

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ИМ. А.Н. НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Коскин Игорь Павлович

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФУРАН-ФЕНИЛЕНОВЫХ СО-
ОЛИГОМЕРОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ
ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ**

1.4.4 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в лаборатории органической электроники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН).

Научный руководитель:

Казанцев Максим Сергеевич

кандидат химических наук, заведующий лабораторией органической электроники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук

Официальные оппоненты:

Козлова Светлана Геннадьевна

доктор физико-математических наук, заведующая лабораторией физической химии конденсированных сред Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Новаковская Юлия Вадимовна

доктор физико-математических наук, доцент по кафедре физической химии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетного учреждение науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН)

Защита состоится «15» июня 2023 г. в 13.00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.161.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН по адресу: 119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28 стр.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН.

Автореферат диссертации разослан «__» ____ 2023 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета 24.1.161.01,
кандидат химических наук

Ольшевская В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Разнообразные электронные устройства на основе органических полупроводниковых и светоизлучающих материалов привлекают все больший интерес благодаря низкой себестоимости производства, легкости и гибкости используемых материалов, возможности использования печатных технологий нанесения. Линейные, π - сопряженные малые молекулы – один из основных классов соединений в органической электронике, находят широкое применение в целом ряде технологий как с применением растворов (светоизлучающие люминофоры, лазеры на красителях, органические сцинтилляторы), так и кристаллов, пленок (органические светоизлучающие диоды – OLED, органические полевые транзисторы – OFET, органические светоизлучающие транзисторы – OLET, органические лазеры). Столь большое разнообразие потенциальных применений достигается благодаря удачному сочетанию двух зачастую трудносовместимых свойств: высокой эффективности люминесценции и транспорта зарядов. К примерам подобных линейных, сопряженных малых молекул можно отнести: α, α' -олиготиофены, α, α' -олигофураны, дистирилбензолы, тиофен- и фуран-фениленовые со-олигомеры.

Структурное разнообразие линейных, сопряженных малых молекул позволяет тонко настраивать свойства материалов для органической электроники посредством различных модификаций: вариация длины цепи сопряжения, взаимного расположения и вида гетероциклов, введение заместителей, использование полиморфных модификаций, применение различных методов кристаллизации и молекулярного допирования (получение кристаллов типа «гость-хозяин»). В совокупности с широким спектром применения, это обуславливает перспективность вычислительного квантово-химического изучения физико-химических свойств различных классов таких соединений с целью установить взаимосвязь между структурой и свойствами. Предпочтительным способом исследования является теория функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) благодаря оптимальному соотношению между качеством и «стоимостью» расчетов. Кроме того, квантово-химические методы позволяют рассчитать и визуализировать микроскопические свойства исследуемых соединений, исследование которых недоступно при помощи иных методов.

В 2016 году сотрудниками НИОХ СО РАН был впервые получен фуран-фениленовый со-олигомер 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензол (**FP5**). В отличие от его непосредственных аналогов – подробно исследованных ранее тиофен-фениленов (в частности, 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола – **BPTB**), **FP5** обладает значительно большей растворимостью и квантовым выходом фотолюминесценции в твердой

фазе, сохраняя при этом хорошие полупроводниковые свойства. Кроме того, **FP5** обладает широким спектром возможностей для структурных модификаций, направленных как на изменение длины цепи сопряжения, конденсацию сопряженных циклов, так и на введение новых функциональных заместителей. Однако, в силу новизны данного класса соединений, квантово-химическое исследование свойств фуран-фениленовых со-олигомеров ранее не проводилось. Таким образом, настоящая диссертация направлена на теоретическое исследование структурных, физико-химических, оптических и полупроводниковых свойств фуран- и тиофен-фениленов с различной длиной цепи сопряжения, степенью аннелирования и фторными заместителями, а также последующее сравнение их свойств.

Степень разработки темы исследования. Полевые транзисторы на основе линейных, сопряженных малых молекул были впервые предложены в 1986 году с использованием политиофеновых пленок в качестве активного материала. С тех пор подобные соединения широко исследовались в качестве полупроводников. Одним из наиболее перспективных новых классов органических соединений являются тиофен-фениленовые со-олигомеры. Их ключевой особенностью является сочетание полупроводниковых и люминесцентных свойств. Однако, низкая растворимость тиофен-фениленов ограничивает их возможные применения и удобство работы с ними. В НИОХ СО РАН было показано, что замена тиофена на фуран в структуре 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола приводит к увеличению растворимости, квантового выхода фотолюминесценции и не приводит к заметному снижению химической стабильности, свойственной для фуран-содержащих соединений. Ввиду отсутствия исследовательских работ по вычислительному анализу физико-химических свойств фуран-фениленов, а также благодаря их уникальным характеристикам и, как следствие, высокой перспективности, они были выбраны в качестве объектов исследования в настоящей работе, а тиофен-фенилены – в качестве объектов сравнения.

Цель работы – квантово-химическое исследование структурных, оптических и полупроводниковых свойств фуран- и тиофен-фениленовых со-олигомеров и их производных для органической оптоэлектроники. Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

- Изучить структурные особенности исследуемых соединений: молекулярную геометрию и торсионные барьеры. Установить факторы, влияющие на торсионную жесткость.
- Провести моделирование оптических и полупроводниковых свойств фуран- и тиофен-фениленовых со-олигомеров.
- Установить влияние аннелирования на физико-химические свойства фуран- и тиофен-фениленовых со-олигомеров.

- Выявить корреляции физико-химических, оптических и полупроводниковых свойств исследуемых соединений со структурой.

Научная новизна работы.

1. Впервые проведено детальное квантово-химическое исследование свойств 23-х фуран- и тиофен-фениленовых со-олигомеров с различной длиной цепи сопряжения, степенью аннелирования и фторными заместителями.
2. Установлено, что большая торсионная жесткость фуран-фениленовых со-олигомеров связана с большей степенью сопряжения через фурановый фрагмент за счет его меньшей ароматичности.
3. Показано, что при избирательном введении атомов фтора в фуран-фениленовые со-олигомеры возможно оптимизировать оптоэлектронные и физико-химические характеристики.
4. Установлено влияние аннелирования на свойства фуран- и тиофен-фениленовых со-олигомеров.

Теоретическая и практическая значимость работы. Проведенное теоретическое исследование фуран-фениленовых со-олигомеров востребовано как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Показанные зависимости между структурой и свойствами исследованных линейных, сопряженных малых молекул могут быть использованы в дальнейшем для выработки новых принципов направленного молекулярного дизайна перспективных полупроводниковых материалов для органической оптоэлектроники.

Методология и методы исследования. В настоящей научно-квалификационной работе в качестве основного метода исследований применялись вычислительные, квантово-химические подходы, а именно теория функционала плотности с применением различных функционалов и базисных наборов. Для анализа возбужденных состояний применялась динамическая теория функционала плотности, в некоторых случаях с использованием приближения Тамма-Данкова. Последующий анализ нековалентных взаимодействий проводился при помощи теории атомов в молекулах Бейдера, усеченного градиента плотности и поверхностей Хиршфельда. Степень сопряжения анализировалась при помощи индексов порядка связи по Вибергу.

Положения, выносимые на защиту

1. Увеличение торсионной жесткости при замене тиофенового гетероцикла на фурановый в структуре 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола. Преимущественное влияние большей эффективности сопряжения через фурановый фрагмент на торсионные барьеры.

