

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук

На правах рукописи

Куклин Сергей Александрович

**СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИМЕРОВ И ОЛИГОМЕРОВ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЛНЕЧНЫХ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва – 2020

Работа выполнена в Лаборатории физической химии полимеров № 311 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Научный консультант – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) Кештов Мухамед Лостанбиевич.

Официальные оппоненты:

Ракитин Олег Алексеевич

Доктор химических наук, профессор, заведующий Лабораторией полисераазотистых гетероциклов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук.

Коршак Юрий Васильевич

Доктор химических наук, профессор Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Факультет инженерной химии, Кафедра инновационных материалов и защиты от коррозии.

Бермешев Максим Владимирович

Доктор химических наук, заведующий Лабораторией кремнийорганических и углеводородных циклических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН).

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова Российской академии наук

Защита диссертации состоится «01» апреля 2021 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.250.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, В-334, ул. Вавилова, 28.

Автореферат разослан _____ 2021 г.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН по адресу: 119991, Москва, В-334, ул. Вавилова, д. 28 и на сайте: www.ineos.ac.ru.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.250.02,

кандидат химических наук

Беломоина Н. М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В последнее время внимание исследователей во всем мире привлекает идея преобразования энергии солнечного света в электрическую. Работы в данной области стимулируются разными причинами, в том числе истощаемостью ископаемых энергоносителей (уголь, нефть, газ), а также экологичностью солнечной энергетики.

К настоящему времени на рынке фотовольтаических материалов доминирующее положение занимают солнечные фотоэлементы (СФ) на основе кремния (КПД до 25%) [A. Polman *et al.*, *Science*, 2016, 352, aad4424]. Несмотря на высокий КПД кремниевых СФ, довольно низкое светопоглощение приводит к необходимости производства пластин кремния довольно большой толщины (100–200 мкм), что приводит к удорожанию СФ; другой их недостаток – высокая стоимость высокочистого кристаллического кремния. Поэтому в настоящее время интенсивно идут разработки других типов СФ, в частности, с использованием полимерных фотовольтаических материалов. Это направление интересно возможностью создания устройств с использованием технологий переработки полимеров, что позволит создавать недорогие крупноформатные устройства, обладающие также высокой гибкостью, небольшой массой и устойчивостью к механическим нагрузкам [S. Gunes *et al.*, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 1324; M. Helgesen *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 36]. Актуальным направлением полимерной фотовольтаики является разработка полимеров со строгим чередованием электронно–донорных и электронно–акцепторных ароматических фрагментов в основной цепи. Вариация электронных свойств используемых фрагментов позволяет изменять свойства и получать «донорно–акцепторные» (Д–А) полимеры с необходимыми характеристиками светопоглощения, энергии электронных уровней и зарядовой подвижности.

Разработка полимерных СФ имеет непосредственное отношение к следующим разделам указа Президента РФ от 7 июля 2010 г № 899 «Об утверждении приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации и перечня критических технологий Российской Федерации»: (а) энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика; (б) базовые технологии силовой электротехники; (в) технологии новых и возобновляемых источников энергии, включая водородную энергетику; (г) технологии создания энергосберегающих систем транспортировки, распределения и использования энергии; (д) технологии высокоэффективного производства и преобразования энергии на органическом топливе. Выбранное направление полностью соответствует современным мировым тенденциям развития этой области, поскольку согласно литературным и патентным данным, в настоящее время полимерные СФ рассматривают как один из перспективных путей в разработке дешевых экологически чистых и эффективных фотовольтаических устройств.

Степень разработанности темы исследования. Исследования материалов для полимерной фотовольтаики проводятся на протяжении уже более двух десятков лет. Были синтезированы сотни новых полимерных и олигомерных материалов, а КПД органических солнечных фотоэлементов выросли многократно, от 0,1...0,5% до величин примерно 17,2% [H. Fu *et al.*, Small Methods, 2020, 2000687]. Тем не менее известно, что при переходе к массовому производству эффективность фотоэлементов резко уменьшается по ряду причин, основными из которых являются недостаточная фотостабильность используемых активных материалов и низкие электрические характеристики используемых полимерных подложек (в лабораторных тестах всегда используется стекло, на которое наносят прозрачный ИТО-электрод и, далее, все последующие слои устройства) [F.C. Krebs *et al.*, J. Mater. Chem., 2010, 20, 8994]. Таким образом, можно полагать, что поиск новых, более эффективных и стабильных материалов для органических (полимерных) фотоэлементов по-прежнему остается актуальной задачей.

Цели и задачи данной работы – разработка методов синтеза новых тиофенсодержащих конденсированных ароматических соединений с донорными/акцепторными свойствами и новых Д–А олигомеров и полимеров на их основе, подходящих для создания высокоэффективных солнечных фотоэлементов.

Научная новизна. Разработаны методы получения ряда новых гетероароматических мономерных соединений со структурными фрагментами 2-додецилбензо[1,2-*b*:3,4-*b'*:6,5-*b''*]тритиофена, 4,6-бис(п-октилтиофен-2-ил)бензо[2,1-*b*:3,4-*b'*:5,6-*c''*]тритиофена, 8-пентадецил-10*H*-бистиено[2',3':6,7,3'',2'':4,5]индено[1,2-*d*][1,3]тиазола, 9-(2-октилододецил)-8*H*-пирроло[3,4-*b*]бистиено[2,3-*f*:3',2'-*h*]хиноксалин-8,10(9*H*)-диона, 8,12-бис(4-додецилтиофен-2-ил)-2,5-ди(нонадекан-3-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*i*]бис[1,3]тиазоло[4,5-*α*:5',4'-*c*]феназина, 2,6-бис[2',3'-бис[3''-(октилокси)фенил]хиноксалин-5'-ил]-4,4-бис(2-этилгексил)-4*H*-силоло[3,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофена, 2,6-бис(6-фторо-2-гексил-2*H*-бензотриазол-4-ил)-4,4-бис(2-этилгексил)-4*H*-силоло[3,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофена. С использованием перечисленных фрагментов в условиях кросс-сочетания по Стилле впервые синтезирован ряд новых сопряженных электроактивных олигомеров и полимеров, использованных в органических фуллереновых фотоэлементах с объемными гетеропереходами. Оптимизирована методика получения полимеров региорегулярного строения со структурой А–Д1–А–Д2–А и Д–А1–Д–А2–Д, а также полимеров с более сложным порядком чередования различных донорных и акцепторных фрагментов. Это открывает широкие возможности регулирования оптических и электронных свойств Д–А-полимеров; кроме того, сама по себе региорегулярность строения полимеров в общем случае положительно сказывается на параметрах работы ПСФ на их основе. Все полученные соединения систематически исследованы при помощи методов УФ спектроскопии и циклической вольтамперометрии. Установлено, что все полученные

соединения обладают малой оптической шириной запрещенной зоны, интенсивным светопоглощением в видимой и ближней ИК–областях и энергиями ВЗМО и НСМО, благоприятными для использования их в фотоэлементах с объемными полимер–фуллереновыми гетеропереходами. Впервые удалось добиться высоких величин КПД ПСФ на основе оптически прозрачных бензотиadiaзольных полимеров с поглощением в ближней ИК–области (P20, КПД 7,27%). Другие наиболее высокие величины КПД полученных фотоэлементов составляют 7,22% (P17), 7,81% (SM1), 8,14% (P24) и 8,91% (P25), что на время опубликования результатов является одним из самых высоких значений эффективности.

Теоретическая и практическая значимость работы. С использованием теоретических представлений о влиянии строения сопряженных полимеров на их фотовольтаические свойства разработан ряд новых полимеров и олигомеров донорно-акцепторного строения. Установлен ряд закономерностей влияния строения гетероароматических фрагментов в основной цепи полимера и строения боковых заместителей на характеристики его светопоглощения и энергии граничных молекулярных орбиталей. Предложены удобные способы получения конденсированных тиофенсодержащих полиароматических фрагментов, которые были использованы для создания сопряженных олигомерных и полимерных электронно-донорных соединений для органических фотоэлементов. Величины КПД преобразования света достигают 8,91%. Структуры некоторых полученных соединений могут быть дополнительно усовершенствованы, что может привести к дальнейшему росту КПД фотоэлементов. Практически все полученные в ходе выполнения работы олигомерные и полимерные соединения могут быть использованы для создания нефуллереновых фотоэлементов, что позволит снять ограничения, присущие фотоэлементам на основе фуллереновых акцепторов, и увеличить КПД. Также возможно применение полученных соединений в tandemных и тройных солнечных фотоэлементах.

Личный вклад автора состоит в постановке задач исследований, поиске и обработке литературных данных, разработке и осуществлении синтеза промежуточных мономерных и целевых полимерных соединений, интерпретации полученных данных, обсуждении результатов и формулировании выводов.

Степень достоверности и надежность полученных результатов обеспечена тем, что строение всех промежуточных и целевых веществ устанавливалось спектроскопией ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F , спектроскопией в УФ и видимой областях спектра, масс-спектрометрией высокого разрешения и методом элементного анализа с использованием современного высокоточного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

Апробация работы. Основные результаты диссертационного исследования были представлены на международной конференции «The International Conference on Coherent and Nonlinear Optics/Lasers, Applications, and Technologies (ICONO/LAT)», Москва, Россия,

2013; на 3-ей Всероссийской конференции «Успехи синтеза и комплексообразования», РУДН, Москва, 2014; 22-ой ежегодной Международной конференции по композитам и нанотехнологиям (ICSE-22), 13–19 июля 2014, Мальта; 9-ой Евразийской конференции по химии гетероциклических соединений (DOCC-2016), г. Домбай, 2016; международной конференции «8th International Symposium on Flexible Organic Electronic (ISFOE 15)», 6–9 июля 2015, Салоники, Греция; международной конференции «Химия элементоорганических соединений и полимеров 2019», Москва, 18-22 ноября 2019 г.; международной конференции «Next-generation organic photovoltaics», 2-5 июня 2013, Гронинген, Нидерланды; 1-й Коршаковской Всероссийской конференции с международным участием «Поликонденсационные процессы и полимеры», 18-20 февраля 2019, Москва, Россия; международной конференции Европейского общества материаловедения «E-MRS 2019 Spring Meeting», 27-31 мая 2019, Ницца, Франция.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 23 статьи в рецензируемых научных журналах и 8 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 376 страницах машинописного текста, содержит 47 таблиц, 142 рисунка и состоит из введения, 5 глав, в каждой из которых присутствует обзор литературы и обсуждение полученных результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы из 416 библиографических источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Полимерная фотовольтаика интересна возможностью создания фотоэлементов с использованием хорошо отработанных технологий переработки полимеров, что позволит конструировать недорогие крупноформатные устройства, обладающие высокой гибкостью, небольшой массой и устойчивостью к механическим нагрузкам.

На Рисунке 1 (а) показана типичная архитектура ПСФ с объемным гетеропереходом.

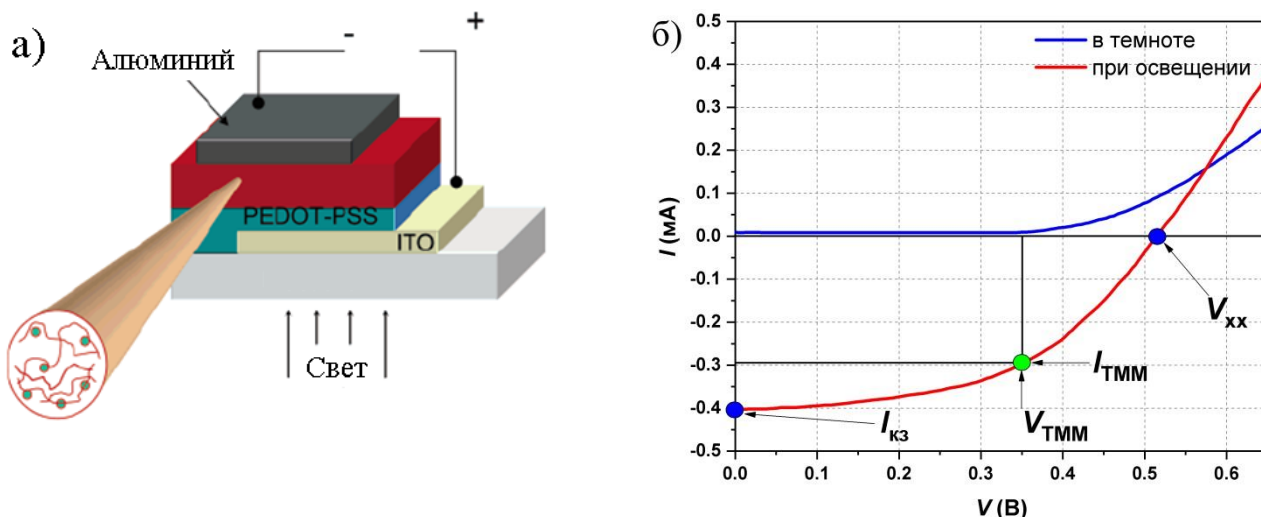


Рисунок 1 – (а) Схематическая структура типичных полимерных фотоэлементов, (б) типичная вольтамперная характеристика и основные ее параметры.

В качестве основы используют прозрачные материалы, такие как стекло или ПЭТ, на которые наносят слой прозрачного оксида олова, легированного индием (ITO – indium tin oxide), который выполняет роль анода. Поверх слоя ITO наносят слой смеси поли(этилендиокситиофена)–полистиролсульфоновой кислоты (PEDOT-PSS), который играет роль дырочно–транспортного материала. Далее наносят слой смеси полимера и акцептора, внутри которой самопроизвольно образуется объемный гетеропереход. Поверх всей конструкции напыляют слой алюминия, который выполняет роль катода.

Основные параметры работы СФ представлены на Рисунке 1 (б). Это плотность тока короткого замыкания $J_{кз}$ и напряжение холостого хода $V_{хх}$. Точка на кривой, в которой произведение силы тока и напряжения максимально, называется точкой максимальной мощности. Величина КПД, вычисляется по формулам:

$$\eta_e = \frac{V_{oc} * I_{sc} * FF}{P_{in}}, \quad FF = \frac{I_{mpp} * V_{mpp}}{I_{sc} * V_{oc}},$$

где FF – фактор заполнения, показывающий, насколько близко величины $I_{кз}$ и $V_{хх}$ соответствуют величинам напряжения $V_{ТММ}$ и тока $I_{ТММ}$ в точке максимальной мощности.

В настоящее время наиболее широко используемым подходом для получения высокоэффективных полимеров является синтез сопряженных полимеров со строго чередующимися электронно–донорными и электронно–акцепторными блоками в основной цепи (структуры типа Д–А, Рисунок 2). В структурах данного типа при поглощении фотона происходит внутримолекулярный перенос электрона от донорного фрагмента макромолекулы к акцепторному, что приводит к появлению широких полос переноса заряда в спектре поглощения полимера. В случае, когда орбитальные энергии исходных донорного и акцепторного фрагментов сильно различаются, принимают, что энергия ВЗМО результирующего полимера близка к энергии ВЗМО исходного донорного фрагмента, а энергия НСМО полимера к энергии НСМО исходного акцепторного фрагмента (подход «слабый донор – сильный акцептор») [H. Zhou *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2010, 2, 1377; M. Wykes *et al.*, Front. Chem., 2013, 1, 35].

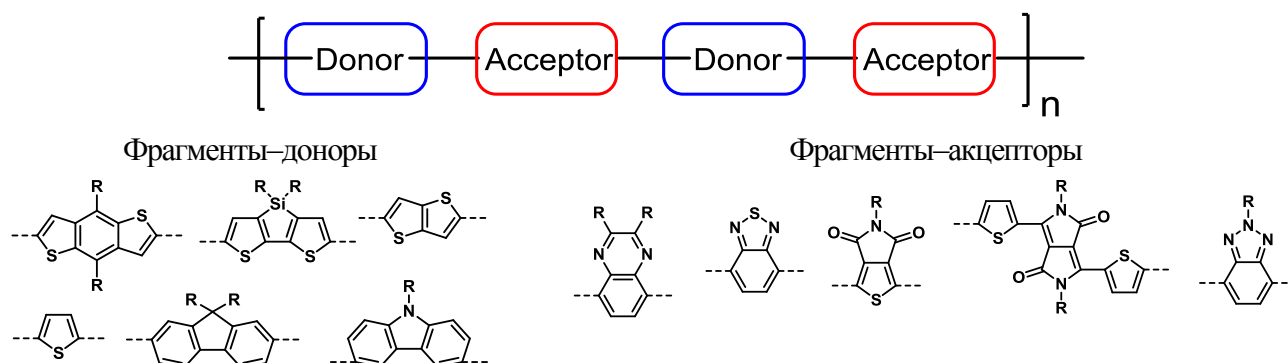


Рисунок 2 – Схематическое изображение основной цепи сопряженного донорно-акцепторного полимера и структуры некоторых наиболее часто используемых донорных и акцепторных фрагментов.

Это приближение дает возможность направленно подбирать электронные свойства Д–А полимера путем регулирования электронных свойств исходных донорных и акцепторных фрагментов. Наиболее часто используемыми электронно–донорными блоками являются тиафеновый, бензодитиафеновый, дитиеносилольный, тиенотиафеновый, флуореновый, карбазольный и т.д. Примерами акцепторных фрагментов являются бензотиадиазольный, тиенопирролдионовый, хиноксалиновый, бензотриазольный и ряд других (Рисунок 2); часто для сравнения электронно–донорной и электронно–акцепторной способности различных фрагментов используют потенциалы ионизации и сродства к электрону, полученные электрохимическими методами, либо величины энергий ВЗМО/НСМО, полученные расчетными методами.

1. Полимеры со структурными фрагментами бензотритиафена

Одним из фрагментов, наиболее часто используемым в дизайне сопряженных полимеров для ПСФ, является трициклический фрагмент бензодитиафена (БДТ) (Рисунок 3 а). Благодаря низким энергиям ВЗМО данного мономерного блока ($E_{\text{ВЗМО}} = -5,44 \dots -5,75$ эВ, получены расчетом DFT) энергии ВЗМО соответствующих полимеров часто близки к "идеальным" значениям $-5,35 \dots -5,50$ эВ, что выражается в высоких величинах напряжения V_{xx} итоговых ПСФ [Н. Yao *et al.*, Chem. Rev. 2016, 116, 7397]. Кроме того, в структуре БДТ–мономеров имеются позиции для введения заместителей для обеспечения растворимости.

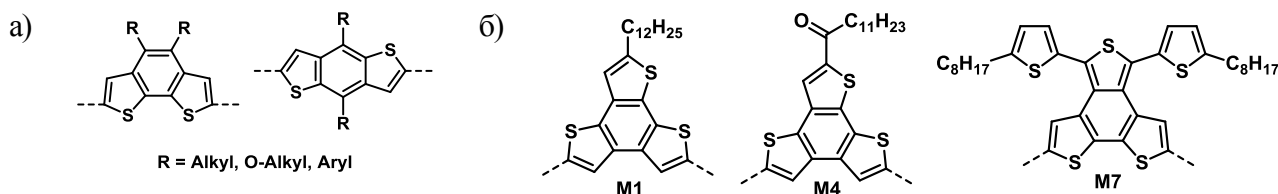


Рисунок 3 – (а) Наиболее широко используемые фрагменты бензодитиафена; (б) новые фрагменты бензотритиафена **M1**, **M4** и **M7**, синтезированные в данной работе.

С другой стороны, бензотритиафеновый фрагмент (БТТ) (Рисунок 3 б) и мономеры на его основе обладают более развитой ароматической π -электронной системой, по сравнению с БДТ, поскольку состоят из четырех конденсированных ароматических циклов. Это может привести к улучшению светопоглощения полимеров на его основе, а также к понижению энергии их ВЗМО, что необходимо для повышения эффективности итоговых фотоэлементов. Кроме того, более развитая ароматическая система более склонна к π -стекингу, что должно выражаться в большей упорядоченности молекул в твердой фазе и улучшению зарядотранспортных свойств материала; все эти факторы важны для повышения характеристик полимерных фотоэлементов. Однако полимеры данного типа к настоящему времени сравнительно немногочисленны и малоизучены.

Синтез новых мономеров на основе бензотритиофена **M1**, **M4**, **M7** и бензодитиофена **M10** и **M11**.

Синтезирован ряд новых бензотритиофеновых мономеров, представленных на Рисунке 3 (б) (обозначенные как **M1**, **M4**, **M7**). Новые мономеры **M1** и **M4** получены в несколько стадий (Рисунок 4), начиная с 3-бромтиофена, который в результате последовательных реакций бромирования, ацилирования, арилирования в условиях реакции Сузуки и ряда других был превращен вначале в мономер **M4**. В свою очередь, **M4** в результате последовательных реакций дегалогенирования, восстановления по Кижнеру–Вольфу и триметилстанилирования превращен в мономер **M1**.

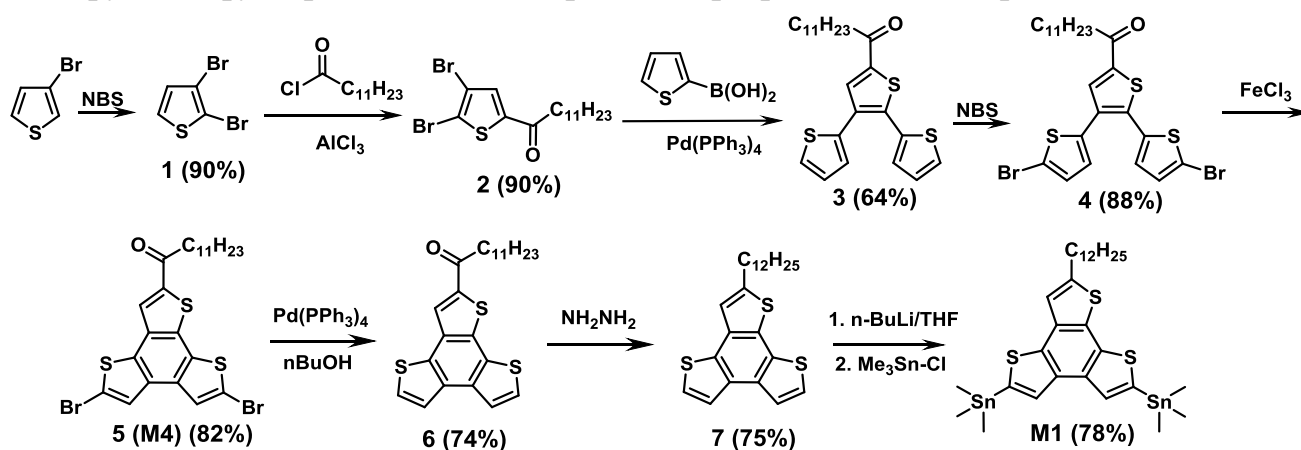


Рисунок 4 – Схемы синтеза новых мономеров **M1** и **M4**

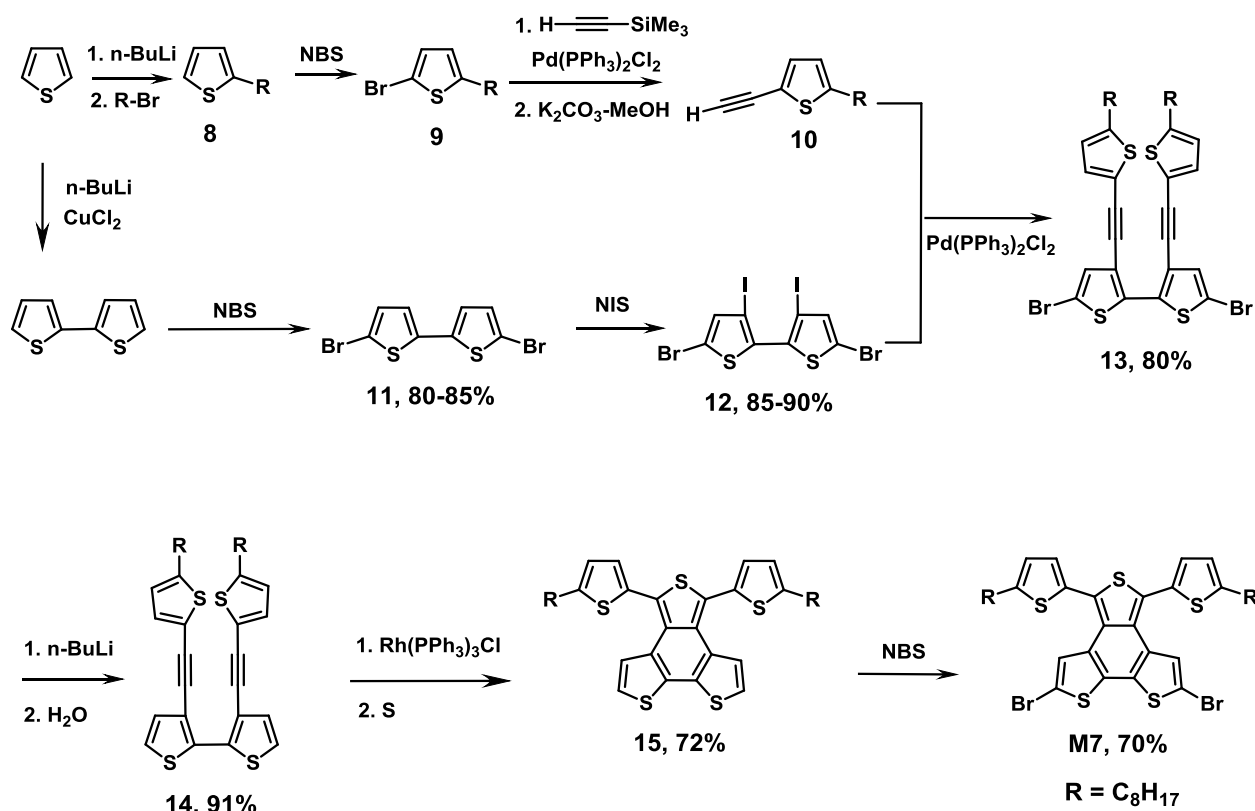


Рисунок 5 – Схема синтеза нового мономера **M7**

В случае мономера **M7** ключевой стадией является катализируемая комплексом Уилкинсона циклизация бис-ацетиленидного предшественника **14** в промежуточное соединение **15**, которое бромруется NBS и с хорошим выходом приводит к целевому мономеру **M7**. В свою очередь, бис-ацетиленид **14** синтезируется в несколько стадий из битиофена, алкилтиофена и триметилсилилацетилена, как показано на Рисунке 5.

Новый мономер **M10** получен в несколько стадий из тиофен-3-уксусной кислоты и 3-ацетилтиофена (Рисунок 6).

