



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«МИРЭА – Российский технологический университет»

РТУ МИРЭА

Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова
Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений имени Медведева С.С.

РАБОТА ДОПУЩЕНА К ЗАЩИТЕ

Заведующий
кафедрой Чвалун С.Н.
«29» 05/2019 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

по направлению подготовки бакалавров

18.03.01

код

наименование

Химическая технология

направления подготовки

На тему: Синтез тиофенфениленовых люминофоров с концевыми
олигодиметилсилоксановыми группами.

Обучающийся	<u>Регина</u> подпись	<u>Петрова Регина Альбертовна</u> Фамилия, имя, отчество
шифр	<u>15X0348</u>	
группа	<u>ХЕБО-02-15</u>	
Руководитель работы	<u>[подпись]</u> подпись	<u>д.т.н. проф. Виктор Владимирович</u> ученая степень, ученое звание, должность Фамилия, имя, отчество
Научный консультант	<u>[подпись]</u> подпись	<u>Кли, В.И.</u> ученая степень, ученое звание, должность Фамилия, имя, отчество
Консультант	<u>И.Белов</u> подпись	<u>ассистент</u> ученая степень, ученое звание, должность <u>Белосова И.В.</u> Фамилия, имя, отчество

Москва 2019 г.



МИНОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«МИРЭА – Российский технологический университет»

РТУ МИРЭА

Институт Тонких Химических Технологий им. Н.В. Ломоносова
наименование института (полностью)

Кафедра Химии и Технологий Выскомолекулярных соединений им. С.С. Медведева
наименование кафедры (полностью)

СОГЛАСОВАНО

Заведующий
кафедрой

Подпись

Чванцы С.Н.

Фамилия Имя Отчество

УТВЕРЖДАЮ

Директор
института

Подпись

Маслов М.А.

Фамилия Имя Отчество

«29» 04 2019 г.

«29» 04 2019 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы бакалавра

Обучающийся Петрова Регина Альбертовна
Фамилия Имя отчество

Шифр 15X0348

Направление
подготовки 18.03.01 Химическая Технология
Индекс направления *Наименование направления*

Группа ХЕБО-02-15

1. Тема выпускной квалификационной работы:

Синтез тиофенфениленовых люминофоров с концевыми олигодиметилсилоксановыми группами.

2. Цель и задачи выпускной квалификационной работы

Цель работы: синтез нового сопряженного тиофенфениленового олигомера с концевыми олигодиметилсилоксановыми группами и исследование его оптических свойств.

Задачи работы:

1. Разработать схему и провести синтез нового олигомера;
2. Доказать высокую чистоту и заданное химическое строение полученного олигомера;
3. Исследовать оптические свойства.

3. Этапы выпускной квалификационной работы

№ этапа	Содержание этапа выпускной квалификационной работы	Результат выполнения этапа ВКР	Срок выполнения
1	Обоснование актуальности и значимости темы работы.	Выполнено	27.04.2019 - 29.04.2019
2	Изучение теоретических положений по теме работы, нормативной документации, подбор источников информации по теме исследования.	Выполнено	30.04.2019 - 7.05.2019
3	Сбор необходимой для проведения исследования статистической информации с привлечением первичных и вторичных источников, и использованием актуальных методов.	Выполнено	8.05.2019 - 19.05.2019
4	Проведение исследований по выбранной теме, обобщение результатов проведенных исследований, формулирование выводов о степени достижения целей.	Выполнено	20.05.2019 - 24.05.2019
5	Оформление выпускной квалификационной работы в соответствии с нормативными требованиями.	Выполнено	24.05.2019 - 29.05.2019

4. Перечень разрабатываемых документов и графических материалов

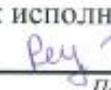
5. Руководитель выпускной квалификационной работы

Функциональные обязанности	Должность в Университете	Фамилия Имя Отчество	Подпись
Руководитель ВКР	профессор, кафедры ХТВМС им. С.С. Медведева	Кузнецов Александр Алексеевич	

Задание выдал
Руководитель ВКР:


Подпись

Задание принял к исполнению
Обучающийся:


Подпись

«29» 04 2019г.

«29» 04 2019г.

СОДЕРЖАНИЕ

АННОТАЦИЯ.....	6
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ	7
ВВЕДЕНИЕ.....	8
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1.Строение сопряженных полимеров	9
1.2. Влияние числа мономеров на полимерную цепь	11
1.3.Сопряженные олигомеры.....	16
1.3.1. Олигофенилены.	16
1.3.2.Олиготиофены	21
1.4. Влияние концевых групп на комплекс свойств таких соединений.	28
1.5. Основные реакции для синтеза сопряженных олигомеров (Сузуки, Кумада, Стилле, гидросилилирования)	31
1.5.1 Реакция Сузуки.....	32
1.5.2. Реакция Кумады	33
1.5.3.Реакция Стилле.....	35
1.5.4. Реакция гидросилилирование	37
1.6. Постановка задачи	38
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	41
2.1. Методики синтеза	41
2.1.1. Синтез 2-аллилтиофена (1).....	42
2.1.2. Синтез 1,1,1,3,5,5,5-гептаметил-3-[3-(2-тиенил)пропил]трисилоксана (2)	43
2.1.3. Синтез 3-[3-(5-бром-2-фенил)пропил]-1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксана (3).....	44
2.1.4. Синтез 2,2'-бифенил-4,4'-диилбис(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоскоборолан) (4)	44
2.1.5. Синтез 3,3'-[бифинил-4,4'-диилбис(тиен-5,2-диилпропан-3,1-диил)]бис(гептаметилтрисилоксан) (5).....	45

2.2. Физико-химические методы исследования.....	46
2.2.1. Ядерный магнитный резонанс ^1H и ^{13}C	46
2.2.2. Гель-проникающая хроматография.....	47
2.2.3. Абсорбционная спектроскопия.....	47
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	48
3.1. Синтез сопряженного олиготиофенфенилена	48
3.2. Исследование свойств полученного олигомера	51
3.2.1. Оптические свойства.....	51
ВЫВОДЫ.....	53
4. ОРГАНИЗАЦИОННО – ЭКОНОМИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ.....	54
4.1. Организация и планирование работ по теме.	54
4.2 Организация работ.....	54
4.4. Расчёт стоимости проведения работ.....	56
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	61

АННОТАЦИЯ

Материалы выпускной квалификационной работы изложены на 61 страницах печатного текста, включая 5 таблиц и 31 рисунков. Список использованных литературных источников содержит 43 наименований.

Выпускная квалификационная работа посвящена синтезу нового материала для органической электроники - сопряженного олиготиофенфенилена, с концевыми гептаметил-3-пропилсилоксановыми группами.

Бакалаврская работа выполнена в классическом стиле и содержит: литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы, экономическую часть и список литературы. В литературном обзоре проанализирован большой объем литературы, в том числе и англоязычной, посвященной сопряженным олиготиофенам и олигофениленам, а также рассмотрено влияние концевых групп на комплекс свойств таких соединений.

В ходе экспериментальной работы успешно проведен синтез нового сопряженного олигомера, а также изучены его оптические свойства. Высокая чистота и заданная химическая структура полученного олиготиофенфенилена была подтверждена комплексом современных физико-химических анализов, включающих ^1H - ЯМР-спектроскопию и гелепроникающую хроматографию.

Ключевые слова: олиготиофенфенилен, олиготиофен, олигофенилен сопряженные олигомеры, реакция Сузуки, реакция гидросилилирования.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

NBS – N-бромсукцинимид

ГПХ – гельпроникающая хроматография

Д-А – донорно-акцепторный

ДМФА – диметилформамид

КПД – коэффициент полезного действия

ТГФ – тетрагидрофуран

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ММ – молекулярная масса

УФ – ультрафиолет

ГМФТА - гексаметилфосфортриамид

ВВЕДЕНИЕ

Олиготиофенфенилены это важный класс для органической электроники и фотоники. Они обладают рядом важных свойств, в том числе и более высокой степенью упорядоченности по сравнению с их полимерными аналогами, имеют уникальную комбинацию эффективного сопряжения звеньев, химической стабильности и огромной синтетической гибкости, которая позволяет целенаправленно управлять их свойствами за счет получения разнообразных производных.

Олиготиофенфенилены находят применение в качестве фотоактивных слоев органических солнечных батарей, органических тонкопленочных полевых транзисторов, органических электролюминесцентных устройствах и т.д. Концевые группы олиготиофенов оказывают огромное влияние на фазовое поведение, кристалличность, растворимость, пленкообразующие свойства, растворимость, подвижность зарядов и оптические свойства в блоке и др. Поэтому варьирование и тонкая настройка концевых групп очень важна. Олигодиметилсилоксановые концевые группы по сравнению с традиционными алифатическими группами могут придать таким системам ряд уникальных свойств, среди которых, ЖК-поведение, амфифильность, жидкое агрегатное состояние и др. В этой работе впервые будет получен тиофенфениленовый соолигомер с концевыми олигодиметилсилоксановыми группами. Влияние последних на фазовое поведение и оптические свойства будет исследовано методом дифференциально-сканирующей калориметрии и абсорбционно-люминесцентной спектроскопии соответственно.

Целью настоящей работы является синтез нового сопряженного тиофенфениленового олигомера с концевым олигодиметилсилоксановыми группами и исследование его фазового поведения и оптических свойств.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1.Строение сопряженных полимеров

В обычных полимерах валентные электроны связаны ковалентной связью типа sp^3 - гибридизации. Данные электроны имеют низкую мобильность, поэтому такие полимеры имеют очень низкую проводимость [1].

Сопряженные полимеры — это полимеры, в которых чередуются простые двойные и/или тройные связи. Благодаря перекрыванию π -орбиталей, возникает единое делокализованное облако, электроны в котором обладают большей мобильностью, поэтому сопряженные полимеры обладают анизотропной проводимостью [2]. На рисунке 1 приведена сравнительная шкала значений проводимости некоторых материалов.

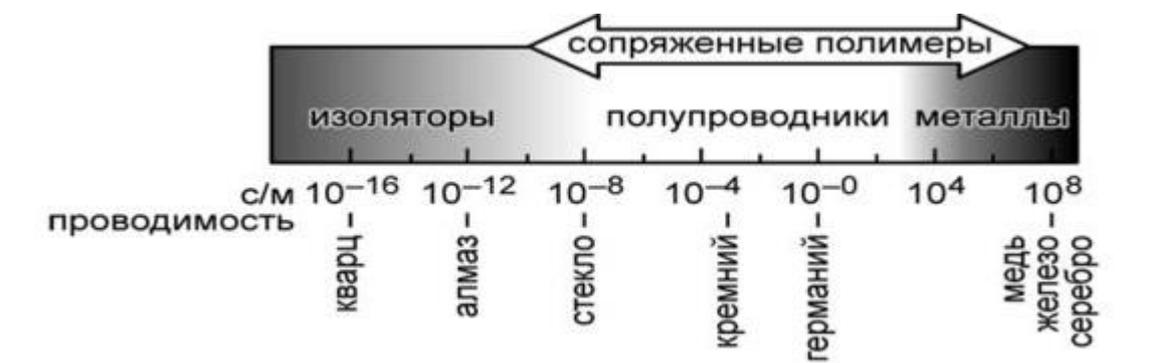


Рисунок 1 – Сравнительная шкала значений проводимости некоторых материалов

Из рисунка 1 видно, что проводимость сопряженных полимеров находится в интервале от 10^{-16} до 10^8 с/м.

Проводимость сопряженных полимеров максимальна вдоль углеродного скелета, а также проводимость сильно зависит от степени кристалличности. Причем, у неупорядоченного полимера проводимость намного меньше, чем у неорганических полупроводников. Из-за того, что углы между участками макромолекул повернуты относительно друг друга, перемещение заряда затруднено.

На рисунке 2 приведены примеры основных и наиболее распространенных сопряженных полимеров, а также значения их проводимости [3].

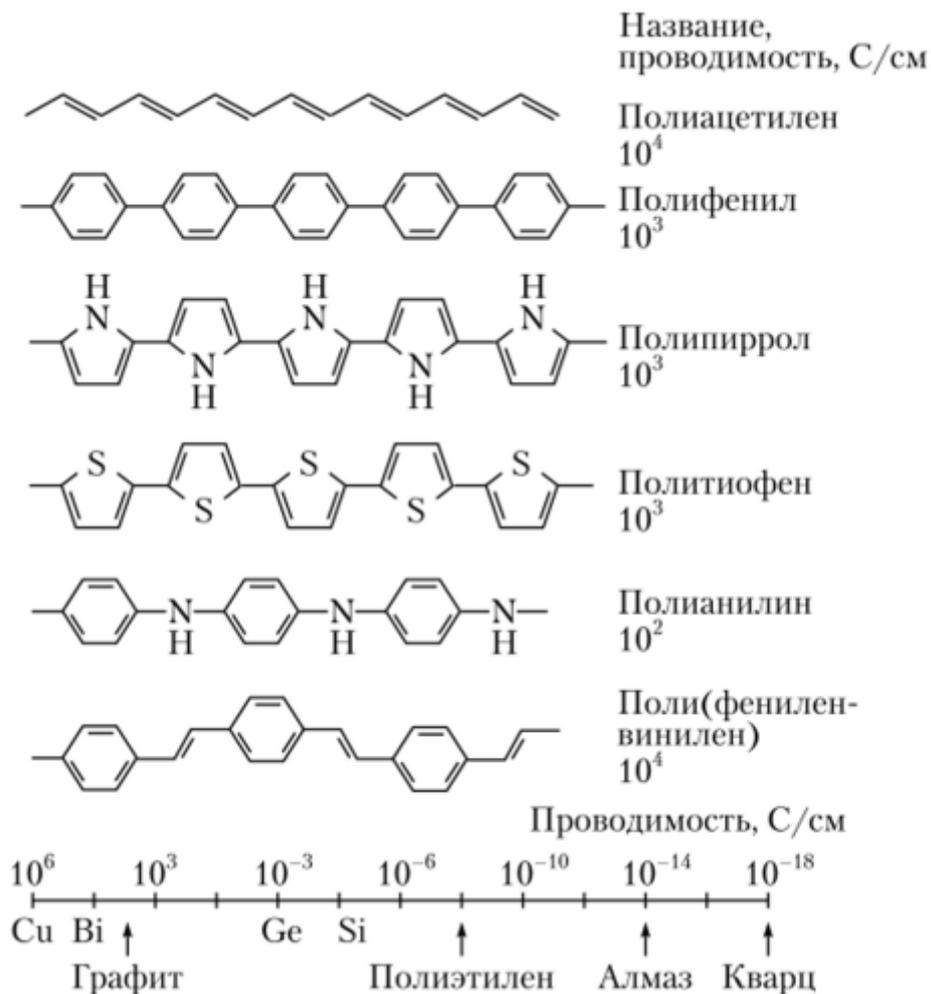


Рисунок 2 – Примеры сопряженных полимеров и значения их проводимости

Как видно из рисунка 2 сопряженные полимеры содержат непрерывную цепочку ячеек из sp^2 -гибридизированного углерода. Основная полимерная цепь – главный компонент полимера, так как именно от нее зависят основные характеристики органического полупроводника. Такие как, энергетические уровни, ширина запрещенной зоны, внутри- и межмолекулярные взаимодействия.

Однако, боковые цепи не менее важны, они отвечают за растворимость, смешивание, а также от них зависит молекулярный вес полимера. Также боковые цепи могут разрывать сопряжение, уменьшая таким образом поглощение света и перенос зарядов. Кроме того, для настройки физических параметров полимера, таких как энергетические уровни, ширина запрещенной зоны и проводимость, используются различные акцепторные заместители, такие как F, CN.

