

УДК 541.64:539.199:547.245

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ БИТИОФЕНСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ С ЭФФЕКТИВНЫМ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫМ ПЕРЕНОСОМ ЭНЕРГИИ

© 2023 г. М. С. Скоротецкий^{a,*}, О. В. Борщев^a, Е. А. Клейнюк^a, Е. А. Свидченко^a, Н. М. Сурин^a, С. А. Пономаренко^{a,b}

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

^bМосковский государственный университет. Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, Россия

*e-mail: skoroteckiy@ispm.ru

Поступила в редакцию 17.03.2023 г.

После доработки 11.05.2023 г.

Принята к публикации 25.05.2023 г.

Разработана схема синтеза, позволяющая получать кремнийорганические наноструктурированные люминофоры разветвленной и дендритной структуры, содержащие до 18 битиофенсилановых донорных фрагментов и один центральный акцепторный фрагмент. Такая схема универсальна, хорошо себя показала при масштабировании до 20 г продукта, а ее эффективность подтверждена синтезом двух не описанных ранее битиофенсилановых дендримеров первой генерации с плотной молекулярной оболочкой и центральным акцепторным фрагментом – 1,4-бис-(5-фенилтиенил-2-ил)бензолом. При синтезе более разветвленных дендримеров в условиях реакции Сузуки происходит образование побочных продуктов с разрывом связи Si-C(тиофен), не характерное для синтеза в таких же условиях аналогичных соединений с меньшим числом ветвлений.

DOI: 10.31857/S2308114723700425, EDN: GCMGQJ

ВВЕДЕНИЕ

Органическая электроника и фотоника в современное время продолжают стремительно развиваться – образуются новые мономеры, олигомеры, полимеры и все более эффективные устройства на их основе [1, 2], которые находят применение в качестве функциональных материалов в различных областях медицины, науки и техники [3, 4]. За последнее десятилетие появился ряд обзорных работ, где подробно представлены исследования и сравнения оптических свойств органических и металлоорганических люминофоров с центральными антраценовыми, бифенильными и другими группами [5, 6]. Кроме того, предложены эффективные органические светоизлучающие устройства, в том числе на основе нелинейной молекулы, состоящей из антрацена с тетрафенилсилановыми заместителями, располагающиеся под углом 80° по отношению к центральному фрагменту [7].

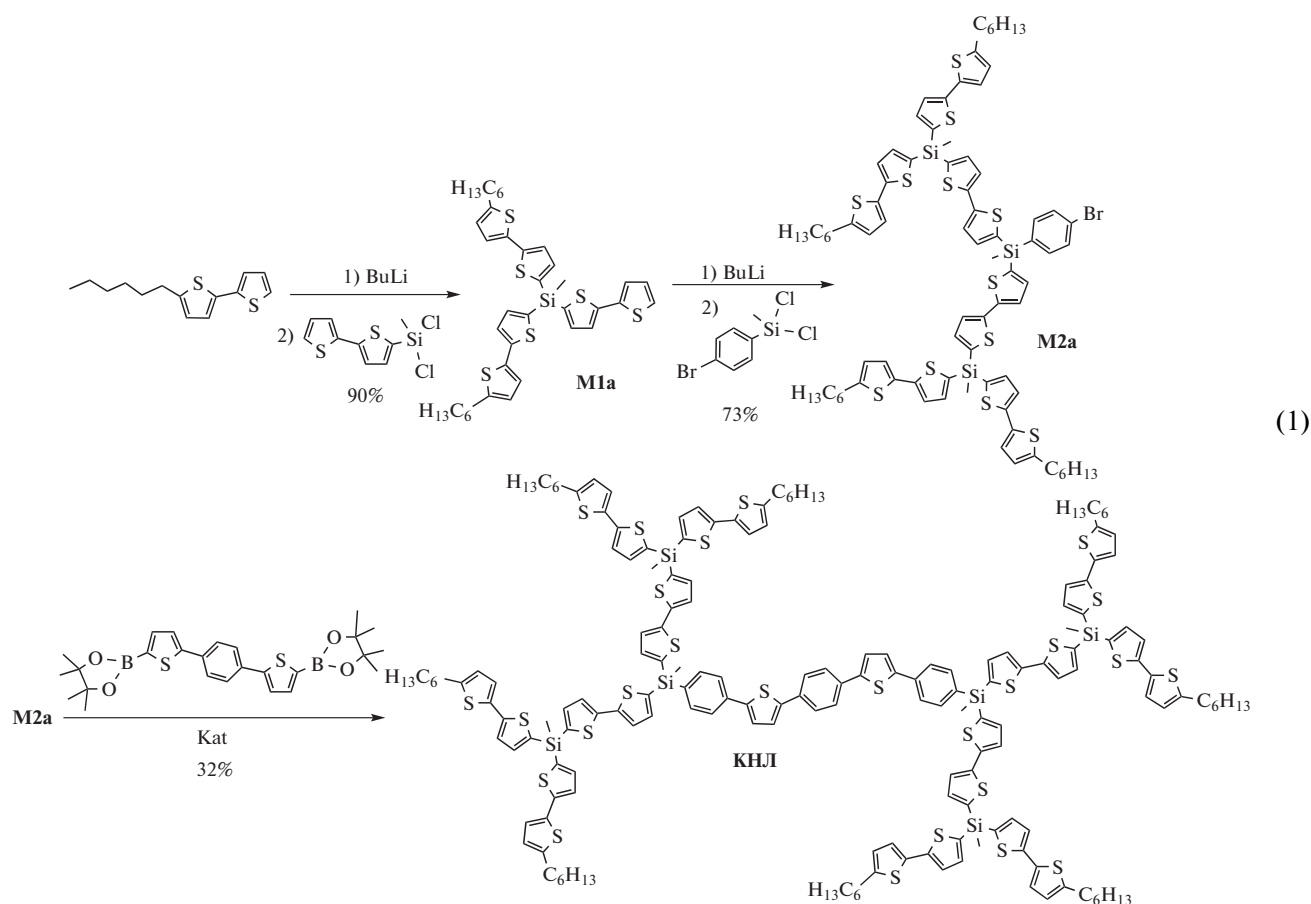
Описана также полимерная наноантенна, которая может собирать энергию от нескольких тысяч донорных красителей к одному акцептору и эффективно ее излучать [8]. В такой наноантенне катионные красители собираются в один агрегат с помощью объемных противоионов, обеспечивая тем самым сверхбыструю диффузию энергии возбуждения (≤ 30 фс) с минимальными потерями.

