

УДК 541.64:547.1'128

СИНТЕЗ И ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ НОВОГО КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА С ФРАГМЕНТАМИ [1] БЕНЗОТИЕНО[3,2-В][1]БЕНЗОТИОФЕНА В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

© 2024 г. И. О. Гудкова^{a,*}, Е. А. Заборин^a, О. В. Борщев^a, А. В. Бакиров^{a,b}, С. Н. Чвалун^{a,b}, С. А. Пономаренко^a

^aИнститут синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70

^bНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”
123182 Москва, пл. Академика Курчатова, 1

*e-mail: i.gudkova@ispm.ru

Поступила в редакцию 28.03.2024 г.

После доработки 10.04.2024 г.

Принята в печать 03.06.2024 г.

Описан синтез нового карбосилан-силоксанового полимера $[\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}_{11}-\text{ВТВТ}-\text{C}_{11}]_n$ с фрагментами [1]бензотиено[3,2-в][1]бензотиофена (ВТВТ) в основной цепи. Синтез мономеров осуществлен путем последовательного введения функциональных алкильных заместителей в ядро ВТВТ с использованием реакции Фриделя–Крафтса с последующим восстановлением кето-группы. Целевой полимер получен по реакции гидросилилирования между 2,7-бис-(10-ундецен-1-ил)-ВТВТ и 2,7-бис-(11-(1,1,3,3-тетраметилдисилоксан)-ундецил)-ВТВТ. Все новые соединения получены с высокой чистотой, что подтверждено методами спектроскопии ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C , гель-проникающей хроматографии и элементного анализа. Структура и фазовое поведение синтезированного полимера исследованы методами дифференциальной сканирующей калориметрии, поляризационной оптической микроскопии и рентгеноструктурного анализа, а также определены тип упорядочения вещества и природа фазовых переходов в цикле нагревания и охлаждения.

DOI: 10.31857/S2308114724010088, EDN: MFRCMS

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время поиск новых эффективных функциональных материалов для органической электроники представляет собой перспективное направление исследований, поскольку они обладают рядом преимуществ, такими как легкость, механическая гибкость, относительная простота синтеза и изготовления из них электронных устройств [1]. Сегодня органические полупроводниковые материалы имеют множество применений: на их основе получают органические светоизлучающие диоды, органические фотовольтаические элементы, органические полевые транзисторы (ОПТ) [2–4]. ОПТ привлекают все больше внимания, поскольку в качестве активного слоя в них может быть использован широкий спектр органических полупроводниковых материалов с различными оптоэлектронными характеристиками, кроме того, их преимуществом является возможность создания

высокочувствительных сенсорных устройств на их основе [5–8]. Монослойные ОПТ дают возможность прямого исследования чувствительности транспорта носителей заряда к молекулярной упаковке, морфологии пленки, температуре, электрическому полю и т.д. [9, 10].

Устройства на основе ОПТ отличаются простотой изготовления, при этом одним из способов нанесения полупроводниковых материалов на подложку является технология струйной печати [11, 12]. Это способствует развитию химии полимеров, поскольку такие материалы наиболее подходят для данного типа печати, а также они достаточно устойчивы в обычных условиях окружающей среды, т.е. в присутствии кислорода и влаги воздуха. Технология струйной печати представляет собой высокоэффективный метод, поскольку для нанесения на произвольную подложку требуются пиколитровые объемы жидкости с использованием бесконтактного способа цифровой печати [13].

В свою очередь, интеграция функциональных фрагментов в полимерную цепочку позволяет создавать материалы с заданными оптоэлектронными характеристиками при сохранении высокой стабильности устройств на их основе в условиях окружающей среды [14]. Совмещение алкил-производных ВТВТ с различными полимерами приводит к увеличению дырочной подвижности в полупроводниковых пленках и большей стабильности устройств по сравнению с исходными низкомолекулярными органическими полупроводниками. Известны успешные комбинации 2,7-диоктил[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (С8-ВТВТ) как с несопряженным полимером – полистиролом, так и с сопряженным сополимером индаценодитиофена и бензотиадиазола [15–17], применение которых приводит к получению тонких полупроводниковых пленок с высокой дырочной подвижностью, а также большей стабильностью устройств на их основе.

В работах [18, 19] описаны самособирающиеся монослойные ОПТ, изготовленные на основе силоксанового димера диалкил[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (D2-C₁₁-ВТВТ-С₆), способного к образованию полупроводникового монослоя на границе раздела вода–воздух в Ленгмюровской ванне. Такие соединения являются перспективными материалами для монослойных ОПТ, поскольку входящие в состав их молекул фрагменты ВТВТ обеспечивают как высокую подвижность носителей зарядов, так и высокую устойчивость на воздухе [20, 21]. Вместе с тем, кремнийорганические фрагменты придают гибкость подобным материалам и способны образовывать монослои на поверхности воды за счет атомов кислорода в структуре. Полученные на основе данного димера ОПТ показали высокую дырочную подвижность и стабильность на воздухе. Однако у таких соединений есть существенный недостаток – низкая вязкость, которая не позволяет наносить его методами струйной печати. В связи с этим, в настоящей работе впервые разработан подход к получению полимерных аналогов силоксановых димеров диалкил-ВТВТ. В результате был предложен, синтезирован и охарактеризован новый кремнийорганический полимер, содержащий фрагменты [1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена в основной цепи и исследовано его фазовое поведение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы анализа

Спектры ЯМР ¹H регистрировали на спектрометре “Bruker WP-250 SY” на частоте 250 МГц с использованием сигнала ДМСО-d⁶ (2.49

м.д.) и ацетон-d⁶ (2.04 м.д.) в качестве внутреннего стандарта. Спектры ЯМР ¹³C записывали на спектрометре “Bruker Avance II 300” на частоте 75 МГц. В случае спектроскопии ЯМР ¹H анализируемые соединения брали в виде 1%-ных растворов в CDCl₃. В случае спектроскопии ЯМР ¹³C анализируемые соединения брали в виде 5%-ных растворов в CDCl₃. Затем спектры обрабатывали на компьютере с помощью программного обеспечения “ACD Labs”.

Термогравиметрический анализ образцов проводили в динамическом режиме в диапазоне от 20 до 700 °С с применением системы “TG50 Mettler Toledo” с точностью определения массы образца до 1 мкг. Скорость нагревания составляла 10 град/мин в атмосфере воздуха и аргона.

Методом ДСК образец исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре “Mettler Toledo DSC30” со скоростью нагревания или охлаждения 20 град/мин в атмосфере аргона. Измерение осуществляли на трех образцах. Вес навески составлял 5.585, 2.275 и 1.935 мг.

Рентгеноструктурные исследования выполняли на установке “Necus S3 MicroPix” (CuK_α-излучение – λ = 1.542 Å). Применяли двухмерный детектор “Dectris Pilatus” для измерения картин малоуглового рассеяния и линейный детектор “PSD-50” для регистрации широкоугольного диапазона. Диапазон доступных векторов рассеяния составлял 0.01–5.6 и 12.7–18.9 нм⁻¹. Высокое напряжение на источнике “Xenocs Genix” трубке и ток составляли 50 кВ и 1 мА соответственно. Для формирования рентгеновского пучка использовали рентгеновскую оптику “Fox 3D”, диаметры формирующих щелей в коллиматоре Кратки – 0.1 и 0.2 мм соответственно. Для устранения рассеяния рентгеновских лучей на воздухе блок рентгеновских зеркал и камеру вакуумировали до ~2–3 × 10⁻² мм рт.ст. Время накопления составляло 3000 с. Для температурных измерений применяли джоулевский нагреватель с проточным теплоотводом и рабочим диапазоном 20°–300°С.