2. Механизм тушения флюоресценции через пересечение состояний S_1 и T_3 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола.
3. Влияние избирательного введения атомов фтора в структуру 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола на оптоэлектронные свойства.
4. Влияние аннелирования на свойства линейных сопряженных со-олигомеров.

Личный вклад автора. Автор настоящей научно-квалификационной работы принимал непосредственное участие в постановке целей и задач научной работы, в подборе теоретических методов исследования, в обсуждении результатов и в подготовке научных публикаций по теме работы. Исследуемые соединения были синтезированы Мостовичем Е.А., Францевой Е.С., Киселевой Ю.О., Мельниковой-Беккер К.С. Оптические и полупроводниковые свойства были изучены Казанцевым М.С., Шумиловым Н.А. и Куимовым А.Д. Данные рентгеноструктурного анализа были получены Сониной А.А. Все представленные данные квантово-химического моделирования получены автором настоящей научно-квалификационной работы.

Благодарности. Автор благодарит Мостовича Евгения Алексеевича и Энрико Бенасси за научное руководство, а также коллектив Лаборатории Органической Электроники НИОХ СО РАН за участие в обсуждении и анализе результатов, полученных в рамках настоящей диссертации. Отдельно автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Казанцеву Максиму Сергеевичу за помощь в постановке целей и задач, подготовке научных публикаций. Наконец, автор благодарит Сибирский Суперкомпьютерный Центр за предоставление доступа к вычислительным мощностям и программному обеспечению, без которых настоящая диссертация была бы невозможна.

Апробация результатов. Результаты настоящей научно-квалификационной работы представлялись на следующих международных конференциях: ICOE-2017 (International Conference on Organic Electronics, Санкт-Петербург, 2017), IFSOE-2018 (International Fall Organic School on Organic Electronics, Москва, 2018), IFSOE-2019 (Москва, 2019), Tools for Chemical Bonding 2019 (Бремен, Германия, 2019), ORGEL-2019 (International Workshop on Organic Electronics, Новосибирск, 2019), IFSOE-2021 (Москва, онлайн-конференция, 2021).

Публикации. Результаты, представленные в настоящей научно-квалификационной работе, были опубликованы в 3-х статьях в рецензируемых престижных международных изданиях первого квартиля, индексируемых в системах Web of Science и Scopus.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность результатов исследований, представленных в настоящей квалификационной работе, обусловлена использованием современных вычислительных моделей и методов и согласованностью с

экспериментальными данными; новизна, значимость и признание научным сообществом результатов подтверждается наличием публикаций в престижных международных, рецензируемых журналах и докладов на международных конференциях.

Соответствие специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа соответствует пункту 1 «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик», а также пункту 11 «Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных сред и белковом окружении.» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

Объем и структура работы. Квалификационная работа состоит из введения, литературного обзора, вычислительных деталей, обсуждения результатов (3 главы), выводов, списка цитируемой литературы (160 наименований) и приложения. Работа изложена на 176 страницах машинописного текста и содержит 56 рисунков, 11 таблиц и 3 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность, показана степень разработки выбранной темы исследования, поставлены цели и задачи, сформулированы новизна, теоретическая и практическая значимость работы, а также положения, выносимые на защиту. **Первая глава** посвящена литературному обзору в области физико-химических свойств, а также квантово-химических методов изучения свойств линейных олигомеров и со-олигомеров на основе фурановых и тиофеновых гетероциклов как полупроводниковых материалов для органической электроники. Во **второй главе** содержится подробное описание применяющихся в работе квантово-химических методов, указаны использованные программные пакеты, применявшиеся для квантово-химических вычислений. **Третья глава** посвящена сравнительному исследованию незамещенных фуран- и тиофен-фениленовых со-олигомеров 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола и 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола с точки зрения молекулярных, оптоэлектронных и полупроводниковых свойств. В **четвертой главе** проведено исследование оптоэлектронных и полупроводниковых свойств фторсодержащих производных 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола. В **пятой главе** исследованы структура и свойства линейных симметричных сопряженных аннелированных систем. **Приложение** содержит второстепенные

визуальные и количественные данные, полученные по результатам квантово-химического моделирования свойств исследованных соединений.

1. Сравнительное изучение незамещенных фуран и тиофен-фениленов

Ранее было экспериментально показано, что незамещенный фуран-фениленовый со-олигомер 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензол (**FP5**, Рис.1) обладает тонкой структурой спектра поглощения в растворе, которая отсутствует у его тиофен-содержащего аналога 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола (**BPTB**, Рис.1). Помимо этого, **FP5** обладает большим

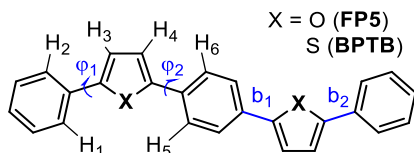


Рис. 1. Химическая структура молекул **FP5** и **BPTB** с отмеченными атомами водорода ($H_1 - H_6$), двухгранные углы (ϕ_1 и ϕ_2) и связи (b_1 и b_2)

квантовым выходом фотолюминесценции по сравнению с **BPTB**, как в растворах, так и в кристаллической фазе.¹ Таким образом, третья глава диссертации посвящена исследованию структурных и физико-химических факторов, обуславливающих наблюдаемую разницу в оптоэлектронных свойствах между двумя упомянутыми системами.

Молекулярные геометрии исследованных соединений были оптимизированы при помощи теории функционала плотности (DFT) в основном состоянии в газовой фазе с применением функционала B3LYP (в сочетании с эмпирической дисперсией GD3BJ) и базисного набора 6-311++G**.

Геометрии **FP5** и **BPTB** также были оптимизированы в однозарядных анионных и катионных состояниях в газовой фазе с применением ранее

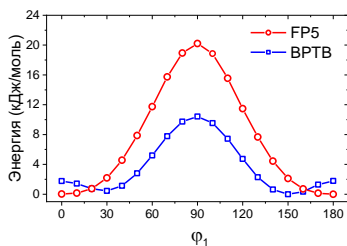


Рис. 2. Сечение ППЭ для **FP5** и **BPTB** при вращении вокруг угла ϕ_1 в нейтральном состоянии.

упомянутых функционала и базисного набора. Фуран-содержащий со-олигомер обладает планарной конформацией основного, оптимизированного состояния в основном и заряженных состояниях, при этом тиофен-содержащий со-олигомер, напротив, обладает планарной конформацией только в однозарядном анионном состоянии, конформация

1. Kazantsev M. S. et. al. Highly-emissive solution-grown furan/phenylene co-oligomer single crystals // RSC Advances. – 2016. – Т. 6, № 95. – С. 92325-92329.

однозарядного оптимизированного катионного состояния при этом является искаженной. Полученные после оптимизации молекулярной геометрии энергии колебательные частоты демонстрируют хорошую сходимость с экспериментальными данными, а также отсутствие мнимых колебательных частот.

При помощи анализа сечения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) вдоль углов φ_1 и φ_2 было показано (Рис. 2), что **FP5** обладает в два раза большими торсионными (вращательными) барьерами, а также меньшей степенью вращательной свободы по сравнению с **ВРТВ**. Для расчета сечения ППЭ применялся тот же уровень теории, что и в случае оптимизации молекулярной геометрии (функционал: B3LYP[GD3BJ], базисный набор: 6-311++G**). Поскольку потеря сопряжения при вращении сопряженных циклов вокруг соединяющей их связи (за счет деформационных колебаний) может приводить к тушению люминесценции, большая жесткость является одним из факторов, обуславливающих большой квантовый выход фотолюминесценции (КВ ФЛ) в растворе в случае **FP5**. Расчет сечения ППЭ вдоль углов между сопряженными циклами для катионных и анионных состояний **FP5** и **ВРТВ** показал, что фуран-содержащий со-олигомер также обладает большей торсионной жесткостью и в заряженных состояниях. Таким образом, можно сделать вывод что повышение торсионной жесткости при замещении тиофена на фуран характерно не только для олигомеров (α, α' -олиготиофены и α, α' -олигофураны),² но и для со-олигомеров (тиофен-фенилены и фуран-фенилены).