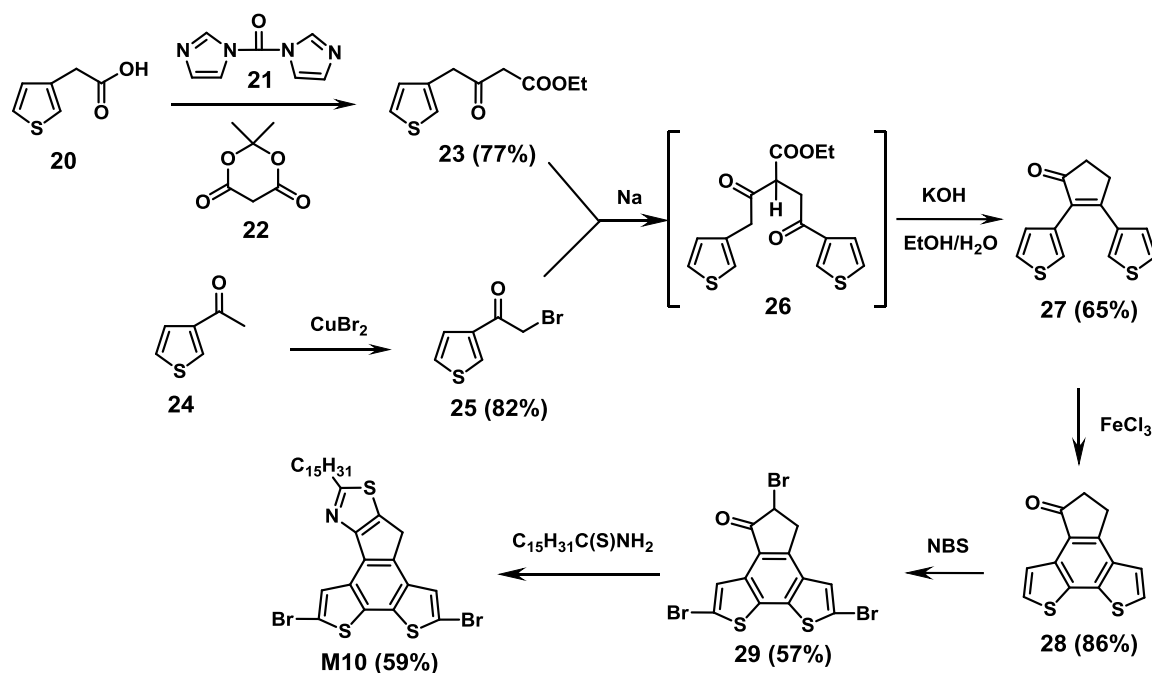


Рисунок 6 – Схема синтеза нового мономера **M10**

Главными стадиями являются окислительная циклизация цикlopентенона **27** в тетрациклический кетон **28**; одностадийное введение трех атомов брома с образованием трибромида **29**; его реакция с тиамином пальмитиновой кислоты привела к образованию целевого мономера **M10**, содержащего аннелированный тиазольный цикл.

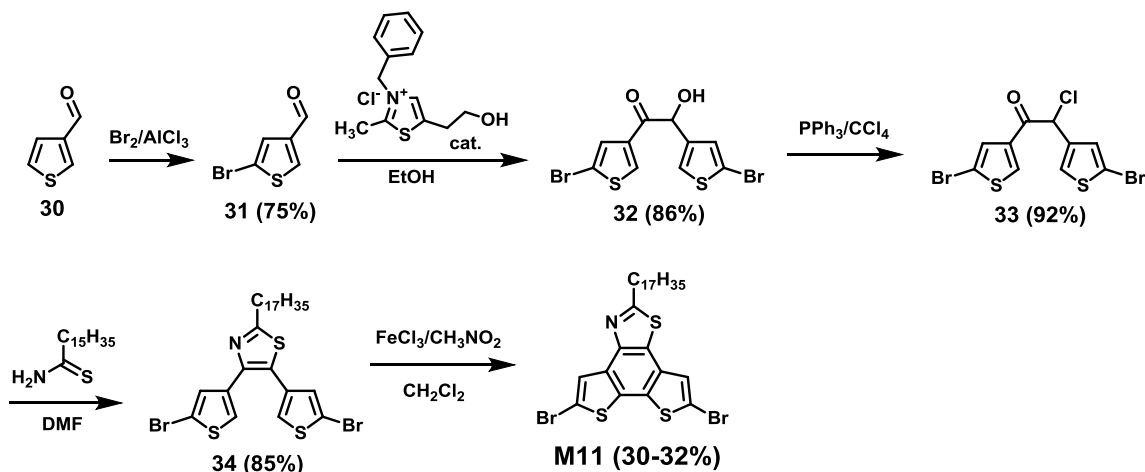


Рисунок 7 – Схема синтеза нового мономера **M11**

Мономер **M11** на основе бензотиазола получен в 5 стадий из 3-тиофен карбальдегида **30**, в результате последовательных реакций электрофильного бромирования с

образованием **31**, и дальнейшей бензоиновой конденсации под действием соли тиазолия с образованием оксикетона **32** (Рисунок 7). Замена гидроксильной группы на галоген приводит к соединению **33**, которое образует производное тиазола **34** под действием тиамида при нагревании в ДМФА. Мономер **M11** образуется в результате окислительной циклизации предшественника **34** под действием FeCl_3 .

Все новые мономеры **M1**, **M4**, **M7**, **M10** и **M11** полностью охарактеризованы спектроскопией ЯМР ^1H и ^{13}C , и элементным анализом, их электронные свойства исследованы циклической вольтамперометрией и спектроскопией поглощения в УФ и видимой области, а также расчетными методами. На Рисунке 8 представлены структуры мономерных фрагментов **M1-H₂**, **M4-H₂**, **M7-H₂**, **M10-H₂** и **M11-H₂** без концевых групп (Br, либо SnMe_3), рассчитанные методом DFT и соответствующие минимумам энергии.

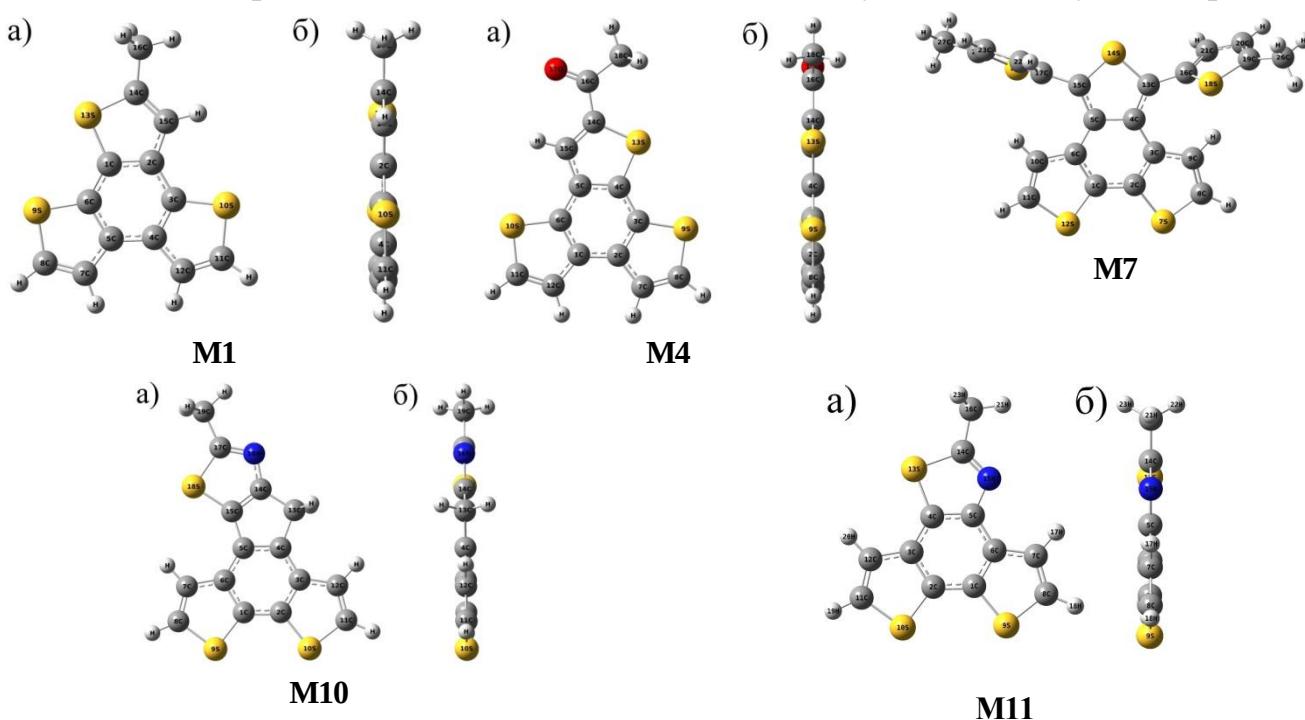


Рисунок 8 – Структуры мономерных фрагментов **M1-H₂**, **M4-H₂**, **M7-H₂**, **M10-H₂** и **M11-H₂**, рассчитанные методом DFT//B3LYP/6-31+G(d,p), во фронтальной (а) и боковой (б) проекциях.

Все мономерные фрагменты являются плоскими, с сопряженными системами π -электронов (Рисунок 8). В случае мономера **M7** боковые тиафенильные циклы повернуты по отношению к плоскости остальной молекулы в среднем на угол $71\text{--}73^\circ$. Рассчитанные энергии ВЗМО/НСМО фрагментов **M1-H₂**, **M4-H₂**, **M7-H₂**, **M10-H₂** и **M11-H₂** составляют $-5,77/-1,45$, $-6,09/-2,44$, $-5,57/-1,98$, $-5,62/-1,62$ и $-6,05/-1,55$ эВ, соответственно (Таблица 1), наименьшими энергиями орбиталей обладает фрагмент **M4-H₂** с акцепторным карбонильным заместителем. Электронные свойства фрагментов слабо зависят от присутствия концевых атомов брома; энергии ВЗМО/НСМО мономеров **M4**

(=M4-Br₂), **M7** (=M7-Br₂), **M10** (=M10-Br₂) и **M11** (=M11-Br₂) и соответствующих фрагментов **M4-H₂**, **M7-H₂**, **M10-H₂** и **M11-H₂** различаются менее чем на 0,2 эВ.

Новые мономеры исследованы методами УФ-спектроскопии и ЦВА (Рисунок 9, Таблица 1). Величины $E_g^{\text{опт}}$ составили 3,63, 3,09, 2,92, 3,37 и 3,62 эВ для соединений **M1-H₂**, **M4-H₂**, **M7-H₂**, **M10-H₂** и **M11-H₂** что довольно близко для бромированных аналогов (для **M4**, **M7**, **M10** и **M11** разница составляет $\approx 0,1$ эВ).

Таблица 1 – Потенциалы окисления, восстановления, максимумы поглощения, величины $E_g^{\text{опт}}$ и энергии ВЗМО/НСМО новых мономерных фрагментов.

	$E_{\text{ок}}$ (В) ^а	$E_{\text{ВЗМО}}$ (эВ) ^б	$E_{\text{ВЗМО}}^{\text{T}}$ (эВ) ^в	$E_{\text{восс}}$ (В) ^а	$\lambda_{\text{макс}}$ (CH ₂ Cl ₂)	$E_g^{\text{опт}}$ (эВ)	$E_{\text{НСМО}}$ (эВ) ^б	$E_{\text{НСМО}}^{\text{T}}$ (эВ) ^в
M1-H₂	0,786	-5,27	-5,77	—	268, 278, 308, 319, 338	3,63	-1,64 ^г	-1,45
M4-H₂	1,017	-5,50	-6,09	-1,907	283, 291, 350	3,09	-2,57	-2,44
M4-Br₂	1,143	-5,62	-6,15	-1,828	290, 298, 354	3,05	-2,60	-2,55
M7-H₂	0,414	-4,90	-5,57	—	255, 303, 317, 332, 381	2,92	-1,98 ^г	-1,98
M7-Br₂	0,503	-4,98	-5,63	—	259, 303, 319, 335, 396	2,86	-2,12 ^г	-2,17
M10-H₂	0,690	-5,17	-5,62	—	274, 343, 359	3,37	-1,80 ^г	-1,62
M10-Br₂	0,798	-5,28	-5,57	—	281, 313, 350, 366	3,28	-2,00 ^г	-2,55
M11-H₂	0,984	-5,46	-6,05	—	268, 277, 298, 311, 324, 339	3,62	-1,84 ^г	-1,55
M11-Br₂	0,746	-5,23	-6,06	—	273, 283, 301, 314, 325, 344	3,53	-1,70 ^г	-1,82

(а) измерено в 0,15 М растворе (Bu₄N)PF₆ в CH₂Cl₂ на Pt рабочем электроде и Ag/AgCl электроде сравнения со скоростью развертки потенциала 100 мВ/с; величины относительно Fc/Fc⁺; (б) $E_{\text{ВЗМО/НСМО}} = -e(E_{\text{ок}}/E_{\text{восс}} + 4,48)$, где 4,48 эВ – потенциал Fc/Fc⁺ относительно вакуума; (в) рассчитано методом DFT//B3LYP/6-31+G(d,p); (г) $E_{\text{НСМО}} = E_{\text{ВЗМО}} + E_g^{\text{опт}}$.

Потенциалы электрохимического окисления соединений **M1-H₂**, **M4-H₂**, **M7-H₂**, **M10-H₂** и **M11-H₂** равны 0,786, 1,017, 0,414, 0,690 и 0,984 В относительно ферроцена, соответственно (Таблица 1). Соответствующие энергии ВЗМО равны -5,77, -6,09, -5,57, -5,62 и -5,46 эВ, что довольно хорошо коррелирует с расчетными данными (отклонение менее 0,2 эВ). Электрохимическое восстановление наблюдалось только в случае **M4-H₂**, соответствующий потенциал равен -1,907 В относительно ферроцена, что соответствует энергии НСМО -2,57 эВ. Энергии НСМО остальных фрагментов были определены путем сложения величин $E_{\text{ВЗМО}}$ и $E_g^{\text{опт}}$ и оказались значительно выше, -1,64, -1,98, -1,80 и -1,84 эВ для **M1-H₂**, **M7-H₂**, **M10-H₂** и **M11-H₂**, соответственно.

Совокупность полученных экспериментальных и расчетных данных позволяет направленно комбинировать полученные новые мономерные фрагменты при синтезе новых полимеров Д-А-типа. В частности, наименьшая энергия НСМО (-2,57 эВ) характерна для фрагмента **M4** (благодаря наличию акцепторного заместителя – карбонильной группы), что позволяет использовать его в качестве акцепторного структурного блока. Для остальных мономеров **M1**, **M7**, **M10** и **M11-H₂** энергии НСМО

оказались заметно выше ($-1,64 \dots -1,98$ эВ), а энергии ВЗМО составляют $-5,57 \dots -5,77$ эВ, что характерно для электронно-донорных фрагментов.

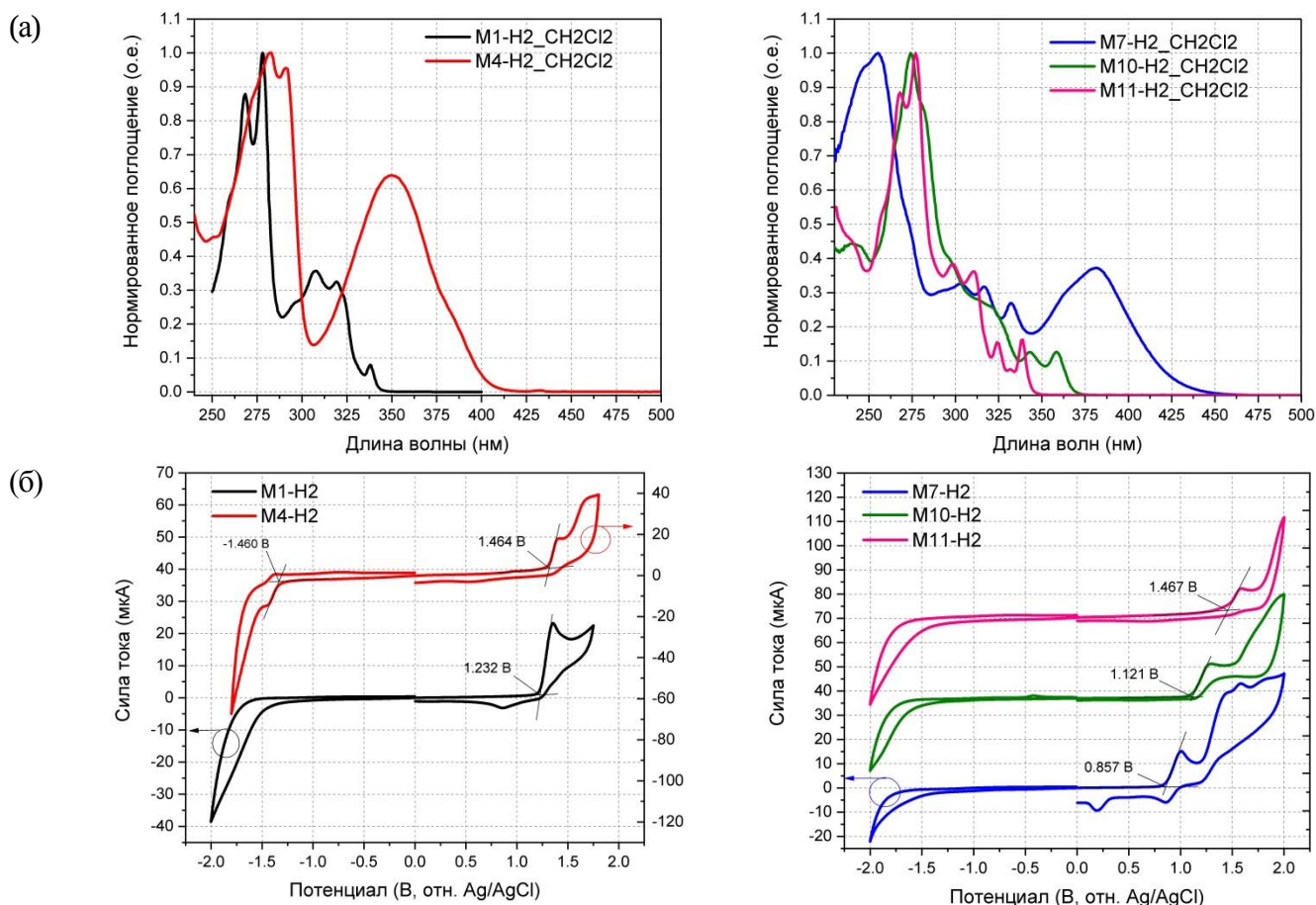


Рисунок 9 – Спектры поглощения (а) и циклические вольтамперограммы (б) соединений **M1-H₂**, **M4-H₂**, **M7-H₂**, **M10-H₂** и **M11-Br₂** в растворе CH₂Cl₂.

Новые полимеры с бензотритиофеновыми фрагментами

Новые мономеры **M1**, **M4**, **M7**, **M10** и **M11** были использованы для синтеза ряда сопряженных полимеров **P1–P12**, структуры которых представлены на Рисунке 10, на этом же рисунке представлены схемы их получения.

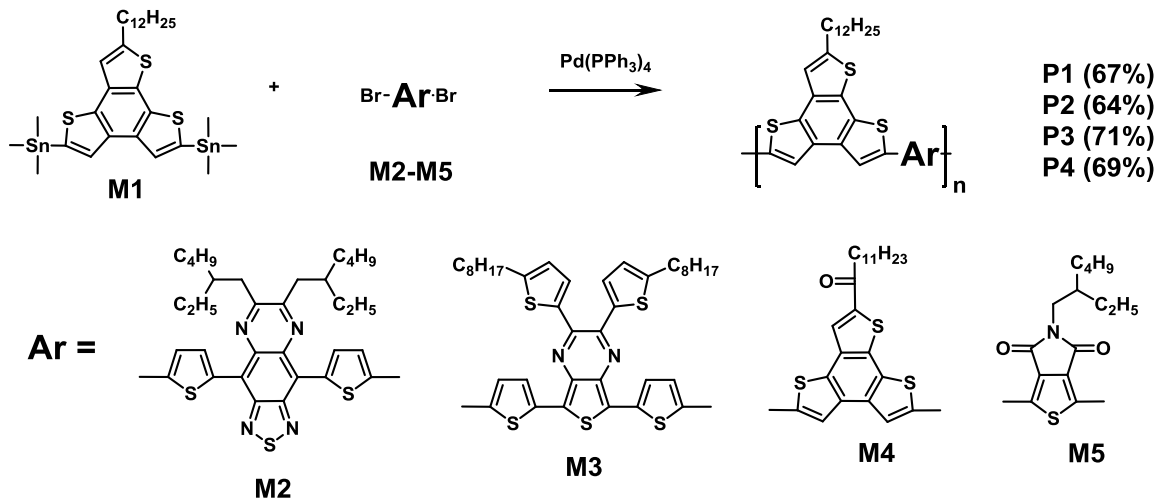


Рисунок 10 – Схемы синтеза новых полимеров **P1–P12** с фрагментами ВТТ

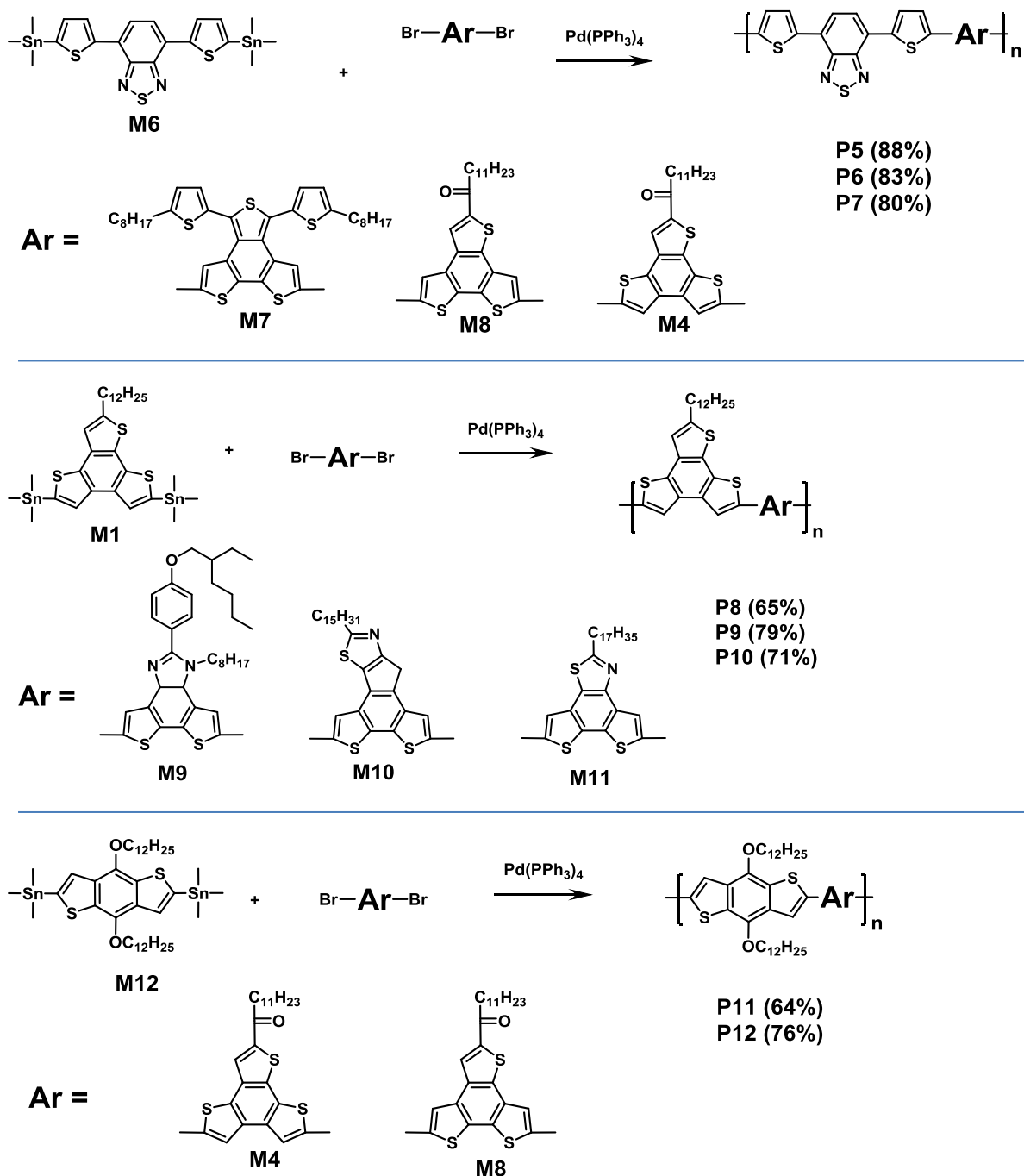


Рисунок 10 – продолжение

Все новые полимеры получены поликонденсацией по Стилле в присутствии $\text{Pd(PPh}_3)_4$ в качестве катализатора (Рисунок 10). Полимеры **P1**–**P12** охарактеризованы спектроскопией ЯМР ^1H и элементным анализом (Таблица 2).

Величины выходов полимеров в реакциях полимеризации составляют 60–88%, средневесовые массы полимеров равны 3,6–12,0 кДа, индексы полидисперсности – 1,5–2,9, температуры разложения, равные 323–393 $^{\circ}\text{C}$, достаточно высоки для использования их в ПСФ и других оптоэлектронных устройствах (Таблица 3). Оптические и электрохимические свойства **P1**–**P12** исследованы спектроскопией УФ-поглощения и методом ЦВА (Таблица 4).