Микроволновую систему органического синтеза “CEM Discover” использовали для синтеза при температуре 100 °С и мощности 50 Вт, в течение 15 мин.

Анализ методом гель-проникающей хроматографии мономеров **1**, **2** проводили на хроматографической системе “Shimadzu” с рефрактометром “RID10AVP”, диодной матрицей “SPD-M10AVP”, колонкой длиной 300 мм и диаметром 7.8 мм (300 × 7.8 мм) (“Phenomenex”, США), заполненной сорбентом the Phenogel (“Phenomenex”, США), размер пор 500 Å, температура термостатирования 40°С (±0.1°С),

элюент — тетрагидрофуран. Анализ методом ГПХ полимера $[\text{Si-O-Si-C}_{11}\text{-ВТВТ-C}_{11}]_n$ проводили в системе, состоящей из насоса высокого давления “Стайер” серия 2 (“Аквилон”, Россия), рефрактометрического детектора “SmartlineRI 2300” и термостата колонок “Jetstream 2 Plus” фирмы “Knauer” (Германия). Температура термостатирования 40°C ($\pm 0.1^\circ\text{C}$), элюент ТГФ, скорость потока 1.0 мл/мин, колонки длиной 300 мм и диаметром 7.8 мм (300×7.8 мм), заполненной сорбентом “Phenogel” (“Phenomenex”, США), размер частиц 5 мкм, размер пор 10^4 Å. Обработку результатов анализа осуществляли с помощью программы “МультиХром” 1.6 ГПХ (“Амперсенд”, Россия) с использованием полистирольных стандартов. Для препаративного разделения методом ГПХ использовали систему: жидкостной хроматограф “Shimadzu” с рефрактометром “RID10A”, диодной матрицей “SPD-M20A”, колонка размером 300×21.2 мм (“Phenomenex”, США), заполненной сорбентом “Phenogel” (“Phenomenex”, США), размер пор 10^4 Å, температура термостатирования 40°C ($\pm 0.1^\circ\text{C}$), элюент ТГФ.

Фазовое поведение исследовали с помощью поляризационного оптического микроскопа “Carl Zeiss Axioscop A40Pol” (Германия) в скрещенных поляроидах с нагревательным столиком “Linkam THMS600”.

Материалы

В работе использовали коммерчески доступные реагенты: хлорид алюминия (99%), боргидрид натрия (98%) и порошковый цинк фирмы “Sigma-Aldrich” (99%), ледяная уксусная кислота (Акционерное общество “База №1 Химреактивов”), катализатор Карstedта ($3.0\text{--}3.5\%$ Pt; “ABCR”), 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (97%; “Sigma-Aldrich”), децен-1 (98%; Акционерное общество “ХимКрафт”), сульфат натрия безводный (квалификация х.ч.; Акционерное общество “Ленреактив”). В качестве растворителей использовали перегнанный толуол и дихлорметан квалификации ч.д.а. Акционерного общества “Вектон”, тетрагидрофуран (квалификации х.ч.) и циклогексан (квалификации ч.д.а.) производства “ЭКОС-1”.

Методы синтеза

Соединения 3–5, а также 10,11-дибромундеканоилхлорид получали по методикам, описанным ранее [18, 22].

Синтез 2-(10,11-дибромундецил-1-он)-7-(10,11-дибромундецил)[1]-бензотиено[3,2-b][1]бензо-тиофена (6). В трехгорлой колбе растворяли 1.0 г (2.0 ммоль) соединения 5 в 500 мл сухого

дихлорметана, после чего охлаждали реакционную смесь до -10°C и добавляли 0.50 г (4.0 ммоль) хлорида алюминия. Полученную смесь перемешивали в течение 1 ч при -10°C , а затем охлаждали до -78°C . Далее в смесь добавляли 1.0 г (3.0 ммоль) 10,11-дибромундеканоилхлорида и перемешивали дополнительно в течение 1 ч при -78°C . Затем температуру реакционной смеси поднимали до -20°C и перемешивали еще в течение 2 ч. Реакционную смесь доводили до комнатной температуры и добавляли 30 мл ледяной дистиллированной воды. Полученный раствор промывали дистиллированной водой (3×150 мл), объединенные органические фракции высушивали над безводным сульфатом натрия. Целевое соединение очищали методом колоночной хроматографии, используя в качестве элюента толуол ($R_f = 0.46$). Выход продукта составил 1.53 г (86%).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ_{H} , м.д.): 8.56 с (1H), 8.01–8.13 м (1H), 7.81–7.97 м (2H), 7.75 с (1H), 7.35 дд (1H, $J_1 = 8.24$ Гц, $J_2 = 1.53$ Гц), 4.18 д (2H, $J = 7.02$ Гц), 3.79–3.93 м (2H), 3.56–3.73 м (2H), 3.09 т (2H, $J = 7.17$ Гц), 2.79 т (2H, $J = 7.63$ Гц), 2.02–2.26 м (2H), 1.65–1.92 м (6H), 1.21–1.52 м (22H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ , м.д.): 199.49, 148.33, 142.3, 141.82, 136.21, 134.32, 132.11, 123.91, 123.10, 121.96, 121.42, 52.11, 38.73, 37.62, 36.45, 31.26, 29.61, 29.26, 28.95, 26.34, 24.42:

| | C | H | S |
|---------------------------------------------------------|-------|------|------|
| Найдено, %: | 49.10 | 5.31 | 7.24 |
| Вычислено для | 49.22 | 5.28 | 7.30 |
| $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{Br}_4\text{OS}_2$, %: | | | |

Синтез 2,7-бис-(10,11-дибромундецил)-[1]бензотиено[3,2-b][1]бензо-тиофена (7). Трехгорлую колбу и обратный холодильник прокалывали в токе аргона, затем приливали раствор 1.50 г (1.7 ммоль) соединения 6 в 150 мл сухого ТГФ (20 δ , м.д.). К полученной смеси прибавляли 0.32 г (8.5 ммоль) NaNH_4 и 0.6 г (4.3 ммоль) AlCl_3 . Реакционную смесь перемешивали в течение 5 ч, после чего добавили 100 мл ледяной дистиллированной воды. Полученный раствор промывали дистиллированной водой (3×150 мл), объединенные органические фракции сушили над безводным сульфатом натрия. Целевое соединение очищали методом колоночной хроматографии, используя в качестве элюента циклогексан ($R_f = 0.86$). Выход продукта составил 0.35 г (32%).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ_{H} , м.д.): 7.69–7.99 м (4H), 7.29–7.56 м (3H), 4.08–4.27 м (2H), 3.85 дд (2H, $J_1 = 0.22$ Гц, $J_2 = 4.4$ Гц), 3.62 т (2H, $J = 10.07$ Гц), 2.69–2.84 м (4H), 2.0–2.25 м (2H), 1.61–1.92 м (6H), 1.20–1.46 м (24H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ ,