Нобелевская премия по химии 2000 г. присуждена американскому физическому Алану Хигеру и химикам: А.Т. Макдиармиду (США) и Х. Ширакова (Япония) «за открытие и развитие электропроводящих сопряженных полимеров». Их открытие состоит в опровержении общепринятого мнения, что полимеры могут быть только изоляторами. Они показали, что при определенных условиях сопряженные полимеры могут обладать проводимостью близкой к металлической [2].

Полимеры с сопряженными связями обладают полупроводниковыми свойствами. Электропроводность таких полимеров чувствительна к освещению и поэтому на их основе можно создавать различные светочувствительные устройства, например, полимерные световоды. На основе таких полимеров уже созданы световоды, полупроводниковые транзисторы и органические солнечные батареи [4].

1.2. Влияние числа мономеров на полимерную цепь

Строение исходных низкомолекулярных веществ–мономеров и их реакционная способность играют большую роль в процессах синтеза полимеров. Ими определяется начальная стадия всех процессов синтеза полимеров, от них в значительной степени зависит реакционная способность других реагентов реакционной системы (олигомеров, активных полимерных цепей) и, следовательно, закономерности процессов на глубоких степенях превращения.

Олигомеры обладают свойствами, характерными как для мономеров, так и для высокомолекулярных соединений. В отличие от полимеров, свойства олигомеров сильно зависят от изменения количества повторяющихся звеньев в молекуле и природы концевых групп. Олигомеры характеризуются значительными межмолекулярными взаимодействиями, повышенной вязкостью и высокими временами релаксации, возрастающими с увеличением размера молекул [5].

Примеры некоторых традиционных и сопряженных олигомеров представлены на рисунках 3 и 4.

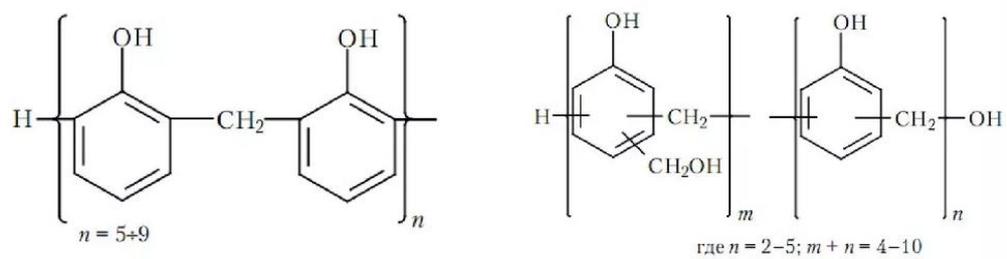


Рисунок 3 – Фенолформальдегидные олигомеры

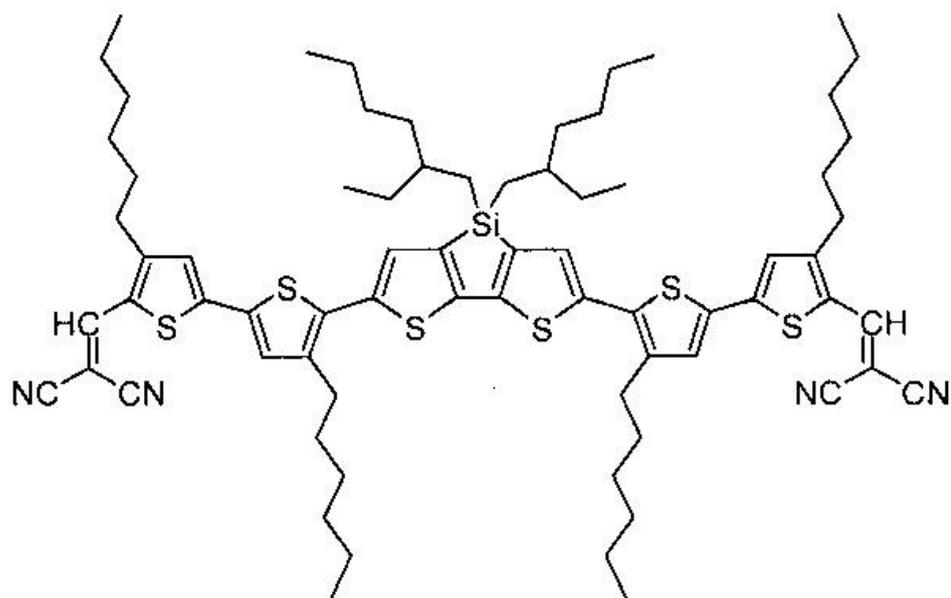


Рисунок 4 –Сопряженный олигомер

Основополагающим принципом ступенчатых реакций образования макромолекул является предложенный П. Флори (Пол Джон Флори родился 19 июня 1910 г., присуждена Нобелевская премия по химии в 1974 г. за вклад в науку о полимерах.) принцип независимости реакционной способности функциональных групп от длины цепи, с которой они связаны [6]. При переходе от мономеров к ди-, три-, тетрамерам и к более длинным олигомерам различие в реакционной способности функциональных групп уменьшается. Ступенчатый синтез (поликонденсация и ступенчатая полимеризация) протекает по концевым функциональным группам мономеров, растущая цепь после каждого акта присоединения остается устойчивым соединением, процесс образования полимера протекает ступенями с низкой скоростью. При этом ММ растет постепенно, а молекулярно-массовое распределение изменяется непрерывно (Рисунок 5). Полимеры с узким распределением по молекулярным массам образуются на начальных стадиях реакции, а с ростом конверсии мономеров оно становится шире. Поэтому для завершения роста цепи требуется больше времени, чем при цепных процессах [7].

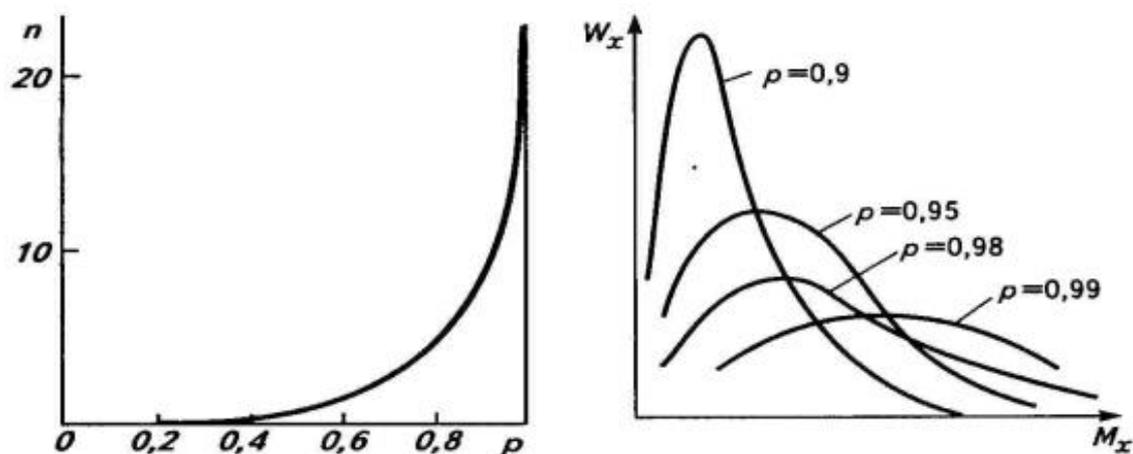


Рисунок 5 – Зависимость степени полимеризации молекулярной массы

Полимеры с системой сопряженных связей так же, как и низкомолекулярные сопряженные системы с ростом увеличения цепи изменяется энергетическая характеристика вещества и реакционная способность. С увеличением ММ, меняется длина сопряженной системы и ее значение энергии возбуждения. При изменении энергетической характеристики

изменяется реакционная способность и физические свойства молекул. Реакционная способность функциональных групп полимера, входящих в систему сопряжения, так же зависят от ММ.

В этом случае полидисперсность полимеров с сопряженной системой связей приобретает особое значение. Молекулы данных полимеров различаются не только по длине блоков сопряжения и расстоянию между этими блоками, а также по энергетическим и термодинамическим характеристикам. Свойства таких полимеров определяются сложным сочетанием всех этих показателей.

Физические и химические свойства полимеров с системой сопряженных связей зависят так же от природы цепи сопряжения. Удельная электропроводность различных полимеров находится в диапазоне от 10^4 до 10^{21} Ом $^{-1}$ *см $^{-1}$, т.е. диапазон проводимости составляет 10^{25} Ом $^{-1}$ *см $^{-1}$. В зависимости от значения электропроводности полимера с системой сопряженных связей могут быть полупроводниками или изоляторами.

Реакционная способность и ММ напрямую связаны с синтезом сопряженных полимеров. Для полимеров этого ряда не выполняется правило химии ВМС о независимости реакционной способности активного центра, или функциональных групп от ММ. С ростом цепи сопряжения реакционная способность активного центра, уменьшается, это ограничивает рост молекулярной цепи полимера [8].

Как уже было сказано реакционная способность сопряженных полимеров зависит не только от типа цепи сопряжения и природы заместителей, но и от длины цепи сопряжения. Примером изменения реакционной способности сопряженных полимеров может служить исследование, представленное в работе [9]. Полимеры с ациклической карбоцепной системой сопряжения при отсутствии обрамляющих групп энергично взаимодействуют с молекулярным кислородом. Исследования были проведены на примере продуктов дегидрохлорирования поливинилхлорида амилатом натрия. В качестве исходных полимеров были взяты относительно низкомолекулярные (мол.вес

6350) и высокомолекулярные (мол. вес 65 000) производные поливинил хлорида (Рисунок 6).

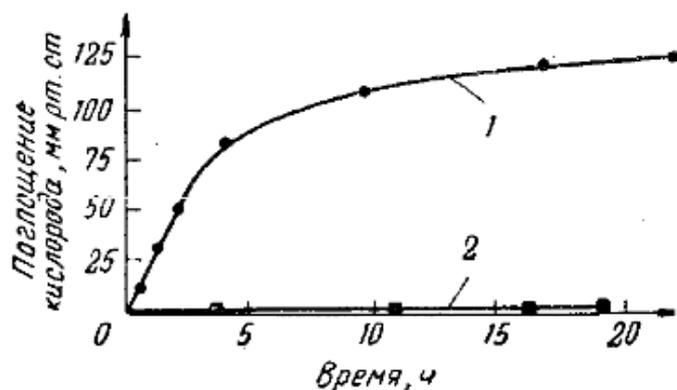


Рисунок 6 – Динамика поглощения молекулярного кислорода при 20°С поливиниленом (кривая 1) и поливинилхлоридом (кривая 2)

Результаты, полученные при изучении кинетики поглощения кислорода при комнатной температуре и давлении 300 мм рт. ст., показали, что с увеличением степени дегидрохлорирования скорость взаимодействия макромолекул значительно возрастает. Введение в цепь сопряжения электронно- акцепторных атомов галоида приводит к понижению электронной плотности основной цепи полимера и подавлению реакции присоединения кислорода. Как видно из рисунка 6, относительная скорость поглощения кислорода резко снижается при переходе от поливинилена, полученного эквимолярным дегидрохлорированием поливинилхлорида, к поливинилхлориду, полученному на основе поливинилхлорида.

Таким образом можно сделать вывод о том, что при увеличении числа мономеров в цепи уменьшается реакционная способности функциональных групп, снижается скорость реакции, увеличивается молекулярная масса полимеров.

1.3. Сопряженные олигомеры

1.3.1. Олигофенилены.

Олигофенилены – один из хорошо изученных классов сопряженных олигомеров, использующийся для получения полупроводящих люминесцентных материалов на их основе, отличающийся одними из рекордных значений термической стабильности.

Исторически было обнаружено, что спектральные свойства линейных молекул на основе *n*-полифенилена, адсорбированных на твердых поверхностях (например, на разных бумагах, стекле и т. д.) могут быть различны. Так, например, спектр излучения бифенила на бумаге имеет смешанный характер, содержащий как полосы излучения растворенного, так и кристаллического бифенила. Со временем спектр люминесценции стремится к форме близкой к спектру излучения в растворе. В случае с *n*-терфенилом спектр люминесценции на бумаге аналогичен кристаллическому твердому веществу, тогда как в случае *n*-кватерфенила спектр обычно имеют индивидуальный характер, отличающийся как от флуоресценции кристаллического, так и от растворенного *n*-кватерфенила. Структурные формулы бифенил, *n*-терфенилом, *n*-кватерфенила изображены на рисунке 7.

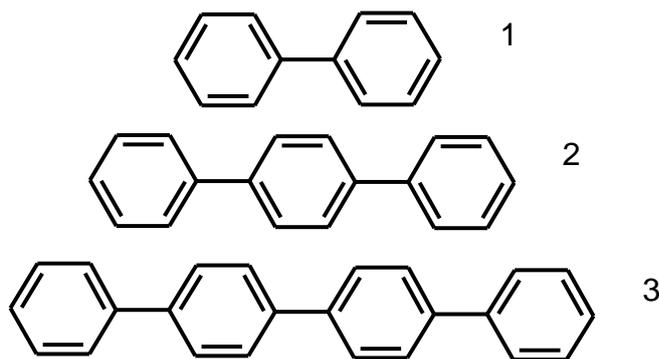


Рисунок 7 – Структурные формулы бифенил, *n*-терфенилом, *n*-кватерфенила

Аналогичный эффект можно наблюдать в случае (4,4-бис-(2-бутилоэтокси) *n*-кватерфенил) (Рисунок 8).

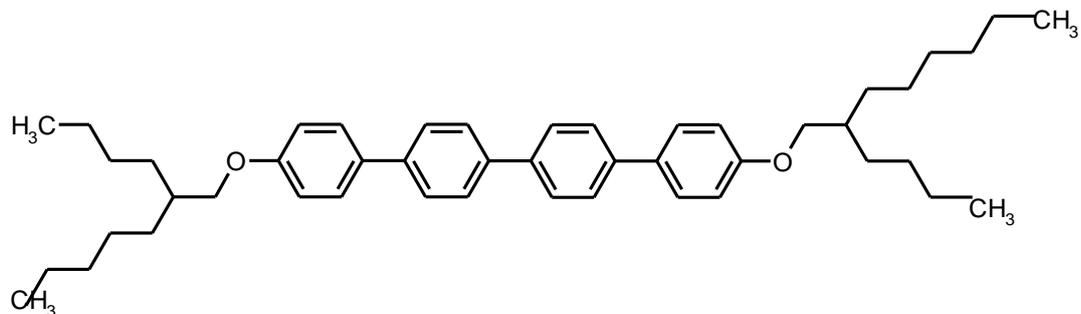


Рисунок 8 – Структурная формула 4,4'-бис-(2-бутилоэтокси) *n*-кватерфенила

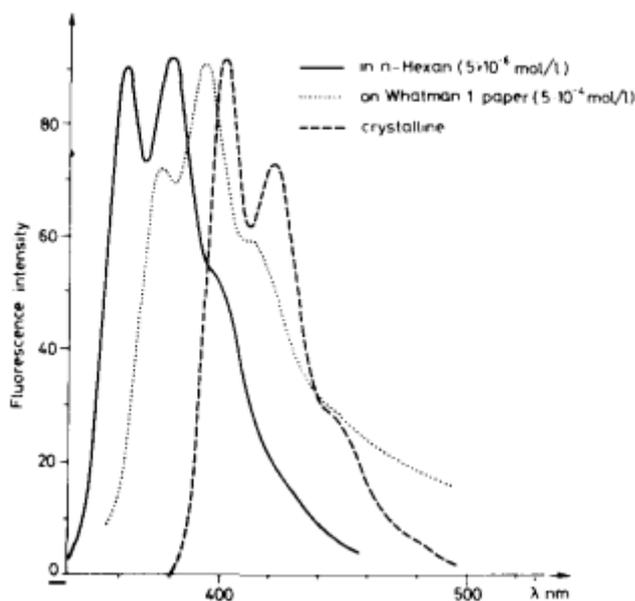


Рисунок 9 - Спектр флуоресценции 4,4'-бис-(2-бутилоэтокси) *n*-кватерфенил в *n*-гексане , на ватмане, в кристаллическом состоянии

Анализируя эти спектральные сдвиги (Рисунок 9), можно сделать предположение о наличии различных конформаций, обусловленных межмолекулярными взаимодействиями [10]. Как известно из рентгеновских и нейтронографических исследований, упорядоченные структуры молекул *n*-полифениленов в кристаллах плоские, в то время как в растворах считается, что основное состояние молекулы имеет неплоский характер, а первое возбужденное состояние имеет жесткую плоскую форму [11]. Обе возбужденные формы плоские, разница между спектрами обусловлена вероятно, из-за межмолекулярных взаимодействий. В адсорбированном состоянии спектры имеют промежуточный характер, с наличием обеих полос излучения.