Таблица 2 – Данные элементного анализа и ЯМР ^1H полимеров **P1–P12**

	Сигналы в спектре ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.)	Элементный анализ	
		найдено (%)	вычислено (%)
P1	8,50–6,50 (м, 7H); 3,50–2,90 (м, 6H); 2,70–0,56 (м, 53H)	C, 68,73; H, 6,65; N, 5,81; S, 18,99	$\text{C}_{56}\text{H}_{66}\text{N}_4\text{S}_6$. C, 68,11; H, 6,74; N, 5,67; S, 19,48
P2	8,50–6,00 (м, 11H); 3,50–2,80 (м, 6H); 2,34–0,33 (м, 53H)	C, 68,02; H, 6,26; N, 2,71; S, 23,71	$\text{C}_{62}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{S}_8$. C, 67,71; H, 6,42; N, 2,55; S, 23,33
P3	8,20–5,90 (м, 6H); 4,40–3,60 (м, 4H); 2,48–0,17 (м, 44H)	C, 69,11; H, 6,93; S, 23,13	$\text{C}_{48}\text{H}_{54}\text{OS}_6$. C, 68,69; H, 6,48; O, 1,91; S, 22,92
P4	8,00–6,00 (м, 3H); 4,50–3,50 (м, 4H); 2,53–0,25 (м, 38H)	C, 69,94; H, 6,70; N, 2,33; S, 19,61	$\text{C}_{38}\text{H}_{45}\text{NO}_2\text{S}_4$. C, 67,51; H, 6,71; N, 2,07; S, 18,97
P5	8,20–7,40 (м, 6H); 7,09–6,80 (м, 6H); 4,25 (м, 4H); 2,30–0,86 (м, 30H)	C, 64,28; H, 4,84; N, 3,13; S, 27,69	$\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{S}_8$. C, 64,47; H, 4,98; N, 3,01; S, 27,54
P6	1,58–0,64 (уш.м, 21H, CH_2CH_3) ^a	C, 62,82; H, 4,29; N, 3,49; S, 26,17	$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{OS}_6$. C, 62,95; H, 4,45; N, 3,86; S, 26,53
P7	1,69–0,69 (уш.м, 21H, CH_3CH_2) ^a	C, 62,77; H, 4,27; N, 3,56; S, 26,24	$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{OS}_6$. C, 62,95; H, 4,45; N, 3,86; S, 26,53
P8	7,65–7,09 (м, 9H); 4,22–4,10 (м, 4H); 3,25–2,60 (м, 2H); 2,08–0,80 (м, 53H)	C, 71,05; H, 7,46; N, 3,17; S, 16,99	$\text{C}_{57}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{OS}_5$. C, 71,35; H, 7,35; N, 2,92; S, 16,71
P9	7,72–7,27 (м, 5H); 4,40–4,15 (м, 4H); 3,35–2,55 (м, 2H); 2,08–0,80 (м, 52H)	C, 70,61; H, 6,74; N, 1,64; S, 21,08	$\text{C}_{53}\text{H}_{63}\text{NS}_6$. C, 70,23; H, 7,01; N, 1,55; S, 21,22
P10	8,20–7,15 (м, 5H); 4,40–4,15 (м, 4H); 2,20–0,80 (м, 56H)	C, 69,44; H, 7,42; N, 1,80; S, 21,27	$\text{C}_{52}\text{H}_{67}\text{NS}_6$. C, 69,51; H, 7,52; N, 1,56; S, 21,41
P11	8,55–6,09 (м, 5H); 4,22–4,10 (м, 4H); 3,15–2,90 (м, 2H); 2,60–0,80 (м, 67H)	C, 71,07; H, 8,12; S, 16,00	$\text{C}_{58}\text{H}_{78}\text{O}_3\text{S}_5$. C, 70,83; H, 7,99; S, 16,30
P12	7,92–7,07 (м, 5H); 4,18–4,10 (м, 4H); 3,20–2,80 (м, 2H); 2,60–0,80 (м, 67H)	C, 70,61; H, 7,85; S, 16,42	$\text{C}_{58}\text{H}_{78}\text{O}_3\text{S}_5$. C, 70,83; H, 7,99; S, 16,30

(a) Сигналы ароматических фрагментов не наблюдаются из-за наложения на них сигнала остаточных протонов растворителя; в районе δ 3,5 м.д. присутствует сигнал протонов метиленовых групп с малой интенсивностью

Таблица 3 – Выходы, молекулярные массы и термические свойства **P1–P12**

Полимер	Выход (%)	M_n (кДа) ^a	M_w (кДа)	M_w/M_n	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{5\%}$ ($^{\circ}\text{C}$) ^b
P1	67	4,7	11,9	2,5	301	343
P2	64	6,3	12,0	1,8	292	352
P3	71	3,3	9,7	2,9	303	323
P4	69	2,4	3,6	1,5	286	330
P5	88	16,4	29,5	1,80	160	410
P6	83	15,6	30,4	1,95	–	343
P7	80	14,7	29,1	1,98	–	358

Продолжение Таблицы 3

Полимер	Выход (%)	M_n (кДа) ^а	M_w (кДа)	M_w/M_n	T_g (°C)	$T_{5\%}$ (°C) ^б
P8	65	15,5	32,5	2,10	180	301
P9	79	12,0	27,4	2,28	231	310
P10	71	14,4	31,5	2,19	197	308
P11	64	15,5	32,5	2,10	195	300
P12	76	13,1	27,8	2,12	205	313

(а) Определено ГПХ в хлороформе по полистирольному стандарту; (б) температура 5%-ной потери массы, определено ТГА в атмосфере азота, скорость нагревания 10⁰/мин

Таблица 4 – Основные оптические и электрохимические свойства **P1–P12**

Полимер	$\lambda_{\text{макс}}$, нм (раствор)	$\lambda_{\text{макс}}$, нм (пленка)	$E_g^{\text{опт}}$, эВ ^в	$E_{\text{ВЗМО}}$, эВ ^в	$E_{\text{НСМО}}$, эВ ^в	$E_g^{\text{эх}}$, эВ
P1	434, 800 ^а	443, 823	1,14	–5,24	–3,68	1,56
P2	419, 661 ^а	437, 695	1,49	–5,36	–3,74	1,62
P3	406, 508 ^а	463, 526	1,81	–5,17	–3,43	1,74
P4	418, 498 ^а	432, 516	1,95	–5,30	–3,26	2,04
P5	499; 723 ^б	493, 734	1,51	–5,15	–3,58	1,57
P6	319, 544 ^б	400, 563	1,59	–5,47	–3,78	1,69
P7	381, 531 ^б	381, 544	1,65	–5,54	–3,78	1,76
P8	420 ^б	423	2,0	–5,40	–3,40	2,00
P9	413 ^б	421	2,3	–5,00	–2,60	2,40
P10	422 ^б	425	2,3	–5,10	–2,70	2,40
P11	394, 485, 516	397, 480, 513	2,1	–5,10	–3,00	2,10
P12	364, 513, 560	370, 513, 556	2,0	–5,00	–2,90	2,10

(а) в растворе о-дихлорбензола (DCB); (б) в растворе хлороформа (CF); (в) $E_{\text{ВЗМО}}/E_{\text{НСМО}} = (E_{\text{ок/вос}}^{\text{нач}} + 4,48)$ эВ, $E_g^{\text{опт}} = 1240/\lambda_{\text{край(в пленке)}}$

Анализ поглощения пленок полимеров **P1–P4** с одинаковым донорным ВТТ–фрагментом показывает, что максимумы поглощения полимеров последовательно сдвигаются в синюю область и величины $E_g^{\text{опт}}$ возрастают при переходе от [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*g*]хиноксалинового **M2** к тиено[3,4-*b*]пиразиновому **M3**, 2-ацилбензо[1,2-*b*:3,4-*b'*:6,5-*b''*]третиофеновому **M4** и тиено[3,4]пиррол-4,6-дионому **M5** фрагментам (Рисунок 11 а); это может указывать на уменьшение электронно–акцепторной способности в ряду мономерных фрагментов **M2** > **M3** > **M4** > **M5**. На это также указывает увеличение энергий НСМО в ряду фрагментов **M2–H₂** – **M3–H₂** – **M4–H₂** – **M5–H₂**, которые равны –3,26, –2,96, –2,57 и –2,30 эВ (определены нами методом ЦВА и УФ–спектроскопии; экспериментальные величины довольно близки к расчетным, которые равны –3,17, –2,73, –2,11 и –1,84 эВ, соответственно). В ряду полимеров **P5–P7** с ВТТ–фрагментами различного строения и одинаковыми дитиенилбензотиадиазольными

акцепторными фрагментами максимум длинноволновой полосы поглощения также сдвигается в синюю область, а величина $E_g^{\text{опт}}$ последовательно возрастает (Рисунок 11 б), что указывает на уменьшение эффективности переноса заряда от донорного к акцепторным фрагментам, т.е. на понижение электронно-донорных свойств в ряду **M7** > **M8** > **M4**. Это подтверждается понижением $E_{\text{ВЗМО}}$ в ряду фрагментов **M7-H₂** – **M8-H₂** – **M4-H₂**, равных –4,90, –5,47 и –5,50 эВ (расчетные значения равны –5,33, –5,86 и –5,86 эВ) (Таблица 1).

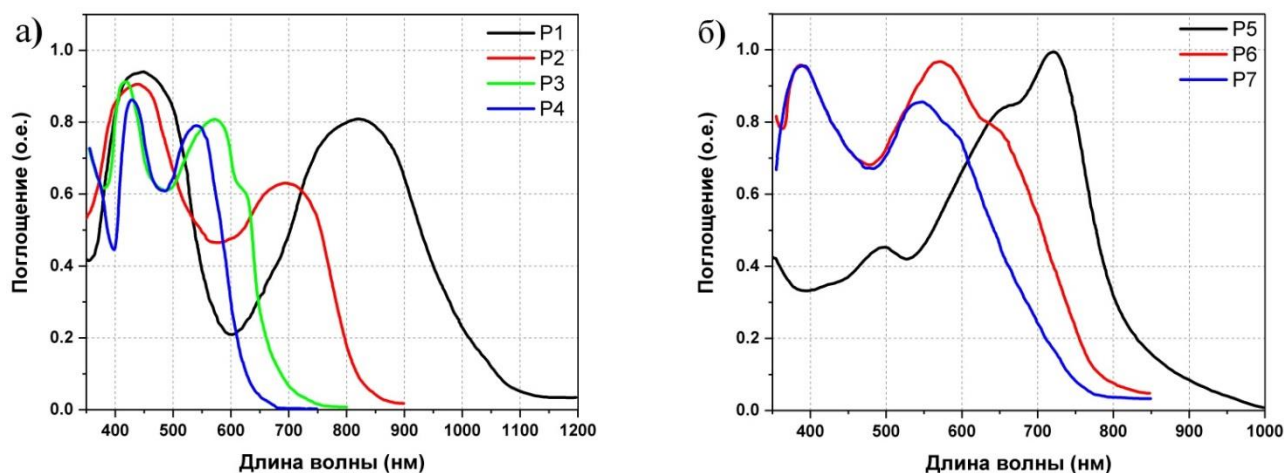


Рисунок 11 – Спектры поглощения пленок полимеров **P1–P4** и **P5–P7**

Величины энергий граничных молекулярных орбиталей $E_{\text{ВЗМО}}$ всех полимеров **P1–P12** были определены при помощи циклической вольтамперометрии и равны –5,00...–5,54 эВ (Рисунок 12, Таблица 4), и также отражают изменение степени внутримолекулярного переноса заряда внутри макромолекулы в зависимости от электронно-оттягивающей способности акцепторного блока. На представленных диаграммах полимеры **P1–P12** разделены на группы по особенностям их строения. В первой группе полимеров **P1–P4**, **P8–P10**, содержащих в основной цепи одинаковый донорный фрагмент алкилированного бензотритиофена, происходит постепенное возрастание величины $E_g^{\text{эк}}$ от 1,54 до 2,40 эВ (Рисунок 12 а).

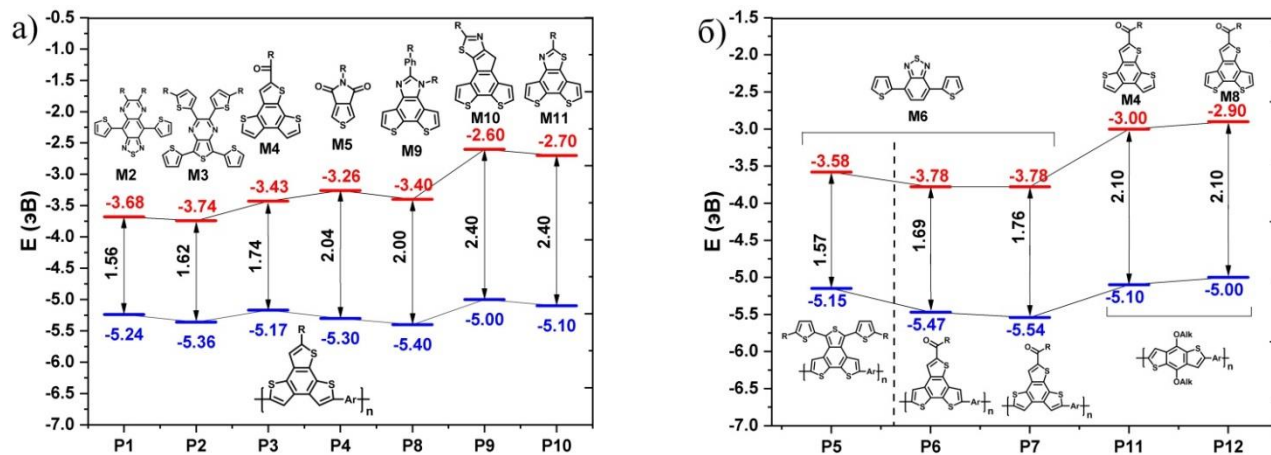


Рисунок 12 – Энергии граничных молекулярных орбиталей полимеров **P1–P12**

Величины энергии ВЗМО лежат в пределах $-5,00 \dots -5,40$ эВ, наибольшие значения соответствуют полимерам **P9** и **P10** ($-5,00$ и $-5,10$ эВ, соответственно), а наименьшие – полимерам **P2** и **P8** ($-5,36$ и $-5,40$ эВ). В целом, величины энергий ВЗМО полимеров **P1–P4** и **P8** являются благоприятными для достижения высоких величин напряжений V_{xx} фотоэлементов на их основе. Величины $E_{\text{НСМО}}$ полимеров **P1–P4** и **P8** находятся в диапазоне $-3,26 \dots -3,74$ эВ, что заметно превышает энергию НСМО–уровня производного фуллерена PC_{71}BM (около $-4,2$ эВ), используемого в качестве электронно–акцепторного компонента СФ; это благоприятствует переносу заряда на фуллереновый акцептор.

В тоже время полимеры **P9** и **P10** обладают заметно более высокими энергиями $E_{\text{НСМО}}$ ($-2,60$ и $-2,70$ эВ, соответственно), по сравнению с остальными полимерами. Возможно, причиной этого являются слабые акцепторные свойства используемых мономерных фрагментов **M10** и **M11** (энергии ВЗМО/НСМО равны $-5,19/-1,78$ и $-5,17/-1,80$ эВ); возможно, что в данном случае они являются донорами электронной плотности, что объясняет высокие энергии ВЗМО и НСМО **P9** и **P10**.

Группа полимеров **P5**, **P6** и **P7** содержит одинаковый акцепторный фрагмент бензотиадиазола (ВТ) в основной цепи (Рисунок 12 б). Бензотиадиазольный фрагмент обладает сильными акцепторными свойствами (энергии ВЗМО/НСМО равны $-6,83/-2,54$ эВ [Wykes *et al.*, *Front. Chem.* 2013, 1, 1]), благодаря чему в полимерах на его основе происходит эффективный внутримолекулярный перенос заряда, что приводит к уменьшению величины E_g и понижению энергий ВЗМО и НСМО; поэтому использование фрагмента ВТ часто является эффективной стратегией в дизайне полимеров для ПСФ. Для полимеров **P5**, **P6** и **P7** величины $E_{\text{ВЗМО}}/E_{\text{НСМО}}$ составили $-5,15/-3,58$, $-5,47/-3,78$ и $-5,54/-3,78$ эВ, причем заметно меньшие величины для **P6** и **P7** (по сравнению с **P5**) объясняются наличием в структурах этих полимеров второго донорного фрагмента – ацилированного бензотритиофена.

Полимеры **P11** и **P12** обладают общим донорным фрагментом на основе алкоксизамещенного бензодитиофена **M12** и различаются акцепторными блоками, в качестве которых использованы близкие по структуре ацильные производные изомеров бензотритиофена (мономеры **M4** и **M8**). Использование алкоксильных групп, которые являются сильными донорами электронной плотности, привело к тому, что фрагмент **M12-H₂** является довольно сильным электронным донором (измеренные нами значения энергии ВЗМО/НСМО равны $-4,83/-1,45$ эВ). Это привело к заметному повышению энергий ВЗМО/НСМО полимеров, которые составляют $-5,10/-3,00$ и $-5,00/-2,90$ эВ для **P11** и **P12**, соответственно.

Основные параметры ПСФ на основе **P1–P12** представлены в Таблице 5, а на Рисунке 13 показаны вольт–амперные характеристики.

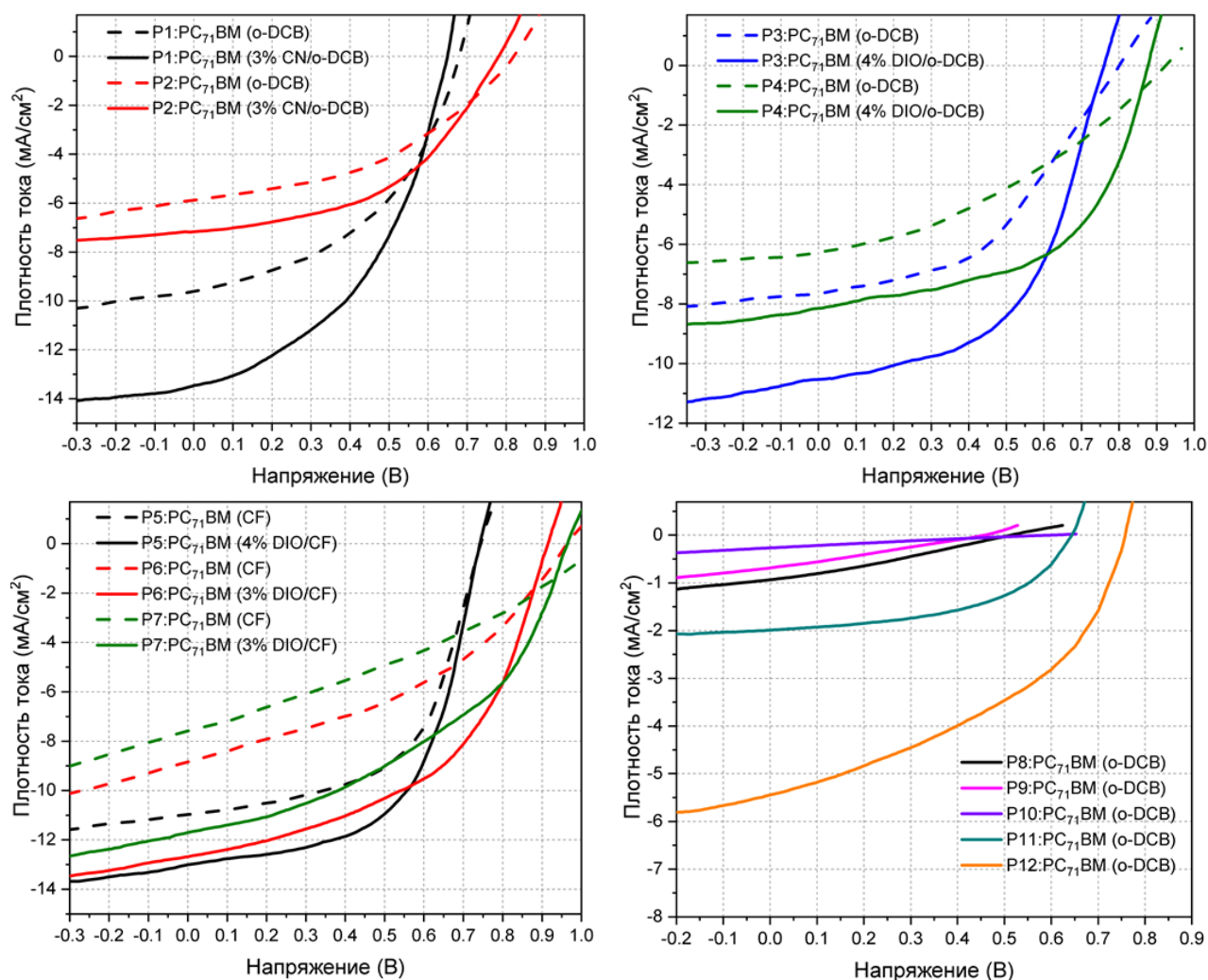


Рисунок 13 – Вольтамперные характеристики ПСФ на основе полимеров **P1–P12**

Активный слой фотоэлемента получен спин-коутингом раствора смеси полимера и PC₇₁BM в хлороформе (CF) или о-дихлорбензоле (o-DCB). При этом исследовалось также влияние добавок высококипящих соразтворителей (1,8-дийодооктан (DIO), 1-хлорнафталин (CN) и подобных) на эффективность ПСФ.

На Рисунке 14 (а) показаны корреляция рабочих параметров фотоэлементов – напряжения V_{xx} , тока $J_{кз}$ и КПД, от величин энергии $E_{ВЗМО}$ и $E_g^{опт}$ для всех полимеров. В целом зависимости являются антибатными, т.е. полимеры с наиболее низкими энергиями $E_{ВЗМО}$ в составе фотоэлементов показали наиболее высокие напряжения V_{xx} , что хорошо согласуется с теоретическими представлениями о связи величин V_{xx} и $E_{ВЗМО}$.

Таблица 5 – Основные параметры ПСФ на основе полимеров **P1–P12**

Активный слой	DIO/CN	V_{xx} (В)	$J_{кз}$ (mA/cm ²)	FF	КПД (%)
P1:PC₇₁BM (1:2)^a	–	0,68	9,62	0,48	3,14
P1:PC₇₁BM (1:2)^b	+	0,65	13,48	0,60	5,26
P2:PC₇₁BM (1:2)^a	–	0,82	5,84	0,44	2,11
P2:PC₇₁BM (1:2)^b	+	0,78	7,14	0,52	2,89

Продолжение Таблицы 5

Активный слой	DIO/CN	V_{xx} (В)	$J_{кз}$ (мА/см ²)	FF	КПД (%)
P3:PC₇₁BM (1:2)^а	—	0,80	8,58	0,46	3,16
P3:PC₇₁BM (1:2)^б	+	0,76	10,52	0,58	4,64
P4:PC₇₁BM (1:2)^а	—	0,92	6,26	0,42	2,42
P4:PC₇₁BM (1:2)^б	+	0,88	8,14	0,50	3,58
P5:PC₇₁BM (1:2)^г	—	0,74	10,96	0,56	4,54
P5:PC₇₁BM (1:2)^д	+	0,70	12,95	0,62	5,62
P6:PC₇₁BM (1:2)^г	—	0,96	8,82	0,46	3,89
P6:PC₇₁BM (1:2)^д	+	0,92	12,60	0,62	7,19
P7:PC₇₁BM (1:2)^г	—	1,04	7,53	0,43	3,37
P7:PC₇₁BM (1:2)^д	+	0,96	11,64	0,57	6,34
P8:PC₇₁BM (1:2)^а	—	0,52	0,93	0,284	0,14
P9:PC₇₁BM (1:2)^а	—	0,13	0,33	0,210	0,01
P10:PC₇₁BM (1:2)^а	—	0,27	0,57	0,234	0,04
P11:PC₇₁BM (1:2)^а	—	0,57	3,34	0,435	0,83
P12:PC₇₁BM (1:2)^а	—	0,77	7,81	0,420	2,53

Структура ПСФ ИТО/PEDOT:PSS/полимер:PC₇₁BM/Al; пленки получены из (а) о-дихлорбензола (o-DCB), (б) смеси 1-хлорнафталин (CN)/o-DCB, (в) 1,8-дийодоктан (DIO)/o-DCB, (г) хлороформа (CF), (д) DIO/CF

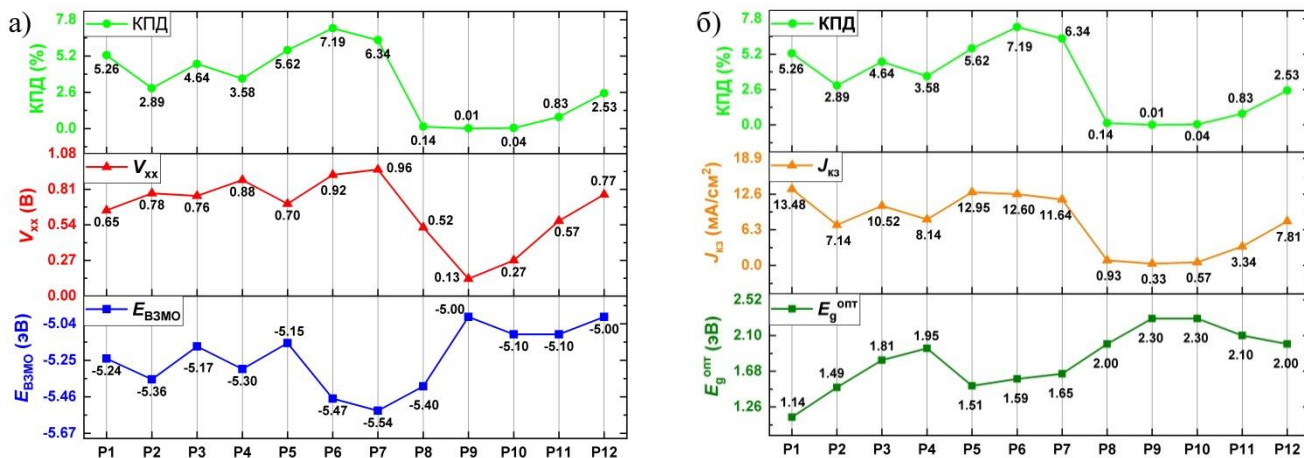


Рисунок 14 – Корреляции (а) величин энергий $E_{ВЗМО}$ и напряжений V_{xx} , (б) величин $E_g^{опт}$ и $J_{кз}$ фотоэлементов на основе полимеров **P1–P12**.

В некоторых случаях наблюдаются отклонения от данного правила (полимеры **P10–P12**). Также на Рисунке 14 (б) показана корреляция величин токов короткого замыкания $J_{кз}$ ПСФ и оптической ширины запрещенной зоны $E_g^{опт}$ использованных полимеров. В общем случае эти зависимости также являются антибатными, т.е. наиболее узкозонные полимеры обеспечивают достижение наиболее высоких величин токов $J_{кз}$ ПСФ. Самые высокие величины токов $J_{кз}$ достигнуты ПСФ на основе **P1** (13,48 мА/см²), **P3** (10,52 мА/см²), **P5** (12,95 мА/см²), **P6** (12,60 мА/см²) и **P7** (11,64 мА/см²), показавшими наиболее высокие КПД.

2. Сопряженные полимеры с циклоимидными фрагментами

Как было указано выше, использование концепции «слабый донор – сильный акцептор» позволяет направленно изменять электронные свойства Д–А – полимеров подбором исходных мономеров. Таким образом, задача по поиску эффективных полимеров для ПСФ может быть сведена к разработке и синтезу новых мономеров с необходимыми донорными/акцепторными свойствами. Особое внимание исследователей в данной области привлекли имидные производные полиароматических кислот, такие как диимид пиромеллитовой кислоты, нафталиндиимид, перилендиимид и подобные соединения, с циклоимидными фрагментами в структуре (Рисунок 15).

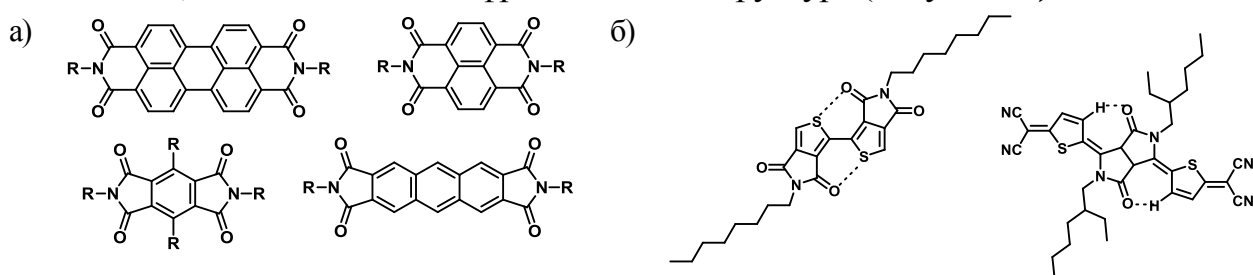


Рисунок 15 – (а) Структуры некоторых диимидных производных, (б) внутримолекулярные O...S и O...H – контакты, приводящие к уплощению структуры.