м.д.): 139.82, 137.03, 134.32, 123.91, 123.10, 121.96, 121.42, 52.11, 37.62, 36.45, 35.34, 31.26, 29.26, 26.34, 24.42:

| | C | H | S |
|-------------------------------------------|-------|------|------|
| Найдено, %: | 50.10 | 5.53 | 7.44 |
| Вычислено для $C_{36}H_{48}Br_4OS_2$, %: | 50.02 | 5.60 | 7.42 |

Синтез 2,7-бис-(10-ундецен-1-ил)-[1]бензотиено[3,2-b][1]бензо-тиофена (1). Одноргорлую колбу и обратный холодильник прокаливали в токе аргона, затем добавляли раствор 0.33 г (0.61 ммоль) соединения 7 и 0.52 г (7.95 ммоль) порошкового цинка в 30 мл ледяной уксусной кислоты. Реакцию проводили в микроволновой системе органического синтеза "SEM Discover" при температуре 100 °C и мощности 50 Вт в течение 15 мин. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и добавляли 150 мл диэтилового эфира. Полученный раствор промывали дистиллированной водой (3 × 50 мл), объединенные органические фракции сушили над безводным сульфатом натрия, упаривали на вакуумном роторном испарителе и высушивали на масляном насосе. Выход продукта составил 0.21 г (99%).

Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$; δ_H , м.д.): 7.67–7.83 м (4H), 7.28–7.34 (1H), 7.25–7.27 м (1H), 5.68–5.93 м (2H), 4.85–5.07 м (4H), 2.04 кв (4H, $J = 6.71$ Гц), 2.74 т (4H, $J = 7.78$ Гц), 1.71 д (4H, $J = 7.94$ Гц), 1.20–1.47 м (26H). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; δ , м.д.): 139.80, 139.21, 137.05, 134.32, 123.92, 123.10, 121.96, 121.42, 114.90, 35.34, 31.26, 29.26, 26.34, 24.42:

| | C | H | S |
|--------------------------------------|-------|------|-------|
| Найдено, %: | 79.30 | 8.92 | 11.84 |
| Вычислено для $C_{36}H_{48}S_2$, %: | 79.35 | 8.88 | 11.77 |

Синтез 2,7-бис-(11-(1,1,3,3-тетраметилдисилоксан)-ундецил)-[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (2). Одноргорлую колбу и обратный холодильник прокаливали в токе аргона, после чего добавляли раствор 1.0 мл (5.66 ммоль) 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана (TMDS), 0.07 г (0.13 ммоль) соединения 1 в 15.0 мл сухого толуола (10 δ , м.д.) и 5 мкл (0.0092 ммоль) катализатора Карстедта. Реакционную смесь нагревали и перемешивали при температуре 70 °C в течение 2.5 ч. После этого полученный раствор упаривали на вакуумном роторном испарителе и высушивали на масляном насосе. Выход продукта составил 0.075 г (97%).

Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$; δ_H , м.д.): 7.65–7.84 м (4H), 7.32 с (1H), 7.25–7.27 м (1H), 4.72 с (2H), 2.76 с (4H), 1.62–1.79 м (4H), 1.20–1.48 м (32H), 0.47–0.59 м (4H), 0.18 с (6H), 0.15–0.17 м (6H), 0.04–0.07 м (12H). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; δ , м.д.): 139.80, 137.05, 134.32, 123.92, 123.10, 121.96, 121.42, 36.09, 32.36, 29.63, 29.34, 29.27, 23.61, 18.98, 5.92, 1.66:

| | C | H | S |
|---------------------------------------------|-------|------|------|
| Найдено, %: | 64.96 | 9.42 | 7.88 |
| Вычислено для $C_{44}H_{76}O_2S_2Si_4$, %: | 65.01 | 9.36 | 7.81 |

Синтез кремнийорганического полимера [Si–O–Si–C₁₁-ВТВТ-С₁₁]_n. Одноргорлую колбу и обратный холодильник прокаливали в токе аргона, после чего добавляли раствор 0.044 г (0.08 ммоль) мономера 1 и 0.065 г (0.08 ммоль) мономера 2 в 10 мл сухого толуола (10 δ , м.д.), а затем, 20 мкл (0.0368 ммоль) катализатора Карстедта. Реакционную смесь перемешивали при температуре 70 °C в течение 7 ч. После окончания реакции полиприсоединения в реакционную смесь приливали раствор 0.03 г (0.19 ммоль) 1-децена в 1 мл сухого толуола (10 δ , м.д.) и продолжали перемешивание при температуре 70 °C еще 1.5 ч. Полученный раствор пропускали через слой силикагеля, используя в качестве элюента сначала толуол, а после, горячий ТГФ. Полученную смесь упаривали на вакуумном роторном испарителе и высушивали на масляном насосе. Высокомолекулярную фракцию выделяли методом препаративной хроматографии (элюент ТГФ). Выход продукта составил 0.075 г (69%).

Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$; δ_H , м.д.): 7.67–7.75 м (4H), 7.22–7.26 м (2H), 2.69–2.75 м (4H), 1.63–1.67 м (2H), 1.55 с (2H), 1.25–1.31 м (32H), 0.44–0.55 м (4H), 0.06–0.01 м (38H). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; δ , м.д.): 142.33, 139.99, 132.47, 131.12, 125.75, 123.25, 121.0, 36.09, 33.42, 31.70, 29.69, 29.59, 29.53, 29.39, 29.33, 23.26, 18.38, 0.99, 0.37, 0.17. ТГА потеря массы 5%: в токе аргона $T = 336^\circ C$, на воздухе $T = 321^\circ C$; ММР: $M_w = 19.1 \times 10^3$, $M_n = 7.1 \times 10^3$, $D = 2.69$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе была предложена и осуществлена синтетическая стратегия получения нового кремнийорганического полимера [Si–O–Si–C₁₁-ВТВТ-С₁₁]_n на основе фрагментов 2,7-диундецил[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена, соединенных через тетраметилдисилоксановые группы в основную полимерную цепочку. Ввиду большой разницы в молекулярных массах между ВТВТ-содержащим фрагментом и TMDS, а также высокой летучести последнего, для синтеза

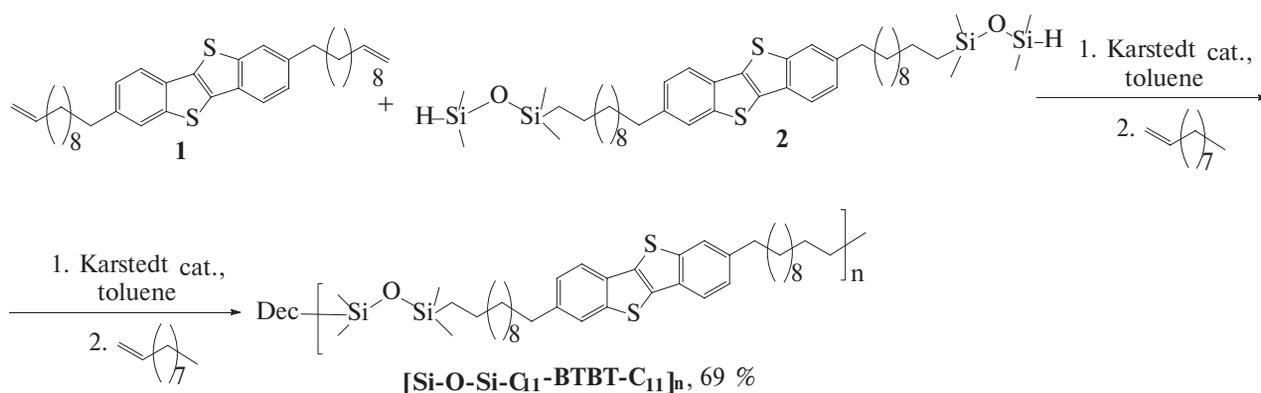


Схема 1.