Фенильный фрагмент, как структурный элемент играет важную роль в развитии и управлении отдельными молекулами, как элементарными функциональными единицами. Его гексагональная симметрия, анизотропия и функциональная универсальность делает его идеально подходящим в качестве модульной повторяющейся единицы. Поэтому для построения макро- и надмолекулярных структур различных размеров и форм используют ковалентные и нековалентные связи.

В 1967 году Стааб и др. получили циклические олигофениленовые структуры путем внутримолекулярного арил-арильного сочетания дигалогенированных мета-связанных олигофениленов [12,13]. Синтез циклического гексафенилена показан на рисунке 10.

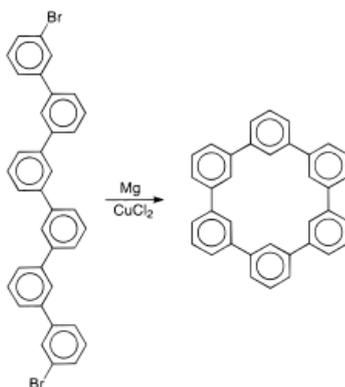


Рисунок 10 - Синтез циклического гексафенилена

В 1984 году была представлена серия циклических незамещенных олигофениленов, связанных как через *m*- так и *n*- положения. Путем сочетания трех дибромтерфенилов с использованием реакции Гриньяра было получено соединение с 12 фениленовыми кольцами, содержащим орто- и мета-связи. (Рисунок 11) [14]. Еще один цикл, содержащий 12 фениленовых колец (Рисунок 11а) диаметром приблизительно 1,4 нм, был синтезирован Шлютером с коллегами [15, 16, 17]. В этом случае фенильные кольца были связаны поочередно через мета и пара положения. Кроме того, фенильные кольца имели 2,5-дигексильные заместители для увеличения растворимости целевых соединений. В той же статье Шлютер сообщил о синтезе цикла с восемью кольцами (Рисунок 11б). В отличие от 11а, это соединение кристаллизовалось и определялась соответствующая кристаллическая структура.

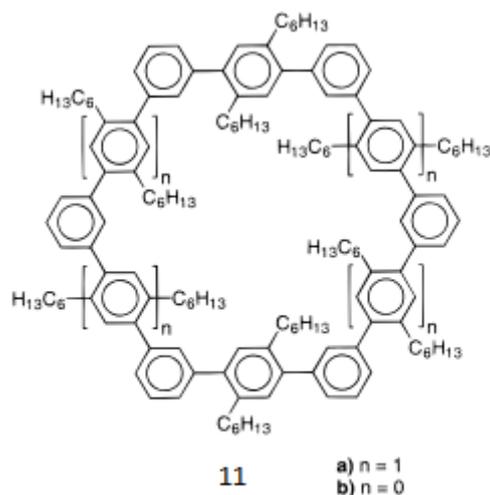


Рисунок 11 – Олигофенилен с 12 фениленовыми кольцами, содержащим орто- и мета-связи

Интересный класс олигофениленов, попарно соединенных структурой 9,9-спирофлуорена, был представлен Тур, Салбек и др. На основе синтеза 9,9-спирофлуорены Кларксон и др., смогли присоединить олигоарильные заместители в положениях 2, 2', 7 и 7'-спирофлуорена для получения схемы 12g. Полученные соединения были более растворимыми, чем соответствующие одноцепочечные олигофенилены. Кроме того, было показано, что эти спиро соединения являются аморфными материалами с чрезвычайно высокими температурами стеклования и высокой термостабильностью [18, 19].

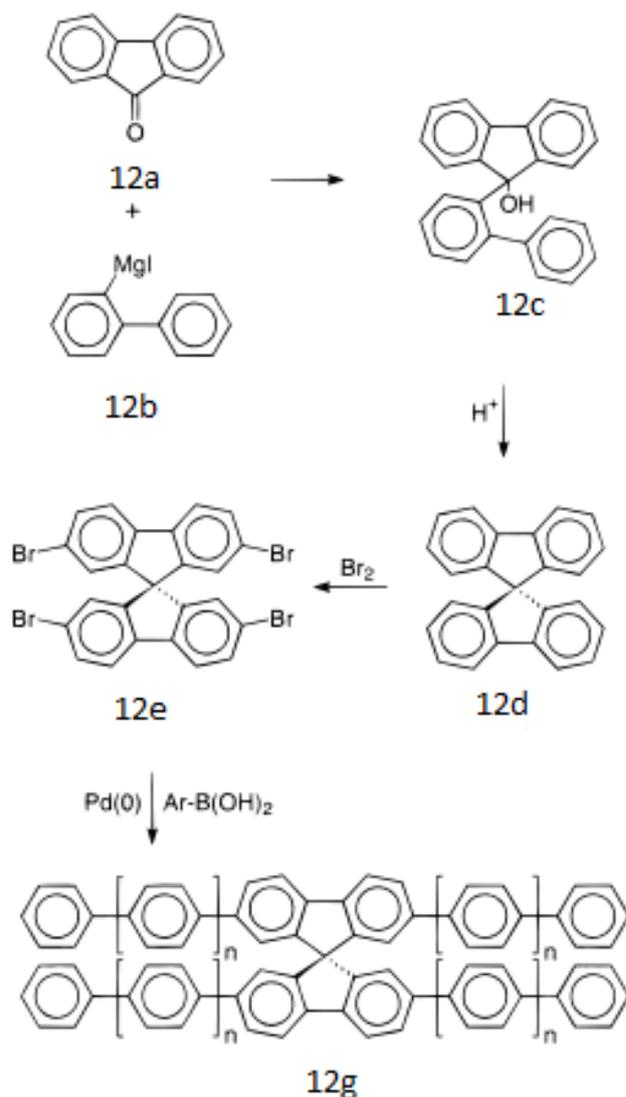


Рисунок 12 – Схема получения спирофлуорена

Олигофениленовые фрагменты могут играть важную роль при дизайне соединений для органической электроники, поскольку у них повышенная электронная плотность они склонны к самосборке в различные наномолекулярные структуры. Но ввиду того, что олигофениленовые фрагменты в чистом виде обладают люминесценцией в УФ-синем диапазоне, спектр их применения в фотонике достаточно ограничен. В это связи их комбинация фенильных звеньев с тиофеновыми открывает большие возможности для настройки их оптических и электрических свойств.

1.3.2.Олиготиофены

Отдельным классом сопряженных органических полупроводников являются сопряженные олиготиофены, обладающие рядом перспективных свойств, и отличающиеся эффективным сопряжением и, как следствие, отличными значениями переноса заряда.

В настоящее время соединения на их основе обеспечивают основу для синтеза большинства сопряженных π -систем [20]. Помимо разнообразных модификаций тиофенов, позволяющих настраивать их электронные свойства, еще одна из причин почему эти материалы успешно зарекомендовали себя, это их выдающиеся химические и физические свойства. Они обычно стабильны в различных степенях окисления, а их легкая функционализация позволят их использовать в различных схемах синтеза. Интересны их уникальные электронные, оптические и окислительно-восстановительные свойства, а также способность к самоорганизации на твердых поверхностях или в объеме. Наконец, высокая поляризуемость атомов серы в тиофеновых кольцах приводит к стабилизации сопряженной цепи. Самые простые линейные структуры олиготиофенов представлены на рисунке 13.

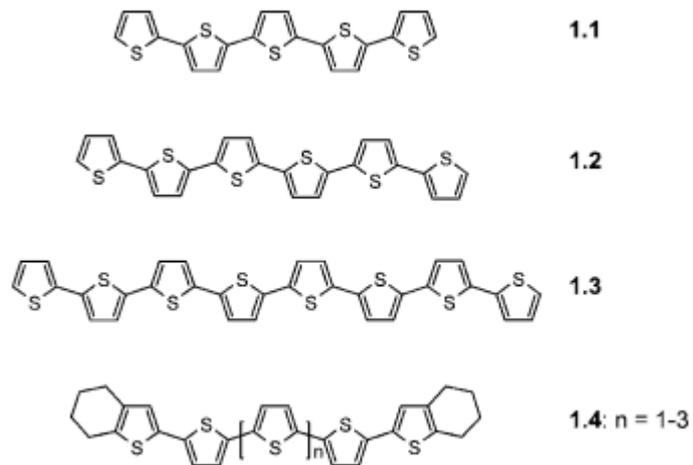


Рисунок 13 – R-квинкетиофен 1.1; R-секситиофена 1.2; R-октитиофен 1.3; олиготиофенов 1.4

Более сложные структуры олиготиофенов это тетраэдрические олиготиофены.

Производные тетраэдрического олиготиенилсилана (рисунок 14) были недавно получены путем модификации тетравинилсиланового ядра олиготиофенами с различной длиной цепи с использованием реакций гидросилилирования и кросс-сочетания Стилле [21].

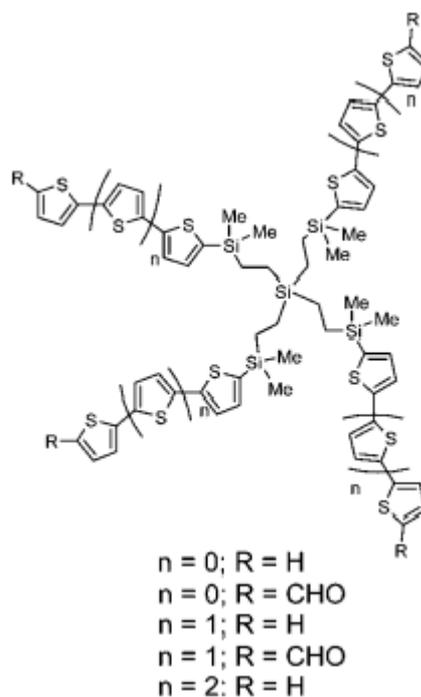
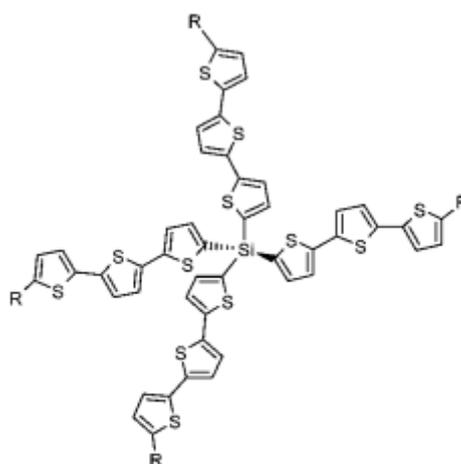


Рисунок 14 – Производные тетразамещенного олиготиенилсилана

Ронкали и др. получили тетраэдрические производные олиготиенилсилана 15a и 15b по реакции литированных тертиофенов с SiCl_4 (рисунок 15) [22].



15a: R = $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$
15b: R = $\text{S-}n\text{-C}_6\text{H}_{13}$

Рисунок 15 – Тетраэдрические производные олиготиенилсилана

По сравнению с линейными исходными тертиофенами тетраэдрические структуры дали красное смещение 17-19 нм в спектрах поглощения. Эти материалы были реализованы в качестве донорного компонента в двухслойных гетеропереходных солнечных элементах, демонстрирующих значительное увеличение производительности (η_e 0,20%) по сравнению с элементами, включающими только линейный дигексилтертиофен (η 0,04%) в качестве активного материала.

Используя тетрафенилметан в качестве ядра, Лиу и др. получили тетраэдрические разветвленные би- и тертиофены 16a и 16b с помощью Pd_0 -катализируемых ариларильных способов сочетания (Рисунок 16) [23].

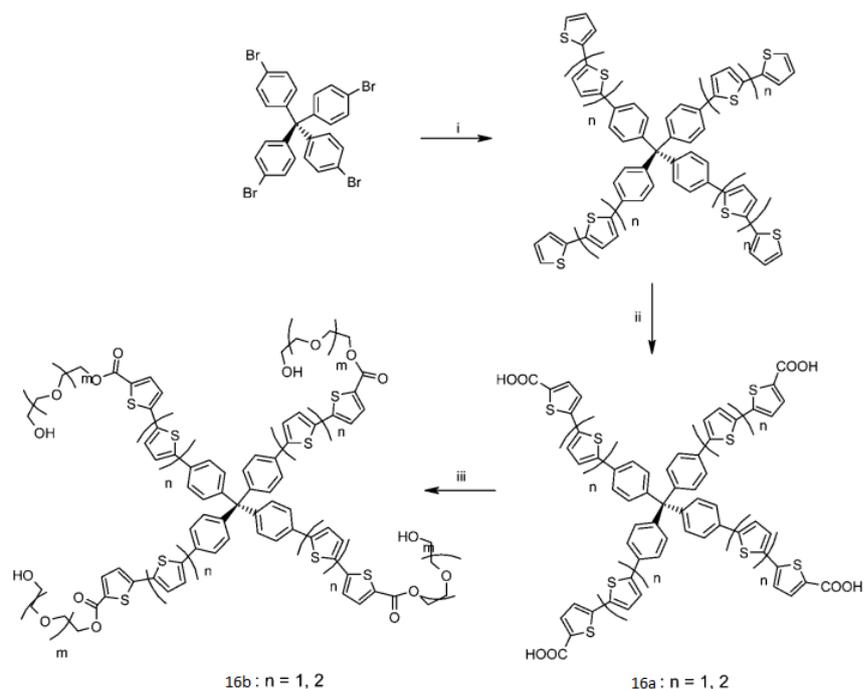


Рисунок 16 – Тетраэдрические разветвленные би- и тертиофенсиланы 16а и 16б

Комбинация звеньев полиэтиленгликоля с флуоресцентным олиготиофеновыми группами в соединении 16б увеличивали растворимость в воде трехмерных хромофоров. В то же время, по сравнению с их исходными карбоновыми кислотами 16а, квантовые выходы флуоресценции 16б увеличились в 6-7 раз.

В синтезе олиготиофенов и олиготиенилэтиниленов, прикрепленных ортогонально Тур и соав. сообщили об упорядоченных спиро-ядрах [24, 25, 26]. Тогда Пей и соавт. разработали удобный синтез аналогичных олиготиофенспиробифлуоренов (рисунок 17).

