asian J.* – 2018. – V. 14. – P. 216-222.
130. Rogers J.A., Bao, Z., Baldwin, K., Dodabalapur, A., Crone, B., Raju, V. R., Kuck, V., Katz, H., Amundson, K., Ewing, J., Drzaic, P. Paper-like electronic displays: Large-area rubber-stamped plastic sheets of electronics and microencapsulated electrophoretic inks // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* – 2001. – V. 98, No. 9. – P. 4835-4840.
131. Sirringhaus H., Kawase, T., Friend, R.H. High-resolution ink-jet printing of all-polymer transistor circuits // *MRS Bull.* – 2001. – V. 26, No. 7. – P. 539-543.
132. 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 // *App. Phys. Lett.* – 2006. – V. 88, No. 12. – P. 123502.
133. Baude P.F., Ender, D.A., Haase, M.A., Kelley, T.W., Muyres, D.V., Theiss, S.D. Pentacene-based radio-frequency identification circuitry // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 82, No. 22. – P. 3964-3966.
134. Veres J., Ogier, S., Lloyd, G., de Leeuw, D. Gate insulators in organic field-effect transistors // *Chem. Mat.* – 2004. – V. 16, No. 23. – P. 4543-4555.
135. Holstein T. Studies of polaron motion : Part I. The molecular-crystal model // *Annals of Physics.* – 1959. – V. 8. – P. 325-342.
136. Holstein T. Studies of polaron motion : Part II. The "small" polaron // *Annals of Physics.* – 1959. – V. 8. – P. 343-389.
137. Vissenberg, M.C.J.M., Matters, M. Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 57, No. 20. – P. 12964-12967.
138. Ishii H., Sugiyama, K., Ito, E., Seki, K. Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic metal and organic organic interfaces // *Adv. Mater.* – 1999. – V. 11, No. 8. – P. 605.
139. Burgi L., Richards, T.J., Friend, R.H., Sirringhaus, H. Close look at charge carrier injection in polymer field-effect transistors // *J. Appl. Phys.* – 2003. – V. 94, No. 9. – P. 6129-6137.
140. Park B., Im K. J., Cho K., Kim S. Electrical characteristics of gold nanoparticle-embedded MIS capacitors with parylene gate dielectric // *Org. Electron.* – 2008. – V. 9, No. 5. – P. 878-882.
141. Majewski L.A., Schroeder, R., Grell, M. Organic field-effect transistors with electroplated platinum contacts // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V. 85, No. 15. – P. 3620-3622.

142. Adi M., Yohannes T., Solomon T. Solid-State Photoelectrochemical Device Based on Poly(3-Hexylthiophene) and an Ion Conducting Polymer Electrolyte, Amorphous Poly(Ethylene Oxide) Complexed With I-3(-)/I- Redox Couple // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* – 2004. – V. 83, No. 2-3. – P. 301-310.
143. Ivanovic N., Radisavljevic I., Marjanovic D., Bojanic S., Carreras C. Molecular size and conformational effects on oligophenylene's electronic and vibrational properties // *J. Polym. Sci. B.* – 2006. – V. 44, No. 13. – P. 1783-1794.
144. Kawase T., Shimoda, T., Newsome, C., Sirringhaus, H., Friend, R. H. Inkjet printing of polymer thin film transistors // *Thin Solid Films.* – 2003. – V. 438. – P. 279-287.
145. Afzali A., Dimitrakopoulos, C.D., Breen, T.L. High-performance, solution-processed organic thin film transistors from a novel pentacene precursor // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124, No. 30. – P. 8812-8813.
146. Facchetti A., Yoon, M.H., Marks, T.J. Gate dielectrics for organic field-effect transistors: New opportunities for organic electronics // *Adv. Mater.* 2005,. – 2005. – V. 17, No. 14. – P. 1705-1725.
147. De Boer R.W.I., Gershenson, M.E., Morpurgo, A.F., Podzorov, V. Organic single-crystal field-effect transistors // *Phys. Status Solidi.* – 2004. – V. 201, No. 6. – P. 1302-1331.
148. Lee J., Kim, J.H., Im, S. Pentacene thin-film transistors with Al<sub>2</sub>O<sub>3+x</sub> gate dielectric films deposited on indium-tin-oxide glass // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V. 83, No. 13. – P. 2689-2691.
149. Bartic C., Jansen, H., Campitelli, A., Borghs, S. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as gate dielectric material for low-voltage organic thin-film transistors // *Org. Electron.* – 2002. – V. 3, No. 2. – P. 65-72.
150. Lin Y.Y., Gundlach, D.J., Nelson, S.F., Jackson, T.N. Pentacene-based organic thin-film transistors // *IEEE Trans. Electron Devices.* – 1997. – V. 44, No. 8. – P. 1325-1331.
151. Schoen J.H., Kloc, C., Batlogg, B. On the intrinsic limits of pentacene field-effect transistors // *Org. Electron.* – 2000. – V. 1, No. 1. – P. 57-64.
152. Afzali A., Kagan, C.R., Traub, G.P. N-sulfinylcarbamate-pentacene adduct: A novel pentacene precursor soluble in alcohols // *Synth. Met.* – 2005. – V. 155, No. 3. – P. 490-494.
153. Anthony J.E., Brooks, J.S., Eaton, D.L., Parkin, S.R. Functionalized pentacene: Improved electronic properties from control of solid-state order // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123, No. 38. – P. 9482-9483.
154. Payne M.M., Parkin, S.R., Anthony, J.E., Kuo, C.C., Jackson, T.N. Organic field-effect transistors from solution-deposited functionalized acenes with mobilities as high as 1 cm<sup>2</sup>/V-s // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127, No. 14. – P. 4986-4987.