было решено синтезировать два вида дифункциональных мономеров на основе ВТВТ – 2,7-бис-(10-ундецен-1-ил)-[1]бензотиено[3,2-б][1]бензотиофена (1) и 2,7-бис-(11-(1,1,3,3-тетраметилдисилоксан)-ундецил)-[1]бензотиено[3,2-б][1]бензотиофена (2), которые вводились в реакцию гидросилилирования в присутствии катализатора Карстедта – $\text{Pt}_2[(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}=\text{CH}_2)_2\text{O}]_3$, CAS 68478-92-2 в растворе толуола (схема 1).

Синтез мономеров 1 и 2 осуществлялся на основе адаптированных методик, опробованных ранее при синтезе дисилоксановых димеров различных диалкил-ВТВТ [18, 23] и 2,7-диоктил-ВТВТ [24]. Для синтеза реакционного мономера 1 на первом этапе была проведена постадийная реакция введения 10,11-дибромундеканойлхлорида в ядро ВТВТ по методу Фриделя–Крафтса с последующим восстановлением

кетогруппы в присутствии смеси боргидрида натрия NaBH_4 с хлоридом алюминия AlCl_3 . Как было показано ранее [18], реакция Фриделя–Крафтса с ундецен-10-ил хлоридом, содержащим концевую двойную связь, не проходит, поэтому она предварительно была защищена бромированием. Кроме этого, реакция ацилирования мезозамещенного продукта 4 не проходит, поэтому требуется его предварительное восстановление с образованием соединения 5, с которым затем был проведен повторный цикл ацилирования и восстановления с образованием соединений 6 и 7 соответственно. Завершающий этап включал реакцию снятия бромной защиты дизамещенного соединения 7 в присутствии порошкового цинка и ледяной уксусной кислоты в микроволновой системе органического синтеза с образованием двух терминальных двойных связей мономера 1 (схема 2).

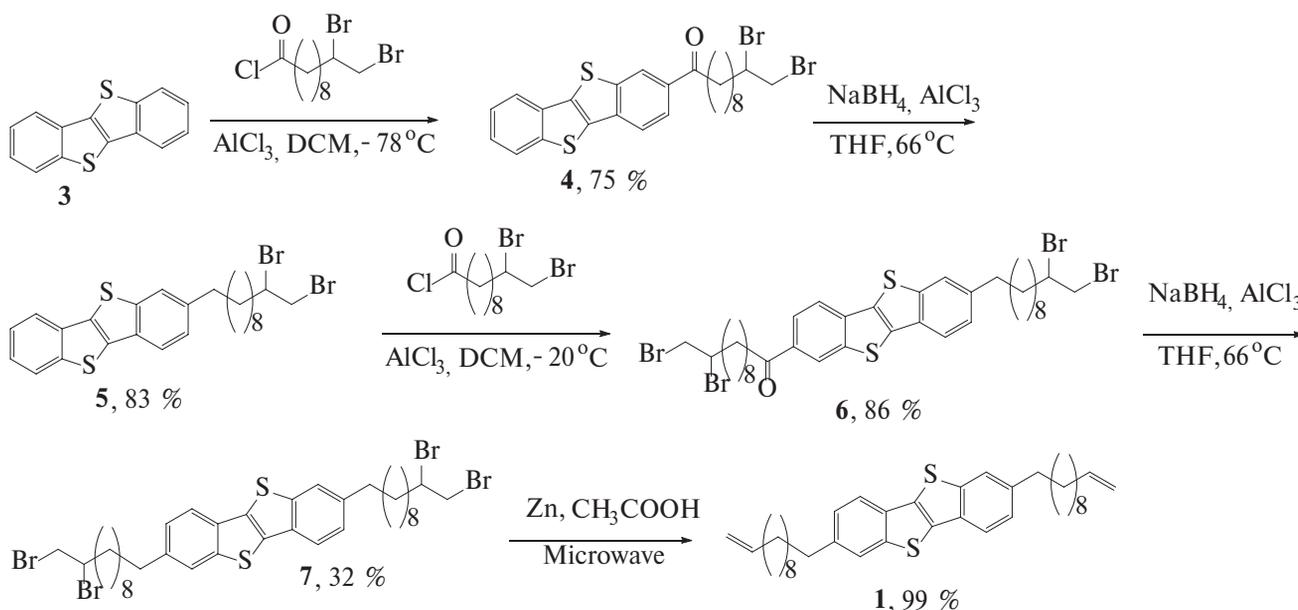


Схема 2.

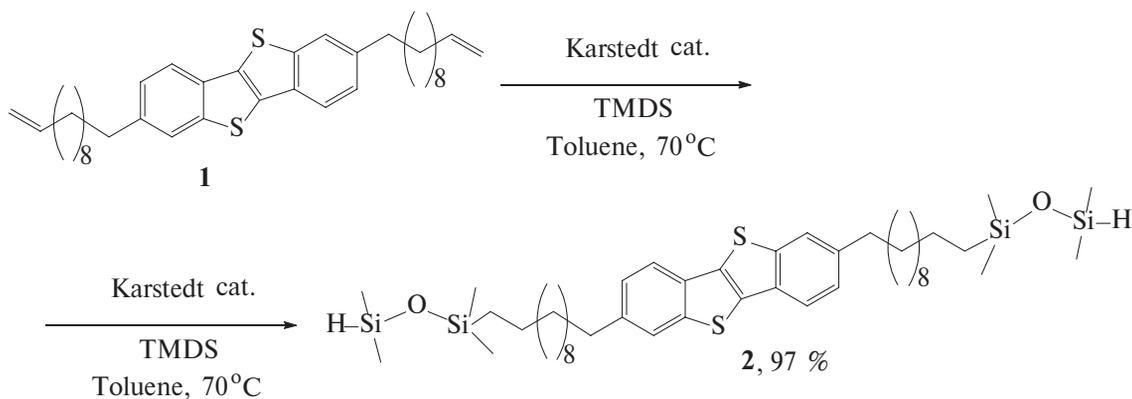


Схема 3.