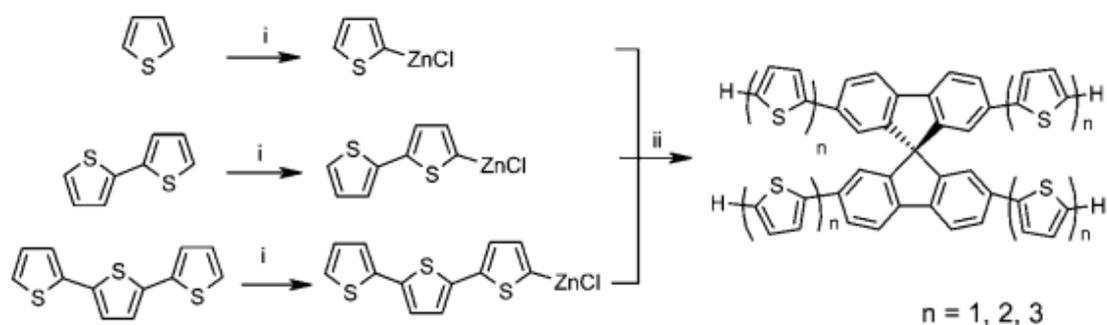


Рисунок 17 - Синтез олиготиофенов и олиготиенилэтиниленов, прикрепленных ортогонально

Моно-, би- и тертиофеновые цинкорганические производные были получены путем литирования соответствующих (олиго) тиофенов, которые подвергались последующей трансметалляции с безводным хлоридом цинка. Затем Pd₀ - катализируемое связывание Негиши типа цинкорганических (олиго) тиенилов с 2,2', 7,7'-тетрабром-9,9'-спиробифлуореном в качестве ядра дает производные в форме тетраэдра [27].

Олиготиофены можно получить различными способами, но самый распространённый способ — это получение олиготиофенов по реакциям Кумада, Стилле или Сузуки, механизмы этих реакций представлены в данной работе ниже.

Олигомеры на основе тиофена, которые имеют четко определенные структуры и длины монодисперсных цепей, легко модифицируются путем введения различных функциональных групп в ароматическую основу. Они химически очень стабильны с хорошими электрическими характеристиками, а также флуоресцентны молекулы. Обычные тиофеновые олигомеры имеют низкую эффективность фотолюминесценции в твердом состоянии, но высокую эффективность фотолюминесценции в растворе.

Фотолюминесцентные свойства олиготиофенов были изучены в работе [28].

В работе показывается, что вставка одной центральной части диоксида тиофена-S, S в основную цепь олигомеров тиенилена и фенилена приводит к значительному увеличению эффективности фотолюминесценции в твердом виде, сопровождающейся повышенным сродством к электрону, что определяется из измеренных потенциалов электрохимического восстановления циклической вольтамперометрией.

В таблице 1 приведены данные о молекулярной структуре, максимумах поглощения и люминесценции, эффективности фотолюминесценции микрокристаллических порошков олиготиофенов S, S-диоксидов при ультрафиолетовом возбуждении (λ_{exc}) 363 нм.

Таблица 1 – Молекулярная структура, максимальные длины волн поглощения в растворе (λ_{\max} , нм) и в твердом состоянии (λ_A , нм), и максимумы твердотельной фотолюминесценции (λ_{PL} , нм) и квантовый выход люминесценции (η ,%) олигомеров в пленках

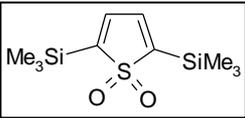
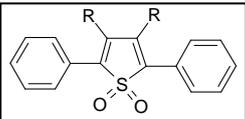
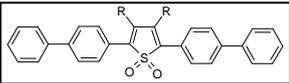
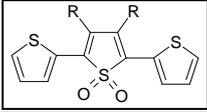
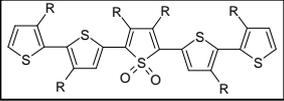
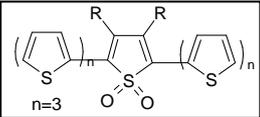
	Формула соединения	Название соединения	R	λ_{\max} , нм	λ_A , нм	λ_{PL} , нм	η ,%
	1	2	3	4	5	6	7
1		(1,1-диоксидтиен-2,5-диил)бис(триметилсилан)		314	307	405	29
2		(1,1-диоксидтиен-2,5-диил)бис(триметилсилан) - 3,4-диметил-2,5-дифенилтиофен 1,1-диоксид (1:1)	метил н-гексил, нео-пентил H фенил	344 346 348 383 375	339 352 344 385 385	470 485 500 500 510	42 63 7 24 42
3		2,5-дифенил-4-ил-3,4-диметилтиофен 1,1-диоксид	н-гексил	356	397	500	70
		3,4-диметил-2,5-ди-2-тиенилтиофен 1,1-диоксид	н-гексил метил фенил	412 402 437	400 427	525 535 565	45 6 8
4		5,5'-(3,4-диметил-1,1-диоксидтиен-2,5-диил)бис(3,3'-диметил-2,2'-бифенил)	н-гексил нео-пентил н-гексил метил фенил	454 442 469 445 482	416 519 429	600 605 625 632 660	37 6 12 12 4
5		3,4-диметил-2,5-ди-2-фенилтиофен 1,1-диоксид	н-гексил	495		725	



Рисунок 18 – Фотолюминесцентная эмиссия пленок (получены поливом из хлороформа) олиготиофен-S, S-диоксидов 1-15 при УФ-возбуждении при 363 нм

Сопоставляя данные таблицы 1 и рисунка 18 можно сделать вывод о том, что путем замены фрагментов, прикрепленных к центральной части тиенил-S, S-диоксида, можно получить большое разнообразие оттенков в синей, зелено-желтой, оранжевой и красной областях. Во всех цветовых диапазонах достигается высокая твердотельная фотолюминесцентная эффективность.

Максимальные значения длины волны поглощения в растворе, а также в твердом состоянии, λ_{max} и λ_{A} , зависят от длины олигомера и степени перекрытия π - π между связанными ароматическими кольцами. Когда вместо тиенильных групп используются фенильные фрагменты, то перекрытие уменьшается и наблюдается сдвиг фотолюминесценции в коротковолновую область.

Таким образом можно сделать вывод о том, что олиготиофены обладают эффективным сопряжением, высокой стабильностью, хорошими полупроводниковыми свойствами и большими возможностями химической модификации.

1.4. Влияние концевых групп на комплекс свойств таких соединений

Концевые группы влияют на растворимость и фазовое поведение молекулы, а именно на морфологию, агрегатное состояние, возможность образования надмолекулярных структур, изменение температуры стеклования и т.д. Как правило, они не влияют на электрохимические и оптические свойства соединений в разбавленных растворах, не участвуют в сопряжении, но за счёт настройки межмолекулярных взаимодействий, а именно агрегации могут вносить изменения на комплекс свойств таких соединений в твердом состоянии.

Концевые группы молекул могут быть присоединены как по боковым, так и по терминальным фрагментам молекул (Рисунок 19).

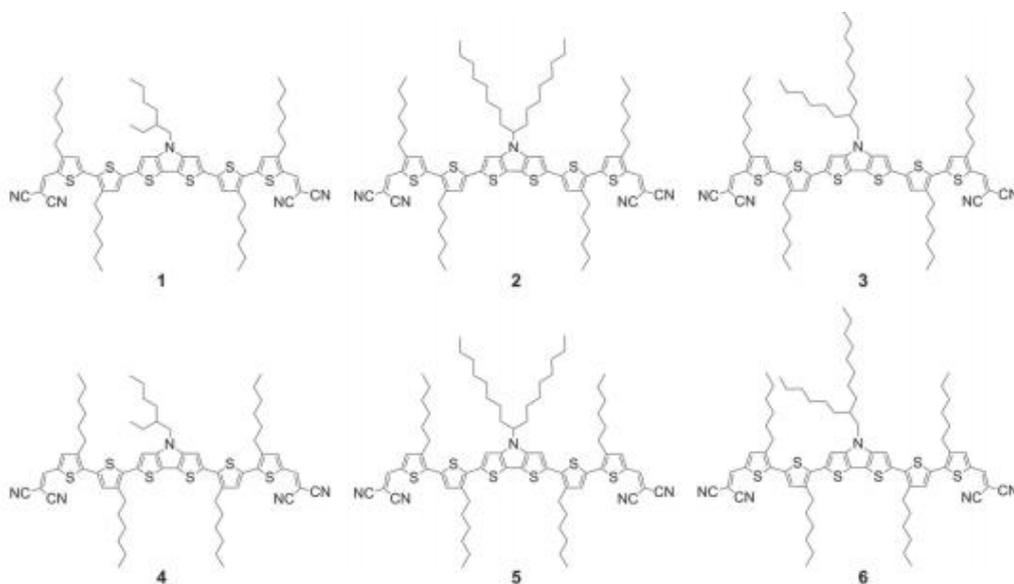


Рисунок 19 - Олигомеры 1–6 на основе дициановиниленовых акцепторов и дитиенопиррольных центральных звеньев с алкильными боковыми группами

Положение концевых групп отвечает за фазовое поведение молекул. Если концевые группы присоединены в конце молекулы, то присоединение будет упорядоченное, а если по бокам, то, как правило, менее упорядоченное.

Пример присоединения концевых групп к центральному дитиенопиррольному фрагменту можно увидеть на рисунке 20. Данный синтез был рассмотрен в работе [29].

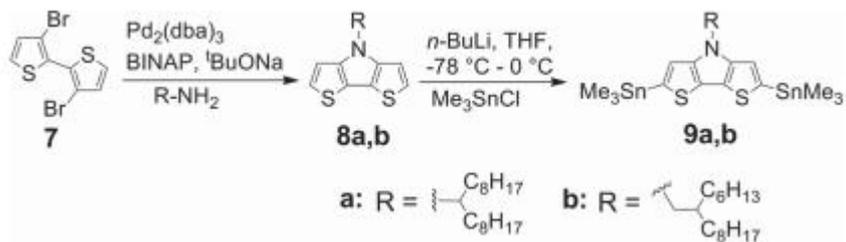


Рисунок 20 - Синтез дитиенопиррольных блоков с различными солубилизирующими группами для получения на их основе олигомеров 2, 3, 5 и 6, представленных на рисунке 19 на основе дитиенопиррола

Пример влияния терминальных концевых групп на фотоэлектрические характеристики молекулы, были представлены в работе [30].

Чтобы определить влияние алкильных цепей на фотоэлектрические характеристики, были разработаны и синтезированы звездообразные молекулы на основе трифениламинных (ТРА) звеньев ($\text{N}(\text{Ph}2\text{T-DCN-Me})_3$, $\text{N}(\text{Ph-2T-DCN-Et})_3$, $\text{N}(\text{Ph-2T-DCN-Hex})_3$ и $\text{N}(\text{Ph-2T-DCN-Dodec})_3$) с метилом, этилом, гексилем и додецилом в качестве алкильных цепей для исследования и понимания соотношений свойств длины алкильной цепи, как показано на рисунке 21.

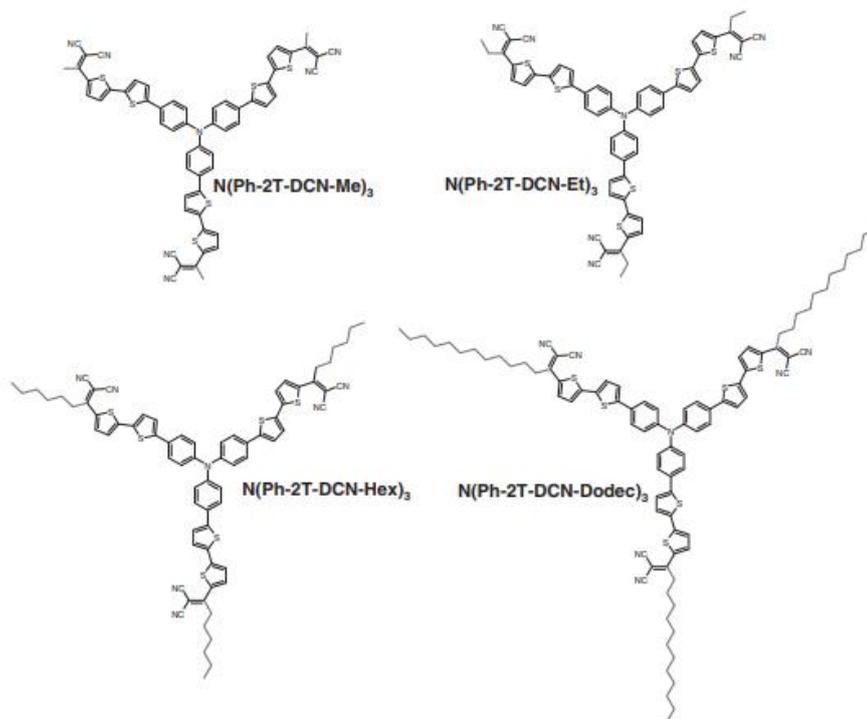


Рисунок 21– Химические структуры звездообразных молекул трифениламинных- дигиановильных звеньев

Среди четырех звездообразных олигомеров на основе трифениламина, соединение $N(\text{Ph}2\text{T-DCN-Me})_3$, которое имеет метильные концевые группы, демонстрировало уширенное поглощение в пленке, возможность получения в кристаллическом состоянии и более высокую дырочную проводимость в смеси с фуллереновыми акцептором (PCBM70), а также более длительный срок службы носителей заряда в устройстве. Полученные растворным методом солнечные элементы на основе $N(\text{Ph-2T-DCN-Me})_3:\text{PCBM70}$ (1:2, мас.%) с помощью доктор Блэйд, без каких-либо дополнительных обработок, показали эффективность преобразования (КПД) 4,76%, что значительно выше чем у аналогов с более длинными концевыми группами.

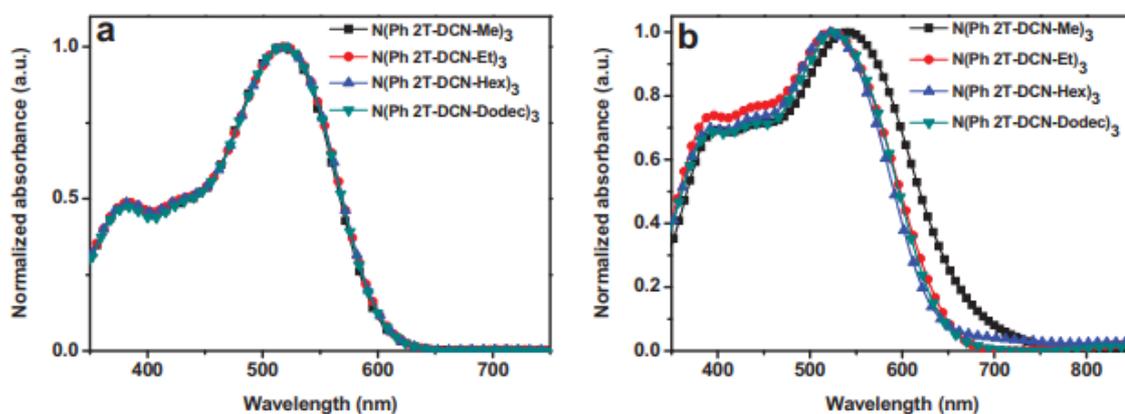


Рисунок 22 – Ультрафиолетовые спектры поглощения $N(\text{Ph-2T-DCN-Me})_3$, $N(\text{Ph-2T-DCN-Et})_3$, $N(\text{Ph-2T-DCN-Hex})_3$ и $N(\text{Ph-2T-DCN-Dodec})_3$ а) в дихлорбензольном растворе б) в тонких пленках

На рисунке 22 приведены спектры поглощения ультрафиолетового и инфракрасного излучения разбавленных растворов этих четырех звездообразных малых молекул в о-дихлорбензоле (ODCB) и тонких пленках, нанесенных на подложки из кварца. Спектр поглощения четырех молекул на основе ТРА в растворах показывает одинаковые пики и области поглощения, демонстрируя сильный видимый пик поглощения 517 нм (Рисунок 22а), что связано с переходом внутримолекулярного переноса заряда (ICT) между донорной единицей ТРА-битиофен и акцепторной единицей DCN. Спектры поглощения тонких пленок всех исследованных малых молекул (Рисунок 22б) показывают красное смещение по сравнению со спектрами их растворов, что

является результатом агрегации молекул в твердых пленках. Хотя четыре исследованные молекулы на основе ТРА имеют схожие спектры поглощения в растворе, красное смещение спектров поглощения пленки по сравнению со спектром раствора является наибольшим для $N(\text{Ph-2T-DCN-Me})_3$; максимум пика поглощения смещен красным на 23 нм, с 517 нм в растворе до 541 нм в тонкой пленке, что приводит к более узкой запрещенной зоне 1,74 эВ, как показано на рисунке 22б. Эти результаты показывают, что существуют сильные межмолекулярные взаимодействия, приводящие к агрегации в пленке $N(\text{Ph-2T-DCN-Me})_3$. Вполне вероятно, что метил, являющийся самой короткой концевой группой в $N(\text{Ph-2T-DCN-Me})_3$, может уменьшить стерические препятствия и устранить крутильные взаимодействия между группами DCN и битиофеном в качестве π -моста и увеличить длину сопряжения каждой ветви в молекуле.