Разработан синтез множества небольших молекул, олигомеров, полимеров, в том числе и с внутримолекулярным переносом энергии, перспективных для использования в органической электронике и фотонике [9, 10]. Многие из этих молекул получены по реакции Сузуки [11].

Для того чтобы спектрально-люминесцентные характеристики можно было настраивать с высокой степенью предсказуемости, наша группа авторов разработала и занимается исследованием свойств высокоэффективных наноструктури-

рованных кремнийорганических люминофоров (**КНЛ**) [12, 13], которые, в свою очередь, сочетают преимущества органических люминофоров и неорганических квантовых точек: высокий квантовый выход люминесценции, большую эффективность поглощения света, короткое время флуоресценции и низкую токсичность [14]. Такие соединения демонстрируют высокоэффективный и быстрый (105 фс) перенос энергии по механизму Ферстера [15], высокие значения квантового выхода люминесценции, что делает их перспективными материалами для сцинтилляторов и высокоэффективных смесителей спектра [16].

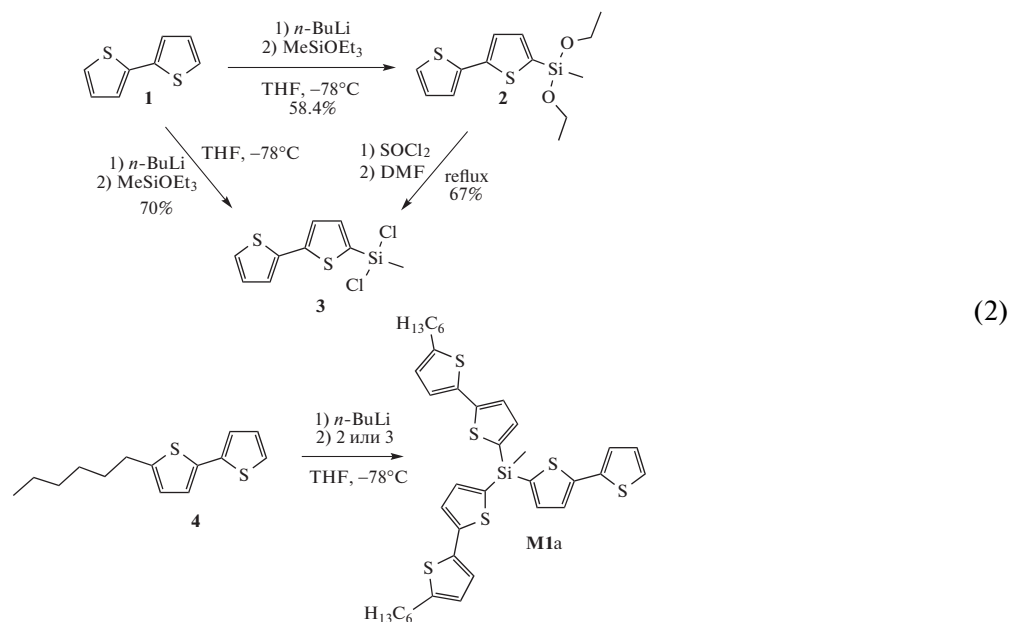
Настоящая работа посвящена оптимизации синтеза наноструктурированных кремнийорганических люминофоров дендритной структуры с битиофенсилановыми периферийными фрагментами. Данные соединения представляют собой молекулы, состоящие из одинаковых донорных битиофеновых (**2Т**) фрагментов, расположенных на периферии, и центрального акцепторного фрагмента на основе 1,4-бис-(5-фенилтиенил-2-ил)бензола (**РТРР**). Схема синтеза таких дендримеров относится к классическому конвергентному подходу, включает реакции литиирования тиофенов, их взаимодействие с хлор- или алкоксисиланами, а также финальную реакцию межмолекулярного кросс-сочетания Сузуки через бифункциональный прекурсор [17]:



Нуклеофильное замещение хлорсиланов тоже является типичным подходом для получения карбосилановых дендримеров [18–20].

Для синтеза битиофенсилановых дендримеров основным прекурсором служит моноденд-

рон **M1a**, получение которого осуществляется двумя способами — с использованием алкокси- или хлорсиланового разветвляющего центра **2** и **3** соответственно [21]:



Хлорсилан 3 демонстрирует лучшую реакционную способность при взаимодействии с литийорганическими соединениями. Только это соединение требует сложной вакуумной перегонки с подогревом прямого холодильника, так как является твердым при нормальных условиях, и нестабильность при хранении делают использование алкоксисилана 2 более перспективным. Однако оба подхода считаются низкотехнологичными за счет потребности в очистке конечных продуктов.

Вместе с тем, необходимость получения КНЛ с более разветвленной дендритной структурой, для которых необходим синтез неопisanного ранее высокореакционного 2,2'-битиофен-5-ил-трихлорсилана для синтеза монодендрона с четырьмя битиофеновыми фрагментами (**M1b**), мотивирует на поиски новых синтетических путей. В данном случае, использование триалкоксисилана для синтеза монодендрона **M1b** невозможно, поскольку третье замещение осложнено стерически и на практике не приводит к образованию искомого продукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез монодендрона **M1a**

К раствору 27 г (108 ммоль) гексилбитиофена **4** в 600 мл эфира при -40°C прикапывали 41 мл (102 ммоль) 2.5 моль/л раствора *n*-BuLi в гексане, поддерживая температуру не выше -30°C . Далее реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при этой же температуре, затем охлаждающую баню убрали, позволяя реакционной смеси нагреться до комнатной температуры, и снова охлаждали до -78°C . После этого добавляли 4.8 мл (4.6 ммоль) метилдихлорсилана. Прохож-

дение реакции отслеживали с помощью методов ГПХ или ТСХ. По завершении реакции убрали охлаждающую баню и давали смеси самопроизвольно нагреться до комнатной температуры. Реакционную смесь подкисляли 1 моль/л раствором HCl до слабокислой среды, выливали в 300 мл ледяной воды и экстрагировали дважды свежеперегнанным эфиром (150 мл). Объединенные органические слои промывали водой до нейтральной реакции и сушили над Na_2SO_4 . После упаривания растворителя удалось получить 33.44 г (90% от теоретически возможного) соединения **5a**, содержащего 9% избытка гексилбитиофена **4**. Спектр ЯМР ^1H (J Гц; CDCl_3 ; δ , м.д.): 0.71 (м, 3H), 0.90 (т, 6H), 1.25–1.44 (м, 12H), 1.68 (м, $J = 7.02$, 4H), 2.79 (т, $J = 7.32$, 4H), 5.17 (м, $J = 3.66$, 1H), 6.68 (д, $J = 3.66$, 2H), 7.02 (д, $J = 3.66$, 2H), 7.18 (д, $J = 3.66$, 2H), 7.26 (д, $J = 3.66$, 2H).