Контроль протекания реакции выполнялся методами ГПХ и ТСХ. Полученные соединения были охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C и элементного анализа. В спектре ЯМР ^1H соединения 6 в области сильного поля в районе 3.08 м.д. наблюдается сигнал звена CH_2 при карбонильной группе, смещение сигнала ароматического протона при C^6 ядра ВТВТ в область более слабого поля ~ 8.55 м.д. и увеличение интенсивности мультиплетов в области 1.23–1.84 м.д., соответствующие атомам водорода алкильной цепи. Отличительной особенностью спектра ЯМР ^1H соединения 7 является отсутствие триплета при 3.08 м.д., что подтверждает полное восстановление кето-группы. В спектре ЯМР ^1H мономера 1 исчезают сигналы в области 3.64–4.17 м.д., характерные для протонов при бромированных атомах углерода, а также появляются сигналы в области 4.96 и

5.84 м.д., что соответствует протонам терминальных двойных связей (рис. 1).

Синтез мономера 2 (2,7-бис-(11-(1,1,3,3-тетраметилдисилоксан)-ундецен)-[1]бензотиено[3,2-б][1]бензотиофена) осуществлен по реакции гидросилилирования мономера 1 в присутствии катализатора Карstedта:

На спектре ЯМР ^1H мономера 2 (рис. 1) наблюдаются характерные мультиплеты в области 0.1–0.2 м.д., соответствующие CH_3 -группам ТМДС. Контроль полноты протекания реакции установлен методом ГПХ.

На заключительной стадии синтеза была осуществлена реакция полиприсоединения 2,7-бис-(10-ундецен-1-ил)-[1]бензотиено[3,2-б][1]бензотиофена 1 и 2,7-бис-(11-(1,1,3,3-тетраметилдисилоксан)-ундецил)-[1]бензотиено[3,2-б][1]бензотиофена 2 в соотношении 1 : 1 в присутствии катализатора Карstedта (см. схему 1).

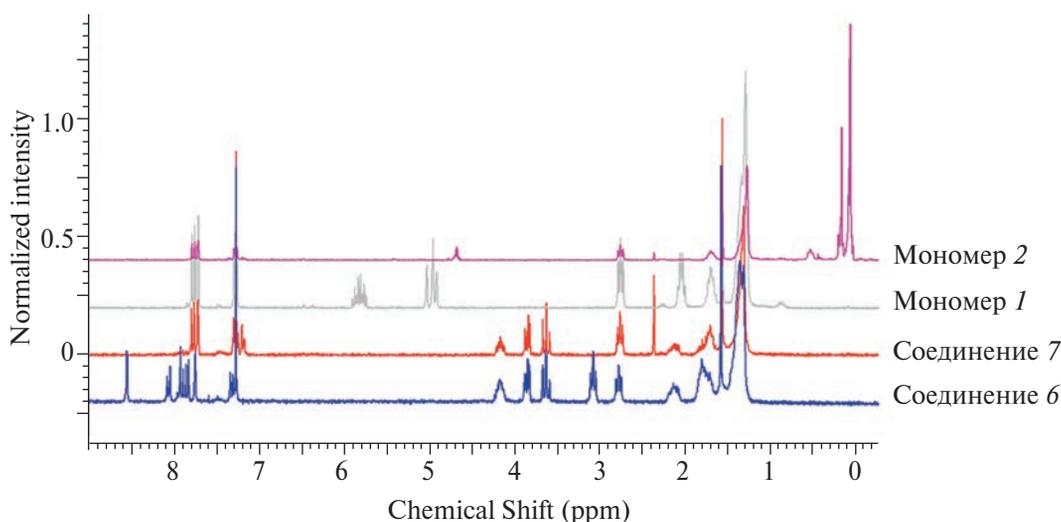


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H сравнения полученных соединений 6, 7 и мономеров 1, 2. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

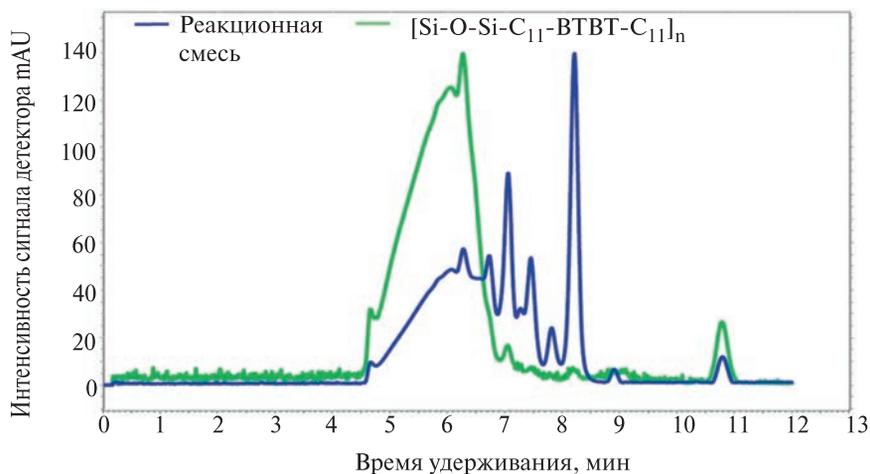


Рис. 2. Хроматограммы ГПХ сравнения реакционной смеси (1) и высокомолекулярной фракции полимера $[\text{Si-O-Si-C}_{11}\text{-BTBT-C}_{11}]_n$ (2).