(1) Фрагменты данного типа обладают сильным электронно–акцепторным характером (типичные потенциалы ионизации и сродства к электрону составляют порядка $-6,3...-7,5$ и $-3,9...-4,5$ эВ, соответственно, для ряда производных перилен- и нафталиндиимида [B.A. Jones *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 15259]); поэтому сильный электронно–акцепторный циклоимидный фрагмент, введенный в политиофеновую сопряженную цепь, должен оказывать сильное влияние на энергии граничных МО полимера. (2) Наличие нескольких аннелированных ароматических циклов приводит к хорошему π -стекингу молекул с такими фрагментами, что способствует хорошим зарядо–транспортным свойствам материалов на их основе; кроме того, была обнаружена склонность фрагментов N(R)–C=O к образованию невалентных внутримолекулярных контактов H...O и S...O (Рисунок 15 б), что должно приводит к дополнительному уплощению макромолекул [Y. Qiao *et al.*, J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 4084].

Синтез нового мономера M13 с циклоимидным фрагментом

Схема получения нового электронно–акцепторного мономера **M13** показана на Рисунке 16. Ключевой стадией синтеза является взаимодействие циклического ангидрида 5,6-дихлорпиразин-1,2-дикарбоновой кислоты **40** с гидрохлоридом 2-октилдодециламина с образованием димида **41**. Дальнейшее арилирование диимида **41** 2-трибутилстаннилтиофеном по Стилле приводит к соединению **42**, бромирование которого по α -положениям тиофеновых циклов привело к дибромиду **43**. Окислительная фотоциклизация соединения **43** с хорошим выходом привела к целевому мономеру **M13**,

который был полностью охарактеризован спектроскопией ЯМР ^1H , ^{13}C и элементным анализом, спектроскопией в УФ и видимой области и циклической вольтамперометрией.

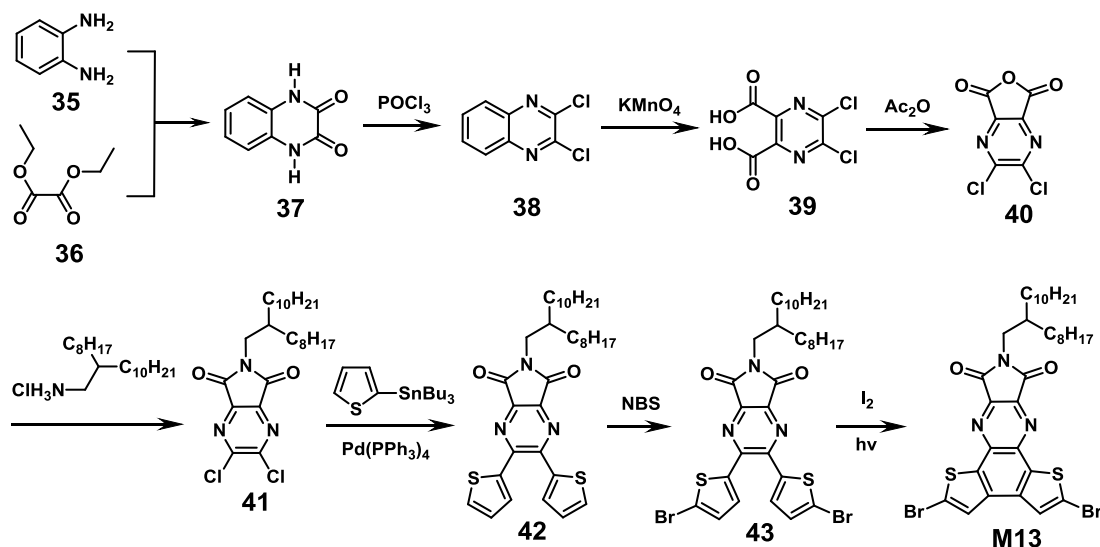


Рисунок 16 – Схема получения нового мономера 2,5-дибромо-9-(2-октилдодецил)-8*H*-пирроло[3,4-*b*]бистиено[2,3-*f*:3',2'-*h*]хиноксалин-8,10(9*H*)-диона **M13**

Новый мономер **M13** был исследован методами УФ–спектроскопии, циклической вольтамперометрии, а также расчетными методами. На Рисунке 17 представлена структура фрагмента **M13-H₂** без концевых атомов Br, рассчитанная методом DFT//B3LYP/6-31+G(d,p).

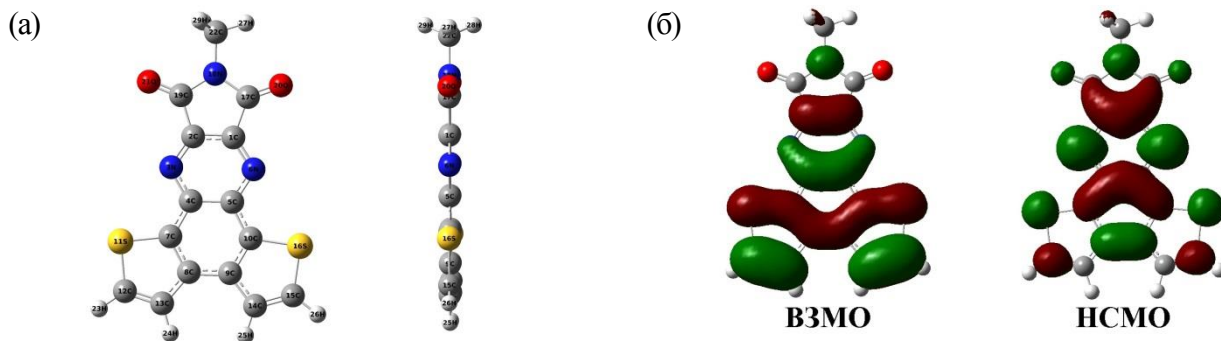


Рисунок 17 – Фронтальная и боковая проекции (а) и распределение граничных орбиталей (б) фрагмента **M13-N₂**, рассчитанные методом DFT// B3LYP/6-31+G(d,p).

Новый фрагмент **M13-H₂** оказался полностью плоским и сопряженным; ВЗМО локализована в основном на дитиофенобензольной части, а НСМО в основном расположена на акцепторной пиразинопирролдионовой части молекулы. Рассчитанные энергии ВЗМО/НСМО составили –6,57/–3,03 эВ и указывают на сильный акцепторный характер данного фрагмента.

Максимумы поглощения **M13-H₂** в растворе CH₂Cl₂ находятся при 240, 263, 337, 388 нм; величина оптической ширины запрещенной зоны составила 2,96 эВ (Рисунок 18, Таблица 6).

Таблица 6 – Потенциалы восстановления, максимумы поглощения, величины $E_g^{\text{опт}}$ и энергии ВЗМО/НСМО соединения **M13-H₂**.

	$E_{\text{ок}}$ (В) ^а	$E_{\text{ВЗМО}}$ (эВ)	$E_{\text{ВЗМО}}^{\text{T}}$ (эВ) ^в	$E_{\text{восс}}$ (В) ^а	$\lambda_{\text{макс}}$ (CH ₂ Cl ₂)	$E_g^{\text{опт}}$ (эВ)	$E_{\text{НСМО}}$ (эВ) ^б	$E_{\text{НСМО}}^{\text{T}}$ (эВ) ^в
M13-H ₂	–	–5,88 ^г	–6,57	–1,566	240, 263, 337, 388	2,96	–2,92	–3,03

(а) измерено в 0,15 М (Bu₄N)PF₆ в CH₂Cl₂ на Pt рабочем электроде и Ag/AgCl электроде сравнения со скоростью развертки потенциала 100 мВ/с; величины относительно Fc/Fc⁺; (б) $E_{\text{НСМО}} = -e(E_{\text{восс}} + 4,48)$, где 4,48 эВ – потенциал Fc/Fc⁺ относительно вакуума; (в) рассчитано методом DFT//B3LYP/6-31+G(d,p); (г) $E_{\text{ВЗМО}} = E_{\text{НСМО}} - E_g^{\text{опт}}$, $E_g^{\text{опт}} = 1240/\lambda_{\text{край}}$.

Потенциал электрохимического восстановления в 0,15 М растворе TBAF₆/CH₂Cl₂ равен –1,566 В относительно ферроцена, что соответствует величине $E_{\text{НСМО}}$ равной –2,92 эВ. Четко зафиксировать потенциал окисления **M13-H₂** в растворе CH₂Cl₂ не удалось из-за близости сигнала окисления к сигналу фона.

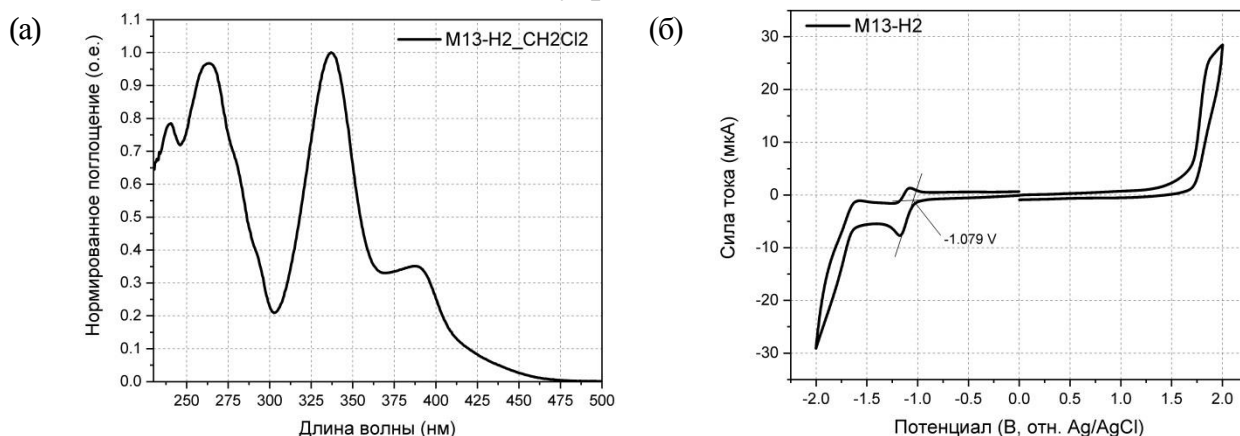


Рисунок 18 – Спектры поглощения (а) и циклическая вольтамперограмма (б) фрагмента **M13-H₂**.

Величина $E_{\text{ВЗМО}}$ получена косвенно, путем вычитания величины $E_g^{\text{опт}}$ из $E_{\text{НСМО}}$ и равна –5,88 эВ. Полученные данные указывают на сильный электронно-акцепторный характер нового мономера, поэтому можно ожидать низких значений энергий НСМО полимеров на его основе.

Новые циклоимидные полимеры и фотоэлементы на их основе

Мономер **M13** был сополимеризован со слабыми электронно–донорными мономерами, в качестве которых были выбраны фрагменты тиюфена (**M14**), битиюфена (**M15**) и бензодитиюфена (**M12**), в результате нами были получены полимеры **P13–P15**, структуры и синтез которых приведены на Рисунке 19. Как будет показано далее, величины КПД ПСФ на основе **P13**, **P14** и **P15** близки между собой и составляют 5,55, 5,54 и 5,67%, соответственно, при значениях $V_{\text{хх}}$, $J_{\text{кз}}$ и FF равных 0,88 В, 10,34 мА/см², 0,61; 0,91 В, 10,76 мА/см², 0,56; 0,80 В, 11,82 мА/см², 0,60, для полимеров **P13**, **P14** и **P15**, соответственно.

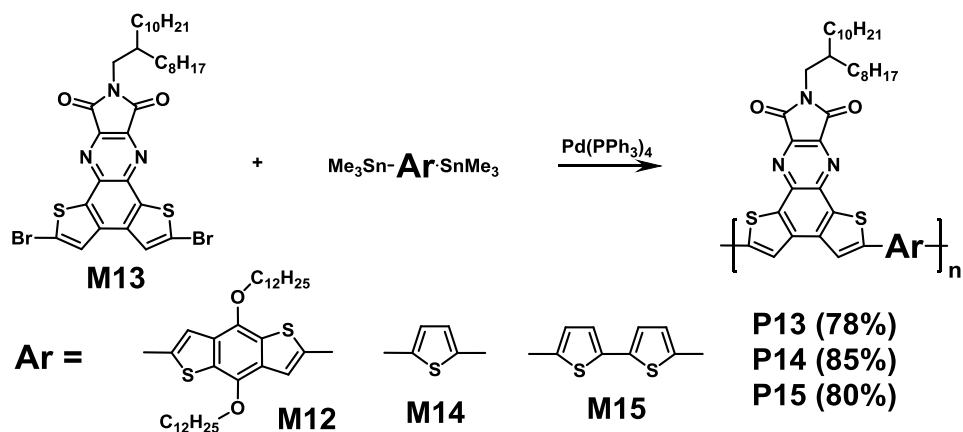


Рисунок 19 – Схемы синтеза новых полимеров **P13–P15**

Полученные величины не являются высокими на данный момент, поэтому был протестирован другой подход к синтезу узкозонных сопряженных полимеров – получение тройных сополимеров (терполимеров), с дополнительными донорными и/или акцепторными фрагментами в основной цепи, т.е. полимеров со структурой Д–А1–Д–А2. При этом положение полос поглощения и направление сдвига края поглощения в спектре зависят как от природы, так и от относительного содержания двух различных акцепторных блоков в макромолекуле [Т.Е. Kang *et al.*, J. Mater. Chem. A, 2014, 2, 15252]. Для того, чтобы использовать преимущества двух различных акцепторов в основной цепи сопряженного полимера, был синтезирован сополимер **P16** (Рисунок 20) со структурой Д–А1–Д–А2 при помощи введения акцепторного блока **M13** в состав повторяющегося структурного звена ранее известного тиофен–бензотиадиазольного полимера.

После оптимизации условий изготовления фотоэлементов, величина КПД ПСФ на основе **P16** составила 6,21% при величинах $V_{\text{xx}} = 0,84$ В, $J_{\text{кз}} = 11,74$ мА/см² и FF = 0,63. Достигнутый уровень эффективности заметно превышает эффективность «родительского» полимера **P14**, что доказывает эффективность использования двух разных акцепторных блоков в одной полимерной цепи.

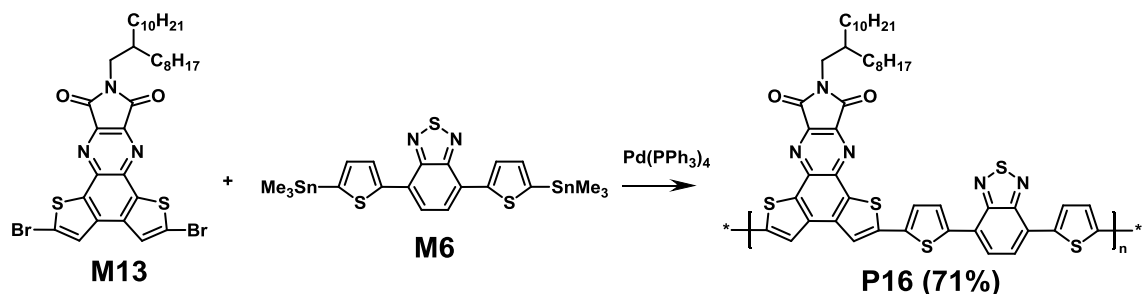


Рисунок 20 – Схема синтеза нового Д–А1–Д–А2 полимера **P16**

Еще одним перспективным подходом к уширению светопоглощения полимеров является получение статистических терполимеров сополимеризацией двух различных электронно–акцепторных и одного электронно–донорного фрагментов, либо одного электронно–акцепторного и двух различных электронно–донорных фрагментов. При этом энергии уровней, спектр поглощения, молекулярная упорядоченность и зарядовая

подвижность могут регулироваться подбором сомономеров, а также их соотношением при сополимеризации. В рамках данного подхода нами был синтезирован статистический полимер **P17** (Рисунок 21), с дополнительным сильным акцепторным тиадиазолохиноксалиновым фрагментом со свойствами, отличающимися от свойств дитиенохиноксалинимидного акцептора.

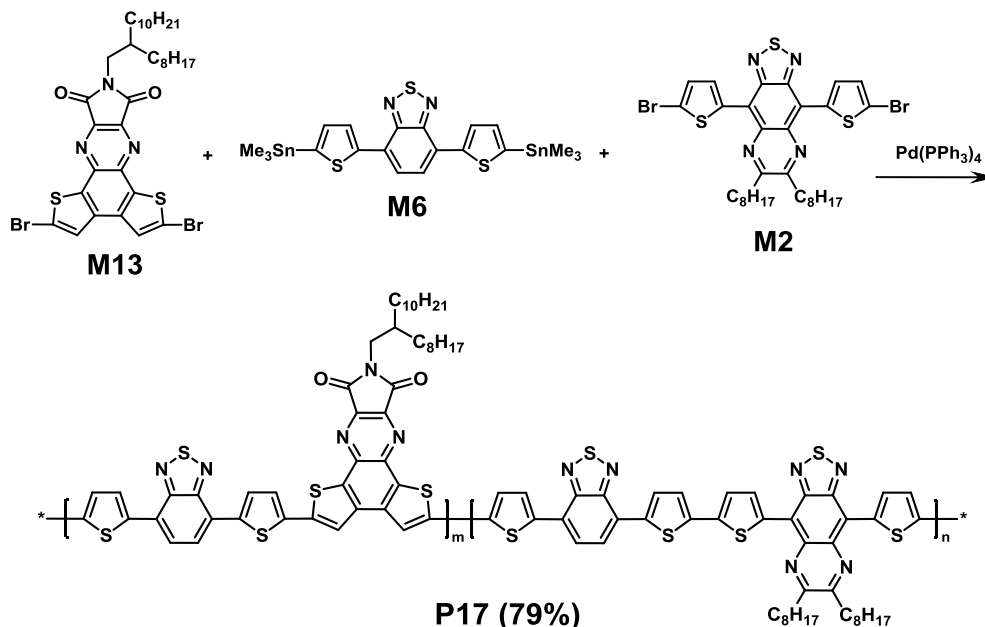


Рисунок 21 – Схема синтеза полимера **P17**

Показано, что введение дополнительного сильно акцепторного фрагмента **M2** приводит к уширению и сдвигу спектра поглощения полимера **P17** в красную область, по сравнению с «родительским» полимером **P16**. Статистический терполимер **P17** использован в качестве электронного донора в ПСФ. Величина КПД ПСФ на основе композита **P17**:PC₇₁BM составила 7,22%, что превышает величину для ПСФ на основе полимера **P16**, полученного в тех же условиях.

Структура и состав новых полимеров **P13–P17** доказаны ЯМР ¹H и элементным анализом (Таблица 7); молекулярные массы **P13–P17** находятся в интервале 32,0–39,0 кДа, индексы полидисперсности 1,83–2,10, температуры разложения – 340–385⁰С (Таблица 8).

Таблица 7 – Данные элементного анализа и ЯМР ¹H полимеров **P13–P17**

	Сигналы в спектре ЯМР ¹ H (400 МГц, CDCl ₃ , δ, м.д.)	Элементный анализ	
		найдено (%)	вычислено (%)
P13	8,16–7,36 (м, 4H); 4,42–3,56 (м, 6H); 2,68–0,64 (м, 85H)	C, 70,93; H, 8,18; N, 3,41; S, 10,75	C ₆₈ H ₉₅ N ₃ O ₄ S ₄ . C, 71,22; H, 8,35; N, 3,66; S, 11,18
P14	8,50–7,33 (м, 4H); 4,48 (м, 2H); 2,72–0,14 (м, 39H)	C, 67,81; H, 6,70; N, 6,19; S, 14,00	C ₃₈ H ₄₅ N ₃ O ₂ S ₃ . C, 67,92; H, 6,75; N, 6,25; S, 14,32
P15	8,55–7,39 (м, 6H); 4,51 (м, 2H); 2,80–0,12 (м, 39H)	C, 66,71; H, 6,20; N, 5,51; S, 16,82	C ₄₂ H ₄₇ N ₃ O ₂ S ₄ . C, 66,89; H, 6,28; N, 5,57; S, 17,01

Продолжение Таблицы 7

	Сигналы в спектре ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.)	Элементный анализ	
		найдено (%)	вычислено (%)
P16	8,06–7,46 (м, 8H); 4,32 (м, 2H); 2,50–0,40 (м, 39H)	C, 64,77; H, 5,50; N, 7,53; S, 17,99	$\text{C}_{48}\text{H}_{49}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}_5$. C, 64,90; H, 5,56; N, 7,88; S, 18,05
P17	8,30–7,00 (м, 18 H); 5,50–4,00 (м, 6 H); 2,90–0,50 (м, 69 H)	C, 63,07; H, 4,40; N, 7,99; S, 19,24	$\text{C}_{94}\text{H}_{93}\text{N}_{11}\text{O}_2\text{S}_{11}$. C, 64,09; H, 5,32; N, 8,75; S, 20,02

Таблица 8 – Выходы, молекулярные массы и термические свойства **P13–P17**

Полимер	Выход (%)	M_n (кДа) ^а	M_w (кДа)	M_w/M_n	$T_{5\%}$ ($^{\circ}\text{C}$) ^б
P13	78	17,5	32,0	1,83	318
P14	85	19,4	37,3	1,92	340
P15	80	18,5	38,9	2,10	350
P16	71	13,5	39,2	2,90	385
P17	79	16,1	30,6	1,90	385

(а) Определено ГПХ в хлороформе по полистирольному стандарту; (б) температура 5%-ной потери массы, определено ТГА в атмосфере азота, скорость нагревания $10^{\circ}/\text{мин}$

Энергии ВЗМО и НСМО полимеров **P13–P17** равны $-5,34/-3,52$, $-5,73/-3,76$, $-5,54/-3,80$, $-5,44/-3,84$ и $-5,10/-3,83$ эВ, соответственно, а величины E_g^{ex} равны 1,82, 1,97, 1,74, 1,60 и 1,27 эВ (Рисунок 22 (а, б), Таблица 9). Все полимеры обладают низкими энергиями $E_{\text{НСМО}}$ ($-3,52 \dots -3,85$ эВ), которые на $0,3 \dots 0,6$ эВ превышают энергию НСМО PC_{71}BM , что благоприятно для перехода фотовозбужденных электронов от полимера к производному фуллерена.

Таблица 9 – Основные оптические и электрохимические свойства **P13–P17**

Полимер	$\lambda_{\text{макс}}$, нм (раствор) ^а	$\lambda_{\text{макс}}$, нм (пленка) ^б	$E_g^{\text{опт}}$, эВ ^в	$E_{\text{ок}}^{\text{нач}}$, эВ	$E_{\text{ВЗМО}}$, эВ ^в	$E_{\text{восст}}^{\text{нач}}$, эВ	$E_{\text{НСМО}}$, эВ ^в	E_g^{ex} , эВ
P13	396, 528	396, 556	1,74	0,86	-5,34	-0,96	-3,52	1,82
P14	295, 434	456	1,84	1,25	-5,73	-0,72	-3,76	1,97
P15	296, 452	472	1,76	1,06	-5,54	-0,68	-3,80	1,74
P16	378, 524	384, 556	1,50	0,96	-5,44	-0,64	-3,84	1,60
P17	380, 547	380, 560	1,18	0,65	-5,10	-0,62	-3,83	1,27

(а) в растворе хлороформа; (б) пленка получена из хлорбензола; (в) $E_{\text{ВЗМО}}/E_{\text{НСМО}} = (E_{\text{ок/восст}}^{\text{нач}} + 4,48)$ эВ, $E_g^{\text{опт}} = 1240/\lambda_{\text{край(в пленке)}}$.

Со структурной точки зрения полимеры **P13–P17** можно разделить на две основные группы: к первой относятся полимеры **P13–P15**, имеющие структуру Д–А и различающиеся только одним донорным звеном. В ряду **P13–P15** происходит постепенное понижение величины $E_{\text{НСМО}}$ от $-3,52$ до $-3,80$ эВ. Поскольку акцепторные

фрагменты, из которых построены **P13–P15** одинаковы, то данное различие обусловлено электронным влиянием донорного структурного блока.

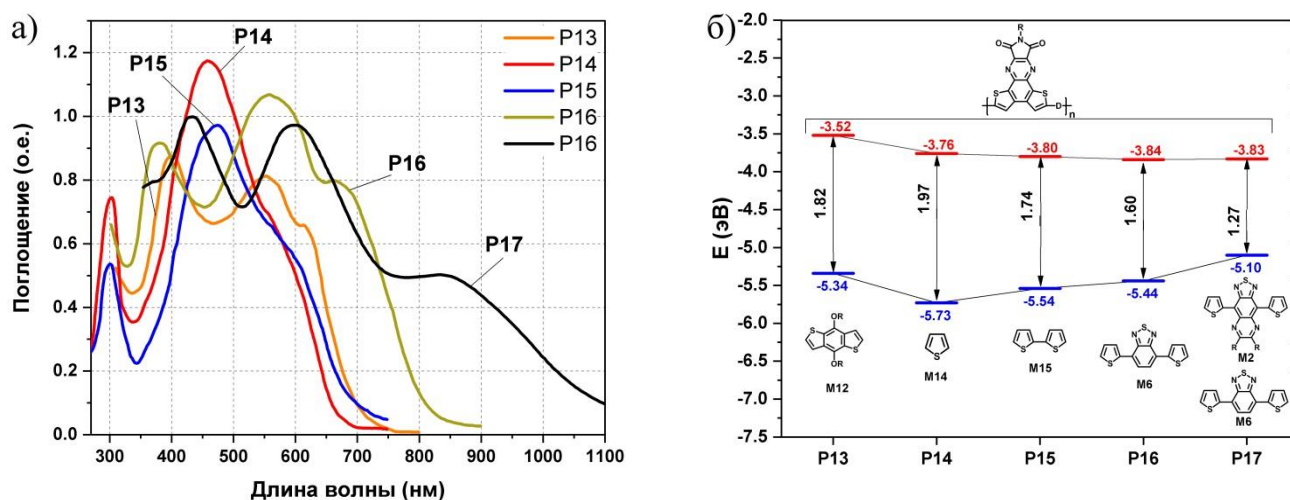


Рисунок 22 – (а) Спектры поглощения пленок полимеров **P13–P17** и (б) энергии граничных МО полимеров **P13–P17**

Действительно, наиболее высокая энергия $E_{\text{НСМО}}$ характерна для полимера **P13** (–3,52 эВ), для него же характерна наибольшая $E_{\text{ВЗМО}}$ (–5,34 эВ), что обусловлено мощным электронно–донорным влиянием двух алкоксильных заместителей в структуре БДТ–блока **M12** (измеренные нами энергии ВЗМО/НСМО фрагмента **M12–H₂** равны –4,83/–1,45 эВ). Различие энергий ВЗМО/НСМО для полимеров **P14** (–5,73/–3,76 эВ) и **P15** (–5,54/–3,80 эВ) объясняется тем, что битиофеновый фрагмент **M15** обладает более сильными электронно–донорными свойствами, по сравнению с одиночным тиофеновым циклом **M14** (энергии ВЗМО/НСМО составляют –6,05/–2,02 и –5,97/–0,97 эВ для **M15–H₂** и **M14–H₂**, соответственно). Дальнейшее уменьшение E_g происходит при переходе к полимерам второй группы **P16** ($E_g = 1,60$ эВ) и **P17** ($E_g = 1,27$ эВ), имеющим структуры Д–А1–Д–А2 и Д–А1–Д–А2–Д–А3, в которых чередуются два или три различных электронно–акцепторных структурных блока. При этом в ряду **P14–P17** энергии $E_{\text{НСМО}}$ остаются практически неизменными (изменение в пределах $\pm 0,04$ эВ), а уменьшение величины E_g происходит за счет роста энергии $E_{\text{ВЗМО}}$. Как будет показано далее, это приводит к уменьшению напряжения V_{xx} в ряду фотоэлементов на основе **P14–P17**. Тем не менее, за счет уменьшения E_g светопоглощение полимеров растет в ряду **P14–P17** (Рисунок 22 а), что должно приводить к росту величин тока $J_{\text{кз}}$ ПСФ на их основе. Заметно меньшие величины E_g полимеров **P16** и **P17** (1,60 и 1,27 эВ) указывают на эффективность стратегии использования двух и более чередующихся акцепторных блоков в макромолекуле для улучшения светопоглощения полимеров.