1.5. Основные реакции для синтеза сопряженных олигомеров (Сузуки, Кумада, Стилле, гидросилилирования)

Благодаря развитию органического синтеза с начала XXI в., активно развивается органическая электроника, основанная на способности некоторых π -сопряженных олигомеров и полимеров проводить электрический ток, проявлять полупроводниковые и люминесцентные свойства. Такие соединения получают, как правило, путем образования C-C связей между арильными или гетероарильными блоками с использованием различных реакций металлоорганической химии. Огромный прогресс в данной области несомненно связан с успехами органического и металлоорганического синтеза, позволяющего получать разнообразные и все более сложные сопряженные соединения, точно контролируя их химическое строение и управляя их молекулярно-массовыми характеристиками, растворимостью и морфологией сопряженных полимеров. Среди таких реакций, пожалуй, можно выделить четыре основных, которые применяются наиболее широко и приводят к наилучшим результатам. Это реакции кросс-сочетания Сузуки, Кумады, Стилле. Когда речь заходит о кремнийорганической химии, то там одной из часто используемых является реакция гидросилилирования.

1.5.1 Реакция Сузуки

Реакция Сузуки – органическая реакция арил- и винилборных кислот и эфиров с арил- или винилгалогенидами, катализируемая комплексами Pd(0). Первые сведения о реакции опубликовал в 1979 японский химик Акира Судзуки (Сузуки). Этот процесс называют также реакцией Сузуки-Мияуры, или кросс-сочетанием Сузуки [31].

Основные преимущества реакции Сузуки – практически полное отсутствие нежелательных побочных реакций, что связано с невозможностью обмена остатков бороновой кислоты или ее производных на атом галогена, и высокие выходы продуктов реакции. Отсутствие тяжелых элементов, помимо палладия, позволяет использовать данный подход для синтеза соединений различных классов, применяемых для создания устройств органической электроники.

Механизм реакции: механизм реакции Сузуки (Рисунок 23) включает превращения, характерные для каталитических процессов с участием комплексов Pd(0). Первым превращением является окислительное присоединение галогенида 2 к палладию, приводящее к образованию металлорганического соединения 3.

При взаимодействии соединения 3 с основанием образуется интермедиат 4, который путём переметаллирования с боратным комплексом 6 образует палладийорганическое соединение 8. Последней реакцией каталитического цикла является восстановительное элиминирование, приводящее к образованию целевого продукта 9 и регенерации катализатора 1 [32].

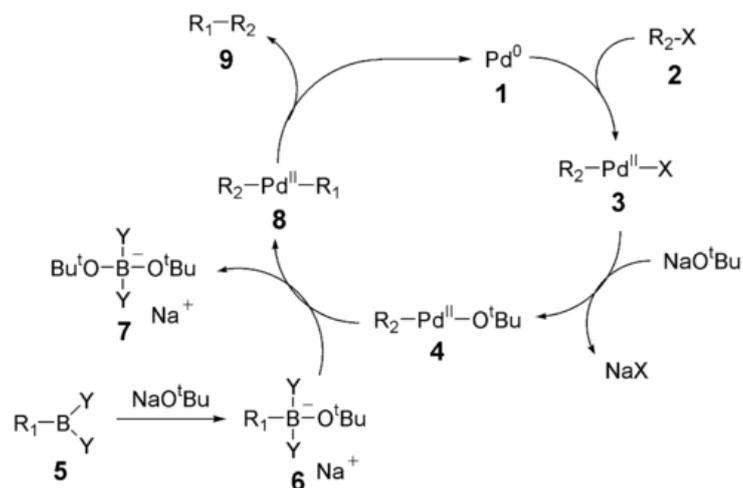


Рисунок 23 – механизм реакции Сузуки

Окислительное присоединение проходит с сохранением стереохимической конфигурации в случае винилгалогенидов, в то время как проведение реакции с аллил- и бензилгалогенидами приводит к инверсии. При окислительном присоединении вначале образуется цис-палладиевый комплекс, который быстро изомеризуется в транс-изомер.

1.5.2. Реакция Кумады

Реакция сочетания Кумады (синонимы: реакция Кумады, сочетание Кумады) была открыта в 1972 году исследовательскими группами Корриу и Кумады, которые одновременно сообщали об использовании никельсодержащих катализаторов. С введением в 1975 году палладиевых катализаторов группой Мурахаша возможности использования реакции были еще более расширены [33].

Реакция Кумады использует реактивы Гриньяра как нуклеофилы в сочетании с функционализированными арилгалогенидами. Активность арилмагнийгалогенидов обычно не позволяет вводить их в реакции с субстратами, содержащими электрофильные группы, в том числе и нитрильную, поэтому её применение в этой области ограничено.

Наряду с реакцией Сузуки реакция Кумады играет большую роль в синтезе различных функциональных материалов для органической электроники. Кросс-сочетание в условиях Кумады уступает кросс-сочетанию в условиях Сузуки по выходу продукта и по применимости для синтеза сложных структур. Однако простота получения исходных магнийорганических соединений может компенсировать все эти недостатки [34].

Механизм реакции (Рисунок 24): согласно общепринятому механизму, катализируемое палладием связывание Кумада понимается аналогично роли палладия в других реакциях перекрестного связывания. Предложенный каталитический цикл включает как степень окисления палладия (0), так и палладия (II). Первоначально обогащенный электронами катализатор Pd_0 (1) внедряется в связь R – X органического галогенида. Это окислительное присоединение образует органо-Pd (II) -комплекс (2). Последующая трансметалляция с реактивом Гриньяра образует гетероорганометаллический комплекс (3). Перед следующим этапом необходима изомеризация, чтобы привести органические лиганды рядом друг с другом во взаимно цис-положения. Наконец, устранение (4) образует углерод-углеродную связь и высвобождает продукт с перекрестными связями при регенерации катализатора Pd_0 (1). Для палладиевых катализаторов часто определяющее скорость окислительное добавление происходит медленнее, чем с никелевыми каталитическими системами. [35]

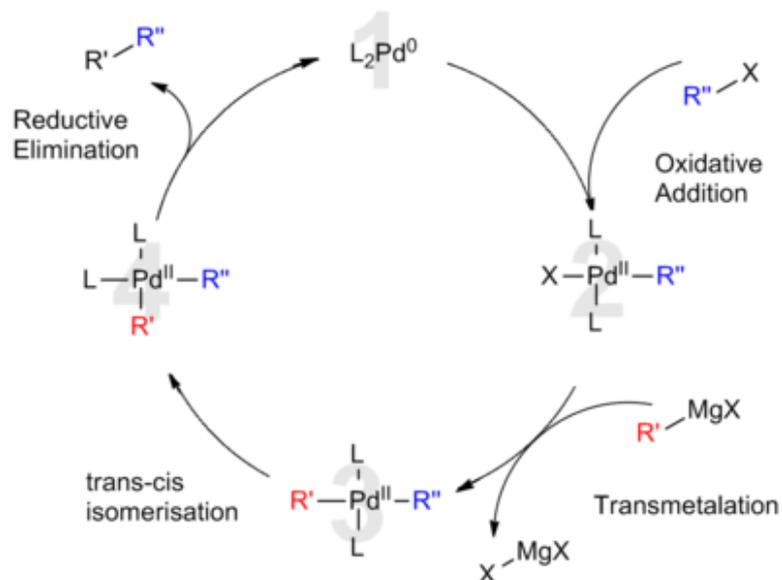


Рисунок 24 – Механизм реакции Кумада

1.5.3. Реакция Стилле

Реакция Стилле — вариант реакции кросс-сочетания, в которой взаимодействие арил-, алкенил-, алкинил- и алкилстаннатов с арил- или алкенилгалогенидами, трифлатами (трифторметилсульфонатами), арилдиазониевыми или иодониевыми солями, катализируемое различными комплексами Pd_0 ведет к обмену уходящей группы — галогена или псевдогалогена — второго реагента на радикал-заместитель станнана. Реакция нашла широкое применение в органическом синтезе [36, 37].

Реакция Стилле была открыта в 1977 году Джоном Кеннетом Стилле и Дэвидом Мильштейном, который был постдоком в той же лаборатории. Реакция Стилле была использована для проведения около 50 % всех реакций кросс-сочетания, опубликованных в 1992 году. Также реакция используется в промышленных процессах, в частности в синтезе фармацевтических препаратов [38].

Механизм реакции Стилле (Рисунок 25) довольно хорошо изучен. Первым процессом, иницирующим запуск каталитического цикла является восстановление палладиевого катализатора (1) в активный Pd^0 (2). Окислительное присоединение органического галогенида (3) дает цис-интермедиат, который быстро изомеризуется в транс-изомер 4. Трансметаллирование органическим производным олова (5) приводит к формированию интермедиата 7. Последним процессом в этом каталитическом цикле является восстановительное элиминирование, которое приводит к желаемому продукту кросс-сочетания (8) и освобождению катализатора (2). Окислительное присоединение и восстановительное элиминирование проходят с сохранением стереохимической конфигурации исходных соединений. [39]

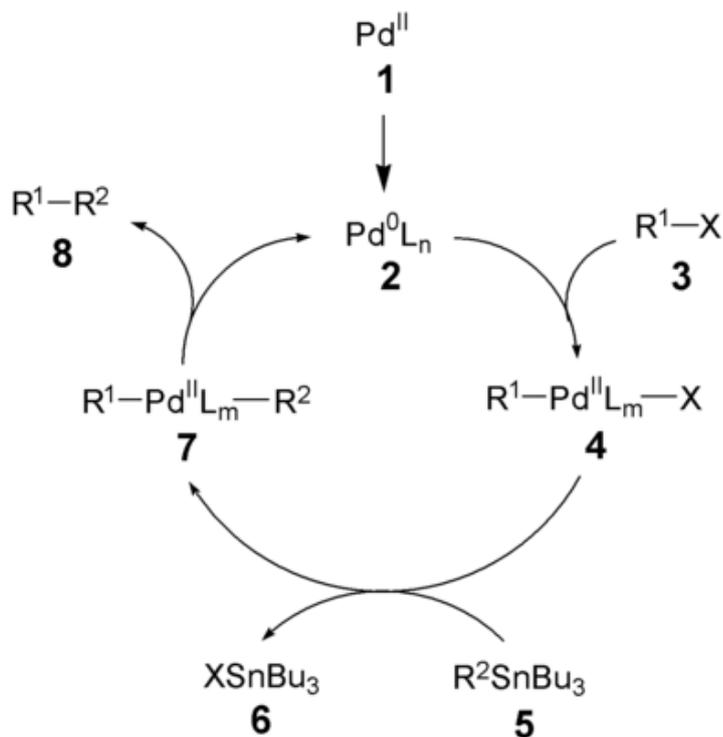


Рисунок 25 – Механизм реакции Стилле

Относительная скорость реакции с участием замещенных станнанов убывает в ряду заместителей:

алкинил- > алкенил- > арил- > аллил- = бензил- > α -алкоксиалкил- > алкил-

Низкая реакционная способность алкильных производных олова является недостатком реакции. Однако, его можно преодолеть, если использовать как среду для проведения реакции полярные апротонные растворители, такие как ГМФТА, ДМФА или диоксан.

1.5.4. Реакция гидросилилирование

Гидросилилирование – присоединение мономеров или полимеров, содержащих связь Si—H, к непредельным соединениям.

Впервые о гидросилилировании сообщил Sommer в 1947 г., когда осуществил взаимодействие трихлорсилана и 1-октена в присутствии катализатора ацетилпероксида. Позже в 1957 г. Спайер предложил использовать более эффективный катализатор – гексахлорплатиновую кислоту. Гидросилилирование в зависимости от способа иницирования может проходить либо по радикальному, либо, преимущественно, по ионному механизму. В качестве катализатора может быть использован нуклеофил (например, третичный амин), кислота Льюиса, металл, закрепленный на подложке, металл, восстановленный *in situ* или комплекс переходного металла [40].

Каталитическое присоединение органических и неорганических гидридов кремния к алкенам, арилалкенам и циклоалкенам, а также к различным их производным, приводит к образованию соответствующих алкильных производных кремния. При этом процесс протекает против правила Марковникова, или по правилу Фармера: при присоединении молекулы силана (Si—H связь) к несимметричной углерод-углеродной двойной связи атом кремния присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода. С точки зрения механизма реакции соблюдение этого правила обусловлено тем, что неспаренный электрон остается в той позиции, в которой возможна наибольшая его делокализация. Таким образом, достаточно важно при проведении гидросилилирования установить, какой из двух возможных радикалов будет наиболее устойчивым.

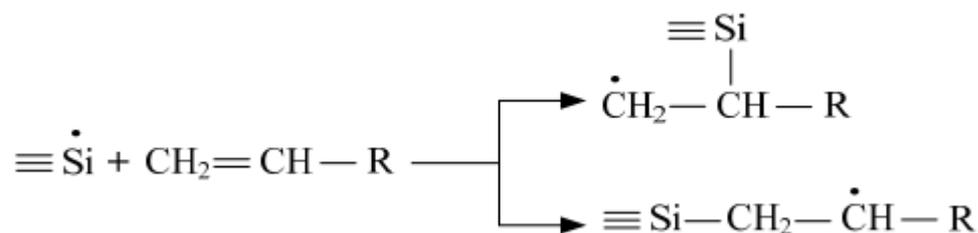


Рисунок 26– Механизм реакции гидросилилирование

Согласно данным об энергии разрыва связи С–Н, стабильность радикалов возрастает в следующем ряду: первичный < вторичный < третичный. Таким образом, из двух вероятных радикалов более устойчивым является тот, в котором неспаренный электрон находится при вторичном атоме углерода: к нему присоединяется протон силана, а силильная группа, соответственно, присоединяется в концевое положение.