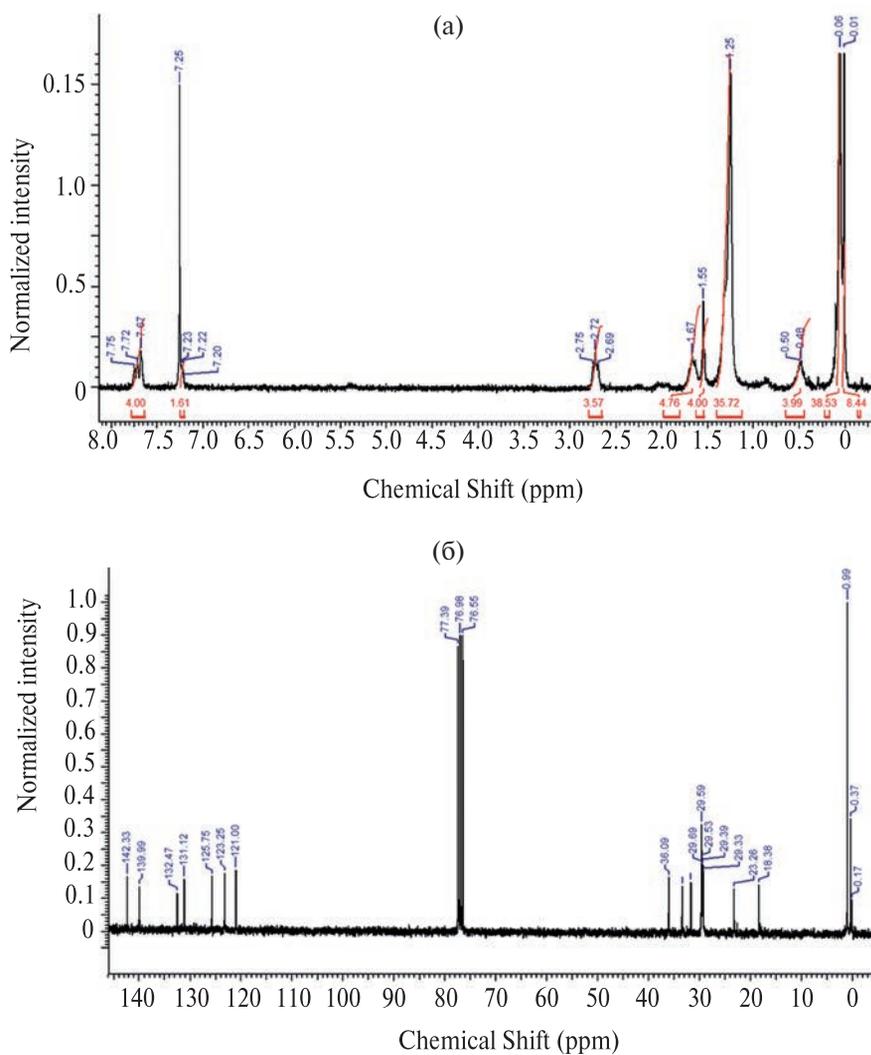


Рис. 3. Спектры ЯМР ^1H (а) и ЯМР ^{13}C (б) полимера $[\text{Si-O-Si-C}_{11}\text{-BTBT-C}_{11}]_n$. Сигналы приближены для наглядности.

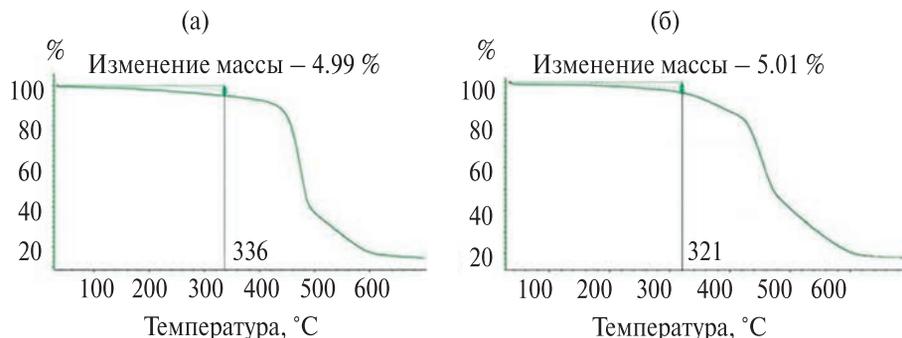


Рис. 4. Результаты термогравиметрического анализа полимера $[Si-O-Si-C_{11}-BTBT-C_{11}]_n$ в атмосфере аргона (а) и в атмосфере воздуха (б).

После окончания процесса полиприсоединения в систему был введен децен-1 для замещения остаточных концевых гидридсилильных групп. В результате был получен кремнийорганический полимер $[Si-O-Si-C_{11}-BTBT-C_{11}]_n$ с выходом 69%. Контроль протекания реакции был проведен методом ГПХ. Как видно, продукт реакции имеет большую полидисперсность из-за высокого содержания низкомолекулярной фракции (димера–пентамера). Поэтому было проведено дополнительное выделение высокомолекулярной фракции на препаративном ГПХ, что позволило получить полимер со среднечисловой молекулярной массой 7.1×10^3 , средневесовой молекулярной массой 19.1×10^3 и степени полидисперсности 2.69 по данным анализа ГПХ относительно полистирольных стандартов (рис. 2).

Структура полученного полимера $[Si-O-Si-C_{11}-BTBT-C_{11}]_n$ была охарактеризована методом спектроскопии ЯМР 1H и ЯМР ^{13}C (рис. 3).

Термические свойства и фазовое поведение

Термическая и термоокислительная стабильность полученного полимера была исследована методом ТГА в атмосфере аргона и на воздухе соответственно (рис. 4).

Полученный полимер $[Si-O-Si-C_{11}-BTBT-C_{11}]_n$ – стабилен в инертной среде до 336°C, при этом на воздухе стабильность снижается незначительно (до 320°C), что отражает верхний предел температурного интервала переработки полимера.

Упаковка молекул и их способность к самоорганизации оказывают существенное влияние на полупроводниковые свойства конечного материала [25, 26]. Фазовое поведение образцов полученного полимера в объеме было изучено методом ДСК и поляризационной оптической микроскопии (ПОМ).

На термограмме первого нагревания образца $[Si-O-Si-C_{11}-BTBT-C_{11}]_n$ (рис. 5а) видны стеклование при $-125^\circ C$, экзотермический пик при $-85^\circ C$ (ΔH 6.8 Дж/г) и последующий эндотермический пик при $-47^\circ C$ (ΔH 9 Дж/г), а также два широких эндотермических пика при температуре $71^\circ C$ и $97^\circ C$ с энтальпиями 14 и 3 Дж/г соответственно, свидетельствующие о нескольких фазовых переходах. Согласно данным ДСК, температурное фазовое поведение является обратимым. Кривые второго нагревания соответствуют первому нагреванию с меньшими значениями энтальпии переходов. Можно предположить, что теплофизические эффекты при низких значениях температуры соответствуют стеклованию, кристаллизации и плавлению гибких алкильных групп (ротаторная фаза [27]), в то время как переходы в области $70^\circ C$ и $100^\circ C$ отвечают разупорядочению жестких бензотиофеновых групп и за последующую изотропизацию материала. Для определения природы высокотемпературных фаз образцы $[Si-O-Si-C_{11}-BTBT-C_{11}]_n$ были исследованы методом поляризационно-оптической микроскопии в скрещенных поляроидах (рис. 5б, 5в). Согласно полученным данным, материал характеризуется наличием двулучепреломления как при комнатной температуре, так и в диапазоне температуры $50^\circ C - 107^\circ C$, причем дальнейшее нагревание приводит к переходу в изотропный расплав.

Изучение структуры и фазового поведения полимера $[Si-O-Si-C_{11}-BTBT-C_{11}]_n$ также было проведено методом мало- и широкоугольного рентгеновского рассеяния при разных значениях температуры. При комнатной температуре на кривых рассеяния образца наблюдается интенсивный малоугловой рефлекс и несколько слабовыраженных максимумов в большеугловой области (рис. 6а). Межплоскостное расстояние, соответствующее малоугловому рефлексу, составляет 43.1 Å, что близко к выпрямленной

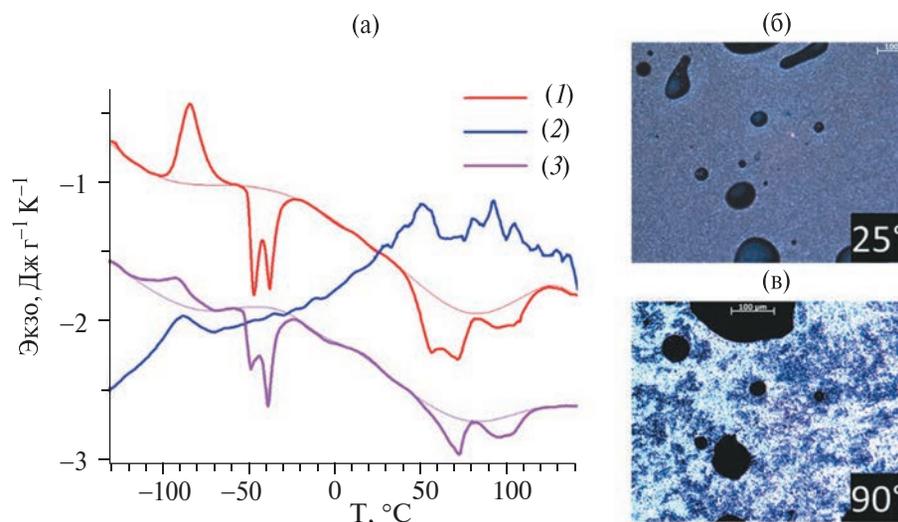


Рис. 5. Характеристики полимера $[\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}_{11}-\text{ВТВТ}-\text{C}_{11}]_n$: (а) – термограммы ДСК нагрева (1), охлаждения (2) и повторного нагрева (3); (б), (в) – микрофотографии в скрещенных поляроидах при 25° и 90°С соответственно.