Далее реакционную смесь гидридсилана **5a** растворяли в тетрахлорметане 130 мл, добавляли 570 мг PdCl_2 (3.2 ммоль) и кипятили в течение 6 ч. Контроль прохождения реакции проводили методом спектроскопии ЯМР. Полученный хлорсилан **6a** использовали без дополнительной очистки. Спектр ЯМР ^1H (J Гц; CDCl_3 ; δ , м.д.): 0.90 (т, 6H), 1.02 (с, 3H), 1.25–1.44 (м, 12H), 1.68 (м, $J = 7.02$, 4H), 2.80 (т, $J = 7.32$, 4H), 6.69 (д, $J = 3.66$, 2H), 7.05 (д, $J = 3.66$, 2H), 7.20 (д, $J = 3.66$, 2H), 7.37 (д, $J = 3.66$, 2H).

Брали 11 г (69 ммоль) битиофена **1** и растворяли в 300 мл эфира. Затем при температуре -40°C к нему прикапывали 24 мл (58 ммоль) 2.5 моль/л раствора *n*-BuLi в гексане, поддерживая температуру ниже -30°C . Далее реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при этой же температуре, позволяя ей нагреться до комнатной темпе-

ратуры, и снова охлаждали до -78°C . После этого добавляли раствор хлорсилана **6a**, полученного ранее. За протеканием реакции следили с помощью методов ГПХ или ТСХ. По завершении реакции убирали охлаждающую баню и давали смеси самопроизвольно нагреться до комнатной температуры. Реакционную смесь подкисляли 1 моль/л раствором HCl до слабокислой среды, выливали в 300 мл ледяной воды и экстрагировали дважды свежеперегранным эфиром (150 мл). Объединенные органические слои промывали водой до нейтральной реакции и сушили над Na_2SO_4 . После упаривания реакцию очищали на флеш-хроматографе на силикагеле в циклогексане, что позволило получить 25.22 г чистого соединения **M1a**. Суммарный выход составил 78% от теоретически возможного. Спектр ЯМР ^1H (J Гц; CDCl_3 ; δ , м.д.): 0.90 (т, 6H), 0.93 (с, 3H), 1.25–1.44 (м, 12H), 1.66 (м, $J = 7.32$, 4H), 2.77 (т, $J = 7.63$, 4H), 6.69 (д, $J = 3.66$, 2H), 7.04 (м, 3H), 7.24 (м, 3H), 7.31 (д, $J = 3.66$, 2H), 7.41 (м, 3H).

Синтез монодендрона **M1b**

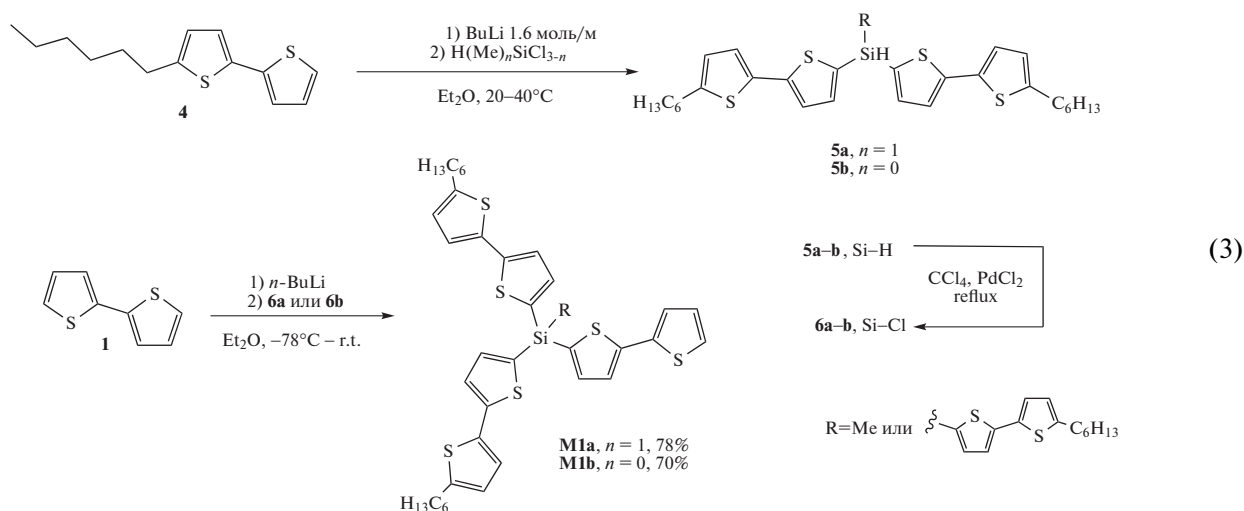
Монодендрон **M1b** получали по аналогичной схеме с применением трихлорсилана (2.6 мл, 28 ммоль), **4** (24.65 г, 99 ммоль), 2.5 моль/л раствора $n\text{-BuLi}$ в гексане (38 мл, 94 ммоль), 270 мг PdCl_2 (2 ммоль), **1** (9.3 г, 56 ммоль) и 2.5 моль/л раствора $n\text{-BuLi}$ в гексане (18 мл, 45 ммоль). Общий выход чистого монодендрона **M1b** составил

70% от теоретически возможного. Спектр ЯМР ^1H (J Гц; CDCl_3 ; δ , м.д.): 0.90 (т, 9H), 1.24–1.44 (м, 18H), 1.68 (м, $J = 7.32$, 6H), 2.79 (т, $J = 7.32$, 6H), 6.69 (д, $J = 3.66$, 3H), 7.01 (м, 1H), 7.05 (д, $J = 3.66$, 3H), 7.20–7.26 (м, 5H), 7.31 (д, $J = 3.66$, 1H), 7.38–7.43 (м, 4H).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе впервые предложен альтернативный подход к синтезу битиофенсилановых монодендронов, основанный на уникальной химии хлорсиланов с гидридной группой. Такие бифункциональные центры позволяют синтезировать монодендроны типа **M1a–M1b** с высоким выходом. За счет достаточной химической инертности гидрида при кремнии и устойчивости к действиям нуклеофильных агентов удается сначала провести реакцию замещения атомов хлора, а затем количественно перевести получившийся гидридсилан в реакционноспособный хлорсилан. Кроме того, гидридсиланы могут легко конвертироваться в соответствующие силанолы, например для получения полиметилсилсесквиоксановых дендримеров [22].