Хотя для гидросилилирования были опробованы многие катализаторы, большинство научных и промышленных синтезов проводят в присутствии комплексов платины ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times 6 \text{H}_2\text{O}$). Раствор этого катализатора в изопропиловом спирте (1 – 10 %) называют катализатором Спайера. Помимо изопропанола в качестве растворителя применяют: спирты, кетоны, альдегиды, эфиры, сложные эфиры, ТГФ, углеводороды. [41]

1.6. Постановка задачи

Анализ литературы показывает, что органические Д-А сопряженные системы являются наиболее востребованным типом материалов для органической электроники. Путем варьирования природы донорной, акцепторной частей и длины π -сопряжённого спейсера между ними можно тонко настраивать свойства (поглощение, люминесценция термо-, термоокислительная и электрохимическая стабильность, полупроводниковые свойства, растворимость и др.) для нужного типа применения. На сегодняшний день Д-А сопряженные олигомеры и полимеры весьма успешно исследуются и используются в качестве органических тонкопленочных полевых транзисторов, органических солнечных батарей, светоизлучающих диодов и дисплеев на их основе.

В литературном обзоре было выявлено, что в качестве Д-А сопряженных соединений для органической электроники используются как полимеры, так и олигомеры. Однако сопряженные полимеры имеют ряд существенных недостатков, например, сложность воспроизведения синтеза различных партий полимеров с идентичными молекулярно-массовыми характеристиками, наличие активных концевых групп, остаточного количества катализатора и т.д., что приводит к различию выходных параметров оптоэлектронных устройств на их основе. Этим недостаткам лишены Д-А сопряжённые олигомеры, получаемые постадийным способом, поскольку они представляют собой монодисперсные соединения, а их синтез отличается относительной простотой, высокой воспроизводимостью и экономичностью.

Олиготиофенфенилены, сочетают в себе свойства двух соединений тиофена и фенилена. Соединения олигофениленов обладают высоким квантовым выходом люминесценции, но спектр люминесценции ограничен в основном УФ диапазоном. Олиготиофены имеют не столь эффективную люминесценцию, но зато в более длинноволновом диапазоне. Также они обладают лучшими полупроводниковыми свойствами и большими возможностями химической модификации. Комбинируя звенья фениленов и тиофенов можно получать новые люминесцентные соединения с настраиваемыми спектрами люминесценции и высоким квантовым выходом люминесценции. Химическая гибкость тиофенов позволяет получать их с разнообразными концевыми группами, которые в свою очередь заметно влияют на растворимость, морфологию оптоэлектронные и полупроводниковые свойства. Поэтому разработке новых концевых групп для модификации сопряжённых олигомеров уделяется большое внимание исследователей.

В качестве акцепторных групп в данной работе использовали силоксановые группы. Они имеют высокую термическую стойкость (до 300 °С), устойчивы к термическому, термоокислительному, ультрафиолетовому воздействию. Кроме того, они проявляют биологическую инертность. Кроме того, олигодиметилсилоксаны известны как функциональные жидкости с крайне низкими температурами стеклования. Поэтому использование таких групп может существенно изменять фазовое и агрегатное состояние сопряженных систем и улучшать их стойкость к термическим и фото воздействиям.

В связи с вышеизложенным, целью настоящей работы является синтез нового сопряженного тиофенфениленового олигомера с концевым олигодиметилсилоксановыми группами и исследование его фазового поведения и оптических свойств. Для достижения заданной цели было актуально выполнить ряд задач:

1. Разработать схему и провести синтез нового олигомера.
2. Доказать высокую чистоту и заданное химическое строение полученного олигомера.
3. Исследовать оптические свойства полученного соединения.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методики синтеза

Исходные реагенты

Тиофен, аллилбромид, 2-аллилтиофен, 1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксан, *n*-бутиллитий, 1.6М раствор в гексане (BuLi), 4,4'-дибромбифенил, изопропил 1,1,2,2-тетраметилпропил боронат водорода, *N*-бромсукцинимид (NBS); карбонат натрия (Na₂CO₃).

В качестве растворителей применяли бензол, хлороформ, дихлорметан диэтиловый эфир, этиловый спирт, толуол, гексан, петролейный эфир, тетрагидрофуран (ТГФ), диметилформаид (ДМФ). Диметилформаид, диэтиловый эфир, тетрагидрофуран сушили над осушителями и очищали согласно известным методикам [57]. От растворителей упаривали на вакуумном роторном испарителе при температурах 40-50 °С. В качестве осушителя использовали сульфат натрия безводный (Na₂SO₄). Все реакции, если не сказано иначе, велись в инертной атмосфере аргона.

2.1.1. Синтез 2-аллилтиофена (1)

Подготовили посуду для проведения реакции, просушили в сушильном шкафу при температуре 150°C и собрали в токе аргона пока горячая. В реакционный сосуд поместили 20,35 г. тиофена и добавили 400 мл абс. ТГФ, все снова провакуумировали и проаргонировали. Реакционная смесь охлаждалась до температуры -78°C, далее прикапали 15,23 г. раствор 1,6 М бутил лития. Смесь перемешивалась в течении часа без увеличения температуры. Затем добавили 30,01 г аллилбромиды и снова смесь перемешивали в течении часа. Реакционная масса экстрагировалась, 500 мл диэтилового эфира, органический слой промывали водой (500 мл) и затем осушали безводным сульфатом натрия Na₂SO₄. Растворитель отгоняли на роторном испарителе. Контроль за прохождением реакции проводился по ГПХ. Полученный продукт – желтого цвета. Было получено 26,86 г. 2-аллилтиофена, выход продукта составил 91 % от теоретически рассчитанного. ¹H ЯМР (CDCl₃, TMS/м.д.): 3,57 (дд, 2H, $J_1 = 1.22$ Гц, $J_2 = 6.71$ Гц), 5,05 – 5,21 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 5,90 – 6,08 (перекрывающиеся сигналы, 1 H), 6,78 – 6,84 (перекрывающиеся сигналы, 1H), 6,80 (дд, 1H, $J_1 = 3,66$ Гц, $J_2 = 5,19$ Гц), 7,14 (дд, 1H, $J_1 = 1,22$ Гц, $J_2 = 5,19$ Гц).

2.1.2. Синтез 1,1,1,3,5,5,5-гептаметил-3-[3-(2-тиенил)пропил]трисилоксана (2)

Реакция гидросилилирования. Подготовили посуду для проведения реакции, просушили в сушильном шкафу при температуре 150°C и собрали в токе аргона пока горячая. В колбу добавили 1,29 г 2-аллилтиофена и 3,41 мл 1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксана. Затем в токе аргона прилили 6,50 мл сухого толуола. Далее при перемешивании смеси прикапали 0,019 мл платинового катализатора PC072. Реакционная смесь перемешивалась в течение трех часов. Продукт очищали методами колоночной хроматографии (сорбент – силикагель, элюент – толуол). Растворитель отгоняли на роторном испарителе. Всего получили 3,318 г продукта светло-желтого цвета. Выход продукта оставил 95 % от теоретически рассчитанного. Чистоту продукта контролировали методами ГПХ и ЯМР. ^1H ЯМР (CDCl_3 , TMS/м.д.): 0,08 (с, 21H), 0,53 (т, 2H, $J_1 = 8,24$ Гц), 1,69 (м, M = 5, 2H, $J_1 = 8,24$ Гц), 6,77 (дд, 1H, $J_1 = 0,92$ Гц, $J_2 = 2,44$ Гц), 6,91 (дд, 1H, $J_1 = 3,36$ Гц, $J_2 = 4,88$ Гц), 7,10 (дд, 1H, $J_1 = 0,92$ Гц, $J_2 = 4,88$ Гц).

2.1.3. Синтез 3-[3-(5-бром-2-фенил)пропил]-1,1,1,3,5,5,5

гептаметилтрисилоксана (3)

Подготовили посуду для проведения реакции, просушили в сушильном шкафу при температуре 150°C и собрали в токе аргона пока горячая. Продукт 2,94 г 1,1,1,3,5,5,5-гептаметил-3-[3-(2-тиенил)пропил]трисилоксан растворили в 44,05 мл ДМФА (конц 1 г к 15 мл), раствор н-бромсукцинимиды 1,57 г заранее растворенный в 5 мл ДМФА прикапали к реакционной смеси. Реакция проводилась при температуре 0°C в течении часа. Реакционная масса экстрагировалась, 300 мл хлороформа, органический слой промывали водой (300 мл) и затем осушали безводным сульфатом натрия Na₂SO₄. Растворитель отгоняли на роторном испарителе. Полученный 3-[3-(5-бром-2-фенил)пропил]-1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксан жидкий прозрачный желтого цвета. Всего получили 3,45 г продукта, выход составил 95% от теоретически рассчитанного. ¹H ЯМР (CDCl₃, TMS/м.д.): 0,07 (с, 21H), 0,50 (т, 2H, J_I = 8,55 Гц), 1,73 – 1,56 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 2,73 (т, 2H, J_I = 7,02 Гц), 6,51 (д, 1H, J_I = 3,36 Гц), 6,83 (д, 1H, J_I = 3,66 Гц).

2.1.4. Синтез 2,2'-бифенил-4,4'-диилбис(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоскоборолан) (4)

Подготовили посуду для проведения реакции, просушили в сушильном шкафу при температуре 150°C и собрали в токе аргона пока горячая. В реакционный сосуд поместили 4,105 г 4,4'-дибромбифенил, все снова провакуумировали и проаргонировали и добавили 82 мл абс. ТГФ. Реакционную смесь охладили до -90°C и прикапали 17 мл 1,6 М n-BuLi in hexane. Смесь перемешивалась при температуре ниже -60°C в течение 1 часа. Затем добавили 5,32 г 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоскоборолан. И продолжали перемешивание еще час. Реакционная масса экстрагировалась, 500 мл диэтилового эфира, органический слой промывали водой (500 мл) и затем осушали безводным сульфатом натрия Na₂SO₄. Растворитель отогнали на роторном испарителе. Провели кристаллизацию, растворив получившуюся

смесь в этаноле и отфильтровали осадок. Получившийся продукт посушили под вакуумом. Контроль за прохождением реакции проводился по ГПХ. Получили 4 г бис(1,1,2,2-тетраметилпропил) бифенил-4,4'-диилбис (боронат водорода), белый кристаллический порошок, без запаха. Выход продукта составил 70% от теоретически рассчитанного. ^1H ЯМР (CDCl_3 , TMS/м.д.): 1,35 (с, 24H), 7,62 (д, 4H, $J_1 = 8,24$, Гц), 7,87 (д, 4H, $J_1 = 8,54$ Гц).

2.1.5. Синтез 3,3'-[бифенил-4,4'-диилбис(тиен-5,2-диилпропан-3,1-диил)]бис(гептаметилтрисилоксан) (5)

Подготовили посуду для проведения реакции, просушили в сушильном шкафу при температуре 150°C и собрали в токе аргона пока горячая. К 2,8 г раствору 3-[3-(5-бром-2-фенил)пропил]-1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксан, добавили 1,2 г бис(1,1,2,2-тетраметилпропил) бифенил-4,4'-диилбис(боронат водорода) и 0,16 г катализатора $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ все провакуумировали и проаргонировали. Далее добавили 45/5 мл толуола/спирта. Последними в систему ввели дегазированные 4,1 мл 2М раствор Na_2CO_3 . Затем реакционная смесь кипятилась в течение 14 часов. Реакционную массу экстрагировали 100 мл толуола, органический слой промывали 200 мл дистиллированной воды. Продукт очищали методом колоночной хроматографии (сорбент – силикагель, элюент – толуол) и препаративной хроматографией. Растворитель отгоняли на роторном испарителе. Масса синтезированного соединения олиготиофенфенилена с концевыми гептаметил-3-пропилсилоксановыми группами составила 1,16 г, продукт прозрачный с зелено-желтым оттенком цвета. Выход продукта равен 50 % от теоретически рассчитанного. ^1H ЯМР (CDCl_3 , TMS/м.д.): 0,09 (с, 42H), 0,57 (т, 4H, $J_1 = 8,24$ Гц), 1,73 (м, M = 5, 4H, $J_1 = 7,94$ Гц), 2,83 (т, 4H, $J_1 = 7,63$ Гц), 6,76 (д, 2H, $J_1 = 3,66$ Гц), 7,17 (д, 2H, $J_1 = 3,67$ Гц), 7,61 (дд, 8H, $J_1 = 9,15$ Гц, $J_2 = 10,68$ Гц).

2.2. Физико-химические методы исследования

2.2.1. Ядерный магнитный резонанс ^1H и ^{13}C

При помещении изучаемых веществ в сильное постоянное магнитное поле, при одновременном влиянии на них слабого переменного электромагнитного поля радиочастотного диапазона, возникает явление – ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Есть и другой способ создания резонанса, можно изменить напряженность магнитного поля, оставляя постоянной частоту. В момент резонанса поглощение резко возрастает, и прибором регистрируется поглощение образцом энергии радиоволн. Радиочастотное излучение вызывает переходы между магнитными энергетическими уровнями атомных ядер, которые при изменении ориентации векторов их собственных моментов количества движения (спинов) резонансно поглощают электромагнитные волны. Спектры ^1H -ЯМР регистрировали на спектрометре «Bruker WP-250 SY». Спектры ^{13}C -ЯМР получали на спектрометре “Bruker DRX400” на частоте 125.76 МГц. Для ^1H -ЯМР спектроскопии использовали 1%-ные растворы анализируемого вещества, а для ^{13}C -ЯМР 5%-е. Спектры обрабатывали на компьютере с использованием специального программного обеспечения «ACDLabs».

2.2.2. Гель-проникающая хроматография

Гель-проникающая хроматография (ГПХ) – это разновидность твердо-жидкостной хроматографии, который основан на различной способности молекул веществ, отличающихся своими размерами, проникать внутрь заполненных растворителем пор неподвижной фазы и задерживаться там на различное время. Молекулы большего размера не проникают совсем или проникают только в часть пор носителя и вымываются из колонки элюентом раньше, чем маленькие молекулы, из-за чего обеспечивается разделение по размеру молекул в растворе. Последними выходят вещества с малыми размерами молекул, свободно проникающие в поры. Следовательно, методом ГПХ можно разделить смеси веществ, имеющих различные размеры молекул. ГПХ проводили на приборе «Shimadzu», с рефрактометром RID-10А, диодной матрицей SPD-M10AVP и колонкой «Phenomenex» 7,8 x 300 мм, которая заполнена сорбентом «Phenogel» с размером пор 500 Å, элюент – ТГФ.

2.2.3. Абсорбционная-люминесцентная спектроскопия

Метод абсорбционной - люминесцентная спектроскопии основан на том, что различные молекулы по-разному поглощают свет. Длины волн, при которых происходит поглощение, и степень поглощения зависят от структуры и окружения молекулы. Спектры поглощения измеряли в области 300-1000 нм при помощи мультифункционального спектрометра «ALS01M» в разбавленном растворе с концентрацией 10^{-5} моль/л во избежание самопоглощения.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Синтез сопряженного олиготиофенилена

Предложенная схема синтеза (Рисунок 27) симметричного олигомера на основе тиофена и фенилена основана на разработанных ранее в ИСПМ РАН методиках и состоит из серии последовательных и одной параллельной реакций органического синтеза.