Для того, чтобы установить взаимосвязь между структурными свойствами со-олигомеров, далее было проведено исследование внутримолекулярных факторов, обуславливающих большую жесткость фуран-содержащих со-олигомеров по сравнению с их тиофен-содержащими аналогами. К таковым факторам можно в первую очередь отнести степень сопряжения: чем она выше, тем больше энергии требуется для нарушения цепи сопряжения и, как следствие, тем выше торсионные барьеры при вращении ароматических циклов относительно соединяющей их связи. При помощи анализа порядка связей между сопряженными циклами, а также величины альтернирования связей (bond length alternation, VLA – меньшая величина соответствует большей эффективности сопряжения) было показано (Таблица 1), что **FP5** в действительности обладает более эффективным сопряжением по сравнению с **ВРТВ**, как в нейтральной форме, так и в заряженных формах.

2. Gidron O. et al. Oligofuran-containing molecules for organic electronics // Journal of Materials Chemistry C. – 2013. – Т. 1, № 28. – С. 4358-4367.

Величины BLA (Å), длины связей b_1 и b_2 (Å) и порядок связей по Вибергу

FP5							
	BLA / Å			Длина связи / Å		WBO	
Состояние	Опт.	$\varphi_1 = 90$	$\varphi_2 = 90$	b_1	b_2	b_1	b_2
Нейтрал.	0.064	0.092	0.088	1.455	1.452	1.0975	1.1071
Катион	0.038	0.077	0.080	1.441	1.421	1.2107	1.1472
Анион	0.041	0.078	0.082	1.434	1.424	1.1642	1.2019
BPTB							
	BLA / Å			Длина связи / Å		WBO	
Состояние	Опт.	$\varphi_1 = 90$	$\varphi_2 = 90$	b_1	b_2	b_1	b_2
Нейтрал.	0.076	0.095	0.093	1.461	1.463	1.0872	1.0959
Катион	0.042	0.074	0.076	1.451	1.431	1.2183	1.1467
Анион	0.041	0.075	0.078	1.444	1.432	1.1640	1.2085

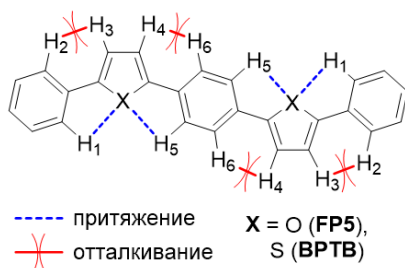


Рис. 3. Возможные нековалентные взаимодействия в исследуемых молекулах.

близлежащими атомами водорода ($H_2...H_3$, $H_4...H_6$). Для того чтобы выяснить наличие или отсутствие таких взаимодействий, мы применили два широко зарекомендовавших себя инструмента для изучения нековалентных взаимодействий: теорию атомов в молекулах Бейдера (QTAIM) и приведенный градиент электронной плотности (RDG). Расчет данных параметров проводился с использованием электронной плотности полученной ранее в результате оптимизации молекулярной геометрии исследованных соединений в газовой фазе.

Другим фактором, способным оказать влияние на профиль ППЭ и величину торсионной жесткости являются потенциально присутствующие нековалентные, дисперсионные взаимодействия. Два наиболее вероятными видами таких взаимодействий являются (Рис. 3): притяжение между близлежащими атомами водорода и гетероатомами ($H_1...X$, $H_5...X$, $X = O, S$); отталкивание между

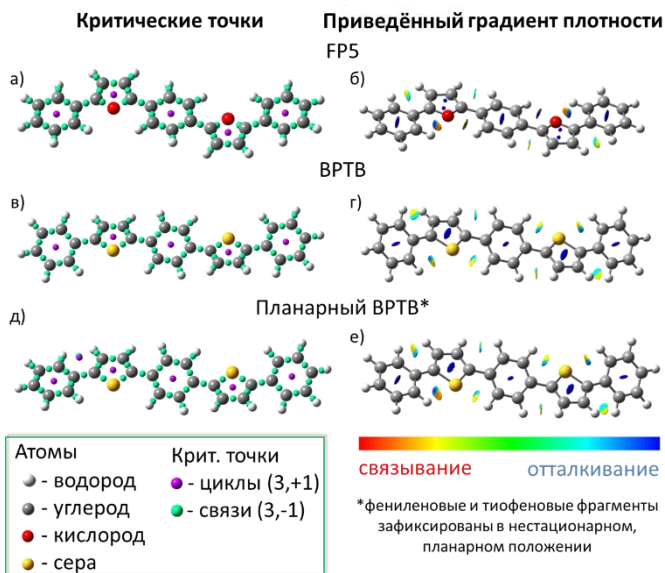


Рис. 4. Анализ нековалентных взаимодействий при помощи QТАИМ (а, в, д) и усеченного градиента плотности (б, г, е) для **FP5** (а, б); **BPTB** (в, г); **BPTB** с фениленовым и тиофеновым фрагментом зафиксированными в нестационарном, планарном положении (д, е). Красный цвет обозначает притяжение, синий – отталкивание.

QТАИМ, примененная к основным, оптимизированным состояниям **FP5** и **BPTB**, демонстрирует отсутствие критических точек связей в возможных областях внутримолекулярных нековалентных взаимодействий (см. Рис. 4а, в), что свидетельствует об отсутствии связывающих, нековалентных взаимодействий. Тем не менее, анализ электронной плотности частично оптимизированного состояния **BPTB** с зафиксированным в планарной конформации двухгранным углом между фениленовым и тиофеновым циклами позволяет обнаружить образование дополнительных критических точек связей между атомами Н₂...Н₃ и Н₄...Н₆ соседних ароматических циклов (Рис. 4д), что является характерным артефактом теории атомов в молекулах (показано ранее на примере бифенила).³ Таким образом, чтобы дать однозначный ответ о наличии или отсутствии внутримолекулярных нековалентных взаимодействий в исследуемых соединениях, был проведен анализ приведённого градиента электронной плотности (reduced density gradient, RDG).

³ Lane J. R. et. al. Are Bond Critical Points Really Critical for Hydrogen Bonding? // J Chem Theory Comput. – 2013. – Т. 9, № 8. – С. 3263-6.

Анализ приведённого градиента электронной плотности (Рис. 4б, г) для основных состояний **FP5** и **BPTB** позволяет обнаружить области дисперсионных взаимодействий между атомами Н...Х (Х = О, S) и Н...Н. Данные взаимодействия состоят из областей отталкивающих сил, возникающих за счет стерических взаимодействий и притягивающих сил на прямой, соединяющей взаимодействующие атомы. Прямое интегрирование электронной плотности показывает, что области отталкивания и притяжения приблизительно равны по силе для каждого отдельного взаимодействия. И хотя разная направленность таких взаимодействий приводит к тому, что они не могут полностью нивелировать друг друга, их непосредственная близость по положению и абсолютной силе позволяет сделать, что они недостаточно велики по энергии, чтобы оказывать значительное влияния на молекулярную геометрию и торсионную жесткость. Таким образом, можно сделать окончательный вывод, что основное влияние на величину вращательного барьера и форму сечений ППЭ оказывает именно степень сопряжения: более эффективное сопряжение через фурановый фрагмент является основной причиной большей торсионной жесткости **FP5** по сравнению с **BPTB**.