Вольт–амперные характеристики ПСФ на основе **P13 – P17** приведены на Рисунке 23, а основные параметры – в Таблице 10.

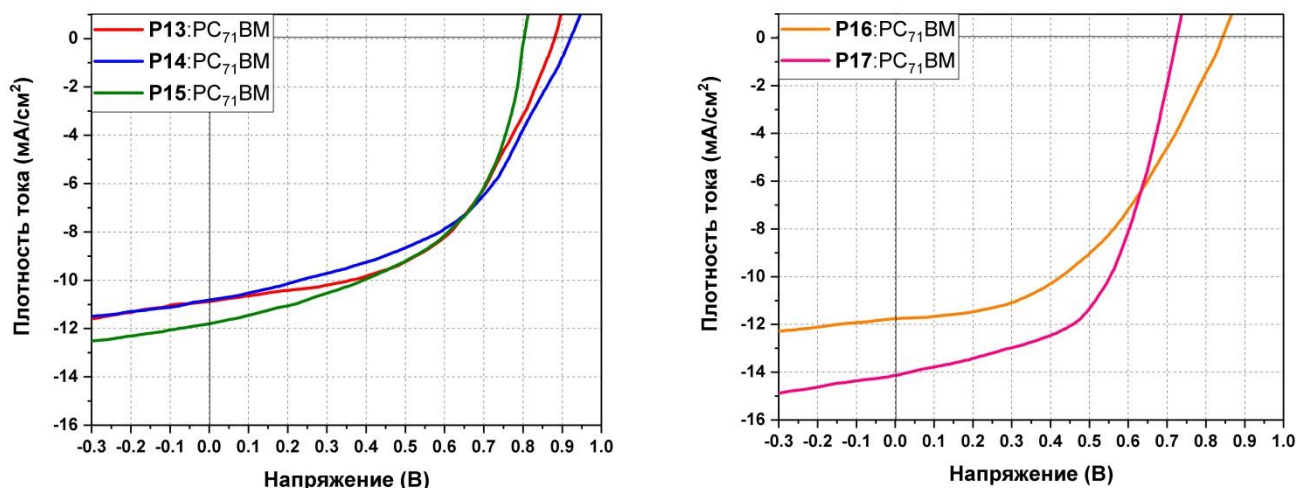


Рисунок 23 – Вольт–амперные характеристики ПСФ на основе **P13 – P17**

На Рисунке 24 показаны также корреляции между наблюдаемыми величинами напряжения V_{xx} ПСФ и величинами энергий $E_{ВЗМО}$ соответствующих полимеров **P13–P17**, а также соответствующие величины КПД. Видно, что наибольшее напряжение V_{xx} (0,92 В) достигнуто ПСФ на основе полимера **P14** с наименьшей энергией ВЗМО (–5,73 эВ); наоборот, наиболее высокая величина $E_{ВЗМО}$ (–5,10 эВ в случае полимера **P17**) соответствует наименьшему напряжению разомкнутой цепи (0,72 В) соответствующего фотоэлемента. При переходе к полимерам **P16** и **P17** происходит значительное повышение КПД соответствующих ПСФ до 6,56 и 7,22%, соответственно, по сравнению с ПСФ на основе **P13**, **P14** и **P15** (5,55, 5,54 и 5,62%). Это связано с улучшением светопоглощения благодаря уменьшению величины E_g полимеров, что приводит к росту величин тока $J_{кз}$ до 11,92 и 14,12 mA/cm^2 соответственно (Рисунок 24, Таблица 10).

Таблица 10 – Основные параметры ПСФ на основе полимеров **P13–P17**

Активный слой	DIO	$J_{кз}$ (mA/cm^2)	V_{xx} (В)	FF	КПД (%)
P13:PC₇₁BM^a	–	7,84	0,92	0,50	3,61
	+	10,34	0,88	0,61	5,55
P14:PC₇₁BM^a	–	7,92	0,96	0,48	3,65
	+	10,76	0,92	0,56	5,54
P15:PC₇₁BM^a	–	9,04	0,84	0,52	3,95
	+	11,82	0,80	0,60	5,67
P16:PC₇₁BM^б	–	9,26	0,88	0,54	4,40
	+	11,92	0,86	0,64	6,56
P17:PC₇₁BM^в	–	10,86	0,78	0,55	4,66
	+	14,12	0,72	0,71	7,22

(а) Структура ПСФ ИТО/PEDOT:PSS/полимер:PC₇₁BM/Al; пленки из хлороформа (CF), либо смеси CF/DIO; (б) структура ПСФ ИТО/PEDOT:PSS/**P16:PC₇₁BM**/Al; пленки из хлорбензола (CB), либо из смеси CB/DIO; (в) структура ПСФ ИТО/PEDOT:PSS/**P16:PC₇₁BM/PFN**/Al; пленки из дихлорбензола (DCB), либо из смеси DCB/DIO

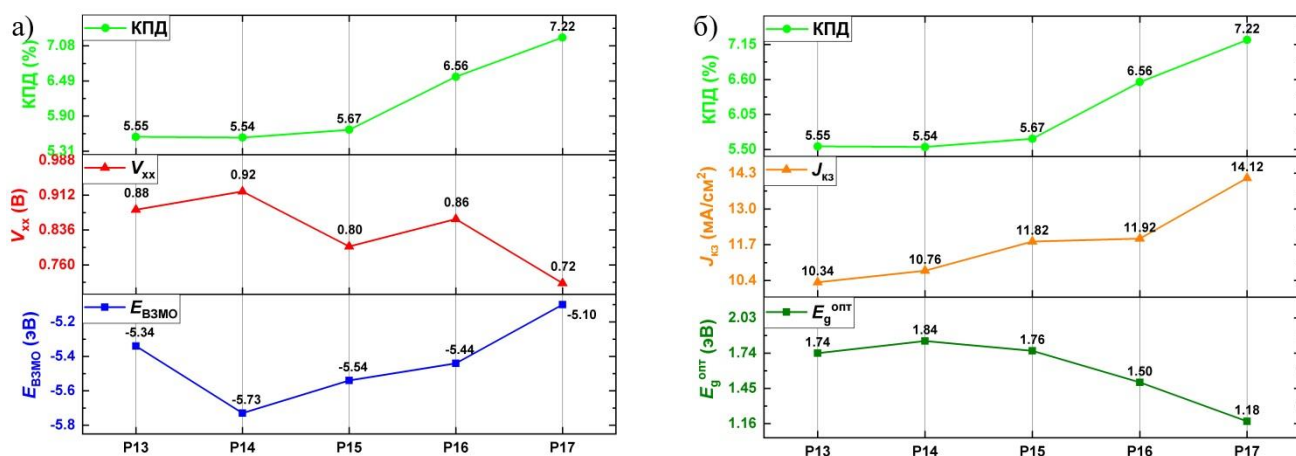


Рисунок 24 – Корреляции (а) величин энергий E_{V3MO} и напряжений V_{xx} , (б) величин E_g^{opt} и J_{kz} фотоэлементов на основе полимеров **P13–P17**.

С точки зрения структурных особенностей, нужно отметить, что основная цепь полимеров **P16** и **P17** содержит не один тип акцепторных фрагментов, а акцепторные фрагменты двух (**P16** – фрагменты **M13** и бензотиадиазола) и трех типов (**P17** – фрагменты **M13**, тиadiaзола и тиadiaзолохиноксалина). При этом в ряду **P14–P17** энергии E_{HOMO} остаются практически неизменными (изменение в пределах $\pm 0,04$ эВ), а уменьшение E_g происходит за счет роста энергии E_{V3MO} . Как видно из Рисунка 24 (а), это приводит к уменьшению напряжения V_{xx} в ряду фотоэлементов на основе **P14–P17**. Тем не менее, за счет уменьшения ширины запрещенной зоны светопоглощение полимеров растет в ряду **P14–P17**, что приводит к росту величин тока J_{kz} и суммарного КПД фотоэлементов. Таким образом, на примере данной серии полимеров видно, что использование нескольких акцепторных блоков различной природы при построении цепи полимера (т.е. синтез структур типа Д–А1–Д–А2 и подобных) является эффективным подходом к улучшению характеристик полимеров для солнечных фотоэлементов.

3. Полимеры с фрагментами тиadiaзолохиноксалинов

В последние годы исследовано большое количество ПСФ на основе полимеров с поглощением в ИК области. Наиболее эффективно спектр поглощения сдвигается в ближнюю ИК область при использовании сильно акцепторных структурных фрагментов на основе производных тиadiaзолохиноксалина (TDQ), бензобистиadiaзола (BBT) и пиразинохиноксалина (PQx) (Рисунок 25).

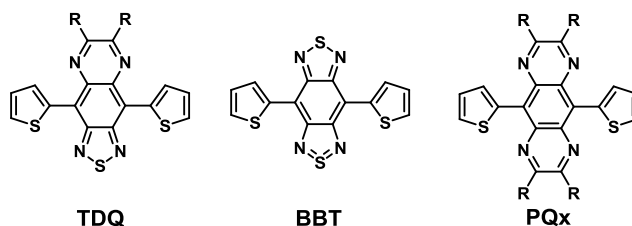


Рисунок 25 – Примеры акцепторных блоков на основе тиadiaзолохиноксалина (TDQ), бензобистиadiaзола (BBT) и пиразинохиноксалина (PQ).

Однако в подавляющем большинстве случаев ПСФ на основе ИК–поглощающих полимеров обладали КПД менее 1%, в основном из-за низкого внешнего квантового выхода в ближней ИК–области. Основной причиной этого является неэффективность переноса фотовозбужденных электронов от полимерного донора в фазу PC₇₁BM из-за близости энергий E_{HOMO} полимеров и производного фуллерена [J. Hai *et al.*, New J. Chem., 2014, 38, 4816; J. Yu *et al.*, Polymer, 2015, 79, 12]. Для дальнейшего улучшения свойств TDQ-полимеров необходимо синтезировать полимеры с точно заданными энергиями HOMO, превышающими энергию HOMO акцептора не менее чем на 0,3 эВ, для обеспечения эффективности диссоциации образующихся экситонов. В свою очередь, влияние на величины энергии HOMO полимеров возможно осуществлять путем подбора структуры используемых мономеров.

Синтез нового акцепторного тиадиазолохиноксалинового мономера M18

Новый мономер **M18** синтезирован по схеме, содержащей 13 стадий (Рисунок 26); ключевым предшественником является дикетон **51**, полученный в несколько стадий из стеариновой кислоты. Дикетон **51** взаимодействует с другим ключевым соединением – диамином **57** с образованием производного феназина **58**, которое бромруется NBS с образованием целевого мономера **M18**.

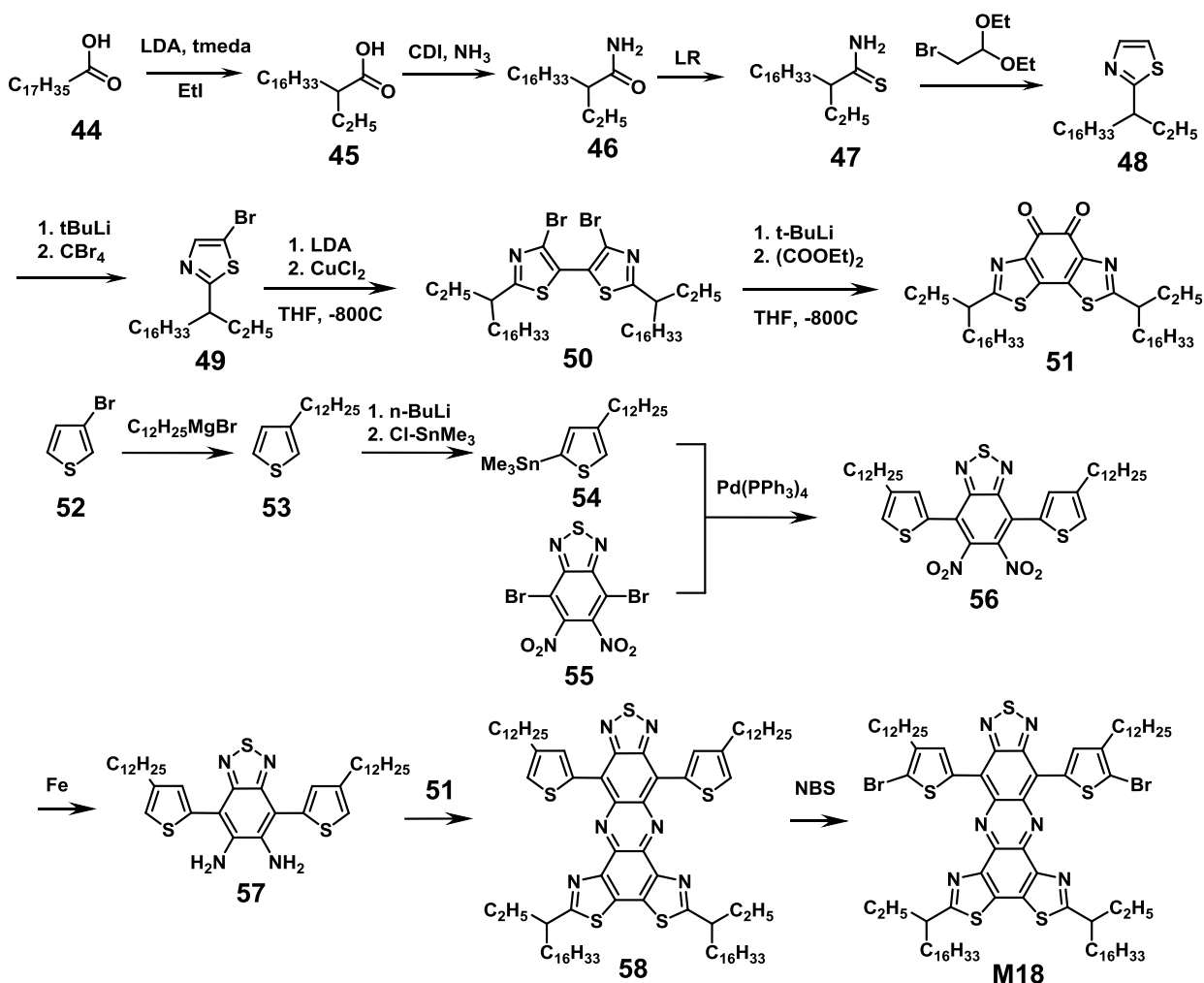


Рисунок 26 – Схема получения нового мономера **M18**

Мономер **M18** полностью охарактеризован спектроскопией ЯМР ^1H , ^{13}C , элементным анализом, оптические и электронные свойства нового мономера были изучены при помощи спектроскопии поглощения в УФ и видимой областях, циклической вольтамперометрии и расчетными методами. На Рисунке 27 представлена рассчитанная методом DFT структура **M13**, соответствующая минимуму энергии, а также распределение граничных МО в пределах фрагмента.

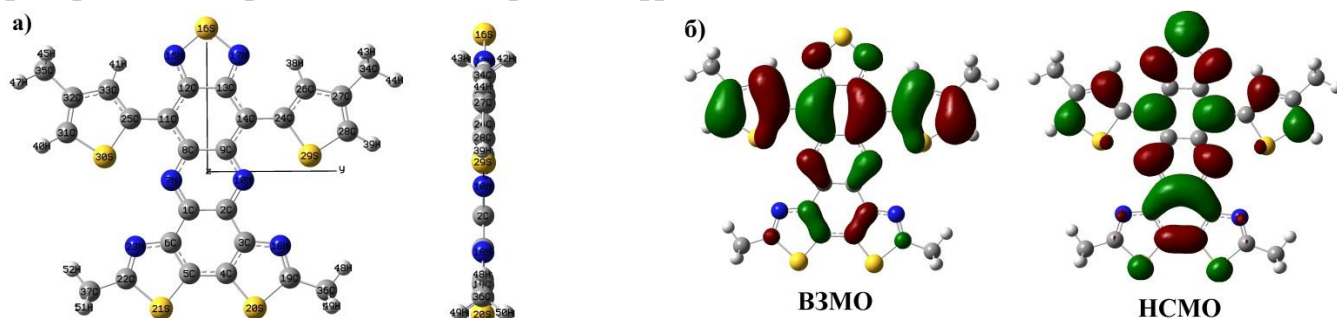


Рисунок 27 – Фронтальная и боковая проекции (а) и распределение граничных орбиталей фрагмента **M18**, рассчитанные методом DFT// B3LYP/6-31+G(d,p).

Как ожидалось, мономер **M18** обладает плоской и полностью сопряженной структурой; наибольшую плотность ВЗМО имеет на боковых тиафеновых циклах и центральном бензольном цикле, в то время как НСМО сосредоточена в основном на акцепторных фрагментах – тиадиазольном и феназиновом. Рассчитанные величины $E_{\text{ВЗМО}}/E_{\text{НСМО}}$ составили $-5,34/-3,80$ эВ, величина $E_g = 1,54$ эВ (Таблица 11).

Таблица 11 – Потенциалы окисления, восстановления, максимумы поглощения, величины $E_g^{\text{опт}}$ и энергии ВЗМО/НСМО соединения **M18**.

	$E_{\text{ок}}$ (В) ^а	$E_{\text{ВЗМО}}$ (эВ) ^б	$E_{\text{ВЗМО}}^{\text{T}}$ (эВ) ^г	$E_{\text{восс}}$ (В) ^а	$\lambda_{\text{max}} (\text{CH}_2\text{Cl}_2)^{\text{б}}$	$E_g^{\text{опт}}$ (эВ)	$E_{\text{НСМО}}$ (эВ) ^б	$E_{\text{НСМО}}^{\text{T}}$ (эВ) ^г
M18	0,389	-4,86	-5,34	-0,816	258, 337, 410, 424, 832	1,33 ^б	-3,66	-3,80

(а) измерено в 0,15 М растворе $(\text{Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$ в CH_2Cl_2 на Pt рабочем электроде и Ag/AgCl электроде сравнения со скоростью развертки потенциала 100 мВ/с; величины относительно Fc/Fc^+ ; (б) $E_{\text{ВЗМО/НСМО}} = -e(E_{\text{ок}}/E_{\text{восс}} + 4,48)$, где 4,48 эВ – потенциал Fc/Fc^+ относительно вакуума; (в) измерено в $2,5 \times 10^{-5}$ М растворе CH_2Cl_2 , $E_g^{\text{опт}} = 1240/\lambda_{\text{край}}$; (г) рассчитано методом DFT// B3LYP/6-31+G(d,p)

Максимумы поглощения мономера **M18** в растворе CH_2Cl_2 находятся при 258, 337, 410, 424, 832 нм; величина $E_g^{\text{опт}}$ равна 1,33 эВ, что примерно на 0,2 эВ меньше расчетной величины (Рисунок 28, Таблица 11). Потенциалы окисления и восстановления в 0,15 М растворе TBAPF_6 в CH_2Cl_2 равны 0,389 и -0,816 В относительно Fc/Fc^+ . Величины энергий ВЗМО/НСМО составили $-4,86/-3,66$ эВ. Низкая энергия НСМО указывает на сильный электронно-акцепторный характер мономера **M18**.

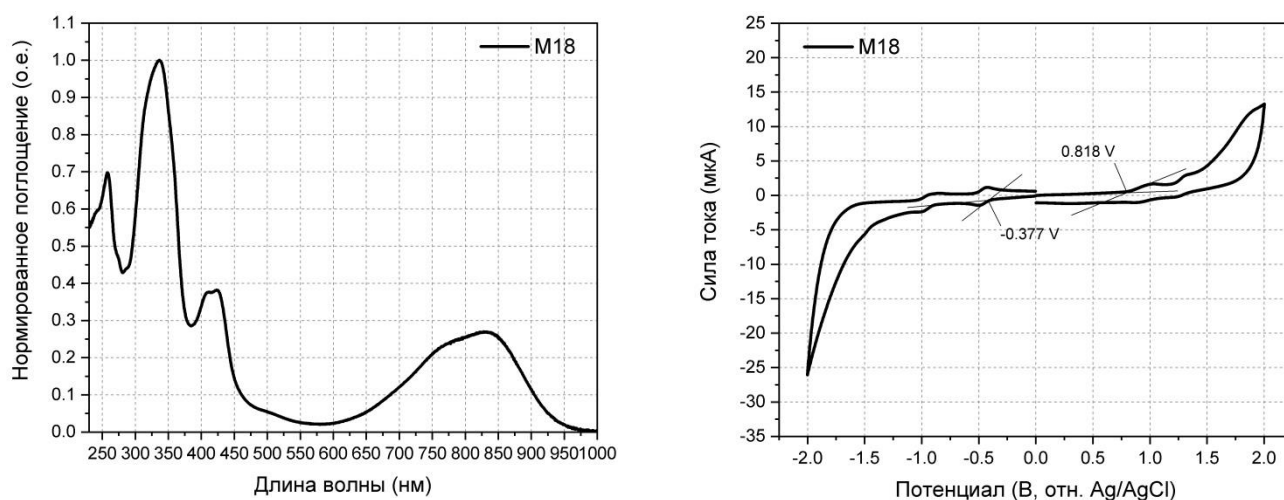


Рисунок 28 – Спектры поглощения (а) и вольтамперограммы (б) мономера **M18**.

Сопряженные полимеры с фрагментом **M18** и фотоэлементы на их основе

При помощи поликонденсации по Стилле была синтезирована серия новых полимеров **P18–P20** (Рисунок 29) на основе нового тиадиазолохиноксалинового фрагмента **M18**. В качестве сомономеров использовались мономеры **M12**, **M16** и **M17** с фрагментами бензодитиофена и дитиеносилола с концевыми триметилстаннильными группами. Структура и состав полимеров **P18–P20** доказаны ЯМР ^1H и элементным анализом (Таблица 12); молекулярные массы **P18–P20** равны 8,5–10,4 кДа, индексы полидисперсности – 1,63–1,94, температуры разложения – 335–408 $^{\circ}\text{C}$ (Таблица 13).

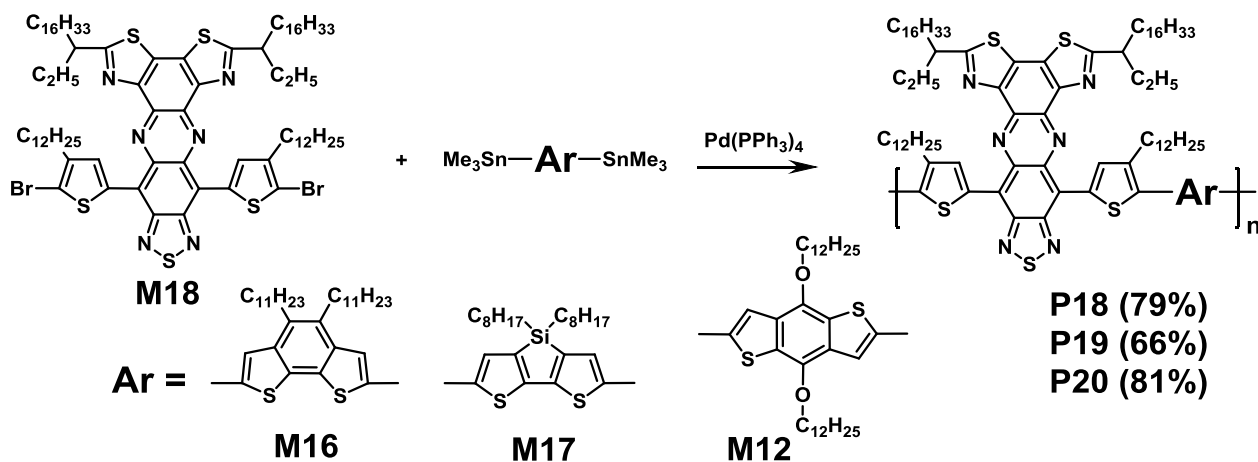


Рисунок 29 – Схемы получения новых полимеров **P18–P20**

Таблица 12 – Данные элементного анализа и ЯМР ^1H полимеров **P13–P17**

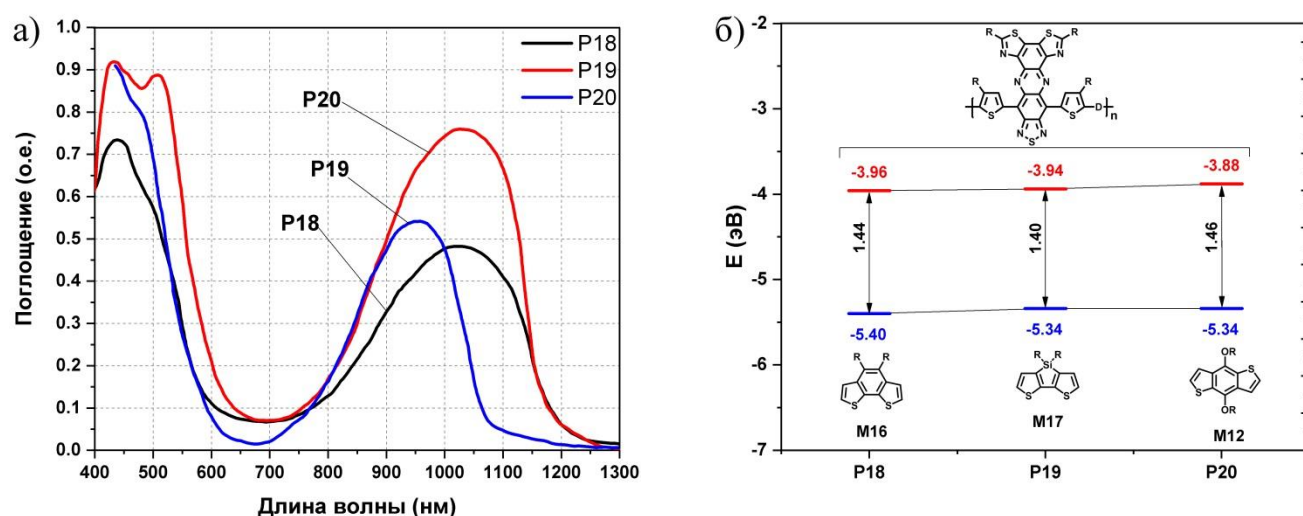
	Сигналы в спектре ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.)	Элементный анализ	
		найдено (%)	вычислено (%)
P18	9,9–7,11 (м, 4H); 3,49–0,8 (м, 178 H)	C, 73,49; H, 9,58; N, 4,14; S, 11,54	$\text{C}_{116}\text{H}_{178}\text{N}_6\text{S}_7$. C, 74,06; H, 9,54; N, 4,47; S, 11,93
P19	9,38 (с, 2H); 7,50 (с, 2H); 3,50 (м, 2H); 3,15 (м, 4H); 2,25–0,70 (м, 156H)	71,53; H, 9,18; N, 4,24; S, 12,04	$\text{C}_{108}\text{H}_{166}\text{N}_6\text{S}_7\text{Si}$. C, 72,02; H, 9,29; N, 4,67; S, 12,46
P20	9,50 (с, 2H); 7,75 (с, 2H); 3,42 (м, 2H); 3,21 (м, 4H); 2,25–0,70 (м, 168H)	C, 73,86; H, 9,28; N, 3,95; S, 11,21	$\text{C}_{118}\text{H}_{182}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_7$. C, 73,01; H, 9,45; N, 4,33; S, 11,56

Таблица 13 – Выходы, молекулярные массы и термические свойства **P13–P17**

Полимер	Выход (%)	M_n (кДа) ^а	M_w (кДа)	M_w/M_n	$T_{5\%}$ (°C) ^б
P18	79	8,5	13,8	1,63	377
P19	66	8,3	20,2	1,57	408
P20	81	10,4	13,0	1,94	335

(а) Определено ГПХ в хлороформе по полистирольному стандарту; (б) температура 5%-ной потери массы, определено ТГА в атмосфере азота, скорость нагревания 10⁰/мин

Благодаря очень сильному акцепторному влиянию тиадиазолохиноксалинового фрагмента **M18** спектры поглощения пленок полимеров **P18–P20** оказались сдвинутыми в ближнюю ИК-область, с максимумами поглощения при 1026, 1022 и 952 нм (Рисунок 30, Таблица 14).