Для синтеза монодендрона **M1a** на первой стадии путем литиирования гексилбитиофена **4** при пониженных значениях температуры и последующего взаимодействия с метилдихлорсиланом был получен целевой гидридсилан **5a**:



Изначально выход на этой стадии был невысоким, а при очистке методом колоночной хроматографии на силикагеле по данным спектроскопии ЯМР ^1H , ЯМР ^{29}Si и ИК количественно происходило сдвигание монодендрона с образованием дисилоксана. Но путем оптимизации условий синтеза — соотношение реагентов, тем-

пературных интервалов и подбора растворителя — удалось увеличить выход соединения **5a** до 95%, что позволило использовать его на следующей стадии без дополнительной очистки.

Опробовано несколько вариантов превращения гидридсиланов в хлорсиланы [23, 24]. Происхождение реакции хорошо видно по исчезнове-

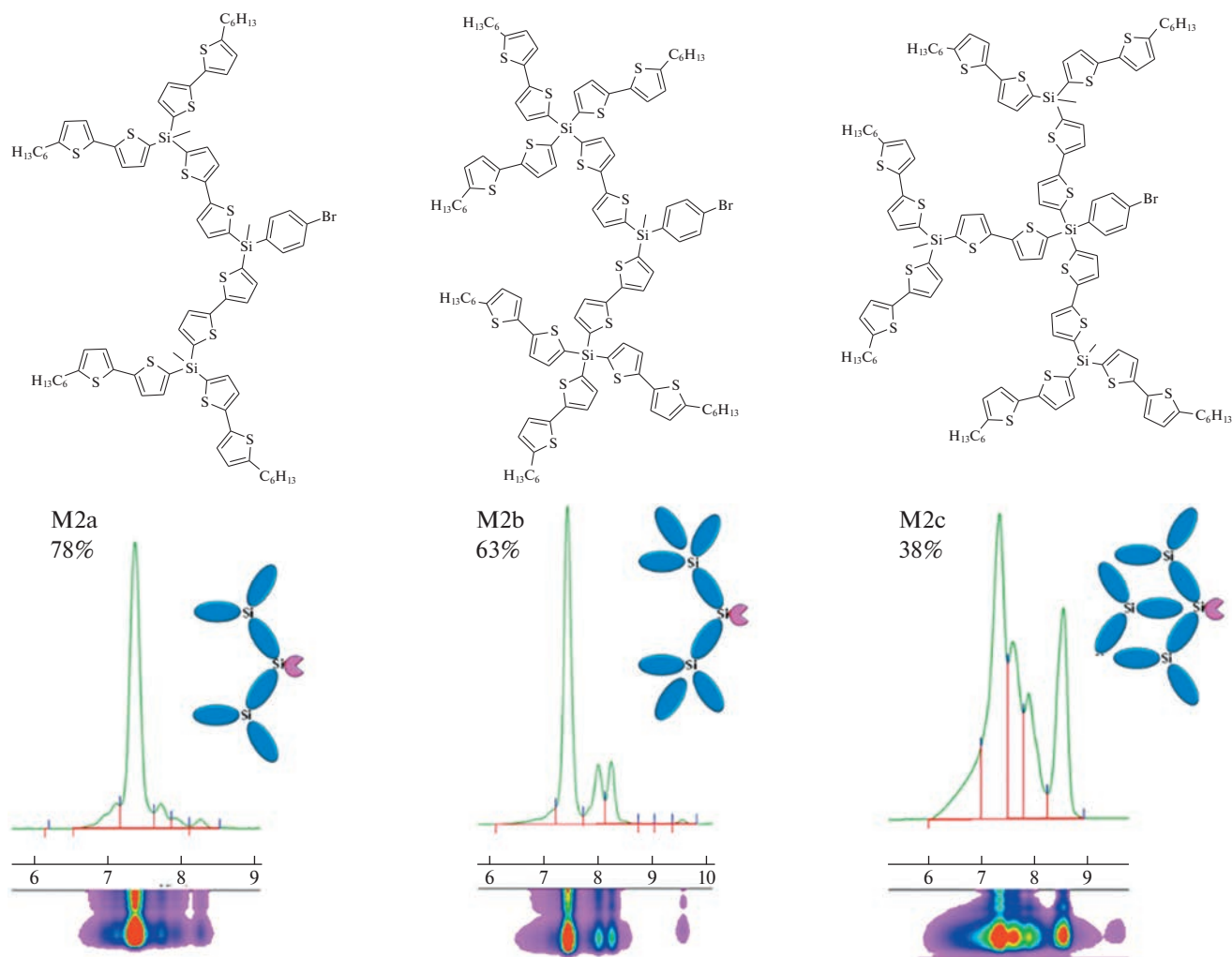


Рис. 1. Структурные формулы монодендронов M2a–M2c, снизу приведены кривые ГПХ реакционных смесей и проекции спектров поглощения, полученные диодным матричным детектором в каждый момент времени.

нию характерного гидридного протона при кремнии на спектрах ЯМР ^1H при 5.17 м.д. и изменению положения синглета кремния на спектрах ЯМР ^{29}Si . Варьирование различных хлорирующих агентов и хлоридов переходных металлов показало, что оптимальным условием является использование тетрахлорметана в присутствии 7 мол. % хлорида палладия, при этом выход целевого хлорсилана ба по данным спектроскопии ЯМР составил 98% от теоретически возможного. В случае с ацетилхлоридом в качестве хлорирующего агента также наблюдалось протекание реакции, но скорость и конверсия оказались гораздо ниже за то же время (6 ч). Замена хлорида палладия на хлориды других металлов (алюминий, железо) одновременно с получением хлорсилана по данным спектроскопии ЯМР приводит к побочным реакциям с участием тиюфенового кольца.