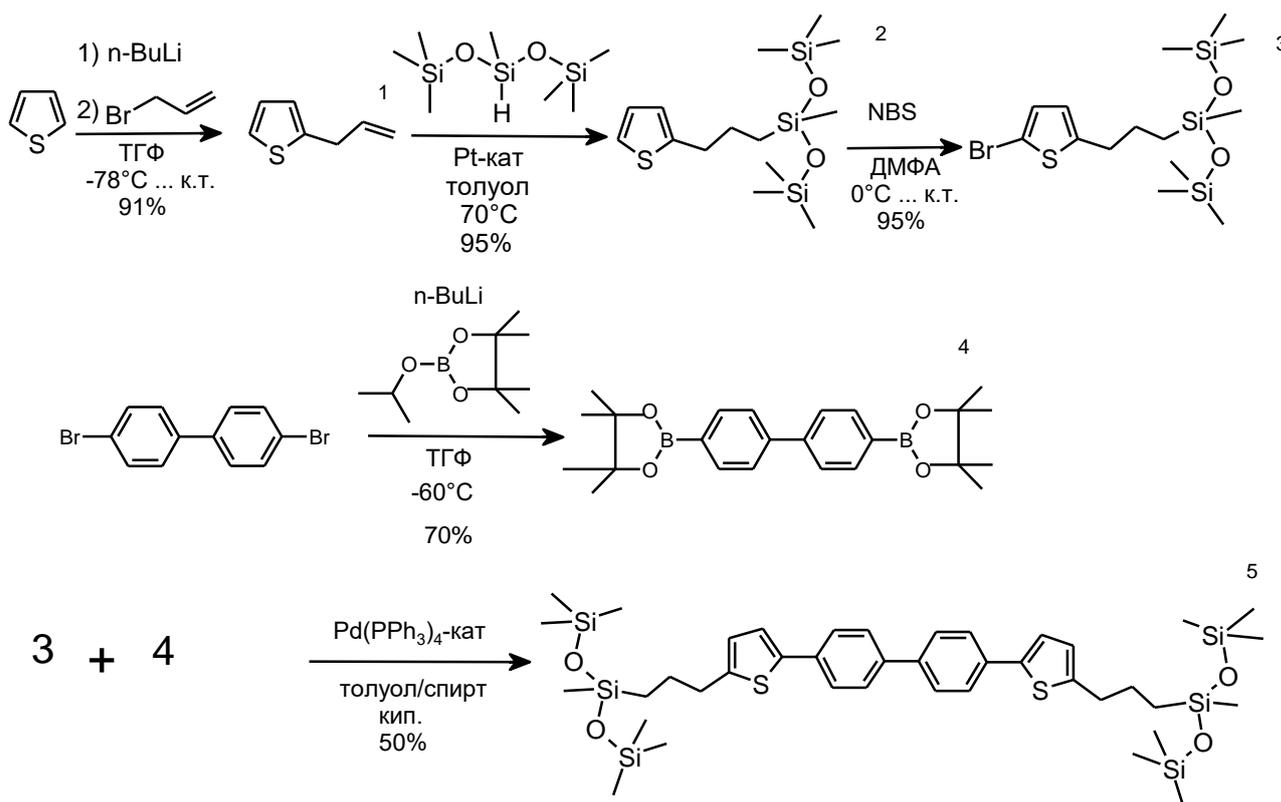


Рисунок 27 – Схема синтеза 3,3'-[бифенил-4,4'-диилбис(тиен-5,2-диилпропан-3,1-диил)]бис(гептаметилтрисилоксан)

Первой стадией (Рисунок 27) является синтез 2-аллилтиофена (1) путем литирования тиофена *n*-бутил литием, с последующим сдвиганием полученного монолитийпроизводного с аллилбромидом. Данную реакцию проводили при низких температурах -70°C , чтобы избежать побочных реакций литийорганических производных с двойной связью на аллильном фрагменте. Выход продукта составил 91%.

Второй стадией было получение 1,1,1,3,5,5,5-гептаметил-3-[3-(2-тиенил)пропил]трисилоксана (2) путем реакции гидросилилирования на платиновом катализаторе между 2-аллилтиофеном и 1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксаном. Очистку полученного соединения проводили методом колоночной хроматографии. Выход продукта составил 95 %.

Третье стадией синтеза было получение 3-[3-(5-бром-2-фенил)пропил]-1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксана (3), путем селективного бромирования *n*-бромсукцинимидом в среде ДМФА соединения 2 в свободное α -положение тиофена при 0 °С. Выход 1,1,1,3,5,5,5-гептаметил-3-[3-(2тиенил)пропил]трисилоксана (3) составил 95%

Параллельно проводили синтез 2,2'-бифенил-4,4'-диилбис(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоскоборолан) (4). Коммерчески доступный 4,4'-дибромбифенилом, сперва литировали *n*-бутил литием, а после к полученному дилитиевому производному добавляли 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксобооролан при – температуре ниже -60 °С. Продукт очищали методами колоночной хроматографии и перекристаллизации. Выход продукта составил 70%.

Завершающая стадия — это получение целевого продукта 3,3'-[бифинил-4,4'-диилбис(тиен-5,2-диилпропан-3,1-диил)]бис(гептаметилтрисилоксан) (5) по реакции кросс-сочетания в условиях Сузуки на Pd(PPh₃)₄ катализаторе путем взаимодействия соединения 3 и 4. Очистку полученного олигомера проводили методом колоночной и препаративной хроматографией. Выход продукта составил 50%. Продукт имеет пастообразную консистенцию, зеленоватый оттенок и обладает высокой растворимостью в толуоле, хороформе, ТГФ - порядка 50 -100 г/л. Структура и чистота синтезированного соединения (номер соединения) была подтверждена при помощи ¹H-ЯМР спектроскопии (Рисунок 28) и ГПХ (Рисунок 29) соответственно.

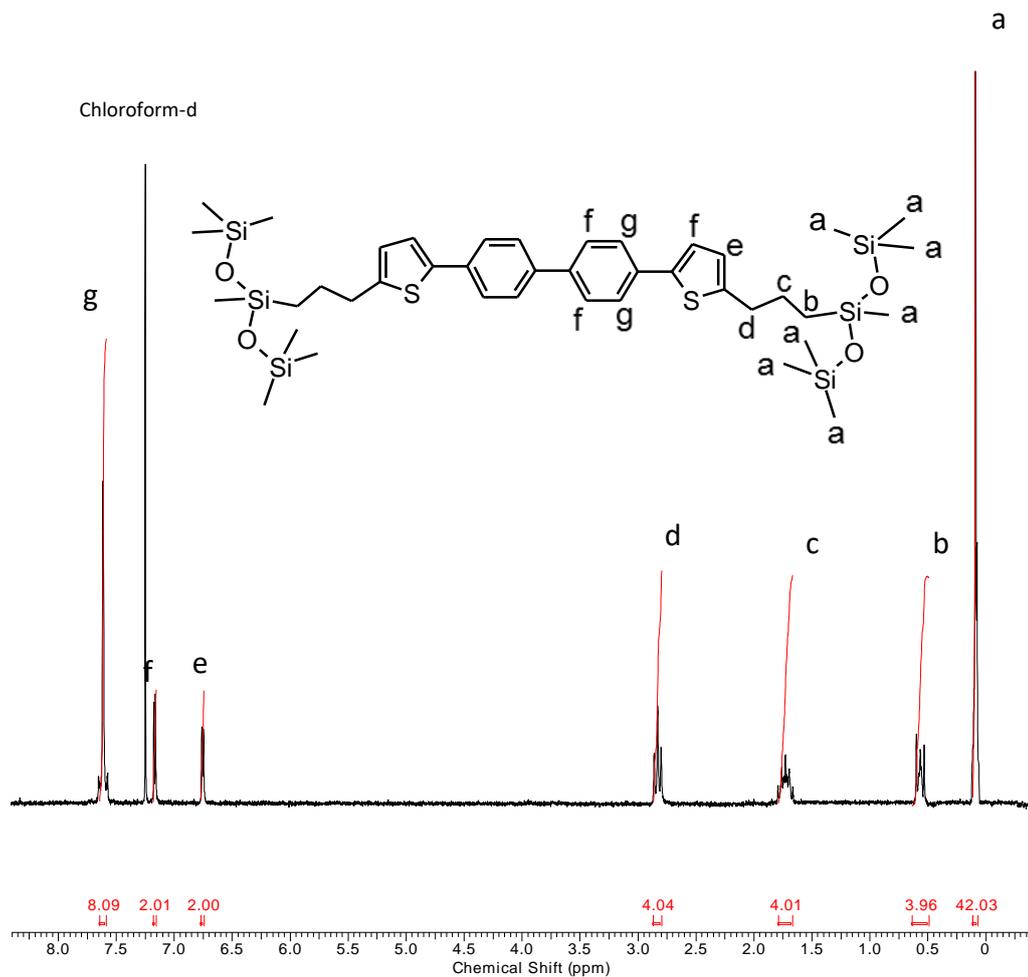


Рисунок 28 – Спектр ЯМР ^1H целевого соединения 3,3'-[бифинил-4,4'-диилбис(тиен-5,2-диилпропан-3,1-диил)]бис(гептаметилтрисилоксан)

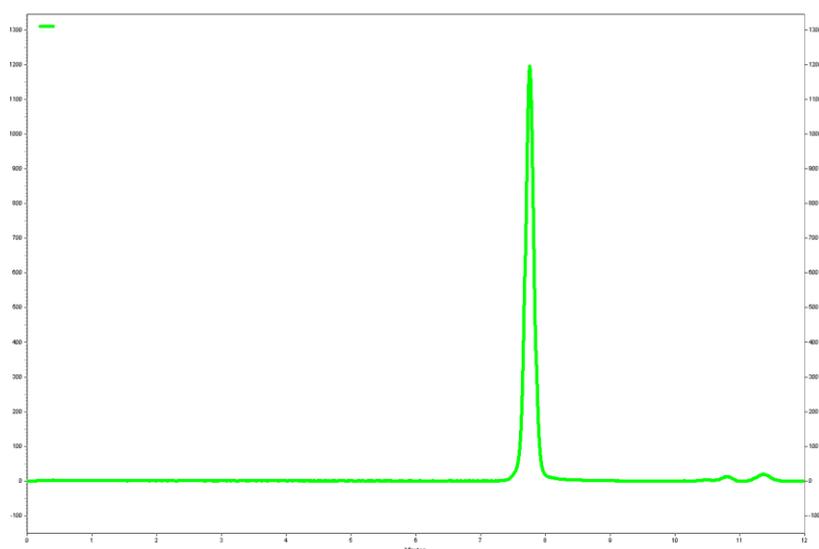


Рисунок 29 – ГПХ-кривая соединения 3,3'-[бифинил-4,4'-диилбис(тиен-5,2-диилпропан-3,1-диил)]бис(гептаметилтрисилоксан)

На спектре ЯМР присутствуют только характерные сигналы в соотношениях, соответствующих теоретически предсказанным. Моноmodalность пика на ГПХ кривой, говорит о монодисперсности полученного соединения.

Таким образом, в данной работе был получен первый представитель олиготиофениленов с олигодиметилсилоксановыми концевыми группами.

3.2. Исследование свойств полученного олигомера

3.2.1. Оптические свойства

Оптические свойства сопряженного полученного олигомера 5 были исследованы методом абсорбционной спектроскопии в разбавленном растворе ТГФ (Рисунок 30).

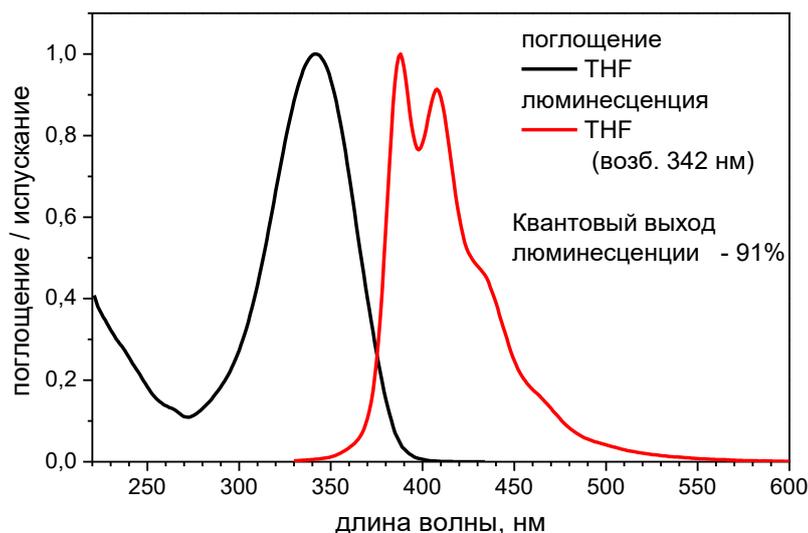


Рисунок 30 – спектр поглощения и люминесценции соединения 5 в растворе ТГФ

Спектр поглощения в растворе имеет выраженную полосу с максимумом при 342 нм с достаточно высоким значением коэффициента молярной экстинкции, равным 57800 л/(моль*см). Спектр люминесценции в разбавленном растворе ТГФ имеет два пика при 388 нм и 409 нм, что характерно для олигофениленов и олиготиофенов. Величина Стоксова сдвига составила 46 и 67 нм, соответственно. Квантовый выход люминесценции составил 91%, что является очень высоким значением.

Таким образом, полученный олигомер 5 обладает перспективными оптическими свойствами.

ВЫВОДЫ

1. Успешно синтезирован новый сопряженный донорно-акцепторный олиготиофенфенилен, с концевыми гептаметил-3-пропилсилоксановыми группами.
2. Высокая чистота и заданное химическое строение доказаны методом ^1H ЯМР и ГПХ.
3. Используя методы абсорбционной-люминесцентной спектроскопии, были изучены свойства нового олиготиофенфенилена. Он обладает высоким квантовым выходом люминесценции – 91 %.

4. ОРГАНИЗАЦИОННО – ЭКОНОМИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

В экономической части будут определены суммы затрат на разработку и проведение синтеза. Расчет затрат осуществлялся на основе литературных источников [42, 43].

4.1. Организация и планирование работ по теме

В составе работы задействовано 3 человека:

- 1) Руководитель (главный научный сотрудник Института Синтетических Полимерных Материалов Российской Академии Наук им. Н.С. Ениколопова, доктор химических наук) – отвечает за грамотную постановку задачи, контролирует отдельные этапы работы, вносит необходимые коррективы и оценивает выполненную работу в целом;
- 2) Консультант (Ведущий научный сотрудник Института Синтетических Полимерных Материалов Российской Академии Наук им. Н.С. Ениколопова, кандидат химических наук) – отвечает за консультирование в области технической части проекта: предлагает возможные пути решения задач, выбора инструментов разработки, способов разработки;
- 3) Инженер (студент 4-го курса кампуса Института Тонких Химических Технологий, Российского Технологического Университета) – реализация всех поставленных задач, в том числе проведение тестирования готового продукта и подготовка проектной документации.

Состав задействованных в работе участников представлен на схеме.



4.2 Организация работ

На разработку отводится 60 рабочих дней.

Таблица 2 – Этапы разработки

№	Название этапа	Исполнитель	Трудоемкость, чел/дни	Продолжительность работ, дни
1	Разработка и утверждение технического задания	Руководитель	2	2
2	Технические предложения	Руководитель	2	4
		Консультант	2	
3	Эскизный проект:			8
3.1	Анализ исходных данных и требований	Инженер	2	
3.2	Постановка задачи	Консультант	2	
3.3	Разработка общего описания алгоритма функционирования	Руководитель	2	
		Инженер	2	
4	Технический проект:			10
4.1	Определение формы представления входных и выходных данных	Руководитель	2	
		Инженер	2	
4.2	Разработка структуры программы и логической структуры базы данных	Руководитель	2	
		Консультант	2	
		Инженер	2	
5	Рабочий проект:			36
5.1	Программирование и отладка программы	Инженер	20	
5.2	Испытание программы	Инженер	3	
5.3	Корректировка программы по результатам испытаний	Инженер	2	
5.4	Подготовка технической документации на программный продукт	Консультант	1	
		Инженер	2	

5.5	Сдача готового продукта и внедрение	Руководитель	2	
		Консультант	1	
		Инженер	5	
Итого			60	60

4.3. График проведения работ

Календарный график исполнения работы представлен на рисунке 31. Из рисунка 31 так же видно, что общий срок разработки составит 60 дней.