Рисунок 30 – Спектры поглощения пленок **P18–P20** и диаграмма ВЗМО/НСМОТаблица 14 – Основные оптические и электрохимические свойства **P18–P20**

	$\lambda_{\text{макс}}$, нм (раствор) ^а	$\lambda_{\text{макс}}$, нм (пленка) ^б	$E_g^{\text{опт}}$, эВ ^г	$E_{\text{ок}}^{\text{нач}}$, эВ ^б	$E_{\text{вос}}^{\text{нач}}$, эВ ^б	$E_{\text{ВЗМО}}$, эВ ^г	$E_{\text{НСМО}}$, эВ ^г	$E_g^{\text{эх}}$, эВ
P18	426, 964	430, 1026	1,08	1,00	–0,44	–5,40	–3,96	1,44
P19	358, 432, 964	358, 439, 1022	1,08	0,94	–0,46	–5,34	–3,94	1,40
P20	332, 429, 886	345, 439, 952	1,16	0,94	–0,52	–5,34	–3,88	1,46

(а) В хлороформе; (б) пленка из хлороформа; (в) относительно Fc/Fc^+ ; (г) $E_{\text{ВЗМО}}/E_{\text{НСМО}} = (E_{\text{ок/вос}}^{\text{нач}} + 4,48)$ эВ, $E_g^{\text{опт}} = 1245/\lambda_{\text{край}}$ (в пленке)

Величины $E_g^{\text{опт}}$ составляют 1,08, 1,08 и 1,16 эВ. Край поглощения пленок полимеров **P18** и **P20** сдвинут по сравнению с положением края поглощения **P19** примерно на 55 нм в красную область. Величины энергий $E_{\text{ВЗМО}}$ полимеров **P18**, **P19** и **P20** отличаются незначительно и равны –5,40, –5,34 и –5,34 эВ, соответственно, что близко к величинам для «идеального» полимера и может приводить к высоким значениям $V_{\text{хх}}$ соответствующих ПСФ. Небольшие различия в величинах $E_{\text{ВЗМО}}$, очевидно, обусловлены различием строения донорных фрагментов – изомерных производных бензодитиофена

(**M12** и **M16**) и производного дитиеносилола (**M17**). Полимеры **P18**, **P19** и **P20** обладают низкими энергиями $E_{\text{НСМО}}$ ($-3,96$, $-3,94$ и $-3,88$ эВ), которые близки к величине $-4,0$ эВ, особенно в случае полимера **P18**. Данные величины типичны для полимеров на основе производных тиадиазолохиноксалина, известных в литературе. Именно в этом проявляется сильнейшее электронно-акцепторное влияние тиадиазолохиноксалинового структурного фрагмента, для которого величины $E_{\text{НСМО}}$ обычно составляют $-3,5 \dots -4,0$ эВ [H. Li *et al.*, Org. Lett., 2011, 13, 46]. Измеренная нами методом ЦВА величина энергии $E_{\text{НСМО}}$ для **M18** близка к этому значению и равна $-3,66$ эВ (Таблица 11).

Необходимо отметить, что для всех трех полимеров энергии НСМО превышают энергию НСМО фуллеренового акцептора PC_{71}BM (около $-4,2$ эВ), причем эта разница составляет $0,24$, $0,26$ и $0,32$ эВ, соответственно. Эти величины «энергетического зазора» между НСМО донора и акцептора близки к $0,3$ эВ, что обычно считается минимальным значением для эффективного электронного переноса от донора к акцептору. Однако недавно было показано, что в ряде случаев разделение зарядов может быть эффективным при величинах «энергетического зазора» заметно меньших $0,3$ эВ [W. Li *et al.*, J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, 2231]; это позволяет утверждать, что **P18–P20** могут быть использованы в качестве электронных доноров для ПСФ.

Рабочие характеристики ПСФ на основе **P18**, **P19** или **P20** приведены в Таблице 15, на Рисунке 31 представлены вольт–амперные характеристики.

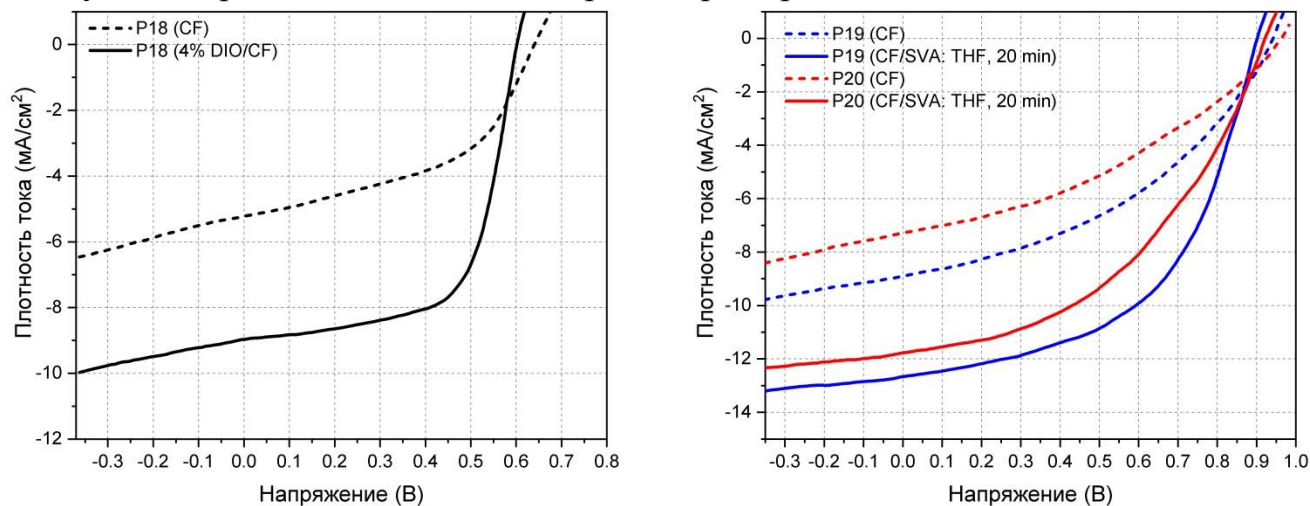


Рисунок 31 – Вольт–амперные характеристики ПСФ на основе **P19** и **P20**

В случае ПСФ на основе **P18** при приготовлении раствора компонентов активного слоя к основному растворителю (хлороформ, CF) были использованы добавки 1,8-дииодоктана (DIO). Наилучшие результаты были достигнуты при содержании добавки, равной 4% (по объему).

Таблица 15 – Основные параметры ПСФ на основе полимеров **P18–P20**

Активный слой	DIO/SVA	$J_{\text{кз}}$ (мА/см ²)	V_{xx} (В)	FF	КПД (%)
P18 :PC ₇₁ BM	–	5,16	0,64	0,51	1,68 ^a
	+	8,92	0,60	0,62	3,24^b
P19 : PC ₇₁ BM	–	7,26	0,96	0,50	3,48 ^a
	+	11,72	0,92	0,62	6,68^B
P20 : PC ₇₁ BM	–	8,84	0,94	0,52	4,32 ^a
	+	12,62	0,90	0,64	7,27^B

(a) Пленки из хлороформа (CF); (б) пленки из хлороформа (CF) с добавкой 4% (об.) динодооктана (DIO);
 (в) выдерживание пленки в парах ТГФ 20 минут при 25°C (SVA – solvent vapor annealing)

В случае же ПСФ на основе **P19** и **P20** максимальный КПД достигнут при выдержке пленки активного слоя в парах ТГФ в течение 20 минут при комнатной температуре перед напылением на него катодного слоя. Достигнутые величины КПД равны 3,26 % (при $J_{\text{кз}} = 8,92$ мА/см², $V_{\text{xx}} = 0,60$ В, FF = 0,62), 6,68 % (при $J_{\text{кз}} = 11,72$ мА/см², $V_{\text{xx}} = 0,92$ В, FF = 0,62) и 7,27 % (при $J_{\text{кз}} = 12,62$ мА/см², $V_{\text{xx}} = 0,90$ В, FF = 0,64) для полимеров **P18**, **P19** и **P20**, соответственно.

Минимальное значение напряжения V_{xx} показали фотоэлементы на основе полимера **P18**, хотя для данного полимера характерны самые низкие величины $E_{\text{ВЗМО}}$ (–5,40 эВ) и $E_{\text{g}}^{\text{опт}}$ (1,08 эВ). Возможная причина в том, что данный полимер имеет самую низкую энергию $E_{\text{НСМО}}$, почти равную –4,0 эВ, что приводит к обратимости переноса электрона от полимера к PC₇₁BM и низкому КПД соответствующих ПСФ (3,24%). Два других полимера, **P19** и **P20**, имеющие в своей структуре более электронно–донорные блоки дитиеносилола **M17** и бензодитиофена **M12** (величины $E_{\text{ВЗМО}} = -5,12$ и –4,83 эВ), обладают немного более высокими энергиями $E_{\text{НСМО}}$ (–3,94 и –3,88 эВ); видимо, такое незначительное увеличение энергии оказывается достаточным для повышения эффективности переноса электрона от полимера к акцептору и связанного с этим повышения величин напряжения V_{xx} до 0,92 и 0,90 В и росту КПД до величин 6,68 и 7,27%, соответственно. Таким образом, тщательный подбор химической структуры донорного и акцепторного структурных фрагментов цепи полимера позволяет синтезировать полимеры с точно заданными величинами энергий $E_{\text{ВЗМО}}/E_{\text{НСМО}}$; существует возможность за счет большой ширины спектра поглощения (малой величины E_{g}) полнее использовать энергию падающего света для преобразования ее в энергию электрического тока. Необходимо отметить, что, насколько нам известно, достигнутая в случае полимера **P20** величина КПД 7,27% является наиболее высокой для ПСФ на основе полимеров с ультрамалой шириной запрещенной зоны, полученных к настоящему времени.

4. Региорегулярные сопряженные полимеры и фотоэлементы на их основе

Как известно, электронные и оптические свойства Д–А–сополимеров сильно зависят от упорядоченности строения макромолекул. На уровне локальной изомерии, в случае, когда повторяющееся звено полимера является асимметричным, желательно добиться точно заданного порядка чередования звеньев в определенной ориентации (Рисунок 32 а, б) [L. Ying *et al.*, Nature Comm., 2017, 8, 14047]. При отсутствии упорядоченности чередования повторяющихся звеньев (голова–хвост, хвост–хвост и т.д.) образующиеся региослучайные полимеры обычно имеют неплоскую основную цепь, что препятствует эффективному сопряжению и делокализации граничных молекулярных орбиталей и понижению их энергий.

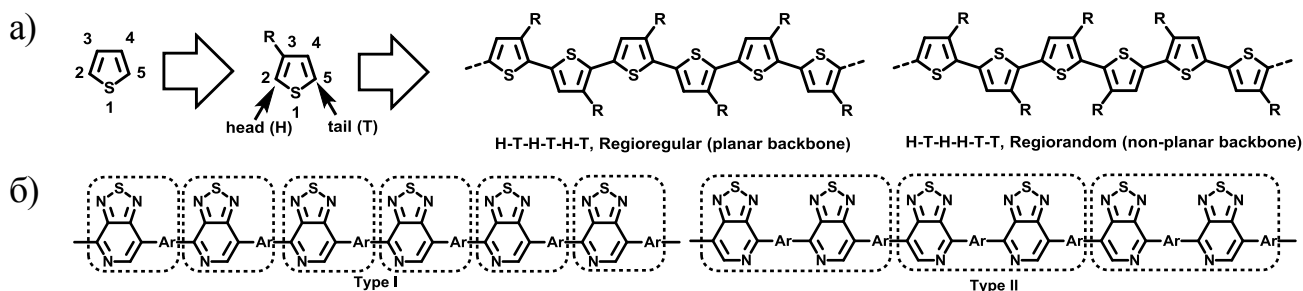


Рисунок 32 – Различные варианты соединения алкилтиофеновых (а) и тиадiazолпиридиновых (б) мономерных звеньев с образованием региорегулярных и региослучайных полимеров

Это приводит к более широкой запрещенной зоне таких полимеров, по сравнению с полимерами с упорядоченным строением основной цепи и к сдвигу поглощения полимера в коротковолновую область спектра, т.е. к уменьшению количества поглощаемого света. Кроме того, региослучайные полимеры обычно аморфны; пространственные контакты между хаотично ориентированными боковыми заместителями препятствуют сближению макромолекул, π –стекинговые взаимодействия становятся затруднены, что приводит к низким зарядотранспортным свойствам полимеров и материалам на их основе.

Для исследования влияния структурной региорегулярности сопряженной полимерной цепи на эффективность ПСФ были синтезированы региорегулярные сополимеры **P21** и **P23–P25** на основе нового макромономера **M20** (Рисунок 33 и 35), а также полимер **P26** на основе нового макромономера **M21**, а также «родительские» полимеры **P22** и **P27** нерегулярного строения (Рисунок 34).

Новые макромономеры **M20** и **M21** синтезированы при помощи контролируемой реакции Стилле, согласно схемам на Рисунке 35.

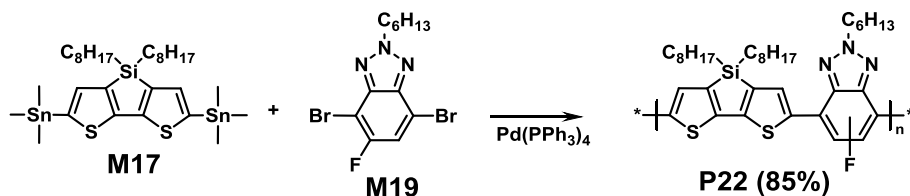


Рисунок 33 – Схемы получения новых полимеров **P21–P25**

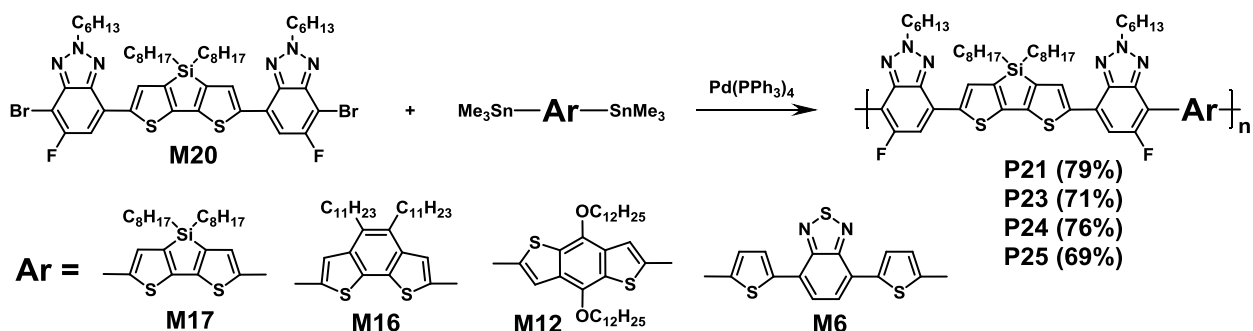
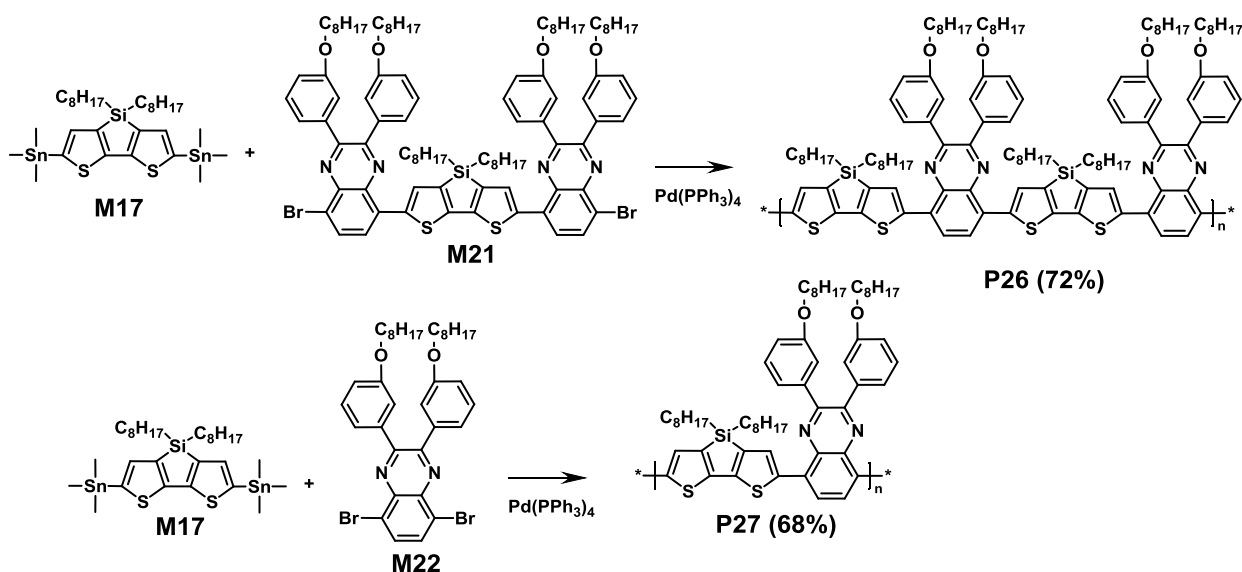
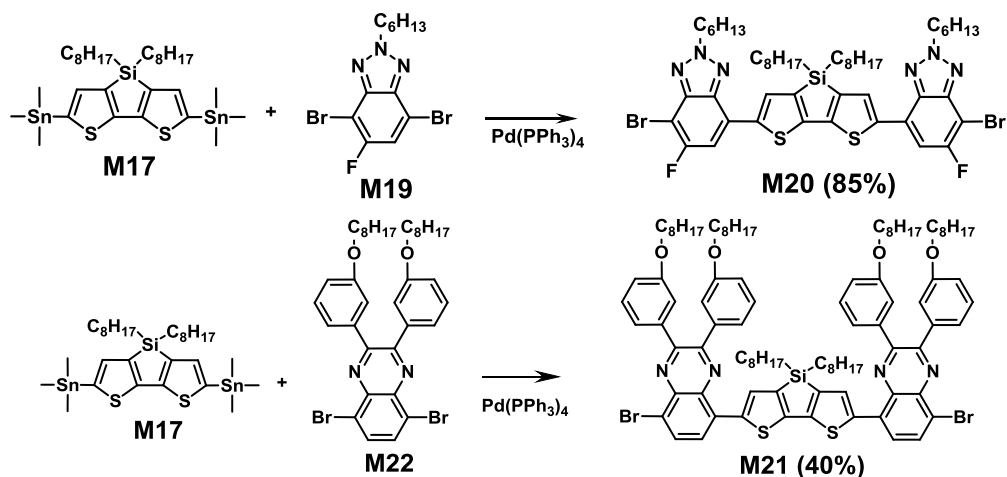


Рисунок 33 – продолжение

Рисунок 34 – Схемы получения полимеров **P26** и **P27**Рисунок 35 – Получение новых мономеров **M20** и **M21**

Полученные полимеры **P21–P27** были охарактеризованы ЯМР ^1H и элементным анализом (Таблица 16), полученные данные полностью подтверждают их строение. Все полимеры **P21–P27** обладают достаточно высокими молекулярными массами (10,4–28,1 кДа), индексами полидисперсности 1,94–3,10, и высокими температурами разложения (350–393 $^{\circ}\text{C}$) (Таблица 17).

Таблица 16 – Данные элементного анализа и ЯМР ^1H полимеров **P21–P27**

	Сигналы в спектре ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.)	Элементный анализ	
		Найдено (%)	Вычислено (%)
P21	8,50–7,00 (м, 6H); 4,85 (м, 4H); 2,27–2,21 (м, 8H); 1,70–0,80 (м, 82 H)	C, 67,59; H, 7,78; N, 6,34; S, 9,79; F, 2,34	$\text{C}_{72}\text{H}_{100}\text{F}_2\text{N}_6\text{S}_4\text{Si}_2$. C, 67,98; H, 7,92; N, 6,61; S, 10,08; F, 2,99
P22	8,50–7,00 (м, 3H); 4,85 (м, 2H); 2,27–2,21 (м, 4H); 1,70–0,80 (м, 41 H)	C, 67,65; H, 7,79; N, 6,32; S, 9,71; F, 2,64	$\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{FN}_3\text{S}_2\text{Si}$. C, 67,98; H, 7,92; N, 6,61; S, 10,08; F, 2,99
P23	8,80–7,31 (м, 6H); 4,89–4,81 (м, 4H); 3,10 (м, 4H); (м, 98H)	C, 70,25; H, 8,03; N, 5,95; S, 9,00	$\text{C}_{80}\text{H}_{112}\text{F}_2\text{N}_6\text{S}_4\text{Si}$. C, 71,06; H, 8,35; N, 6,22; S, 9,49; Si, 2,08
P24	8,81–7,30 (м, 6H); 4,90–4,81 (м, 4H); 4,42 (м, 4H); 2,31–0,90 (м, 102H)	C, 69,02; H, 8,01; N, 5,43; S, 8,55; Si, 1,21	$\text{C}_{82}\text{H}_{116}\text{F}_2\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_4\text{Si}$. C, 69,74; H, 8,28; N, 5,95; S, 9,08; Si, 1,99
P25	8,40–7,31 (м, 10H); 4,83–4,79 (м, 4H); 2,29–0,69 (м, 56H)	C, 64,00; H, 6,04; F, 3,11; N, 9,29; S, 13,61; Si, 2,17	$\text{C}_{62}\text{H}_{70}\text{F}_2\text{N}_8\text{S}_5\text{Si}$. C, 64,55; H, 6,12; F, 3,29; N, 9,71; S, 13,90; Si, 2,43
P26	9,71–7,08 (м, 14H); 4,72 (м, 4H); 2,24– 2,07 (м, 8H); 1,82–0,70 (м, 138 H)	C, 75,01; H, 8,11; N, 2,54; S, 6,53	$\text{C}_{120}\text{H}_{160}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_4\text{Si}_2$. C, 75,58; H, 8,46; N, 2,94; S, 6,73
P27	9,56–7,01 (м, 14H); 3,43 (м, 4H); 2,07–2,0 (м, 8H); 1,72–0,63 (м, 134 H)	C, 75,21; H, 8,25; N, 2,44; S, 6,31	$\text{C}_{60}\text{H}_{80}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Si}$. C, 75,58; H, 8,46; N, 2,94; S, 6,73

Таблица 17 – Выходы, молекулярные массы и термические свойства **P13–P17**

Полимер	Выход (%)	M_n (кДа) ^a	M_w (кДа)	M_w/M_n	$T_{5\%}$ ($^{\circ}\text{C}$) ^b
P21	80	20,8	41,8	2,01	350
P22	80	28,1	58,4	2,08	381
P23	71	12,9	27,1	2,1	392
P24	74	11,1	27,8	2,5	354
P25	85	10,4	20,2	1,94	393
P26	72	15,3	38,3	2,50	336
P27	68	14,1	43,7	3,1	336

(а) Определено ГПХ в хлороформе по полистирольному стандарту; (б) температура 5%-ной потери массы, определено ТГА в атмосфере азота, скорость нагревания $10^{\circ}/\text{мин}$

Все полученные полимеры обладают широкими полосами поглощения в видимой и ближней ИК-областях спектра; для **P21 – P24** максимумы поглощения в пленках расположены при 570–600 нм, а край поглощения примерно при 700–800 нм (Рисунок 36 (а), Таблица 18).