На последней стадии путем литиирования битюфена и последующим взаимодействием с хлорсиланом ба был получен целевой моноденд-

рон M1a. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле общий выход чистого соединения за все три стадии составил 78%. Таким образом, удалось достичь высокого выхода основного прекурсора M1a, а также исключить стадии очистки на промежуточных стадиях. Данная схема хорошо себя показала при масштабировании до десятков грамм, что свидетельствует о ее высоком практическом потенциале. Также она может быть применима для дендримеров больших генераций, а за счет своей универсальности применяться и для получения различных (гетеро)арилсиланов.

Аналогичным образом данная схема была использована для гомологичного монодендрона M1b с четырьмя битюфеновыми фрагментами (схема (3)). Подобранные условия для синтеза M1a здесь тоже оказались эффективны. Общий выход чистого соединения M1b за три стадии составил 70%.

На следующей стадии были синтезированы монодендроны второй генерации M2a–M2c (рис. 1)

путем литиирования соответствующих прекурсоров M1a и M1b при -78°C и последующим взаимодействием с (4-бромфенил)метилдихлорсиланом или (4-бромфенил)трихлорсиланом [25]. На рис. 1 в нижней части приведены кривые ГПХ реакционных смесей и данные диодно-матричного детектора поглощения в УФ- и видимом диапазоне, демонстрирующие протекание реакции. В случае соединений M2a и M2b реакция проходит за короткое время (30 мин) с достаточно высоким выходом чистого соединения после хроматографической очистки до 78 и 63% соответственно, в то время как в случае M2c за счет стерических затруднений реакция сильно осложнена.

По данным метода ГПХ присоединение двух фрагментов M1a происходит за короткое время (30 мин) при -78°C , после чего реакция при этой температуре замедляется. С постепенным повышением температуры одновременно с получением целевого монодендрона M2c начинается протекание побочных процессов. На кривых ГПХ хорошо видно появление олигомерной фракции с более высокой ММ, чем у целевого продукта, ко-

торая постепенно увеличивается. По-видимому, при повышении температуры за счет затрудненного доступа к третьему атому хлора происходит перелитиирование и олигомеризация промежуточных компонентов реакционной смеси. Реакционный выход составил 38% по данным ГПХ, однако очистка методом колоночной хроматографии позволила получить чистое соединение M2c лишь с выходом 16%. Очевидно, что при синтезе монодендрона второй генерации с еще большим числом битиофеновых фрагментов из M1b и (4-бромфенил)трихлорсилана стерический фактор будет еще более выражен и получение желаемого соединения кажется маловероятным.

На последней стадии соединения вводили в реакцию межмолекулярного кросс-сочетания Сузуки с бифункциональным борорганическим центром. Ниже представлена схема реакции и структурные формулы КНЛ дендритной структуры с центральным акцепторным фрагментом РТРТР и модельных соединений TMS-РТРТР-TMS и Hex-2T-TMS (соединения D1-D3 описаны ранее в работе [17]):

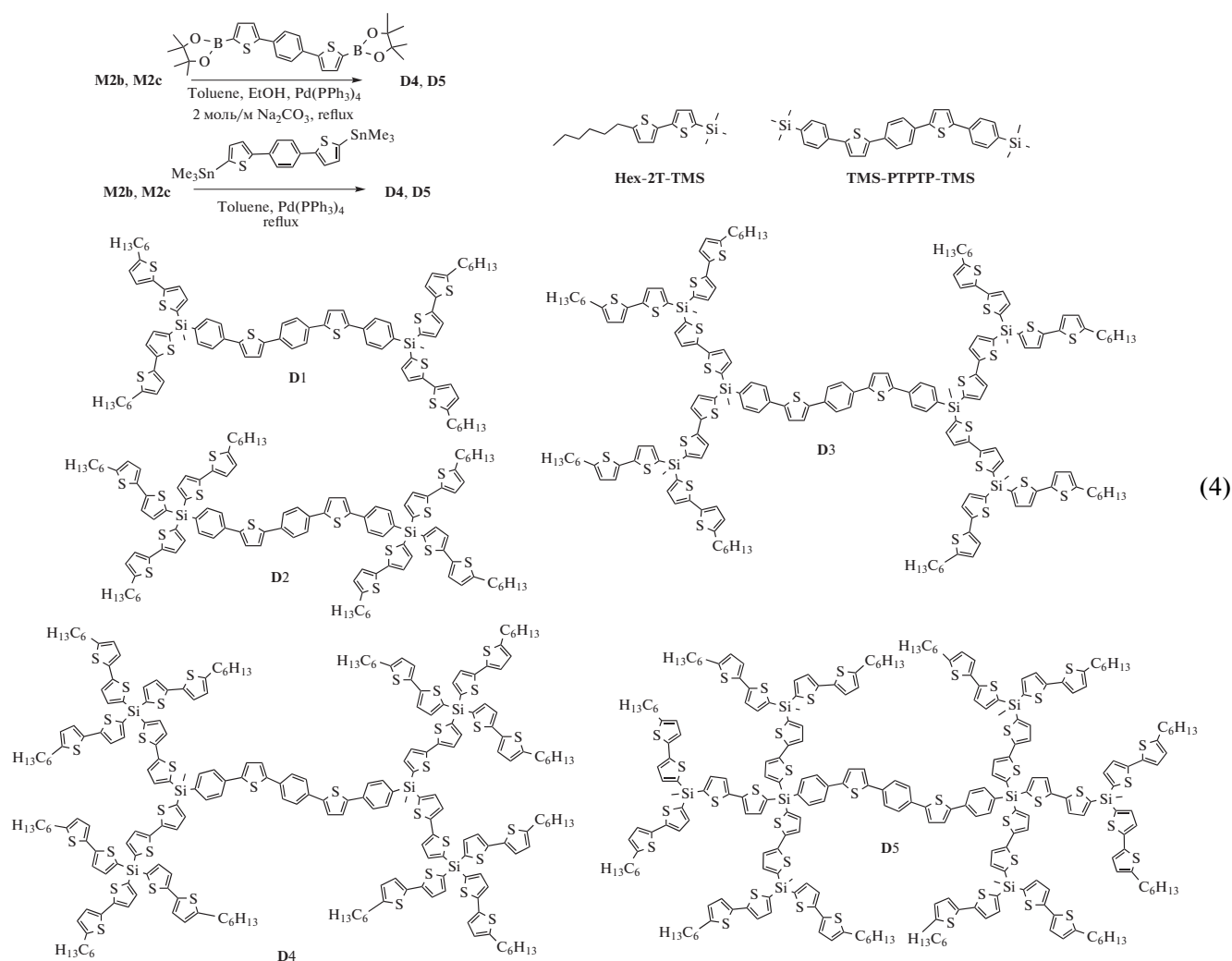


Таблица 1. Оптические свойства изученных наноструктурированных кремнийорганических люминофоров и их аналогов