155. 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. – V. 303, No. 5664. – P. 1644-1646.
156. Gierschner J., Huang, Y.S., Van Averbeke, B., Cornil, J., Friend, R.H., Beljonne, D. Excitonic versus electronic couplings in molecular assemblies: The importance of non-nearest neighbor interactions // *J. Chem. Phys.* – 2009. – V. 130, No. 4. – P. 044105.
157. Kasha M., Rawls, H. R., Ashraf El-Bayoumi, M. . The exciton model in molecular spectroscopy // *Pure Appl. Chem.* – 1965. – V. 11. – P. 371-392.
158. Milian-Medina B., Gierschner, J. pi-Conjugation // *WIREs Comput. Mol. Sci.* – 2012. – V. 2, No. 4. – P. 513-524.
159. SAINT. Data Reduction and Frame Integration Program for the CCD Area-Detector System // *Book Data Reduction and Frame Integration Program for the CCD Area-Detector System / Editor.* – Madison, Wisconsin, USA, 1997-2006.
160. Sheldrick G.M. SADABS // *Book SADABS / Editor.* – Goettingen, Germany: Institute for Inorganic Chemistry, University of Goettingen, 1996.
161. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // *Acta. Cryst. A.* – 2008. – V. 64. – P. 112-122.
162. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta. Cryst. C.* – 2015. – V. 71. – P. 3-8.
163. Spek A.L. Structure validation in chemical crystallography // *Acta. Cryst. D.* – 2009. – V. 65. – P. 148-155.
164. Turner, M.J., Mckinnon, J. J., Wolff, S.K., Grimwood, D.J., Spackman, P.R., Jayatilaka, D. S. Spackman, M. A. CrystalExplorer17 // *University of Western Australia.* – 2017.
165. Jayatilaka, D., Grimwood, D. J. Tonto: A Fortran Based Object-Oriented System for Quantum Chemistry and Crystallography // *Computational Science – ICCS.* – 2003. – V. 4. – P. 142-151.
166. Brouwer A.M. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* – 2011. – V. 83, No. 12. – P. 2213–2228.
167. deMello J.C., Wittmann H.F., Friend R.H. An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency // *Adv. Mater.* – 1997. – V. 9, No. 3. – P. 230-232.
168. 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.

169. 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. – P. 1809-1815.

170. 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 // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 46, No. 11. – P. 7478-7482.

171. 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 // *J. Phys. Chem. C.* – 2017. – V. 121, No. 42. – P. 23359–23369.

172. 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. Cryst. B.* – 2018. – V. 74. – P. 450-457.

173. 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-((9Hfluoren-9-ylidene)methyl)phenyl)thiophene Single Crystals // *Mater. Chem. Front.* – 2019. – V. 3, No. 8. – P. 1545-1554.

174. Egelhaaf H.-J., Gierschner J., Oelkrug D. Polarizability effects and energy transfer in quinquethiophene doped bithiophene and OPV films // *Synth. Met.* – 2002. – V. 127. – P. 221-227.

175. Sherin P.S., Grilj, J., Tsentalovich, Y.P., Vauthey, E. Ultrafast Excited-State Dynamics of Kynurenine, a UV Filter of the Human Eye // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – V. 113, No. 14. – P. 4953-4962.