Для анализа возбужденных состояний **FP5** и **BPTB** применялась динамическая теория функционала плотности (time-dependent DFT, TD-DFT): среди различных исследованных комбинаций функционалов плотности (B3LYP, CAM-B3LYP, PBE0, LC- ω PBE) и базисных наборов (6-31+G*, 6-311++G**, Def2-TZVP), сочетание PBE0 и 6-311++G** показало наилучшую сходимостью с измеренными ранее экспериментальными данными. Как для **FP5**, так и для **BPTB** переход $S_0 \rightarrow S_{1v}$ обладает наивысшей интенсивностью и заселенностью возбужденного состояния. Данная полоса поглощения преимущественно является переходом ВЗМО \rightarrow НСМО. Прочие оптические переходы исследуемых со-олигомеров обладают значительно меньшей интенсивностью и не оказывают влияния на процессы возбуждения и релаксации. Оптимизация первого синглетного возбужденного состояния S_{1r} в газовой фазе при помощи функционала B3LYP[GD3BJ] и базисного набора 6-311++G** показала, что оба исследуемых со-олигомера обладают планарной геометрией в этом состоянии.

Расчет сечения ППЭ (Рис. 5) состояния S_{1r} **FP5** и **BPTB** вдоль двухгранных углов ϕ_1 и ϕ_2 показал, что, как и в случае с основным S_0 состоянием, фуран-содержащий со-олигомер обладает большим на 10 кДж/моль вращательным барьером по сравнению с **BPTB** для двухгранных углов ϕ_1 и ϕ_2 . Дополнительно к этому, **FP5** также обладает меньшей ВЛА и большими порядками связей между сопряженными циклами в состоянии S_{1r} по сравнению с **BPTB**. Таким образом, большая торсионная жесткость и эффективность сопряжения фуран-фениленового со-олигомера по

сравнению с тиофен-содержащим аналогом в первом синглетном возбужденном состоянии также является одним из факторов, что обуславливает его больший квантовый выход фотолюминесценции.

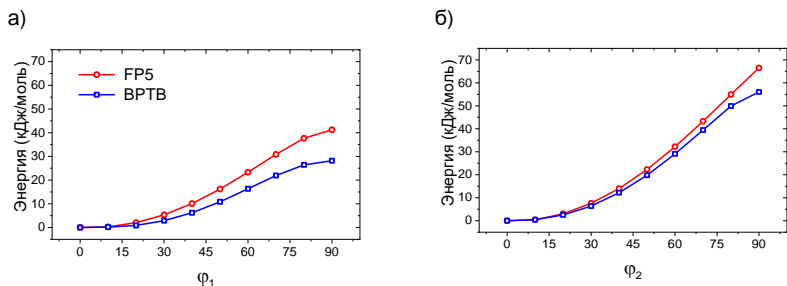


Рис. 5. График сечения ППЭ для S_{1r} состояния **FP5** (красная сплошная кривая) и **BPTB** (синяя сплошная кривая) при вращении вокруг двухгранного угла ϕ_1 (а) и ϕ_2 (б).

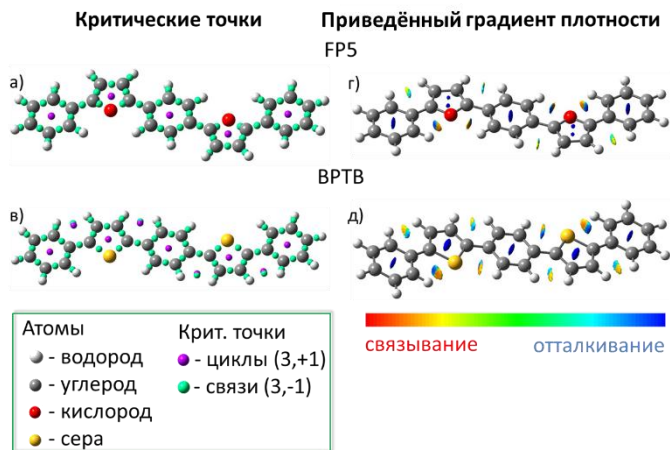


Рис. 6. Анализ нековалентных взаимодействий при помощи QTAIM (а, в) и анализ RDG (б, г) для S_{1r} : **FP5** (а, б); **BPTB** (в, г). Красный цвет обозначает притяжение, синий – отталкивание.

Анализ нековалентных взаимодействий в S_{1r} состоянии **BPTB** при помощи QTAIM (Рис. 6в) показывает, что, в отличие от основного состояния, между близлежащими атомами Н...Н фенольного и тиофенового фрагментов образуются дополнительные критические точки связи. Однако, как и прежде, анализ RDG (Рис. 6б, д) показывает, что данные противоположные по знаку, но близкие по силе взаимодействия частично или полностью компенсируются. Таким образом, более высокая жесткость **FP5** по сравнению с **BPTB** в S_{1r} состоянии преимущественно

обусловлена большей эффективностью сопряжения. Анализ RDG по отношению к электронной плотности возбужденного состояния S_{1r} был применен впервые в рамках настоящей работы.

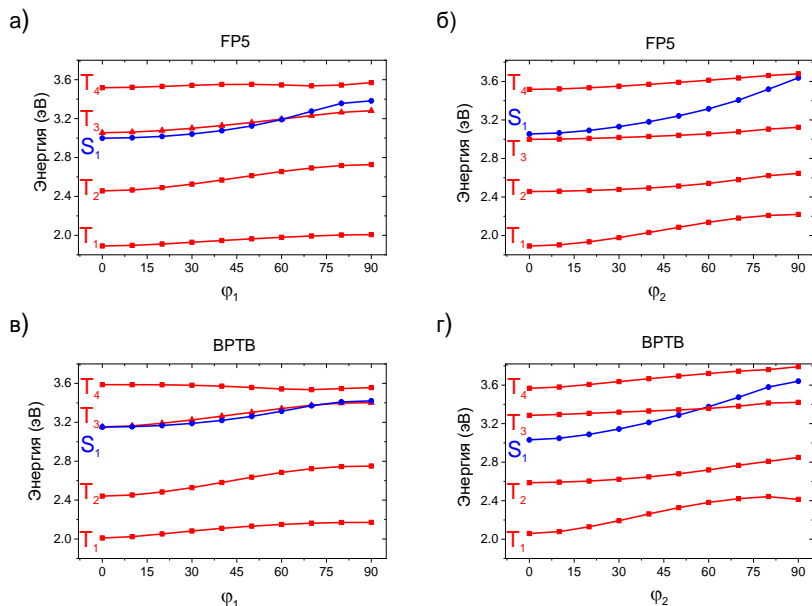


Рис. 7. Спектр возбужденных состояний при вращении: (а) вокруг угла Φ_1 **FP5**; (б) вокруг угла Φ_2 **FP5**; (в) вокруг угла Φ_1 **BPTB**; (г) вокруг угла Φ_2 **BPTB**.