Соединения	<i>n</i>	λ_{abs} , нм	$\epsilon_{\text{max}} \times 10^{-3}$ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	λ_{lum} , нм	τ_{lum} , нс	PLQY, %	ETE, %
Hex–2Т–TMS	1	317	19.3	377	0.17	5.5	–
TMS–РТРТР–TMS	0	383	63	430, 459	1.01	88	–
D1	4	335	94	436, 465	0.93*	84	97
		387	73		0.95**	87	
D2	6	338	140	439, 468	0.90*	89	98
		388	75		0.93**	91	
D3	12	336	257	438, 467	0.91*	87	98
		388	73		0.93**	89	
D4	16	339	338	439, 466	0.90*	83	88
		388	69		0.93**	93	
D5	18	336	383	441, 469	–*	76	82
		388	77		–**	91	

Примечание. *n* – Количество донорных битиофеновых фрагментов, λ_{abs} – максимум поглощения, λ_{lum} – максимум флуоресценции, PLQY – квантовый выход флуоресценции, ϵ_{max} – мольный коэффициент экстинкции, ETE – эффективность внутримолекулярного переноса энергии, τ_{lum} – время жизни флуоресценции при возбуждении лазером в максимум поглощения – *донорного фрагмента ($\tau_{D^*}^A$); **акцепторного фрагмента ($\tau_{A^*}^A$).

Однако оказалось, что для более плотной структуры дендримеров **D4** и **D5** в ходе реакции Сузуки прослеживается замедление реакции и расщепление связи тиофен-кремний. Это подтверждается появлением дополнительных пиков на кривой ГПХ – продуктов частичного гидролиза дендримера с меньшей ММ и нового пика, который по времени выхода и спектру поглощения полностью соответствует гексилбитиофену 4. Интересно, что для менее разветвленных КНЛ подобных процессов не наблюдалось. Скорее всего, в данном случае из-за более стерически затрудненной структуры прекурсора происходит уменьшение скорости основной реакции Сузуки. Вследствие увеличения продолжительности целевого процесса протекание побочных реакций становится заметным, и можно видеть продукты разрыва связи Si–C(тиофен). Замена диборорганического прекурсора на его оловоорганический аналог и тем самым переход к реакции кросс-сочетания Стилле, которая предполагает более мягкие условия проведения – отсутствие содержащей воду гетерофазной среды с сильным основанием, позволили получить искомые битиофенсилановые дендримеры первой генерации **D4** и **D5** без протекания побочных реакций (схема (4)). Для сравнения свойств, на схеме (4) также показаны их менее разветвленные аналоги, представленные ранее в работах [14, 17].

Таким образом, были получены новые кремнийорганические наноструктурированные люминофоры дендритного строения с центральным акцепторным фенилтиофеновым фрагментом

РТРТР и 16-, 18-донорными 2Т-фрагментами, не описанные в литературе. Данные соединения представляют собой интересный объект для исследования их физико-химических свойств. В частности, благодаря своей особой молекулярной структуре, наличию донорных и акцепторных хромофорных фрагментов, которые могут участвовать в переносе энергии фотоэлектронного возбуждения, в таких соединениях наблюдается эффект молекулярной антенны.

Спектры поглощения и флуоресценции растворов соединений **D1–D5** в ТГФ приведены на рис. 2. Значения квантового выхода флуоресценции разбавленных растворов соединений **D1–D5** в ТГФ были получены при одной и второй длине волны возбуждения, соответствующих поглощению света донором и акцептором, а также исключительно акцептором. Кинетика затухания флуоресценции КНЛ была исследована при возбуждении светом лазеров с длиной волн, соответствующей поглощению света как донором и акцептором, так и только акцептором. При этом регистрация флуоресценции осуществлялась на длине волны, подходящей максимуму флуоресценции акцептора. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Из приведенных на рис. 2 спектральных распределений коэффициентов экстинкции соединений **D1–D5** следует, что они соотносятся с суммой спектральных распределений коэффициентов экстинкции донорных и акцепторных фрагментов этих соединений. Величина коэффициента экстинкции в максимуме коротковолно-

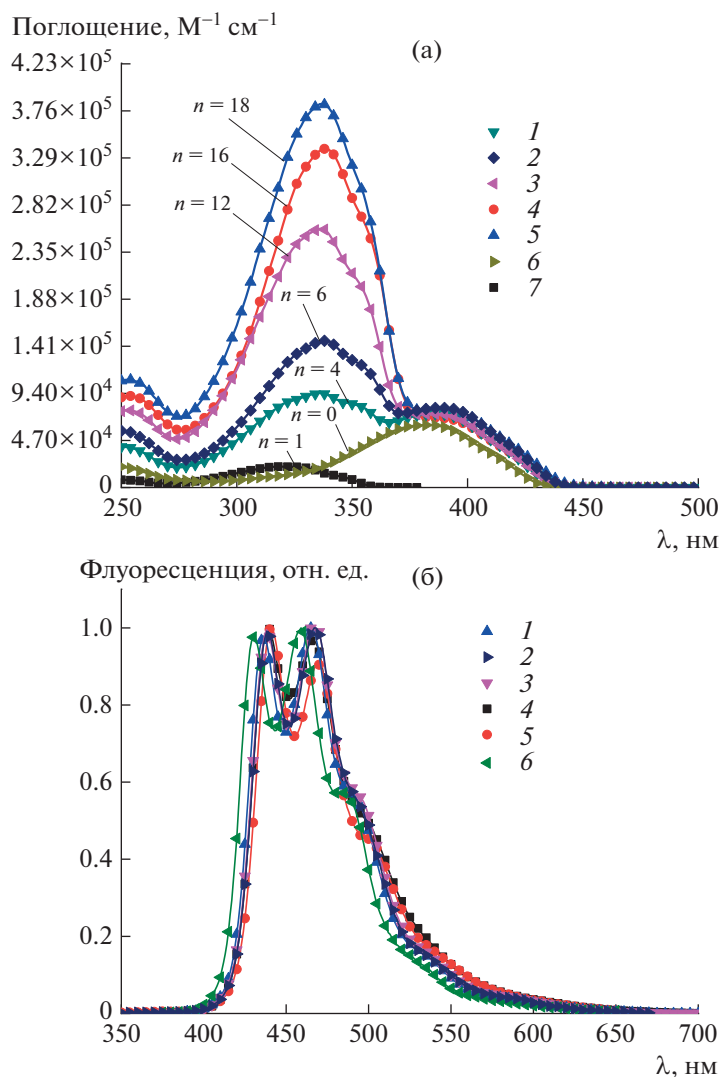


Рис. 2. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) соединений D1–D5 (1–5), где n – количество донорных фрагментов битиофена в сравнении с модельными соединениями TMS–PTPT–TMS (6) и Hex–2T–TMS (7).