конформации мономерного звена (рис. 6б) и свидетельствует о структуре смектического упорядочения типа *E* без наклона оси молекулы относительно нормали слоя [28, 29]. Вместе с тем, присутствие максимума в большеугловой области $\sim 19 \text{ nm}^{-1}$ свидетельствует об упорядоченной упаковке фрагментов ВТВТ. Видимый рефлекс 120 соответствует пику кристаллической решетки ВТВТ, что свидетельствует о значительной роли упаковки жестких бензотиофеновых фрагментов в структурировании материала [30]. Параметры смектической и кристаллической субфаз ВТВТ и

их фазовое поведение близко к структуре димеров с фрагментами ВТВТ [23] и гребнеобразных полимерных аналогов полидиметилсилоксана [31] исследованных ранее.

Нагревание образца приводит к смещению малоуглового рефлекса в большие углы вплоть до 70°С, при этом большеугловой рефлекс смещается в меньшие углы вследствие температурного расширения упаковки сегментов ВТВТ. Наблюдаемое уменьшение смектического параметра связано, вероятно, с разориентацией гибких алкильных фрагментов. При достижении

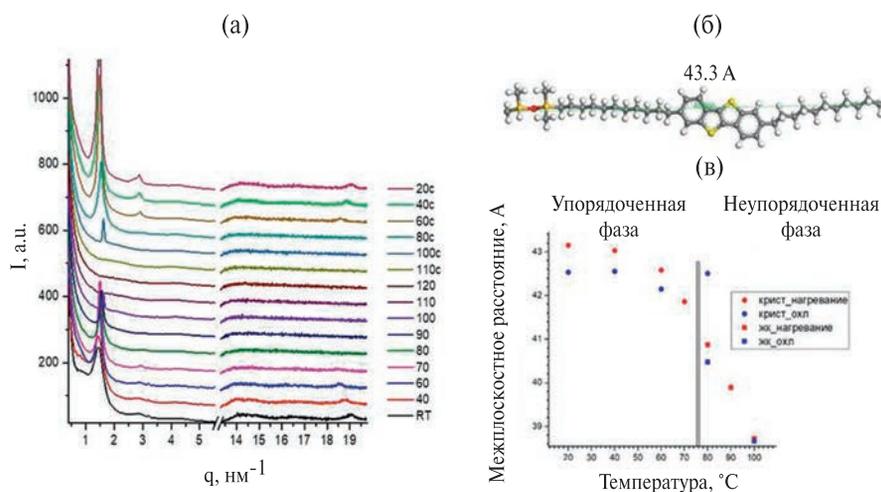


Рис. 6. Результаты рентгеноструктурного исследования полимера $[\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}_{11}-\text{ВТВТ}-\text{C}_{11}]_n$: (а) – кривые мало- и широкоугольного рентгеновского рассеяния при разных значениях температуры: нагревание от комнатной температуры до 120°С и последующего охлаждения (кривые сдвинуты по вертикали); (б) – молекулярная модель мономера $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}_{11}-\text{ВТВТ}-\text{C}_{11}$ в полностью выпрямленной конформации (отмечена полная длина); (в) – зависимость межплоскостного расстояния от температуры: 1 и 2 – кристаллическое и ЖК-нагревание, 2 и 4 – кристаллическое и ЖК-охлаждение соответственно.

температуры 70°C большеугловой максимум исчезает, что соответствует разупорядочению упаковки фрагментов ВТВТ и согласуется с данными ДСК. В то же время, малоугловой рефлекс продолжает смещаться в большие углы, так как новая неупорядоченная смектическая фаза обладает значительной отрицательной величиной линейного температурного расширения. Поскольку параметр этой фазы заметно меньше выпрямленной длины мономера, можно предположить появление наклонной структуры смектика типа *C* наряду со свернутой конформацией алифатических фрагментов. Альтернативным объяснением может служить модель структуры с перекрыванием концевых групп. Изотропизация, сопровождающаяся исчезновением всех брэгговских пиков, наблюдается около 100°C.

Охлаждение приводит к восстановлению дифракционной картины, причем уже при 80°C можно разделить малоугловой рефлекс на две составляющие: одна с межплоскостным d_1 40.5 Å, относящаяся к неупорядоченной фазе *SmC*, и вторая d_2 42.5 Å, относящаяся к упорядоченной фазе *SmE* (рис. 5в). Дальнейшее охлаждение не меняет смектический параметр, однако способствует совершенствованию структуры, что проявляется в появлении второго порядка при $q = 2.9 \text{ нм}^{-1}$ и уменьшении полуширины рефлекса вследствие увеличения размера когерентного домена, большеугловой рефлекс также восстанавливается.

Таким образом, для полимера $[\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}_{11}-\text{ВТВТ}-\text{C}_{11}]_n$ наблюдаются два типа упорядочения: при комнатной температуре упорядоченный смектик *SmE* с упаковкой фрагментов ВТВТ и высокотемпературный неупорядоченный смектик *SmC*, причем температура перехода соответствует переходу на термограмме с теплотой ~3 Дж/г. Сравнение с другими соединениями, содержащими фрагменты ВТВТ обнаруживает их сравнительно слабую степень упорядочения в образце $[\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}_{11}-\text{ВТВТ}-\text{C}_{11}]_n$. Для близких по структуре заместителей в димерах зафиксирована теплота перехода с потерей порядка и плавлением упаковки ВТВТ при 35–60 Дж/г, а теплота изотропизации смектика *A* в диапазоне 14–20 Дж/г. Данное обстоятельство согласуется с невысокой интенсивностью и большой полушириной большеуглового рефлекса. Тем не менее линейная экстраполяция зависимости смектического параметра от длины заместителей в работе [22] до значения в 11 атомов углерода приводит к обнаруженному значению смектического параметра для мономера в выпрямленной конформации, что косвенно подтверждает предложенный тип упаковки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе разработана и осуществлена синтетическая стратегия получения нового карбосилан-силоксанового полимера с фрагментами [1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофена в основной цепи. Схема синтеза основана на реакциях ацилирования по Фриделю–Крафтсу с последующим восстановлением кето-групп, а целевой полимер $[\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}_{11}-\text{ВТВТ}-\text{C}_{11}]_n$ был получен с использованием реакции гидросилилирования. После очистки методом препаративной ГПХ целевой полимер показал следующие молекулярно-массовые характеристики: $M_w = 19.1 \times 10^3$, $M_n = 7.1 \times 10^3$, $D = 2.69$. Все новые соединения были получены с высокими и средними выходами, а их чистота и молекулярное строение подтверждены методами аналитической ГПХ, спектроскопии ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C и элементного анализа. Проведенное исследование фазового поведения полученного полимера $[\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}_{11}-\text{ВТВТ}-\text{C}_{11}]_n$ методами ДСК, ПОМ и РСА показало, что в полимере наблюдается обратимый переход из упорядоченной фазы *SmE* в неупорядоченную *SmC* с последующей изотропизацией. Исследование термических свойств методом ТГА выявило высокую термическую и термоокислительную стабильность полученного полимера. Методом РСА установлено существование смектического упорядочения и ВТВТ кристаллической упаковки в образце, которая плавится при температуре ~70°C. Молекулярное строение полимера диктуется упаковкой жестких фрагментов ВТВТ. Переход в неупорядоченную смектическую фазу связан с разориентацией алкильных групп, однако степень упорядочения невысока в сравнении с силоксановыми димерами диалкил–ВТВТ аналогичного химического строения. Разработанный подход к получению кремнийорганических полимеров с фрагментами ВТВТ в основной цепи открывает перспективы получения новых функциональных полимерных материалов для органических полых транзисторов.