Наконец, нами была изучена возможность возникновения интеркомбинационной конверсии через вырождение синглетных и триплетных возбужденных состояний при изменении двухгранных углов Φ_1 и Φ_2 . Согласно расчетным данным, при вращении вокруг Φ_1 состояния S_{1v} и T_{3v} являются практически вырожденными как для **FP5** (Рис. 7а), так и для **BPTB** (Рис. 7в). При вращении вокруг Φ_2 состояния S_{1v} и T_{3v} пересекаются при двухгранном угле равно 60° , но только в случае тиофен-фениленового со-олигомера (Рис. 7в, г). Канал тушения через вращение двухгранного угла Φ_1 является общим как для **FP5**, так и для **BPTB**, однако канал тушения через вращение Φ_2 наблюдается только для **BPTB**, что может являться одним из факторов большей эффективности фотолюминесценции для фуран-фениленового со-олигомера. Ранее возможность тушения фотолюминесценции через пересечение возбужденных состояний при вращении сопряженных циклов, а также

расчет соответствующего спин-орбитального взаимодействия проводился для би- и тритиофена.⁴

В рамках исследования переноса зарядов и энергии изученных со-олигомеров **FP5** и **BPTB** были рассчитаны энергии реорганизации (величина энергетического барьера при переносе заряда или энергии, возникающая за счет геометрической и электронной перестройки) для дырок, электронов и экситонов. Энергия реорганизации для зарядов (λ_h , λ_e) рассчитывалась при помощи поверхностей потенциальной энергии с применением следующих формул:

$$\lambda_h = (E_{0,eq}^+ - E_{0,eq}^0) + (E_{+,eq}^+ - E_{+,eq}^0)$$

$$\lambda_e = (E_{0,eq}^- - E_{0,eq}^0) + (E_{-,eq}^- - E_{-,eq}^0)$$

где $E_{0,eq}^+$ – электронная энергия однозарядного катиона в (оптимизированной) геометрии основного состояния, $E_{0,eq}^0$ – электронная энергия основного состояния, $E_{+,eq}^+$ – электронная энергия однозарядного катиона, $E_{+,eq}^0$ – электронная энергия незаряженной молекулы в оптимизированной геометрии однозарядного катиона, $E_{0,eq}^-$ – электронная энергия однозарядного аниона в (оптимизированной) геометрии основного состояния, $E_{-,eq}^-$ – электронная энергия однозарядного аниона.

Энергия реорганизации для транспорта энергии (λ_{exc}) рассчитывалась из смещения вдоль нормальных колебаний согласно формулам, приведенным ниже. Необходимые для расчета колебания основных S_0 и первого синглетного возбужденных состояний S_{1r} рассчитывались при помощи функционала V3LYP[GD3BJ] и базисного набора 6-311++G**.

$$\lambda_i = \frac{1}{2} v_i \Delta_i^2 ; \quad \lambda_{exc} = \sum_i \lambda_i$$

где λ_i – вклад i -го нормального колебания в общую энергию реорганизации, v_i – i -я нормальная колебательная мода, Δ_i – безразмерное смещение для i -й нормального колебания.

Согласно данным расчетов, **FP5** обладает ~1.5 раза меньшей энергией реорганизации для транспорта дырок ($\lambda_h^{FP5} = 217$ мэВ, $\lambda_h^{BPTB} = 347$ мэВ) и ~2 раза меньшей для транспорта электронов ($\lambda_e^{FP5} = 226$ мэВ, $\lambda_e^{BPTB} = 416$ мэВ) в сравнении с **BPTB**. Величина энергии реорганизации для переноса энергии так же меньше в случае **FP5** приблизительно в 20 раз ($\lambda_{exc}^{FP5} = 38$ мэВ, $\lambda_{exc}^{BPTB} = 775$ мэВ). По причине большей торсионной жесткости **FP5** по сравнению с **BPTB**, он сохраняет планарную

⁴ Kölle P. et. al. Deactivation pathways of thiophene and oligothiophenes: internal conversion versus intersystem crossing // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – Т. 18, № 11. – С. 7903-7915.

конформацию во всех исследованных формах, что существенно снижает электронные и геометрические перестройки при транспорте зарядов и энергии. С другой стороны, **ВРТВ** обладает жесткой и планарной геометрией только в заряженных и возбужденных состояниях, что увеличивает вклад геометрических перестроек в энергию реорганизации. Таким образом, высокая торсионная жесткость **FP5** является фактором, обуславливающим существенно более низкую энергию реорганизации для транспорта зарядов и энергии.

2. Фторсодержащие производные фуран-фениленов

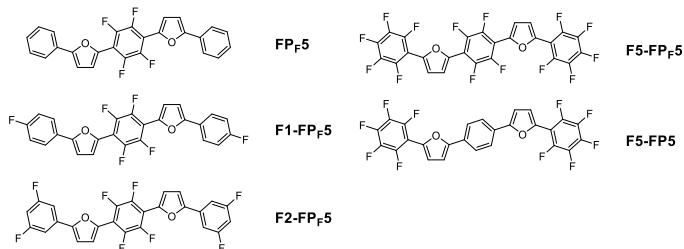


Рис. 8. Структура фторзамещенных производных **FP5**.

Затрудненный транспорт электронов у фуран-содержащих малых молекул является ограничением для их применения в некоторых устройствах органической электроники для которых требуется как транспорт дырок, так и транспорт электронов.⁵ Для увеличения подвижности электронов в сопряженных органических соединениях, может быть использована стратегия введения атомов фтора, что успешно применялась ранее для иных классов соединений. Таким образом, четвертая глава диссертации посвящена вычислительному исследованию структурных, физико-химических, оптических и полупроводниковых свойств фторзамещенных производных **FP5** (Рис. 8) как перспективных материалов для органической электроники.

Оптимизация молекулярной геометрии исследованных соединений при помощи DFT (B3LYP[GD3BJ]/6-311++G**) показала, что все фторсодержащие фуран-фенилены сохраняют планарную основную конформацию за исключением соединения с перфторированными концевыми и центральными фениленовыми группами (**F5-FP5**) для которого характерна непланарная конформация основного состояния. Согласно сканированию сечения ППЭ (B3LYP[GD3BJ]/6-311++G**) вдоль двухгранных углов φ_1 и φ_2 (Рис. 9) все фторсодержащие соединения

⁵ Mannanov A. A. et. al. Long-range exciton transport in brightly fluorescent furan/phenylene co-oligomer crystals // Journal of Materials Chemistry C. – 2019. – Т. 7, № 1. – С. 60-68.

сохраняют характерную форму сечения для фуран-фениленов, за исключением **F5-FP_F5**, форма сечения ППЭ, которого схожа с тиофен-фениленами. Величины соответствующих торсионных барьеров фторзамещенных производных по сравнению с незамещенным фуран-фениленовым со-олигомером **FP5** уменьшаются, когда атомы фтора находятся в *орто*-положении, в наибольшей близости к атому кислорода фуранового фрагмента (например, в случае **FP_F5** и двухгранного угла φ_1 или **F5-FP5** и двухгранного угла φ_2), во всех прочих случаях соответствующие торсионные барьеры увеличиваются вне зависимости от местоположения атомов фтора в структуре со-олигомера. Таким образом, избирательное введение атомов фтора в структуру фуран-фениленового со-олигомера **FP5** приводит к увеличению его торсионной жесткости, что, в свою очередь, может привести к лучшим оптическим свойствам данных соединений в растворе. Рассчитанные отдельно колебательные частоты демонстрируют хорошую сходимость с экспериментальными данными, а также отсутствие мнимых колебательных частот для полученных ранее оптимизированных геометрий основных состояний.