вой полосы линейно зависит от количества донорных фрагментов, что отражает аддитивность спектров поглощения периферийных битиофенсилановых фрагментов. Спектры флуоресценции КНЛ как при возбуждении в полосу поглощения фрагментов-доноров, так и в полосу поглощения фрагмента-акцептора, соответствуют преимущественно спектру флуоресценции акцептора. Таким образом, характер спектров поглощения и флуоресценции соединений D1–D5 свидетельствует об эффективном переносе энергии между возбужденными электронными состояниями периферийных битиофенсилановых фрагментов и нижним электронным состоянием центрального фрагмента на основе 1,4-бис-(5-фенилтиенил-2-ил)бензола.

Для вычисления квантовой эффективности переноса энергии (ЕТЕ) между электронными со-

стояниями фрагментов соединений D1–D5 использовано выражение, полученное ранее в работе [15]:

$$\begin{aligned} \text{ЕТЕ} &= \frac{k_{D^*A}}{k_{D^*A} + k_{D^*D} + k_{D^*}^F + k_{D^*}^{ST}} = \\ &= \frac{\tau_{D^*}^A}{\tau_{A^*}^A} \left(1 + \frac{\epsilon_A^{\lambda_D}}{\epsilon_{\Sigma D}^{\lambda_D}} \right) - \frac{\epsilon_A^{\lambda_D}}{\epsilon_{\Sigma D}^{\lambda_D}} = \frac{QY_{D^*}^A}{QY_{A^*}^A} \left(1 + \frac{\epsilon_A^{\lambda_D}}{\epsilon_{\Sigma D}^{\lambda_D}} \right) - \frac{\epsilon_A^{\lambda_D}}{\epsilon_{\Sigma D}^{\lambda_D}}, \end{aligned}$$

где k_{D^*A} – константа скорости переноса энергии между возбужденным фрагментом-донором и невозбужденным фрагментом-акцептором; k_{D^*D} – константа скорости переноса энергии между возбужденным и невозбужденным фрагментами-донорами; $k_{D^*}^F$ – константа скорости флуоресцен-

ции фрагмента донора; $k_{D^*}^{ST}$ – константа скорости синглет-триплетной конверсии фрагмента донора; $\tau_{D^*}^A$ и $\tau_{A^*}^A$ – время высвечивания флуоресценции КНЛ при возбуждении в полосы поглощения донора и акцептора соответственно; $QY_{D^*}^A$ и $QY_{A^*}^A$ – квантовый выход флуоресценции КНЛ при возбуждении в полосы поглощения донора и акцептора соответственно; $\varepsilon_A^{\lambda_D}$ – коэффициент экстинкции акцептора на длине волны возбуждения в полосу поглощения донора; $\varepsilon_{\Sigma D}^{\lambda_D}$ – суммарный коэффициент экстинкции всех доноров на длине волны возбуждения в полосу поглощения донора. Значения коэффициентов экстинкции $\varepsilon_A^{\lambda_D}$ и $\varepsilon_{\Sigma D}^{\lambda_D}$ были получены путем разложения (деконволюции) спектральных распределений коэффициентов экстинкции соединений D1–D5.

Результаты расчета ЕТЕ представлены в табл. 1. Видно, что в дендримерах D1–D3 квантовая эффективность переноса энергии между донором и акцептором одинаковая в пределах погрешности определения (97–98%). В модели Ферстера константа скорости переноса энергии зависит от величины интеграла перекрытия спектров поглощения молекулы акцептора и флуоресценции молекулы донора, взаимной ориентации их переходных дипольных моментов и расстояния между молекулой-донором и молекулой-акцептором [26]. В случае КНЛ, как это показано в работе [15], квантовая эффективность переноса энергии тоже зависит от константы скорости переноса энергии между фрагментами-донорами. Скорость переноса энергии между битиофенсилановыми фрагментами много меньше, чем скорость переноса энергии между донорным и акцепторным фрагментами ($k_{D^*D} \ll k_{D^*A}$). На рис. 2 показано, что положение периферийных фрагментов относительно друг друга и центрального фрагмента примерно равноценно, поэтому снижение ЕТЕ вследствие переноса энергии с донора на донор у них практически одинаково. При переходе к дендримерам соединений D4, D5 величина ЕТЕ снижается до 88 и 82% соответственно. Это связано с тем, что в ближнем окружении возбужденного донора этих соединений находится больше невозбужденных фрагментов доноров, чем в соединениях D1–D3.

Измерения времени жизни люминесценции для дендримеров D1–D5 продемонстрировали, что оно определяется свойствами акцепторного фрагмента. При возбуждении в полосу поглощения донорного фрагмента или центрального акцепторного фрагмента РТРП оно составляет 0.90–0.95 нс. При возбуждении в полосу поглощения акцептора значения времени жизни люминесценции для всех соединений возрастали на

3–4%, что хорошо согласуется с эффективностью внутримолекулярного переноса энергии. Меньшее время высвечивания дендримеров, по сравнению с модельным соединением TMS–РТРП–TMS, связано как с неполным внутримолекулярным переносом энергии, так и с положительным влиянием ближайшего окружения (бóльшего количества донорных фрагментов) на центральный люминесцирующий фрагмент.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная схема синтеза позволяет получать молекулы наноструктурированных кремнийорганических люминофоров разветвленной и дендритной структуры, состоящие из 18 битиофенсилановых донорных фрагментов и одного акцепторного, ковалентно-связанных между собой через атомы кремния. При этом удалось достичь высокого выхода (78%) основного прекурсора – монодендрона M1a, а также исключить очистку на промежуточных стадиях. Схема синтеза универсальна и позволяет получать не только битиофеновые системы, но и другие (гетеро)арилсилановые дендримеры. В случае более разветвленных дендримеров D4 и D5 с 16- и 18-донорными битиофеновыми фрагментами в ходе реакции Сузуки одновременно с образованием целевых КНЛ происходит разрыв связи Si–C (тиофен). Более стерически затрудненная структура конечных соединений приводит к уменьшению скорости основной реакции Сузуки, в результате чего протекание побочных реакций становится заметным, и наблюдаются продукты разрыва связи Si–C (тиофен) в содержащей воду гетерофазной среде в присутствии сильного основания.