Работа выполнена в рамках Госзадания (тема FFSM-2024-0003) на оборудовании Центра коллективного пользования “Центр исследования полимеров”.

Авторы выражают благодарность П.В. Дмитрикову за проведение исследований полученного полимера методом ДСК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bronstein H., Nielsen C.B., Schroeder B.C., McCulloch I. // *Nat. Rev. Chem.* 2020. V. 4. P. 66.

2. Wong M.Y., Zysman-Colman E. // *Adv. Mater.* 2017. V. 29. P. 1605444.
3. Ma S., Zhang H., Feng K., Guo X. // *Chem. Eur. J.* 2022. V. 28. P. e202200222.
4. Mei J., Diao Y., Appleton A. L., Fang L., Bao Z. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 6724.
5. Wang Y., Zhang J., Zhang S., Huang J. // *Polym. Int.* 2021. V. 70. P. 414.
6. Шапошник П.А., Запуниди С.А., Шестаков М.В., Агина Е.В., Пономаренко С.А. // *Успехи химии.* 2020. Т. 89. № 12. С. 1483.
7. Can A., Facchetti A., Usta H. // *J. Mater. Chem. C.* 2022. V. 10. P. 8496.
8. Andringa A.-M., Spijkman M.-J., Smits E.C.P., Mathijssen S.G.J., van Hal P.A., Setayesh S., Willard N.P., Borshchev O.V., Ponomarenko S.A., Blom P.W.M., de Leeuw D.M. // *Org. Electron.* 2010. V. 11. P. 895.
9. Wang J., Jiang C. // *Org. Electron.* 2015. V. 16. P. 164.
10. Cao Y., Steigerwald M.L., Nuckolls C., Guo X. // *Adv. Matter.* 2009. V. 22. P. 20.
11. Saengchairat N., Tran T., Chua C.-K. // *Virtual Phys. Prototyp.* 2016. V. 12. P. 1.
12. Lim J.A., Lee W.H., Lee H.S., Lee J.H., Park Y.D., Cho K. // *Adv. Funct. Mater.* 2008. V. 18. P. 229.
13. Basaran O.A., Gao H.J., Bhat P.P. // *Annu. Rev. Fluid Mech.* 2013. V. 45. P. 85.
14. Li L., Lin Q., Tang M., Duncan A.J. E., Ke C. // *Chem. Eur. J.* 2019. V. 25. P. 10768.
15. Yuan Y., Giri G., Ayzner A.L., Zoombelt A.P., Mannsfeld S.C.B., Chen J., Nordlund D., Toney M.F., Huang J., Bao Z. // *Nat. Commun.* 2014. V. 5. P. 3005.
16. Paterson A.F., Treat N.D., Zhang W., Fei Z., Wyatt-Moon G., Faber H., Vourlias G., Patsalas P.A., Solomeshch O., Tessler N., Heeney M., Anthopoulos T.D. // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. P. 7791.
17. Paterson A.F., Lin Y.-H., Mottram A.D., Fei Z., Niazi M.R., Kirmani A.R., Amassian A., Solomeshch O., Tessler N., Heeney M., Anthopoulos T.D. // *Adv. Electron. Mater.* 2018. V. 4. P. 1700464.
18. Borshchev O.V., Sizov A.S., Agina E.V., Bessonov A.A., Ponomarenko S.A. // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. P. 885.
19. Trul A.A., Sizov A.S., Chekusova V.P., Borshchev O.V., Agina E.V., Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Chvalun S.N., Ponomarenko S.A. // *J. Mater. Chem. C.* 2018. V. 6. P. 9649.
20. Takimiya K., Yamamoto T., Ebata H., Izawa T. // *Thin Solid Films.* 2014. V. 554. P. 13.
21. Takimiya K., Osaka I., Mori T., Nakano M. // *Acc. Chem. Res.* 2014. V. 47. P. 1493.
22. Saito M., Osaka I., Miyazaki E., Takimiya K., Kuwabara H., Ikeda M. // *Tetrahedron Lett.* 2011. V. 52. № 2. P. 285.
23. Polinskaya M.S., Trul A.A., Borshchev O.V., Skorotetsky M.S., Gaidarzhi V.P., Toirov S.K., Anisimov D.S., Bakirov A.V., Chvalun S.N., Agina E.V., Ponomarenko S.A. // *J. Mater. Chem. C.* 2023. V. 11. P. 1937.
24. Гудкова И.О., Сорокина Е.А., Заборин Е.А., Полинская М.С., Борщев О.В., Пономаренко С.А. // *Журн. орг. хим.* 2024 (в печати).
25. Guan Y.-S., Qiao J., Liang Y., Bisoyi H.K., Wang C., Xu W., Zhu D., Li Q. // *Light Sci. Appl.* 2022. V. 11. P. 236.
26. Bisoyi H.K., Li Q. // *Chem. Rev.* 2022. V. 122. P. 4887.
27. Cholakova D., Denkov N. // *Adv. Coll. Int. Sci.* 2019. V. 269. P. 7.
28. Saito K., Miyazawa T., Fujiwara A., Hishida M., Saitoh H., Massalska-Arodz M., Yamamura Y. // *J. Chem. Phys.* 2013. V. 139. P. 114902.
29. Jasiurkowska M., Budziak A., Massalska-Arodz C.M., Urban S. // *Liquid Cryst.* 2008. V. 35. P. 513.
30. Ebata H., Izawa T., Miyazaki E., Takimiya K., Ikeda M., Kuwabara H., Yui T. // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 15732.
31. Zaborin E.A., Borshchev O.V., Skorotetskii M.S., Gorodov V.V., Bakirov A.V., Polinskaya M.S., Chvalun S.N., Ponomarenko S.A. // *Polymer Science B.* 2022. V. 64. № 6. P. 841.