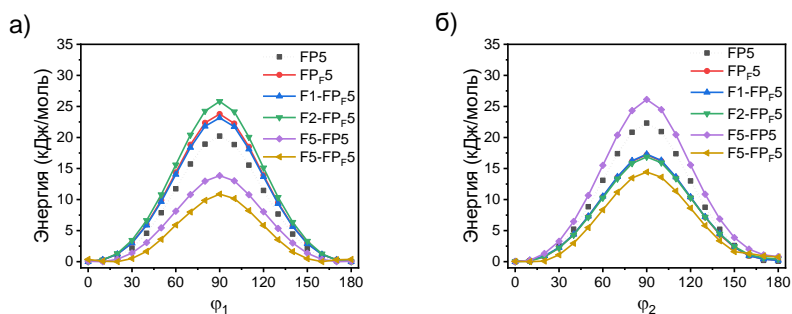


Рис. 9. Сечение ППЭ для фтор-замещенных производных **FP5** вдоль углов φ_1 (а) и φ_2 . (б).

Согласно рассчитанному порядку связей между ароматическими циклами по Вибергу (Таблица 3) можно сделать вывод, что степень сопряжения последовательно незначительно уменьшается по мере последовательного введения атомов фтора. К иным факторам, способным вызвать депланизацию фторсодержащих производных **FP5** относятся возможные дисперсионные силы, а также электростатическое притяжение/отталкивание. Соответствующие энергии кулоновского отталкивания (Таблица 4) между O...F варьируются между 14 и 20 кДж/моль, что приблизительно сравнимо с величиной типичного торсионного барьера для вращения фуран-фениленового фрагмента. Таким образом, два атома фтора вблизи кислорода фурана (как в случае **F5-FP_F5**) в действительности создают отталкивание достаточно сильное для дестабилизации типичной планарной геометрии фуран-фениленового со-олигомера. Все это позволяет сделать вывод, что для получения материалов

с наибольшей торсионной жесткостью необходимо избирательное введение атомов фтора.

Т а б л и ц а 3

Значения порядков связей фторсодержащих фуран-фениленов по Вибергу.

Соединение	b_1	b_2
FP _F 5	1.0855	1.0901
F1-FP _F 5	1.0859	1.0902
F2-FP _F 5	1.0840	1.0876
F5-FP5	1.0807	1.0947
F5-FP _F 5	1.0640	1.0795
F5-FP _F 5*	1.0866	1.0858

(*) F5-FP_F5 с двухгранными углами, зафиксированными в планарной конформации.

Т а б л и ц а 4

Энергии кулоновских взаимодействий F...O.

Соединение	F_r^*	F_c^{**}
FP _F 5	-	17.39
F1-FP _F 5	-	18.00
F2-FP _F 5	-	21.17
F5-FP5	16.56	-
F5-FP _F 5	14.93	16.47

Величины энергии приведены в кДж/моль.

(*) взаимодействие с фтором терминального фенилового фрагмента;

(**) взаимодействие с фтором центрального фенилового фрагмента.

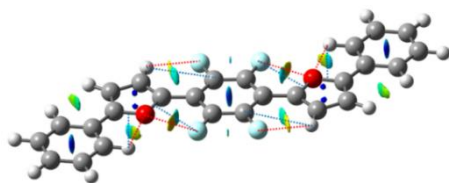


Рис. 10. Исоповерхность RDG для основного состояния FP_F5.

Анализ дисперсионных взаимодействий при помощи RDG показал (Рис. 10), что для фторсодержащих производных FP5 характерна картина взаимодействий схожая с FP5. Согласно интегрированию электронной плотности O...F взаимодействия недостаточно

сильны, чтобы обладать влиянием на молекулярную конформацию. Таким образом, мы можем сделать вывод, что электростатические взаимодействия являются основной силой, ответственной за депланаризацию F5-FP_F5. Эффект потери торсионной жесткости коррелирует с экспериментально наблюдаемой потерей тонкой структуры в спектрах поглощения для фенил-перфторированных фуран-фениленов.

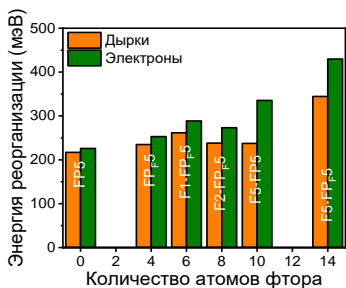


Рис. 11. Энергии реорганизации для транспорта дырок и электронов фтор-замещенных фуран-фениленов.

Энергии реорганизации для электронного транспорта λ_e приблизительно на 50-80 мэВ больше по сравнению с λ_h .

Для расчета подвижностей зарядов фтор-содержащих фуран-фениленов применялась хорошо зарекомендовавшая себя для органических полупроводников с прыжковым механизмом переноса заряда теория Маркуса-Хаша. Согласно ей, величина константы переноса между соответствующей парой молекул рассчитывается по следующей формуле:

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} |V|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} e^{-\frac{(\Delta G - \lambda)^2}{4\lambda k_B T}}$$

где ΔG – термодинамическая движущая сила данной реакции, равна нулю в том случае если молекулы, между которыми осуществляется перенос – одинаковы, λ – энергия реорганизации данного процесса за счет геометрических и электронных перестроек при переносе заряда; V – электронное взаимодействие между сайтами переноса.

Угловая зависимость подвижностей зарядов рассчитывалась следующим образом:

$$\mu(\theta_0) = \frac{e}{2k_B T} \sum_i W_i P_i R_i^2 \cos^2(\theta_i - \theta_0)$$

где e – элементарный заряд; W_i – константа переноса вдоль i -го межмолекулярного прыжкового пути; P_i – статистический вес i -го прыжкового пути; R_i – дистанция между центрами масс двух молекул на i -м прыжковом пути; θ_0 – угол между направлением транспорта заряда и кристаллической осью; θ_i – угол между i -м прыжковым путем и кристаллической осью.

По причине слоистой структуры кристаллов фуран-фениленов, подвижности носителей зарядов были вычислены вдоль главных плоскостей кристалла (Рис. 12). Величины подвижностей электронов

Соединения с планарной конформацией основного нейтрального состояния (**F5-FP5**, **FP5**, **F1-FP5**, **F2-FP5**) обладают (Рис. 11) малыми энергиями реорганизации (рассчитаны с использованием приведенных в прошлом разделе формул как для дырочного, так и для электронного транспорта (λ_h , $\lambda_e \sim 250$ мэВ – характерные величины для фуран-фениленов). С другой стороны, **F5-FP5** непланарен и обладает более высокой энергией реорганизации.

незначительно ниже подвижностей дырок, что происходит по причине большей энергии реорганизации для транспорта электронов. Направление для наивысшей подвижности совпадает с направлением π - π стэкинга в кристаллических структурах: вдоль оси a для всех фторсодержащих производных, кроме **F5-FP5** (вдоль оси b).

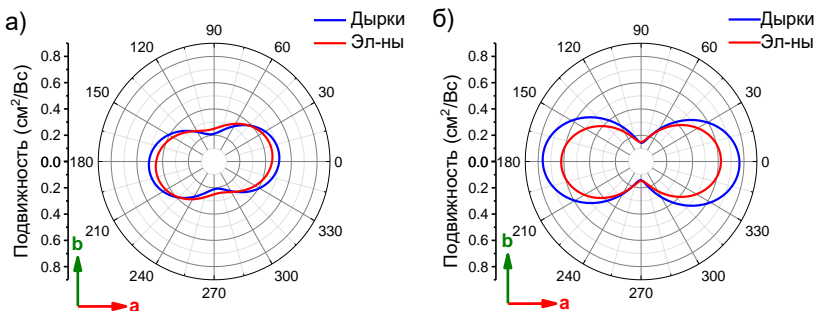


Рис. 12. Рассчитанные угловые зависимости величины подвижностей зарядов в плоскости a - b для: (а) **F2-FP5** и (б) **F5-FP5**.