Результаты исследования оптических свойств дендримеров свидетельствуют о наличии эффективного внутримолекулярного переноса фотоиндуцированной энергии, экспериментальное значение эффективности которого составляет 82–98%.

Измерение времени жизни возбужденного состояния люминесценции дендримеров показало, что оно определяется свойствами акцепторного фрагмента и при возбуждении в полосу поглощения донорного фрагмента составляет порядка 0.9 нс. При возбуждении в полосу поглощения акцептора время жизни люминесценции повышается на 3–4%, что связано с увеличением квантового выхода люминесценции.

Таким образом, использование дендритной структуры в люминесцентных соединениях дает возможность увеличить коэффициент молярной экстинкции, предоставляя тем самым конкурентные преимущества, вызывая большой интерес с точки зрения применения в различных устройствах оптоэлектроники, медицинской диагности-

ки, сцинтилляционных детекторах, а также других областях науки и техники.

Работа выполнена в рамках гранта президента для поддержки научных школ (НШ-3843.2022.1.3). Исследования методом спектроскопии УФ, видимой, а также ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , ЯМР ^{29}Si и ГПХ соединений, синтезированных в настоящей работе, выполнены на оборудовании в Центре коллективного пользования “Центр исследований полимеров” Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FFSM-2021-0005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ostroverkhova O.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 22. P. 13279.
2. *Mukhopadhyay R.D., Kim Y., Koo J., Kim K.* // Acc. Chem. Res. 2018. V. 51. № 11. P. 2730.
3. *Abd-El-Aziz A., Abdelghani A., Wagner B., Bissessur R.* // Macromol. Rapid Commun. 2019. V. 40. № 1. P. 1800711.
4. *Chang Y.-T., Sharma S., Hung M.-K., Lee Y.-H., Chen S.-A.* // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 38404.
5. *Ya X., Xu X., Zhou G.* // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. P. 913.
6. *Zhu M., Yang Ch.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 4963.
7. *Kim Y.-H., Jeong H.-C., Kim S.-H., Yang K., Kwon S.-K.* // Adv. Funct. Mater. 2005. V. 15. P. 1799.
8. *Trofymchuk K., Reisch A., Didier P., Fras F., Gilliot P., Mely Y., Klymchenko A.* // Nat. Photonics. 2018. V. 12. № 3. P. 185.
9. *Zhang C., Chen P., Hu W.* // Small. 2016. V. 12. № 10. P. 1252.
10. *Li Z., Sun Yu., Li H., Ren J., Si Ch., Liu X., Yu J., Wang H., Shi F., Hao Y.* // Synthetic Metals. 2016. V. 217. P. 102.
11. *Xue Z., Finke Aa., Moore J.* // Macromolecules. 2010. V. 43. № 22. P. 9277.
12. *Starikova T.Y., Surin N.M., Borshchev O.V., Pisarev S.A., Svidchenko E.A., Fedorov Y.V., Ponomarenko S.A.* // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. № 21. P. 4699.
13. *Borshchev O., Surin N., Skorotetcky M., Ponomarenko S.* // INEOS OPEN. 2019. V. 2. № 4. P. 112.
14. *Skorotetcky M., Surin N., Borshchev O., Ponomarenko S.* // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. № 4. P. 377.
15. *Ponomarenko S., Surin N., Skorotetcky M., Borshchev O., Pisarev S., Svidchenko E., Fedorov Y., Molins F., Brixner T.* // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. P. 14612.
16. *Sidorenkov A., Borshchev O., Fazliakhmetov A., Lukanov A., Lubsandorzhev B., Lubsandorzhev S., Nanzanov D., Ponomarenko S., Skorotetcky M., Surin N., Svidchenko E., Ushakov N., Voronin D.* // Eur. Phys. J. C. 2022. V. 82. P. 1038.
17. *Borshchev O., Kleymyuk E., Surin N., Svidchenko E., Fedorov Y., Dmitryakov P., Chvalun S., Ponomarenko S.* // Org. Photonics Photovolt. 2017. V. 5. P. 1.
18. *Muzafarov A., Tatarinova E., Vasilenko N., Ignat'eva G.* // Organosilicon Compounds. Amsterdam: Elsevier Acad. Press., 2017. P. 323. Ch. 8.
19. *Rebrov E., Leshchiner I., Muzafarov A.* // Macromolecules. 2012. V. 45. № 21. P. 8796.
20. *Serkova E., Krasnova I., Milenin S., Selezneva E., Tatarinova E., Boldyrev K., Korlyukov A., Zubavichus Y., Buzin M., Serenko O., Shifrina Z., Muzafarov A.* // Polymer. 2018. V. 138. P. 83.
21. *Luponosov Y., Ponomarenko S., Surin N., Muzafarov A.* // Org. Lett. 2008. V. 10. № 13. P. 2753.
22. *Boldyrev K., Tatarinova E., Meshkov I., Vasilenko N., Buzin M., Novikov R., Vasil'ev V., Shtykova E., Feigin L., Bystrova A., Chvalun S., Muzafarov A.* // Polymer. 2019. V. 174. P. 159.
23. *Pongkittiphon V., Theodorakis E., Chavasiri W.* // Tetrahedron Lett. 2009. V. 50. P. 5080.
24. *Savela R., Zawartka W., Leino R.* // Organometallics. 2012. V. 31. P. 3199.
25. *Skorotetcky M., Borshchev O., Cherkaev G., Ponomarenko S.* // Russ. J. Org. Chem. 2019. V. 55. P. 25.
26. *Förster T.* // Discuss. Faraday Soc. 1959. V. 27. P. 7.