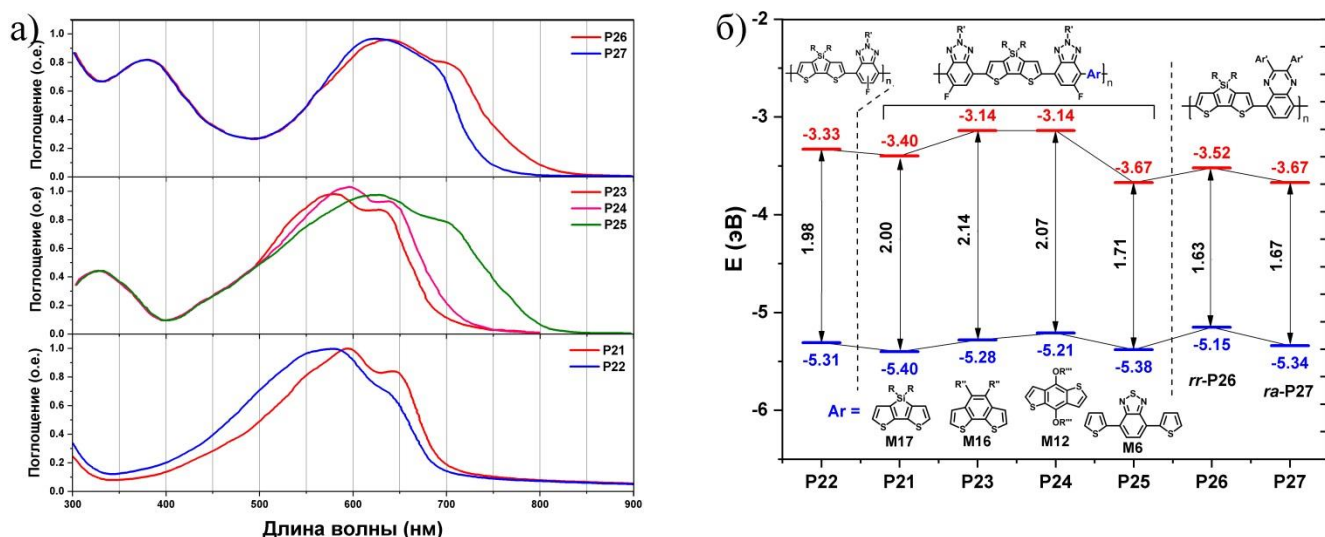


Рисунок 36 – Спектры поглощения пленок и диаграмма МО полимеров **P21–P27**

Данные полимеры образованы сополимеризацией макромономера **M20** с электронно-донорными фрагментами дитиеносилола **M17**, и изомерных производных бензодитиофена **M16** и **M12**, соответственно. При переходе к **P25**, в основной цепи которого чередуются фрагменты **M20** и акцепторные блоки дитиенилбензотиадиазола **M6**, происходит сдвиг спектра поглощения в длинноволновую область (максимум при 700 нм), а край поглощения сдвигается до примерно 800 нм.

Таблица 18 – Основные оптические и электрохимические свойства **P21–P27**

Полимер	λ_{max} , нм (раствор) ^а	λ_{max} , нм (пленка) ^б	$E_g^{\text{опт}}$, эВ ^в	$E_{\text{ок}}^{\text{нач}}$, В ^в	$E_{\text{ВЗМО}}$, эВ ^г	$E_{\text{восс}}^{\text{нач}}$, В ^в	$E_{\text{НСМО}}$, эВ ^г	$E_g^{\text{эх}}$, эВ
P21	282, 568	284, 592	1,75	0,92	–5,40	–1,08	–3,40	2,00
P22	280, 553	281, 578	1,79	0,83	–5,31	–1,15	–3,33	1,98
P23	548	580	1,83	0,80	–5,28	–1,26	–3,14	2,14
P24	562	600	1,76	0,73	–5,21	–1,26	–3,14	2,07
P25	320, 554	650, 700	1,53	0,90	–5,38	–0,81	–3,67	1,71
P26	361, 612	379, 636	1,54	0,67	–5,15	–0,88	–3,52	1,63
P27	361, 592	378, 620	1,62	0,86	–5,34	–0,76	–3,67	1,67

(а) В растворе хлороформа, (б) пленки получены из хлороформа, (в) относительно Fc/Fc^+ , (г) $E_{\text{ВЗМО}}/E_{\text{НСМО}} = (E_{\text{ок/восс}}^{\text{нач}} + 4,48)$ эВ, $E_g^{\text{опт}} = 1240/\lambda_{\text{край(в пленке)}}$, $E_g^{\text{эх}} = E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{НСМО}}$

Полимеры **P26** и **P27**, состоящие из чередующихся фрагментов дитиеносилола **M17** и хиноксалина **M22**, имеют формально одинаковое строение основной цепи. Однако можно предположить, что использование при синтезе **P26** протяженного мономерного звена **M21** приведет к более совершенному строению основной цепи, по сравнению с **P27**, что может отразиться на его свойствах. Действительно, если сравнить спектры поглощения пленок **P26** и **P27** (Рисунок 36 а), то видно, что **P26** имеет выраженное плечо

на длинноволновой полосе поглощения, обусловленное более эффективной упаковкой макромолекул в твердой фазе. Это приводит к уменьшению величины $E_g^{\text{опт}}$ до 1,54 эВ, что заметно меньше величины для менее упорядоченного **P27** (1,62 эВ). Аналогичная закономерность наблюдается в спектрах полимеров **P21** и **P22** (Рисунок 36 а): более упорядоченный полимер **P21** обладает более эффективным поглощением в длинноволновой области спектра.

Как видно из диаграммы на Рисунке 36 (б), все исследованные полимеры обладают довольно низкими значениями энергий $E_{\text{ВЗМО}}$, расположенными в интервале $-5,40 \dots -5,15$ эВ, что является благоприятным для достижения высоких значений напряжения разомкнутой цепи V_{xx} фотоэлементов. Можно видеть, что величины $E_{\text{ВЗМО}}$ увеличиваются в ряду полимеров **P21**, **P23** и **P24**, синтезированных на основе макромономера **M20**. Наименьшей энергией $E_{\text{ВЗМО}}$ ($-5,40$ эВ) обладает полимер **P21**, в котором в качестве сомономера использован дитиеносилольный донорный фрагмент. При переходе к производным бензодитиофена **M16** и **M12** $E_{\text{ВЗМО}}$ возрастает до $-5,28$ и $-5,21$ эВ, соответственно. Это соответствует порядку возрастания электронно-донорных свойств фрагментов **M16** < **M17** < **M12**, что согласуется с порядком изменения энергий ВЗМО данных мономерных фрагментов (величины $E_{\text{ВЗМО}}$, измеренные нами при помощи ЦВА, равны $-5,42$, $-5,12$, $-4,83$ эВ). Величины E_g для **P21**, **P23**, **P24** равны 2,00, 2,14 и 2,07 эВ, т.е. данные полимеры являются довольно широкозонными.

Использование мономера **M6** в составе которого имеется бензотиадиазольный (BT) фрагмент позволило получить полимер **P25** со структурой Д1–А1–Д2–А2–Д2 с заметно меньшей величиной E_g (1,71 эВ), при этом происходит понижение как энергии $E_{\text{ВЗМО}}$ ($-5,38$ эВ), так и $E_{\text{НСМО}}$ ($-3,67$ эВ). Очевидно, это является следствием акцепторного влияния бензотиадиазольного фрагмента, который является более сильным акцептором, чем входящий в макромономер 5-фторбензотриазольный фрагмент **M19** (энергии $E_{\text{НСМО}}$ равны $-3,7$ эВ [J. D. Yuen *et al.*, Energy Environ. Sci., 2013, 6, 392] и $-1,77$ эВ (определена нами методом ЦВА), соответственно); таким образом, чередование нескольких типов донорных и нескольких типов акцепторных фрагментов в цепи полимера является эффективным подходом к улучшению оптических и электронных свойств полимеров для ПСФ. Несмотря на то, что полимер **P26** обладает более длинноволновым поглощением, по сравнению с аналогом **P27** (Рисунок 36 а), энергии граничных МО $E_{\text{ВЗМО}}/E_{\text{НСМО}}$ полимера **P26** ($-5,15/-3,52$ эВ) заметно выше (примерно на 0,2 эВ) величин для **P27** ($-5,34/-3,67$ эВ). Противоположный эффект наблюдается при сравнении полимеров **P21** и **P22**, которые также имеют одинаковую структуру основной цепи, а различие заключается лишь в том, что в **P21** атомы фтора ориентированы строго упорядочено вдоль цепи, в то время как в **P22** их ориентация хаотична, т.к. никак не контролируется в процессе синтеза. Энергии $E_{\text{ВЗМО}}/E_{\text{НСМО}}$ для более упорядоченного полимера **P21** ($-5,40/-3,40$ эВ) заметно ниже, чем у региослучайного **P22** ($-5,31/-3,33$ эВ), а максимум поглощения **P21** (592 нм в пленке)

заметно сдвинут в красную область по сравнению с величиной для **P22** (578 нм). Можно заключить, что использование при синтезе готовых А–Д–А-структурных блоков может привести как к понижению значений $E_{\text{ВЗМО}}/E_{\text{НСМО}}$ у региорегулярных полимеров по сравнению с нерегиорегулярными, так и к обратному эффекту.

Вольт–амперные зависимости ПСФ на основе полимеров на основе полимеров **P21–P27** представлены на Рисунке 37, числовые данные сведены в Таблицу 19.

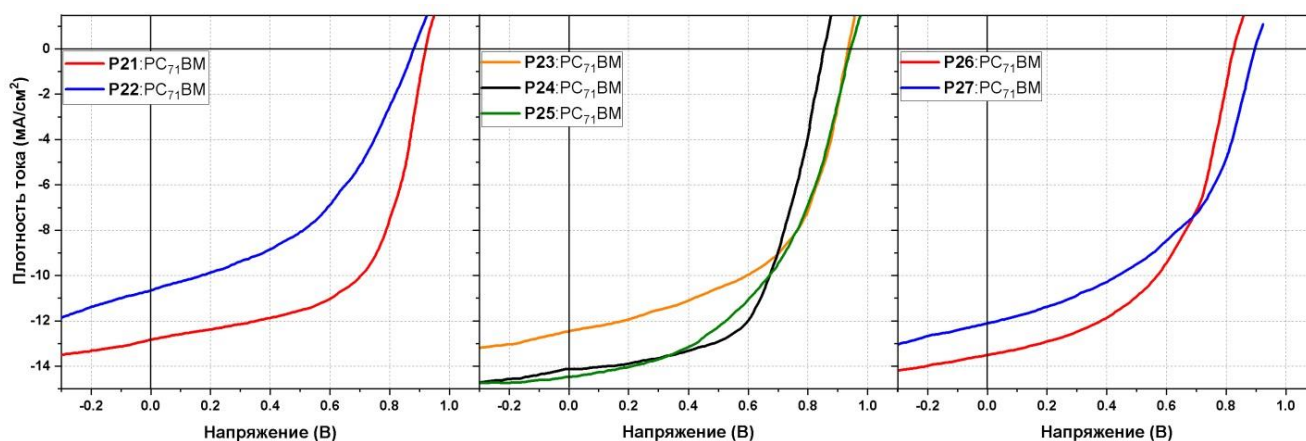


Рисунок 37 – Вольт–амперные характеристики ПСФ на основе **P25** и **P26**

Таблица 19 – Основные характеристики ПСФ на основе полимеров **P21–P27**

Активный слой	DIO/SVA	$J_{\text{кз}}$ (mA/cm ²)	V_{xx} (В)	FF	КПД (%)
P21:PC₇₁BM (1:2)	–	8,58	0,98	0,46	3,87 ^a
	+	12,82	0,92	0,65	7,66^b
P22:PC₇₁BM (1:2)	–	6,88	0,92	0,42	2,53 ^a
	+	10,64	0,88	0,56	5,33^b
P23:PC₇₁BM (1:2)	–	8,66	0,96	0,52	4,32 ^a
	+	12,21	0,88	0,61	6,95^b
P24:PC₇₁BM (1:2)	–	9,84	0,93	0,56	4,85 ^a
	+	14,08	0,85	0,68	8,14^b
P25:PC₇₁BM (1:1.5)	–	9,53	0,98	0,53	4,95 ^a
	+	14,36	0,94	0,66	8,91^b
P26:PC₇₁BM (1:2)	–	8,64	0,86	0,48	3,57 ^a
	+	13,44	0,82	0,65	7,16^b
P27:PC₇₁BM (1:2)	–	7,30	0,94	0,45	3,09 ^a
	+	12,05	0,89	0,61	6,57^b

Пленки получены из (а) хлороформа, (б) из хлороформа с добавкой 3% (об.) 1,8-диоктана (DIO), (в) из хлороформа, выдержаны в парах тетрагидрофурана (THF) при 25°C в течение 1 мин

В целом, изменение значений V_{xx} соответствует изменению энергии ВЗМО, т.е. полимеры **P21**, **P25** и **P27** с наиболее низкими энергиями ВЗМО (–5,40, –5,38 и –5,34 эВ) имеют наиболее высокие значения V_{xx} , равные 0,92 В, 0,94 В и 0,89 В, соответственно. Для

остальных полимеров **P22**, **P23**, **P24** и **P26** данные величины несколько меньше, хотя и остаются весьма высокими (0,88, 0,88, 0,85 и 0,82 В, соответственно). Величины КПД ПСФ составляют 7,66%, 5,33%, 6,95%, 8,14%, 8,91%, 7,16% и 6,57% при использовании полимеров **P21**, **P22**, **P23**, **P24**, **P25**, **P26** и **P27**, соответственно.

При сравнении КПД региорегулярных полимеров **P21** и **P26** с величинами для нерегиорегулярных **P22** и **P27**, построенных из тех же структурных блоков было установлено, что для ПСФ на основе региорегулярного полимера **P21** величина КПД равна 7,66% при величинах $J_{\text{кз}} = 12,82 \text{ мА/см}^2$, $V_{\text{хх}} = 0,92 \text{ В}$ и $\text{FF} = 0,65$, в то время как в случае нерегиорегулярного полимера **P22** все параметры оказались заметно ниже ($J_{\text{кз}} = 10,64 \text{ мА/см}^2$, $V_{\text{хх}} = 0,88 \text{ В}$ и $\text{FF} = 0,56$), что привело к более низкому КПД 5,33% (Таблица 19). Аналогичная ситуация наблюдается и при сравнении ПСФ на основе полимеров **P26** (КПД 7,16% при $J_{\text{кз}} = 13,44 \text{ мА/см}^2$, $V_{\text{хх}} = 0,82 \text{ В}$ и $\text{FF} = 0,65$) и **P27** (КПД 6,57% при $J_{\text{кз}} = 12,05 \text{ мА/см}^2$, $V_{\text{хх}} = 0,89 \text{ В}$ и $\text{FF} = 0,61$). Таким образом, использование предварительно синтезированных мономерных блоков со структурой А–Д–А является перспективным для улучшения характеристик полимеров для СФ.

5. Низкомолекулярные донорные соединения для органических фотоэлементов

На многочисленных примерах, описанных в литературе, было показано, что низкомолекулярные фотовольтаические материалы имеют ряд преимуществ перед полимерными, а именно (1) в сравнении с полимерами, сопряженные низкомолекулярные соединения обладают четкой структурой, что исключает вариации, связанные с нерегулярностью, невоспроизводимостью молекулярного веса и полидисперсности, (2) их структура может быть относительно легко модифицирована для достижения необходимых значений энергий ВЗМО и НСМО, характеристик поглощения, величин зарядовой подвижности, растворимости и т.д.; (3) для низкомолекулярных соединений можно достичь очень высокой степени очистки, что позволит исключить негативное влияние примесей на полупроводниковые свойства, что недостижимо для полимерных полупроводников.

В качестве донорных блоков наиболее часто используются разнообразные производные бензодитиофена, бензотритиофена, дитиеносилола (DTS), индаценодитиофена и ряда других конденсированных полиароматических гетероциклов, имеющих низкие энергии ВЗМО. В качестве акцепторных фрагментов используются фрагменты бензотиадиазола, моно- и дифторбензотиадиазола, пиридинотиадиазола, производные роданина и индандиона (Рисунок 38). При выполнении данной работы нами был сделан выбор в пользу фрагментов на основе дитиеносилола, хиноксалина и фторбензотриазола.

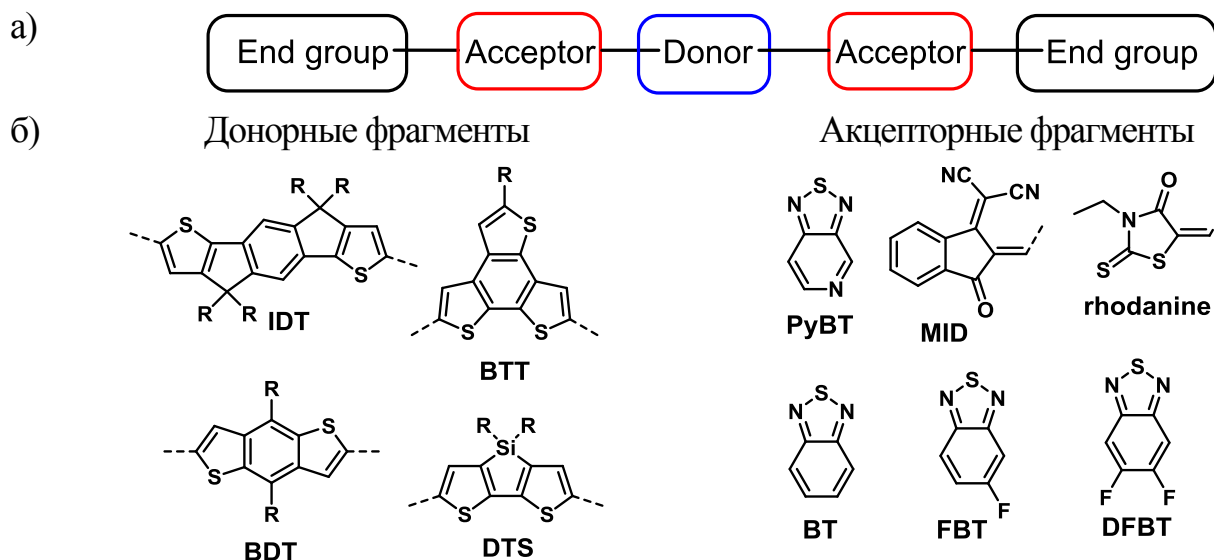


Рисунок 38 – (а) Общая структура низкомолекулярных соединений для органических СФ, (б) наиболее типичные фрагменты, используемые для их синтеза.

Анализ литературных данных показывают, что низкомолекулярные Д–А–материалы на основе хиноксалинового и/или фторбензотриазольного акцепторных фрагментов могут быть эффективными для создания органических СФ с хорошими характеристиками. Однако, насколько нам известно, низкомолекулярные соединения на основе DTS и хиноксалиновых или фторбензотриазольных фрагментов не были известны на момент начала данной работы.

Были синтезированы новые полупроводниковые молекулы **SM1–SM3** (Рисунок 39) со структурой Д1–А–Д2–А–Д1, сочетающие в себе лучшие оптоэлектронные свойства дитиеносилола (DTS), (центральный донорный фрагмент Д2), хиноксалина (Qx) или фторбензотриазола (FBTA) (акцепторные блоки), а также гексилбитиюфена (концевые группы Д1). Соединения **SM2** и **SM3** отличаются лишь взаимной ориентацией атомов фтора.

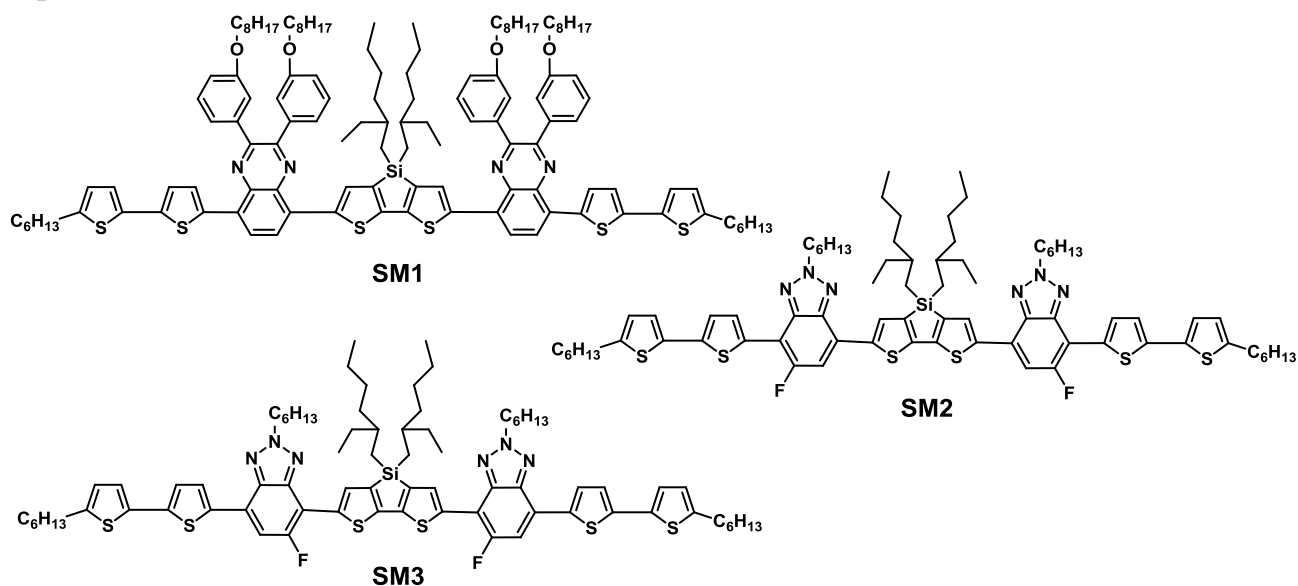


Рисунок 39 – Новые низкомолекулярные донорные соединения **SM1–SM3**

Полный синтез электронно-донорного соединения **SM1** представлен на Рисунке 40.

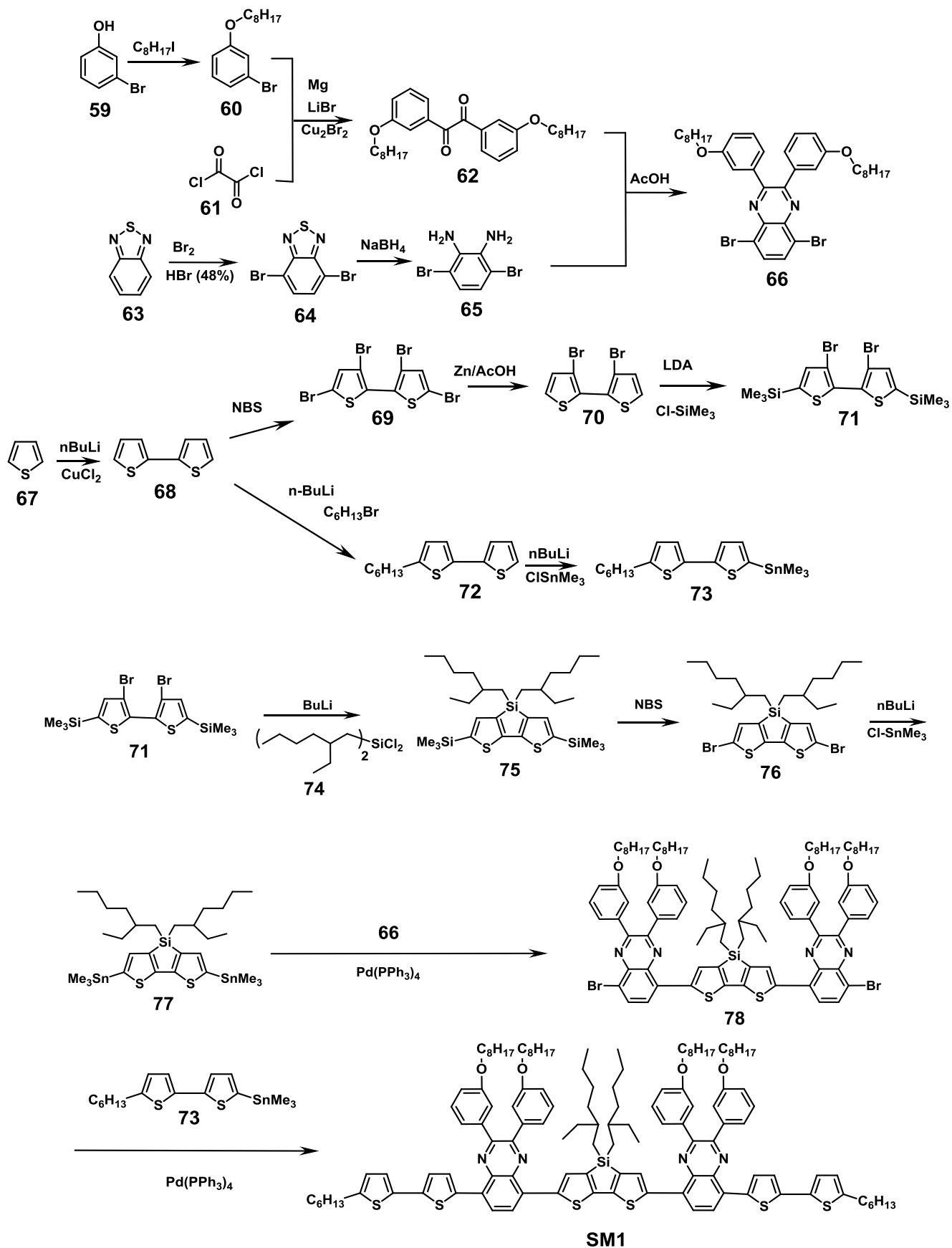


Рисунок 40 – Синтез нового низкомолекулярного донорного соединения **SM1**

Целевое соединение **SM1** образуется путем присоединения хиноксалинового блока **66** к дитиеносилольному центральному фрагменту **77** при помощи кросс-сочетания по Стилле с образованием интермедиата **78**, к которому на следующей стадии присоединяются концевые фрагменты **73** также в условиях реакции Стилле с выходом около 40%.

Синтез новых соединений **SM2** и **SM3** представлен на Рисунках 41 и 42, соответственно, и был осуществлен из ключевых интермедиатов **86** и **87**. Соединение **86** образуется путем реакции производного фторбензотриазола **85** с дистаннаном **77** в контролируемых условиях с выходом около 60%; последующее взаимодействие с концевой группой **73** привело к целевому веществу **SM2** с выходом 59% (Рисунок 41).