Самые большие величины подвижностей (Рис. 13) были показаны для **F5-FP5** по причине того, что присутствующая ориентация π - π стэкинга способствует наивысшим величинам интегралов переноса. В отличие от прочих фтор-содержащих производных, **F2-FP5** обладает π - π стэкингом не только в направлении оси a , но и так же в направлении оси b , что приводит к наименьшей анизотропии подвижности (соотношение между наибольшей и наименьшей величиной подвижности). Однако максимальные величины подвижностей для **F2-FP5** лишь незначительно ниже, чем у **F5-FP5**. Таким образом, можно сделать вывод, что **F2-FP5** с избирательным введением атомов фтора в *meta*-положения концевых фенилов и **F5-FP5** с перфторированными фенильными фрагментами являются наиболее перспективными представителями исследованного ряда фтор-содержащих производных фуран-фениленов.

Расчетные данные для подвижности зарядов ожидаемо превышают полученные ранее экспериментальные данные для дырочной подвижности монокристаллов ($0.12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ для **FP5**, $0.06 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ для **FP5**), но в целом одного порядка и находятся в допустимых пределах отклонения для использованной теоретической модели, которая не учитывает ряд факторов, в частности дефекты и архитектуру устройств. Кроме того, интересным результатом, не доступным в настоящее время для экспериментального измерения, является низкая анизотропия транспорта зарядов для **F2-FP5**, что, косвенно, коррелирует с наилучшими транспортными характеристиками (подвижность $\sim 8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ для электронов и $\sim 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ для дырок) для поликристаллических пленок

данного соединения (поскольку многочисленные домены внутри пленки могут иметь любое направление), а также рекордной внешней квантовой эффективностью светотранзистора на их основе (0.63%).

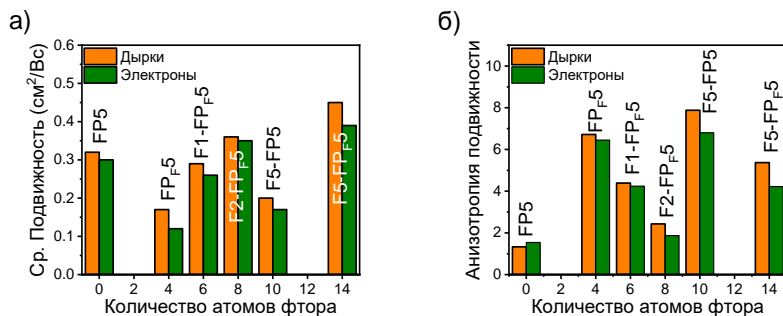


Рис. 13. Усредненные подвижности дырок и электронов (а) и анизотропия подвижности, определенная как соотношение между максимальной и минимальной величиной подвижности зарядов (б).

3. Влияние аннелирования на свойства линейных со-олигомеров

Аннелирование – или, иными словами, конденсация близлежащих ароматических циклов – является одним из наиболее распространённых подходов модификации соединений для органической электроники. Аннелированные (содержащие конденсированные ароматические циклы) органические молекулы обладают более жесткой и устойчивой к деформации молекулярной геометрией. Это, в свою очередь, обуславливает более плотную кристаллическую упаковку с преобладанием π - π взаимодействий, что способствует лучшему транспорту зарядов. С другой стороны, высокая плотность кристаллической упаковки также является одним из факторов эффективного тушения люминесценции в конденсированной среде за счет агрегационных эффектов. Именно по этой причине, частично аннелированные соединения обладают наилучшим сочетанием эффективных полупроводниковых и оптоэлектронных характеристик, а поиск оптимальных систем с аннелированными фрагментами является важной задачей для органической электроники.

Геометрии исследуемых соединений были оптимизированы при помощи DFT (B3LYP[GD3BJ]/6-311++G**): фуран-содержащие системы обладают планарной конформацией для всех производных, в то время как тиофен-содержащие – искаженной для неаннелированных и частично аннелированных производных. Согласно анализу величины BIA, фуран-содержащие соединения обладают большей степенью сопряжения, что обуславливает их планарную геометрию. Геометрии однозарядных катионов и анионов также сохраняют планарную конформацию для всех соединений, кроме тиофен-содержащих. Из данных, полученных в ходе

оптимизации молекулярных геометрий, следует, что величина щели между граничными молекулярными орбиталями E_g увеличивается. Энергии ВЗМО исследованных соединений снижаются по мере увеличения степени аннелирования. Для НСМО подобных зависимостей обнаружено не было. Потенциал ионизации соединений **4O**, **5O**, **4S** и сродство к электрону соединений **4O** и **4S** увеличивается по мере роста степени аннелирования, однако для прочих соединений подобных зависимостей обнаружено не было (Рис. 15).

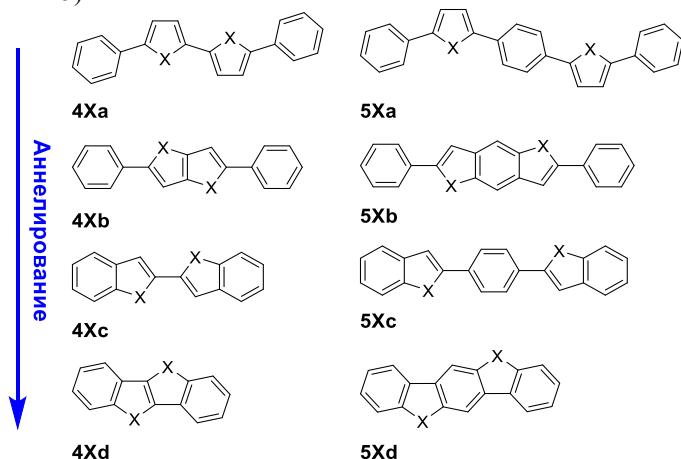


Рис. 14. Исследуемые частично и полностью аннелированные соединения ($X = O, S$).

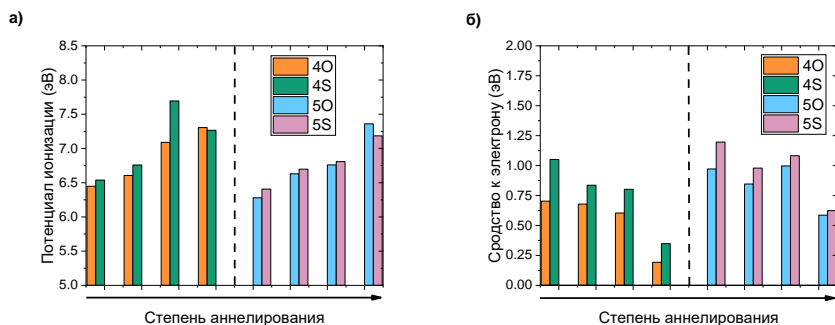


Рис. 15. Потенциал ионизации (а) и сродство к электрону (б) рассчитанные для соединений из группу: **4O** (оранжевые столбцы), **4S** (зеленые столбцы), **5O** (голубые столбцы), **5S** (светло-фиолетовые столбцы).