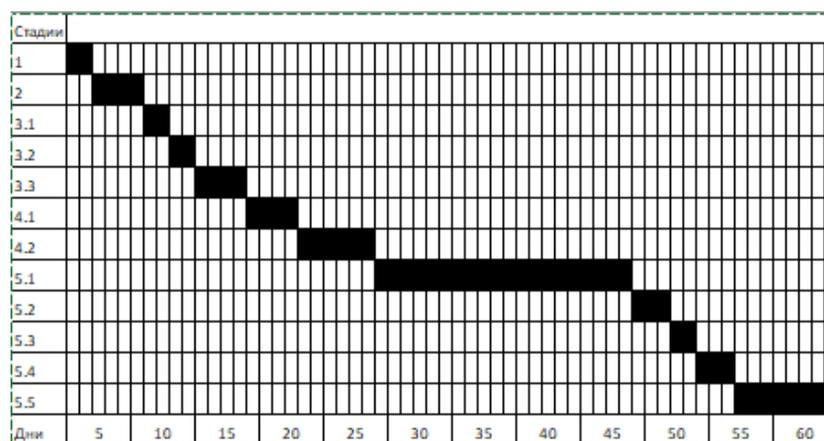


Рисунок 31 – График выполнения работ

4.4. Расчёт стоимости проведения работ

1. «Материалы, покупные изделия и полуфабрикаты + ТЗР (15%) от Σ итогов по материалам
2. «Специальное оборудование» - как правило, затрат нет
3. «Основная заработная плата»
4. «Дополнительная заработная плата» 20-30% от основной заработной платы
5. «Страховые отчисления» - 30% от ФОТ
6. «Командировочные расходы» - как правило, затрат нет
7. «Контрагентские услуги» - как правило, затрат нет
8. «Накладные расходы» - 250% от основной заработной платы
9. «Прочие расходы» - затрат нет

В выпускной квалификационной работе объем затрат на НИР был проведен методом калькулирования.

1 статья «Материалы, покупные изделия и полуфабрикаты».

Стоимость материалов, покупных изделий, и других материальных ценностей, расходуемых непосредственно в процессе выполнения НИР были взяты с интернет- ресурса. В эту статью включаются также затраты на оформление комплекта документов.

Таблица 3 – Стоимость материалов

№ пп	Наименование материалов	Единицы измерения	Количество	Цена за единицу (руб)	Стоимость (руб)
1	2	3	4	5	6
1	Флешка 2Гб	шт	1	550	550
2	Бумага А4	пачка	1	175	175
3	Картридж для принтера	шт	1	2 350	2350
4	Ручка	шт	10	15	15
5	Карандаш	шт	10	7	7
Основные реактивы					
6	3-бромтиофен, 97%	г	37,9900	223	8456
7	Бутиллитий 2.5М (BuLi), 98%	л	0,0110	13 577	149
8	1,2-дибромэтан, 99%	г	24,8000	48	1180
9	2,5-дибромтиофен, 97%	г	8,5000	143	1216
10	N-бромсукцинимид (NBS), 99%	г	44,1660	15	665
11	Тетраakis(трифенилфосфин)паладия (Pd(PPh ₃) ₄), 99%	г	0,1230	2 873	353
12	Ацетилхлорид, 98%	г	3,9900	5	20
Растворители					
13	Бензол	л	0,1280	500	64
14	Диметилформамид	л	0,9850	222	219
15	Дихлорметан	л	0,8400	100	84
16	Диэтиловый эфир	л	3,3460	3 000	10038
17	Петролейный эфир	л	3,0000	300	900
18	Тетрагидрофуран	л	0,6670	400	267
19	Толуол	л	2,0000	250	500
20	Хлороформ	л	0,8170	200	163
21	Этиловый спирт	л	0,1260	220	48
Вспомогательные реактивы					
22	Соляная кислота	л	0,0370	500	19
23	Триэтиламин	л	0,0060	475	3
24	Сульфат натрия (Na ₂ SO ₄)	кг	0,5100	50	26
25	Карбонат натрия (Na ₂ CO ₃)	кг	0,0070	250	2
26	Силикагель	кг	0,2132	2 200	469
Итого затраты на реактивы и материалы					27 938

Транспортно-заготовительные расходы	2 794
Итого	30 732

2 статья «Специальное оборудование»

Затрат нет или расходы на специальное оборудование отсутствуют.

3 статья «Основная заработная плата»

Таблица 4 – Расчет основной заработной платы

№ пп	Наименование этапа	Исполнитель (должность)	Мес. оклад (руб)	Трудоемкость (чел/дни)	Оплата за день (руб)	Оплата за этап (руб)
1	2	3	4	5	6	7
1	ТЗ	Руководитель	29 835	2	1 356	2 712
2	ТП	Руководитель	29 835	2	1 356	2 712
		Консультант	15 525	2	705	1 410
3	Эскизный проект	Руководитель	29 835	2	1 356	2 712
		Консультант	15 525	2	705	1 410
		Инженер	3 250	4	148	592
4	Технический проект	Инженер	3 250	4	148	592
		Руководитель	29835	4	1 356	5 424
		Консультант	15 525	2	705	1 410
5	Рабочий проект	Руководитель	29 835	2	1 356	2 712
		Консультант	15 525	2	705	1 410
		Инженер	3 250	32	148	4 736
Итого						27 832

Оплата за день рассчитывается делением месячного оклада на 22 дня.

4. «Дополнительная заработная плата»

На эту статью относятся выплаты, предусмотренные законодательством о труде за неотработанное по уважительным причинам время; оплата очередных и дополнительных отпусков; времени, связанного с выполнением государственных и общественных обязанностей; выплата вознаграждения за выслугу лет и т.п. (в среднем она составляет 20-30% от суммы основной заработной платы).

$$\text{ДЗП} = 27\,832 \times 0,2 = 5\,666 \text{ руб.}$$

Дополнительная заработная плата научного и производственного персонала составляет по проекту 5 666 руб.

5. «Страховые отчисления»

Отчисления на социальные нужды составляют 30% от фонда оплаты труда (ФОТ), который состоит из основной и дополнительной заработной платы. Например,

$$\text{ФОТ} = \text{ОЗП} + \text{ДЗП} = 27\,832 + 5\,666 = 33\,398 \text{ руб.}$$

$$\text{СВ} = \text{ФОТ} \times 30\% = 33\,398 \times 0,30 = 10\,019 \text{ руб.}$$

6 статья «Командировочные расходы»

Расходы по данному разделу отсутствуют.

7 статья «Контрагентские услуги»

В процессе разработки данного проекта услуги сторонних организаций не использовались.

8 статья «Накладные расходы»

Расходы на содержание и ремонт зданий, сооружений, оборудования, инвентаря. Она определяется процентом от суммы основной заработной платы научного и производственного персонала и на разных предприятиях в зависимости от их структуры, технологического процесса и системы управления находится в широком диапазоне от 200 до 300%.

$$\text{НР} = \text{ОЗП} \times 200\% = 27\,832 * 2,0 = 55\,664 \text{ руб.}$$

9.«Прочие расходы»

По статье «прочие расходы» затрат нет.

Таблица 5 – Полная себестоимость проекта

№ пп	Номенклатура статей расходов	Затраты (руб)
1	2	3
1	Материалы, покупные изделия и полуфабрикаты (за вычетом отходов)	30 732
2	Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	-
3	Основная заработная плата научного и производственного персонала	27 832
4	Дополнительная заработная плата научного и производственного персонала	5 666
5	Страховые взносы в социальные фонды	10 019

6	Расходы на научные и производственные командировки	-
7	Оплата работ, выполненных сторонними организациями и предприятиями	-
8	Прочие прямые расходы	-
9	Накладные расходы	55 664
Итого		129 913

Если предполагается, что «продукт» в дальнейшем будет реализован, то необходимо рассчитать договорную цену.

Цена договорная = себестоимость + прибыль + НДС

Норма прибыли составляет 20-30% от стоимости разработки.

например, прибыль будет равна: $\Pi = 129\,913 * 30\% = 38\,974$ руб.

Если разработка ведется для коммерческой организации, то данный вид работы облагается налогом на добавочную стоимость (НДС) в размере 20%:

$\text{НДС} = (C + \Pi) \times 20\% = (129\,913 + 38\,974) \times 20 : 100 = 33\,657$ руб.

Таким образом, договорная цена будет представлять собой:

$\text{ДЦ} = C + \Pi + \text{НДС} = 129\,913 + 38\,974 + 33\,657 = 201\,944$ руб.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гамов А., π - сопряженные полимеры и фотоэлементы на их основе, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 2013 г.
2. Дулов А.А., Слинкин А.А. Органические полупроводники. Полимеры с сопряженными связями. М.: Наука, 1970. 127 с.
3. Иванов А.Г., Геллер Н.М., Надеждина Л.Б., Шаманин В.В. Элементоорганические полупроводниковые полисалицилиденазометины // Современные проблемы науки о полимерах. 15-17 апреля 2010. Санкт-Петербург. Тезисы докладов. С. 59.
4. Электронный ресурс: <https://e-plastic.ru/potrebitelyam/electronic/elektroprovodyashie-polimery/>
5. Гуль В. Е., Кулезнев В. Н. Структура и механические свойства полимеров: Учеб. для хим. -технолог. вузов. - 4-е изд., перераб. и доп. М.: Издательство «Лабиринт», 1994.
6. В.В. Киреев.высокомолекулярные соединения. В2 ч. Ч. 2: Учебнк для академического бакалавриата/В.В. Кирее – М. :Издательство Юрайт. 2017 – 243 с. – Серия : Бакалавр. Академический курс.
7. Электронный ресурс: https://studme.org/294816/matematika_himiya_fizik/reaktsionnaya_sposobnost_monomerov_oligomerov
8. Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. Изд. 3-е, пер. и доп. М., «Химия», 1976.
9. Под ред. Н.М. Эмануэля, К.И. Иванова, Г.А. Разуваева, Т.И. Юрженко, В.А. Шушунова, А.Т. Меняйло, Б.В. Ерофеева, А.И. Юрженко. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. Изд. «Химия», Москва, 1969.
10. E. Lendvay and I. I-Jornyak, J. Luminescence 9 (1974) 18.
11. J.O. Williams, Chem. Phys. Lett. 42 (1976) 171
12. Staab, H. A.; Binning, F. Chem. Ber. 1967, 100, 293.

13. Staab, H. A.; Binning, F. *Chem. Ber.* 1967, 100, 899.
14. Fujioka, Y.; *Bull. Chem Soc. Jpn.* 1984, 57, 3494.
15. Miyaura, N.; Yanagi, T.; Suzuki, A. *Synth. Commun.* 1981, 11, 513.
16. Miyaura, N.; Ishiyama, T.; Sasaki, H.; Ishikawa, M.; Satoh, M.; Suzuki, A. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 314
17. Hensel, V.; Lutzow, K.; Jacob, J.; Gessler, K.; Saenger, W.; Schlueter, A.-D. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 2654
18. Salbeck, J. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 1996, 100, 1667.
19. Salbeck, J.; Weisörtel, F.; Bauer, J. *Macromol. Symp.* 1998, 125, 121.
20. *Metal Catalyzed Cross-Coupling Reactions*; Diedrich, F., Stang, P. J., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 1998 and 2006.
21. Arsenyan, P.; Pudova, O.; Popelis, J.; Lukevics, E. *Tetrahedron Lett.* 2004, 45, 3109–3111.
22. Roquet, S.; de Bettignies, R.; Leriche, P.; Cravino, A.; Roncali, J. *J. Mater. Chem.* 2006, 16, 3040–3045.
23. Liu, X.-M.; He, C.; Xu, J.-W. *Tetrahedron Lett.* 2004, 45, 1593–1597.
24. Tour, J. M. *Acc. Chem. Res.* 2000, 33, 791–804.
25. Wu, R.; Schumm, J. S.; Pearson, D. L.; Tour, J. M. *J. Org. Chem.* 1996, 61, 6906–6921.
26. Tour, J. M. *Chem. Rev.* 1996, 96, 537–553.
27. Pei, J.; Ni, J.; Zhou, X. H.; Cao, X. Y.; Lai, Y. H. *J. Org. Chem.* 2002, 67, 4924–4936.
28. G. Barbarella, L. Favaretto, G. Sotgiu, M. Zambianchi, A. Bongini, C. Arbizzani, M. Mastragostino, M. Anni, G. Gigli, R. Cingolani. Tuning Solid-State Photoluminescence Frequencies and Efficiencies of Oligomers Containing One Central Thiophene-S,S-dioxide Unit. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 11971-11978
29. C. D. Wessendorf, G. L. Schulz, Amaresh Mishra, P. Kar, I. Ata, M. Weidener, M. Urdanpilleta, J. Hanisch, Elena Mena-Osteritz, M. Lindén, E. Ahlswede, P. Bäuerle. Efficiency Improvement of Solution-Processed

- Dithienopyrrole-Based A-D-A Oligothiophene BulkHeterojunction Solar Cells by Solvent Vapor Annealing. *Adv. Energy Mater.* 2014 1-10.
30. J. Min, Y. N. Luponosov, A. Gerl, M. S. Polinskaya, S. M. Peregudova, P. V. Dmitryakov, A. V. Bakirov, M. A. Shcherbina, S. N. Chvalun, S. Grigorian, Nina Kaush-Busies, Sergei A. Ponomarenko, Tayebah Ameri, C. J. Brabec. Alkyl Chain Engineering of Solution-Processable Star-Shaped Molecules for High-Performance Organic Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* 2014 1-10.
31. Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Commun.* 1979, 866.
32. Matos K., Soderquist, J. A. Alkylboranes in the Suzuki-Miyaura Coupling: Stereochemical and Mechanistic Studies. *J. Org. Chem.* – 1998. – №63 (3). – p.461 – 470.
33. Yamamura M., Moritani I., Murahashi S., The reaction of σ -vinylpalladium complexes with alkyllithiums. Stereospecific syntheses of olefins from vinyl halides and alkyllithiums. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1975 91 (2), 39-42.
34. A. F. Littke, G. C. Fu, *Angewandte Chemie* 2002, 114(22), 4350-4386.
35. Knappe, Christiane E. I.; Jacobi von Wangelin, Axel (2011). "35 years of palladium-catalyzed cross-coupling with Grignard reagents: how far have we come?". *Chemical Society Reviews*. 40 (10): 4948.
36. Kosugi, M. et al. *Chem. Letters* 1977, 301.
37. Milstein, D.; Stille, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 3636.
38. Stille, J. K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986, 25, 508—524. (Review)
39. Farina, V.; Krishnamurthy, V.; Scott, W. J. *Org. React.* 1998, 50, 1-652
40. Лукевиц Э. Я., Воронков М. Г., Гидросилилирование, гидрогермилирование и гидростаннилирование, Рига, 1964, с. 5-73, 87-99, 101-319, 320-45.
41. Лукевиц Э. Я., "Успехи химии", 1977, т. 46, в. 3, с. 507-29; Андрианов К. А., Соучек И., Хананашвили Л. М., "Успехи химии", 1979, т. 48, в. 7, с. 1233-55. Е.А. Чернышев, А.С. Шапатин.

- 42.Гавриленко Т.Ю., Григоренко О.В., Ткаченко Е.К. Корпоративная экономика и финансы. М.: РУСАЙНС, 2016-125с.
- 43.Григоренко О.В., Садовничая И.О., Мыльникова А. Экономика предприятия и управление организацией М.: РУСАЙНС, 2017-235с.