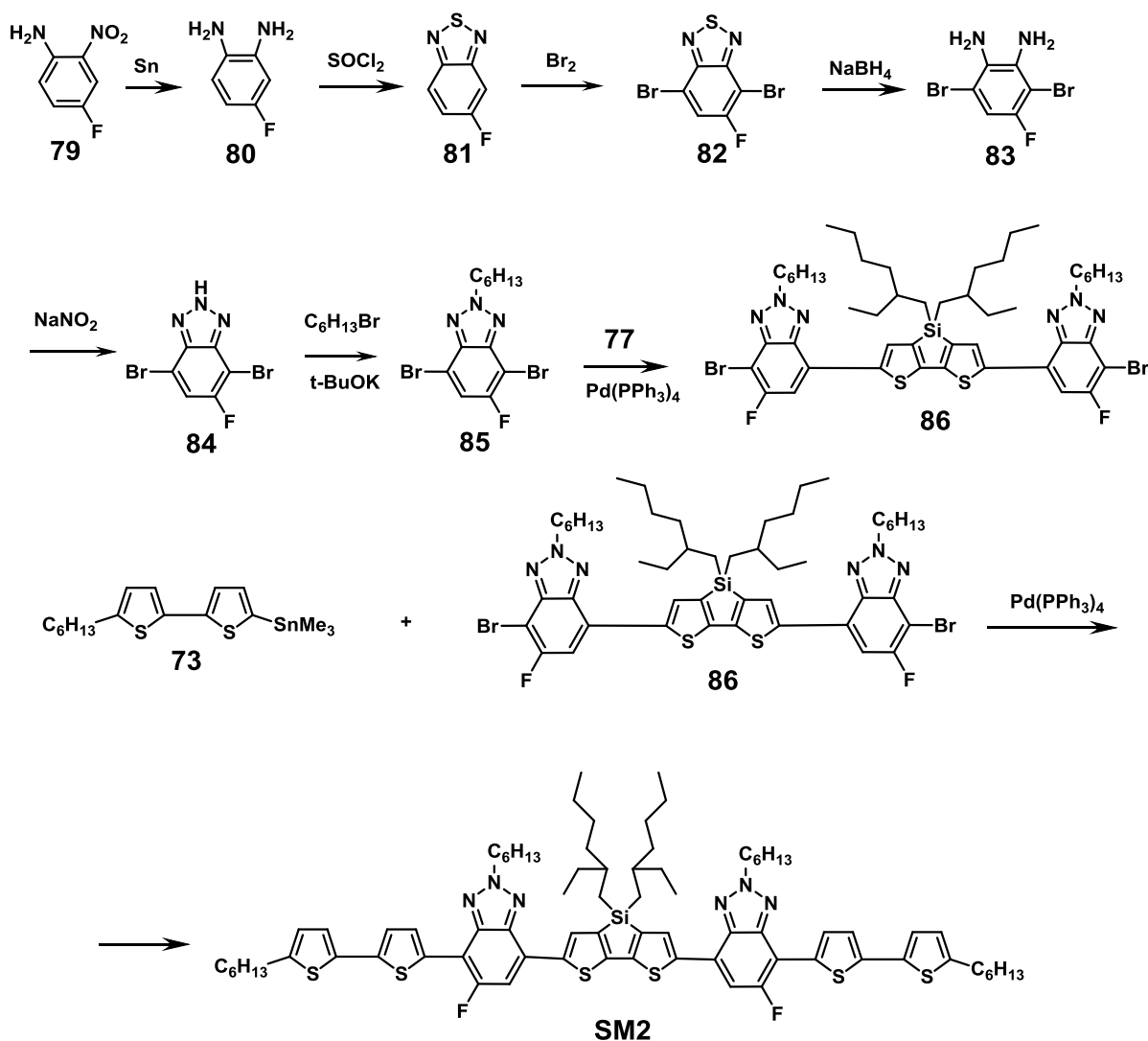


Рисунок 41 – Схема получения нового донорного соединения **SM2**

В ходе синтеза соединения **SM3** использовался иной порядок соединения фрагментов: вначале взаимодействием концевой группы **73** с фторбензотриазолом **85** получен интермедиат **87**; его присоединение к дитиеносилольному блоку **77** привело к целевому соединению **SM3** с выходом около 70% (Рисунок 42).

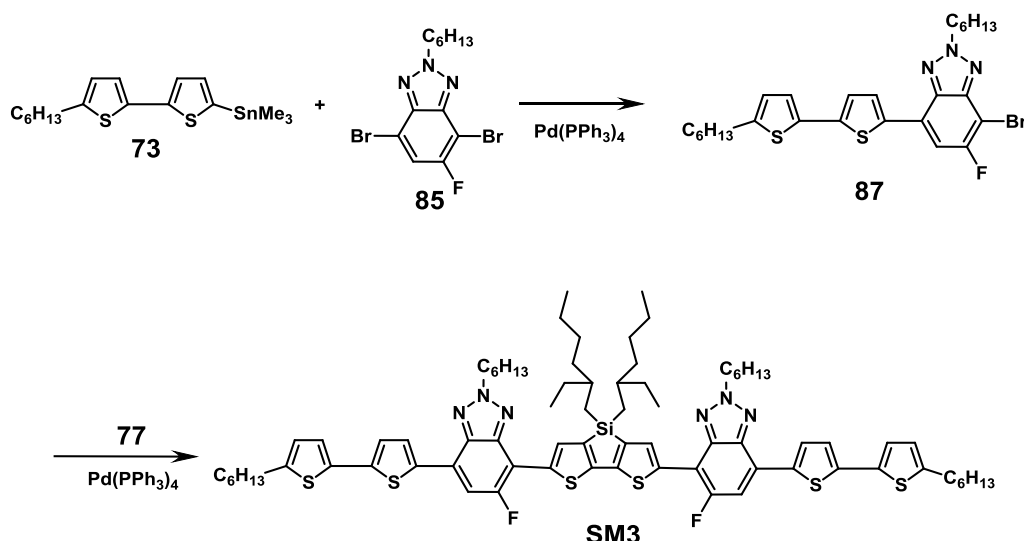


Рисунок 42 – Схема получения нового донорного соединения **SM3**

Строение целевых соединений **SM1–SM3** доказано спектроскопией ЯМР ^1H , ^{19}F , а также элементным анализом. Температуры начала разложения, определенные методом ТГА, составили 407°C для соединения **SM1** и 428°C для **SM2** и **SM3**. Это является достаточно высокой величиной, позволяющей использовать эти соединения в СФ. Температуры плавления полученных веществ равны 126° , 106° и 77°C для **SM1**, **SM2** и **SM3**, соответственно.

Соединения **SM2** и **SM3** имеют близкие по форме спектры поглощения в растворе, максимумы поглощения полос расположены при 353, 516 и 374, 511–543 нм, соответственно (Рисунок 43, Таблица 20). В тоже время спектр поглощения соединения **SM1** сдвинут в длинноволновую область на ≈ 50 нм; это может указывать на более эффективный внутримолекулярный перенос заряда в **SM1**, что связано с более выраженным акцепторным характером хиноксалинового фрагмента, по сравнению с фторбензотриазольным (измеренные нами электрохимические величины $E_{\text{НСМО}}$ для **66-H2** и **85-H2** равны $-2,54$ и $-1,77$ эВ).

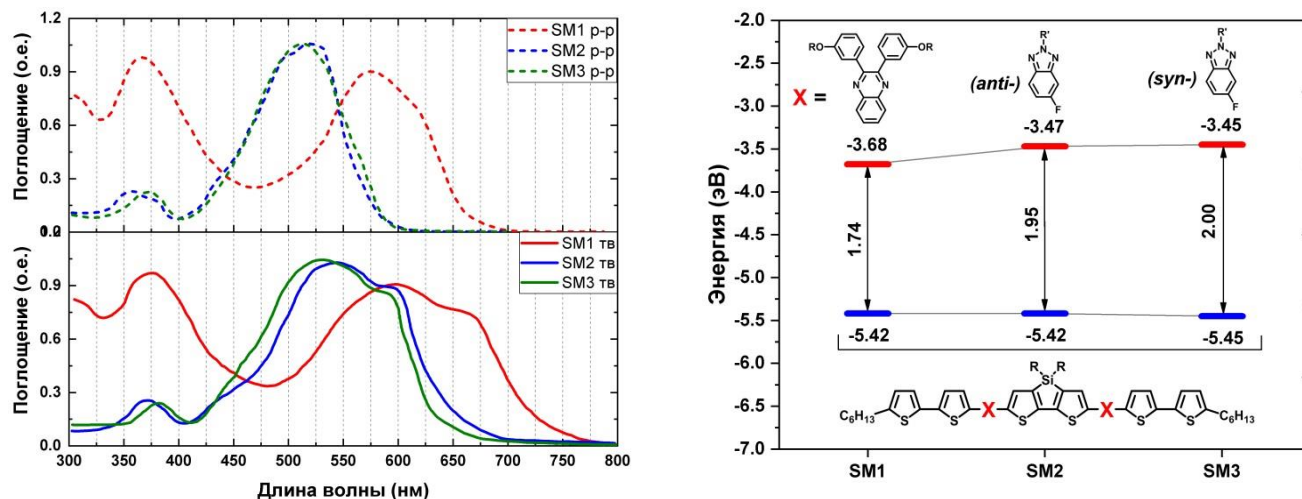


Рисунок 43 – Спектры поглощения растворов и пленок и диаграммы ВЗМО/НСМО веществ **SM1–SM3**

Таблица 20 – Фотофизические и электрохимические свойства низкомолекулярных соединений **SM1–SM3** в растворах и пленках

	$\lambda_{\text{макс р-р}}$ (нм)	$\lambda_{\text{макс пл}}$ (нм)	$\lambda_{\text{кр пл}}$ (нм)	$E_g^{\text{опт}}$ (эВ) ^а	$E_{\text{ВЗМО}}$ (эВ) ^б	$E_{\text{НСМО}}$ (эВ) ^б	$E_g^{\text{эл}}$ (эВ)
SM1	362, 572	376, 594, 653	761	1,63	–5,42	–3,68	1,74
SM2	353, 516	372, 509, 542	678	1,83	–5,42	–3,47	1,95
SM3	374, 511, 543	385, 531, 568	656	1,88	–5,45	–3,45	2,00

(а) $E_g^{\text{опт}} = 1240/\lambda_{\text{кр пл}}$; (б) $E_{\text{НОМО}} = -e(E_{\text{ок}} + 4,48)$ эВ и $E_{\text{ЛУМО}} = -e(E_{\text{вос}} + 4,48)$ эВ, где $E_{\text{ок}}$, $E_{\text{вос}}$ – потенциалы начала окисления и восстановления по отношению к Fc/Fc^+ .

При переходе от раствора к пленке край поглощения всех трех соединений сдвигается в длинноволновую область на $\approx 70\text{--}80$ нм, что обусловлено усилением межмолекулярного π -стекинга в твердой фазе, по сравнению с раствором. Величина $E_g^{\text{опт}}$ для соединения **SM1** составляет 1,63 эВ, что заметно меньше, чем для **SM2** и **SM3** (1,83 и 1,88 эВ), что в целом указывает на более эффективное светопоглощение **SM1**.

Установлено, что все три соединения **SM1–SM3** обладают близкими энергиями $E_{\text{ВЗМО}}$ (–5,42...–5,45 эВ) (Рисунок 43), благоприятными для достижения высоких напряжений разомкнутой цепи, а также для химической стабильности органических СФ на воздухе. Энергии $E_{\text{НСМО}}$ для **SM2** и **SM3** почти одинаковы и равны –3,45...–3,47 эВ, в тоже время для **SM1** ее величина заметно меньше и составляет –3,68 эВ. Это различие обусловлено более сильным акцепторным характером хиноксалинового структурного фрагмента **M22** в **SM1** по сравнению с фторбензотриазольным **M19** в **SM2** и **SM3**. В тоже время взаимная ориентация атомов фтора в **SM2** и **SM3** не оказывает влияния на электронные свойства соединений. Небольшой сдвиг края поглощения пленки вещества **SM2** в красную область (по сравнению с **SM3**) может быть связан с влиянием ориентации атомов фтора на упаковку молекул в твердой фазе. Отметим также, что различие энергий НСМО **SM1–SM3** и энергии НСМО акцептора PC_{71}BM составляет 0,3–0,5 эВ, что достаточно для эффективной диссоциации экситонов в фотоэлементах.

Соединения **SM1–SM3** были исследованы в составе фотоэлементов со структурой ИТО/PEDOT:PSS/**SM1**: PC_{71}BM /PFN/Al и ИТО/PEDOT:PSS/**SM2** или **SM3**: PC_{71}BM /Al, (Рисунок 44, Таблица 21). Максимальная величина $J_{\text{кз}}$ наблюдается для СФ на основе **SM1** (12,46 мА/см^2), наименьшее значение – в случае СФ на основе **SM3** (10,24 мА/см^2). Изменение величин тока $J_{\text{кз}}$ хорошо коррелирует с изменением величин общего КПД в ряду СФ на основе **SM1**, **SM2**, **SM3**, соответствующие величины равны 7,81, 6,01 и 4,75%.

Максимальный квантовый выход СФ на основе **SM1** и **SM3** почти одинаков и составляет около 56% (Рисунок 44 б) при длине волны 600 нм. Для СФ на основе соединения **SM2** эта величина выше и равна 65% при 600 нм; различие в этих величинах для СФ на основе структурно близких соединений **SM2** и **SM3** можно объяснить более эффективной диссоциацией образующихся экситонов в случае СФ на основе **SM2**, что в

свою очередь, может быть обусловлено более удачным микрокристаллическим строением пленок композита **SM2:PC₇₁BM** в фоточувствительном слое фотоэлемента.

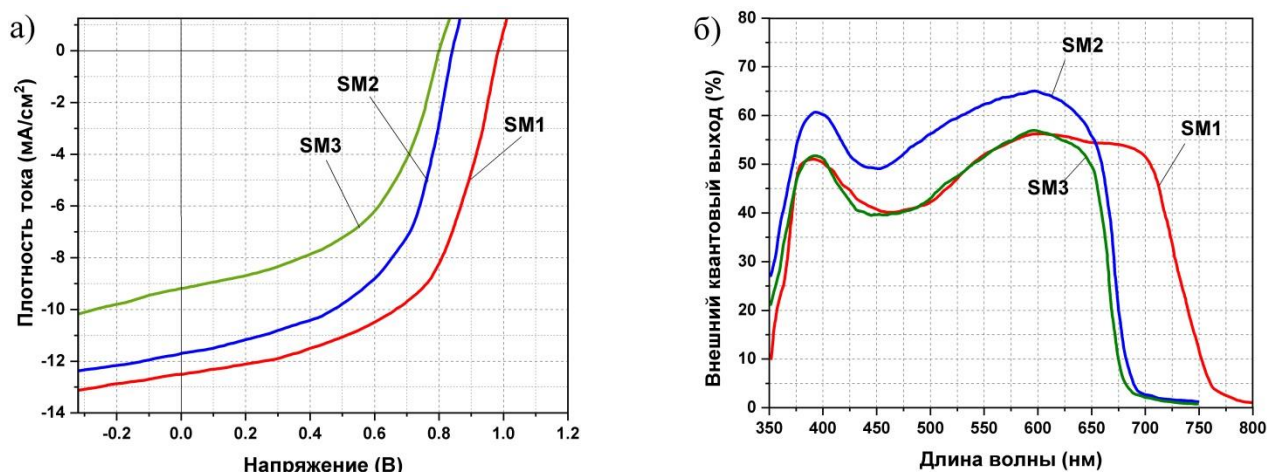


Рисунок 44 – (а) Вольтамперные характеристики и (б) спектры внешнего квантового выхода СФ на основе соединений **SM1– SM3**

Таблица 21 – Основные параметры фотоэлементов на основе **SM1–SM3**

Активный слой	$J_{\text{кз}}$ (mA/cm^2)	V_{xx} (В)	FF	КПД (%)
SM1:PC₇₁BM^a	7,85	0,96	0,42	3,16
SM1:PC₇₁BM^b	12,08	0,90	0,58	6,30
SM1:PC₇₁BM^b	12,46	0,98	0,64	7,81
SM2:PC₇₁BM^a	6,86	0,86	0,38	2,24
SM2:PC₇₁BM^b	11,68	0,83	0,62	6,01
SM3:PC₇₁BM^a	5,14	0,84	0,35	1,51
SM3:PC₇₁BM^b	10,24	0,80	0,58	4,75

(а) Пленка из хлороформа (CF); (б) пленка из хлороформа (CF) с добавкой 3% (по объему) 1,8-дийодоктана (DIO); (в) в качестве дырочно-транспортного слоя в СФ использовался Cu(SCN), вместо PEDOT-PSS; (г) пленка из хлороформа (CF), отжиг при 110⁰С 5 мин, выдерживание в парах ТГФ при 25⁰С 2 мин.

В случае СФ на основе **SM1** спектр внешнего квантового выхода является более широким (Рисунок 44 б), т.е. в этом случае генерация фототока осуществляется в более широком диапазоне длин волн. Несмотря на то, что внешний квантовый выход СФ на основе **SM1** меньше, чем в случае СФ на основе **SM2**, суммарный фототок оказывается больше в случае фотоэлементов на основе **SM1**, поэтому именно для них наблюдается наибольший КПД. Таким образом, соединение **SM1**, в котором в качестве структурного элемента использован хиноксалиновый акцепторный блок, обладает наилучшими оптическими и электронными свойствами (по сравнению с соединениями **SM2** и **SM3**) для использования в качестве донорного материала в составе органических СФ.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основе теоретических представлений о зависимости свойств Д–А–соединений от их структуры разработан ряд новых полимеров и олигомеров для использования в органических фотоэлементах.
2. С этой целью разработан ряд новых тиюфенсодержащих гетероциклических мономеров для создания Д–А–полимеров. Новые мономеры систематически исследованы методами ЦВА и спектроскопии УФ. При этом была установлена зависимость величин $E_g^{\text{опт}}$ и $E_{\text{ВЗМО/НСМО}}$ от их структуры. Это позволило направленно подбирать пары Д– и А–мономеров при синтезе новых Д–А–полимеров для ПСФ. Таким образом, с помощью структурных вариаций мономерных блоков в составе полимеров удалось значительно увеличить КПД ПСФ на их основе.
3. В условиях реакции кросс-сочетания по Стилле синтезирован ряд новых полимерных и низкомолекулярных соединений со строгим чередованием донорных и акцепторных фрагментов в основной цепи.
4. На примере полимеров P21, P22, P25 и P26 показана зависимость оптических и электронных свойств от региорегулярности строения макромолекул. Полимеры с региорегулярным строением более эффективны в ПСФ по сравнению с региослучайными.
5. В ряду олигомерных соединений SM1–SM3 показана зависимость оптических и электронных свойств от типа акцепторного фрагмента в структуре (хиноксалин, фторбензотриазол); найденная зависимость объясняет различие в величинах КПД СФ на основе SM1–SM3.
6. Впервые удалось добиться высоких величин КПД ПСФ на основе оптически прозрачных бензотиадиазольных полимеров с поглощением в ближней ИК–области (P20, КПД 7,27%). Другие, наиболее высокие величины КПД полученных фотоэлементов, составляют 7,22% (P17), 7,81% (SM1), 8,14% (P24) и 8,91% (P25), что на время опубликования результатов является одним из самых высоких значений эффективности. Кроме того, все синтезированные олигомеры и полимеры являются потенциально пригодными для разработки нефуллереновых, а также многопереходных (тандемных) фотоэлементов.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях

1. Keshtov M. L., Khokhlov A. R., Kuklin S. A., Nikolaev A. Y., Koukaras E. N., Sharma G. D. Dithienosilole–phenylquinoxaline-based copolymers with A-D-A-D and A-D structures for polymer solar cells // Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. – 2018. – V. 56. – № 4. – P. 376–386.
2. Radychev N. A., Keshtov M. L., Borchert H., Bondarchuk Y., Kuklin S. A., Korotaeva A., Xie Z., Godovsky D. Y., Khokhlov A. R., Parisi J. Opto-electrical properties of composite

- materials based on two benzotrithiophene copolymers and fullerene derivatives // *Journal of Nanomaterials*. – 2018. – V. 2018. – P. 4561320.
3. Keshtov M. L., Khokhlov A. R., Kuklin S. A., Osipov S. A., Radychev N. A., Buzin M. I., Sharma G. D. Benzothiadiazole-pyrrolo[3,4-b]dithieno[2,3-f:3',2'-h]quinoxalindione-based random terpolymer incorporating strong and weak electron accepting [1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]quinoxaline for polymer solar cells // *Organic Electronics*. – 2017. – V. 41. – P. 1–8.
 4. Keshtov M. L., Kuklin S. A., Khokhlov A. R., Konstantinov I. O., Nekrasova N. V., Xie Z. Y., Sharma G. D. Regular conjugated D–A copolymer containing two benzotriazole and benzothiadiazole acceptors and dithienosilole donor units for photovoltaic application // *RSC Advances*. – 2017. – V. 7. – № 78. – P. 49204–49214.
 5. Keshtov M. L., Kuklin S. A., Khokhlov A. R., Konstantinov I. O., Nekrasova N. V., Xie Z. Y., Sharma G. D. Synthesis of new 2,6-bis(6-fluoro-2-hexyl-2H-benzotriazol-4-yl)-4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-silolo[3,2-b:4,5-b']dithiophene based D-A conjugated terpolymers for photovoltaic application // *Polymer*. – 2017. – V. 133. – P. 195–204.
 6. Keshtov M. L., Kuklin S. A., Radychev N. A., Nikolaev A. Y., Koukaras E. N., Sharma A., Sharma G. D. Design and synthesis of new ultra-low band gap thiadiazoloquinoxaline-based polymers for near-infrared organic photovoltaic application // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6. – № 18. – P. 14893–14908.
 7. Keshtov M. L., Godovsky D. Y., Kuklin S. A., Lee J., Kim J., Lim B., Lee H. K., Biswas S., Koukaras E. N., Sharma G. D. Design, synthesis and photophysical properties of D1-A-D2-A-D1-type small molecules based on fluorobenzotriazole acceptor and dithienosilole core donor for solution processed organic solar cells // *Dyes and Pigments*. – 2016. – V. 132. – P. 387–397.
 8. Keshtov M. L., Kuklin S. A., Godovsky D. Y., Khokhlov A. R., Kurchania R., Chen F. C., Koukaras E. N., Sharma G. D. New alternating D–A1–D–A2 copolymer containing two electron-deficient moieties based on benzothiadiazole and 9-(2-octyldodecyl)-8H-pyrrolo[3,4-b]bisthieno[2,3-f:3',2'-h]quinoxaline-8,10(9H)-dione for efficient polymer solar cells // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 2016. – V. 54. – № 1. – P. 155–168.
 9. Keshtov M. L., Khokhlov A. R., Kuklin S. A., Chen F. C., Koukaras E. N., Sharma G. D. New D-A1–D-A2-type regular terpolymers containing benzothiadiazole and benzotrithiophene acceptor units for photovoltaic application // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2016. – V. 8. – № 48. – P. 32998–33009.
 10. Keshtov M. L., Kuklin S. A., Radychev N. A., Nikolaev A. Y., Ostapov I. E., Krayushkin M. M., Konstantinov I. O., Koukaras E. N., Sharma A., Sharma G. D. New low bandgap near-IR conjugated D–A copolymers for BHJ polymer solar cell applications // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – V. 18. – № 12. – P. 8389–8400.
 11. Keshtov M. L., Khokhlov A. R., Kuklin S. A., Ostapov I. E., Nikolaev A. Y., Konstantinov I. O., Sharma A., Koukaras E. N., Sharma G. D. Synthesis and photophysical properties of regioregular low bandgap copolymers with controlled 5-fluorobenzotriazole orientation for photovoltaic application // *Polymer Chemistry*. – 2016. – V. 7. – № 37. – P. 5849–5861.

12. Keshtov M. L., Godovsky D. Y., Kuklin S. A., Nicolaev A. Y., Lee J., Lim B., Lee H. K., Koukaras E. N., Sharma G. D. Synthesis and photophysical properties of semiconductor molecules D1-A-D2-A-D1-type structure based on derivatives of quinoxaline and dithienosilole for organics solar cells // *Organic Electronics*. – 2016. – V. 39. – P. 361–370.
13. Keshtov M. L., Godovskii D. Y., Kuklin S. A., Wang L., Konstantinov I. O., Krayushkin M. M., Khokhlov A. R. New donor–acceptor copolymers with ultra-narrow band gap for photovoltaic application // *Doklady Chemistry*. – 2016. – V. 470. – № 2. – P. 283–288.
14. Keshtov M.L., Kuklin S.A., Ostapov I.E., Chen F.C., Khokhlov A.R. Novel regular D–A-conjugated polymers based on 2,6-bis(6-fluoro-2-hexyl-2H-benzotriazol-4-yl)-4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-silolo[3,2-b:4,5-b']dithiophene derivatives: Synthesis, optoelectronic, and electrochemical properties // *Doklady Chemistry*. – 2016. – V. 470. – № 1. – P. 274–278.
15. Keshtov M. L., Kuklin S. A., Buzin M. I., Godowsky D. Y., Khokhlov A. R. Synthesis and photophysical properties of semiconductor molecules of D1–A–D2–A–D1 structure on the basis of quinoxaline and dithienosilole derivatives for organic solar cells // *Doklady Physical Chemistry*. – 2016. – V. 469. – № 1. – P. 106–110.
16. Keshtov M. L., Kuklin S. A., Chen F. C., Khokhlov A. R., Kurchania R., Sharma G. D. A new D–A conjugated polymer P(PTQD-BDT) with PTQD acceptor and BDT donor units for BHJ polymer solar cells application // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 2015. – V. 53. – № 20. – P. 2390–2398.
17. Keshtov M. L., Kuklin S. A., Kochurov V. S., Radychev N. A., Xie Z., Khokhlov A. R. Novel low-band-gap conjugated polymers based on benzotrithiophene derivatives for bulk heterojunction solar cells // *Doklady Chemistry*. – 2015. – V. 464. – № 2. – P. 231–235.
18. Keshtov M. L., Sharma G. D., Kuklin S. A., Ostapov I. E., Godovsky D. Y., Khokhlov A. R., Chen F. C. Synthesis and characterization of two new benzothiadiazole and fused bithiophene based low band-gap D-A copolymers: application as donor bulk heterojunction polymer solar cells // *Polymer*. – 2015. – V. 65. – P. 193–201.
19. Keshtov M. L., Kuklin S. A., Chen F. C., Khokhlov A. R., Peregudov A. S., Siddiqui S. A., Sharma G. D. Two new D–A conjugated polymers P(PTQD-Th) and P(PTQD-2Th) with same 9-(2-octyldodecyl)-8H-pyrrolo[3,4-b]bisthieno[2,3-f:3',2'-h]quinoxaline-8,10(9H)-dione acceptor and different donor units for BHJ polymer solar cells application // *Organic Electronics*. – 2015. – V. 24. – P. 137–146.
20. Keshtov M. L., Geng Y., Kuklin S. A., Khokhlov A. R., Koukaras E. N., Sharma G. D. Synthesis, optical and electrochemical properties new donor–acceptor (D–A) copolymers based on benzo[1,2-b:3,4-b':6,5-b''] trithiophene donor and different acceptor units: application as donor for photovoltaic devices // *Organic Electronics*. – 2015. – V. 17. – P. 167–177.
21. Keshtov M. L., Kuklin S. A., Osipov S. N., Topchii M. A., Konstantinov I. O., Gamov A. L., Khokhlov A. R. New fused thiophene derivatives as promising building blocks for optoelectronic devices // *Doklady Chemistry*. – 2015. – V. 460. – № 2. – P. 50–56.
22. Keshtov M. L., Kuklin S. A., Kochurov V. S., Konstantinov I. O., Krayushkin M. M., Radychev N. A., Khokhlov A. R. New donor-acceptor benzotrithiophene-containing

conjugated polymers for solar cells // Doklady Chemistry. – 2014. – V. 454. – № 2. – P. 25–31.

23. Keshtov M. L., Deng Y., Xie Z., Geng Y., Kuklin S. A., Kochurov V. S., Khokhlov A. R., Koukaras E. N., Sharma G. D. Synthesis and photovoltaic properties of new donor–acceptor (D–A) copolymers based on benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*:6,5-*b''*] trithiophene donor and different acceptor units (P1 and P2) // RSC Advances. – 2014. – V. 4. – № 96. – P. 53531–53542.