Характерный $S_0 \rightarrow S_{1v}$ вертикальный переход остается наиболее интенсивным в спектре поглощения как для неаннелированных, так и для частично аннелированных производных. Основной вклад в данный переход вносит ВЗМО \rightarrow НСМО. В тоже время, переход $S_0 \rightarrow S_{1v}$ обладает практически нулевой

интенсивностью для полностью аннелированных производных, переход $S_0 \rightarrow S_{2v}$ является наиболее интенсивным. Энергии поглощения и излучения для наиболее яркого оптического перехода возрастают при приросте степени аннелирования. Первая статическая и динамическая молекулярные, электрические поляризуемости, вычисленные на рабочих частотах наиболее распространенных лазеров, увеличиваются по мере роста степени аннелирования и частоты возбуждения.

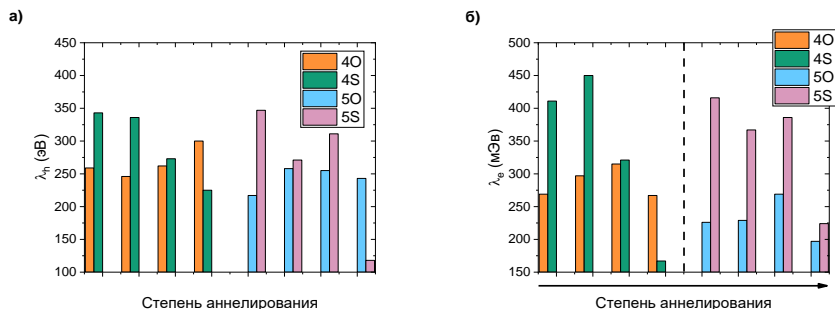


Рис. 16. Энергия реорганизации для транспорта дырок (а) и для транспорта электронов(б) рассчитанные для соединений из группу: 4O (оранжевые столбцы), 4S (зеленые столбцы), 5O (голубые столбцы), 5S (светло-фиолетовые столбцы).

В случае фуран-содержащих групп **4O** и **5O**, энергия реорганизации (Рис. 16) незначительно увеличивается по мере аннелирования, однако в целом четкой взаимосвязи двух параметров не наблюдается по причине жесткой, планарной конформации как основного для заряженных состояний. Для тиофен-содержащих соединений наблюдается противоположная картина: неаннелированные производные **4Sa** и **4Sb** обладают меньшей энергией реорганизации по сравнению с полностью аннелированными производными **4Sd** и **5Sd** в 1.5 и 3 раза соответственно. Таким образом, в отличие от кислородсодержащих соединений, аннелирование серосодержащих соединений может послужить перспективным способом улучшения полупроводниковых свойств линейных π -сопряженных молекул.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методами теории функционала плотности показана бóльшая торсионная жесткость 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола по сравнению с 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензолом как в основном, так и в возбужденном состояниях, что приводит к значительному снижению энергии реорганизации для транспорта зарядов и энергии.
2. На примере 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола и 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола с помощью анализа приведённого

градиента электронной плотности основных и возбужденных состояний продемонстрировано, что увеличение торсионных барьеров при замене тиофенового фрагмента на фурановый происходит за счет увеличения эффективности π -сопряжения; дисперсионные взаимодействия не оказывают существенного влияния на величины торсионных барьеров.

3. Показано наличие пересечения возбужденных состояний S_1 и T_3 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола, которое может служить дополнительным безызлучательным каналом релаксации, затрудненным для 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола по причине его большей торсионной жесткости.
4. Показано, что избирательное введение атомов фтора в фуран-фенилены в *пара*- или *мета*-положения фенилов приводит к увеличению торсионной жесткости. Введение атомов фтора в *орто*-положения фенильных фрагментов приводит к снижению торсионной жесткости и потере планарности по причине электростатического отталкивания атомов фтора и кислорода.
5. На основе данных моделирования показано, что в ряду исследуемых фторсодержащих производных фуран-фениленов – 5,5'-(перфтор-1,4-фенилен)бис(2-(перфторфенил)фуран) и 5,5'-(перфтор-1,4-фенилен)бис(2-(3,5-дифторфенил)фуран) обладают наибольшей подвижностью и наименьшей анизотропией транспорта зарядов соответственно.
6. Показано, что аннелирование приводит к снижению энергии реорганизации транспорта зарядов для тиофен-фениленов. Потенциал ионизации, статическая поляризуемость, энергии поглощения и излучения увеличиваются при аннелировании фуран- и тиофен-фениленовых со-олигомеров, в то время как энергия НЗМО и энергетический зазор между граничными орбиталями уменьшаются.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Наибольший интерес в последующем изучении фуран-фениленовых со-олигомеров представляет последующее квантово-химическое исследование их оптических свойств, в частности, механизмы тушения флюоресценции: спин-орбитальное взаимодействие, пересечение возбужденных состояний, сольватные эффекты. Отдельный интерес представляет и более углубленное изучение переноса зарядов и энергии в монокристаллах фуран-фениленов. Помимо этого, важной темой также является кинетическая и термодинамическая стабильность фуран-фениленов, их устойчивость по отношению к окислителям (например, к кислороду воздуха), кислотам. Наконец, среди фтор-содержащих фуран-фениленов наибольший интерес представляют соединения с атомами

фтора в фурановом гетероцикле, а также соединения с несимметричным введением атомов фтора.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Koskin I. P., Mostovich E. A., Benassi E., Kazantsev M. S. Way to Highly Emissive Materials: Increase of Rigidity by Introduction of a Furan Moiety in Co-Oligomers // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – Т. 121, № 42. – С. 23359-23369.
2. Koskin I. P., Mostovich E. A., Benassi E., Kazantsev M. S. A quantitative topological descriptor for linear co-oligomer fusion // *Chemical Communications*. – 2018. – Т. 54, № 52. – С. 7235-7238.
3. Koskin I. P., Becker C. S., Sonina A. A., Trukhanov V. A., Shumilov N. A., Kuimov A. D., Zhuravleva Y. S., Kiseleva Y. O., Shundrina I. K., Sherin P. S., Paraschuk D. Y., Kazantsev M. S. Selectively Fluorinated Furan-Phenylene Co-Oligomers Pave the Way to Bright Ambipolar Light-Emitting Electronic Devices // *Advanced Functional Materials*. – 2021. – Т. 31, № 48. – С. 2104638.
4. Koskin I.P., Mostovich E.A., Benassi E., Kazantsev M.S. Way to highly emissive materials: increase of rigidity by introduction of a furan moiety in co-oligomers // 4th International Fall School on Organic Electronics. 16 - 20 сентября 2018 г. – Московская область, 2018.
5. Koskin I.P., Mostovich E.A., Benassi E., Kazantsev M.S. Quantitative Topological Descriptor for Linear Co-oligomers Fusion // 5th International Fall School on Organic Electronics, 15 - 20 сентября 2019 г. – Московская область, 2019.
6. Koskin I.P., Mostovich E.A., Benassi E., Kazantsev M.S. Quantitative Topological Descriptor for Linear Co-oligomers Fusion // International conference ORGEL-2019, 23 - 29 сентября 2019 г. – Новосибирск, 2019.
7. Koskin I.P., Sonina A.A., Kuimov A.D., Kazantsev M.S. Furan-Phenylene Co-Oligomers: Theoretical Modelling Paves Way for the Molecular Smart-Design // 7th International Fall School on Organic Electronics, 13 - 16 сентября 2021 г. – Московская область, 2021.