

Балакирев Дмитрий Олегович

**Синтез сопряженных донорно-акцепторных тиофенсодержащих олигомеров
линейного и звездообразного строения для нефуллереновых органических
солнечных батарей**

1.4.7 – высокомолекулярные соединения; химические науки

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва

2022 г.

Работа выполнена в Лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН)

Научный руководитель: **Лупоносов Юрий Николаевич**
кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник
Лаборатории функциональных материалов для органической
электроники и фотоники, Институт синтетических полимерных
материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
(ИСПМ РАН), г. Москва

Официальные оппоненты: **Куклин Сергей Александрович**
доктор химических наук; старший научный сотрудник
Лаборатории физической химии полимеров Институт
элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
(ИНЭОС РАН), г. Москва

Князева Екатерина Александровна
кандидат химических наук; старший научный сотрудник
Лаборатории полисераазотистых гетероциклов Институт
органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
(ИОХ РАН), г. Москва

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем химической физики РАН
(ИПХФ РАН), г. Черноголовка

Защита состоится «23» июня 2022 г. на заседании диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01) в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН по адресу: 117393, Москва, Профсоюзная улица, 70.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН и на сайте института: <https://ispm.ru/>

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.1.116.01 (Д 002.085.01)

Борщев Олег Валентинович
доктор химических наук

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. На текущий момент времени органическая фотовольтаика является одной из наиболее динамично развивающихся областей органической электроники. Во многом это обусловлено рядом существенных преимуществ органических солнечных батарей (ОСБ) по сравнению с их неорганическими аналогами, поскольку легкие, гибкие и даже полупрозрачные модули ОСБ могут быть изготовлены с применением современных и экономичных печатных технологий на пластиковых субстратах. Большой скачок в области ОСБ связан с разработкой в 1995 году концепции объемного гетероперехода, представляющего собой смесь органических полупроводников p-типа (донора электронов) и n-типа (акцептора электронов) во всем объеме фотоактивного слоя. Исторически в качестве первых эффективных акцепторных материалов (АМ) применялись различные производные фуллерена ввиду их выдающихся электрон-транспортных свойств и способности образовывать благоприятную морфологию фотоактивного слоя в смеси с органическими донорными материалами (ДМ). Однако, несмотря на все эти преимущества, фуллереновые ОСБ характеризуются рядом существенных фундаментальных недостатков. Переход к принципиально новому классу органических полупроводников n-типа – нефуллереновым акцепторам, позволил преодолеть ряд этих фундаментальных ограничений, свойственных фуллереновым ОСБ, и добиться существенного прогресса в области ОСБ.

Однако интенсивное развитие нового класса акцепторных материалов для ОСБ поставило перед научным сообществом ряд новых вопросов, требующих решения, главным из которых стал поиск новых органических донорных материалов, комплементарных по оптическим и электрохимическим свойствам новым нефуллереновым акцепторам. Поэтому разработка и синтез новых донорных материалов, выявление фундаментальных взаимосвязей между их химической структурой и физико-химическими свойствами, а также изучение и сравнение фотовольтаических параметров нефуллереновых ОСБ на их основе представляются крайне актуальными задачами.

Цель диссертационной работы заключается в разработке ряда новых донорных материалов для органических нефуллереновых солнечных батарей на основе сопряженных тиофенсодержащих олигомеров и в установлении взаимосвязей между их химической структурой и физико-химическими свойствами, а также в изучении и сравнении выходных параметров фотовольтаических элементов на их основе. Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- разработка схемы синтеза и получение Д-А α -квинке- и α -септителиофены линейного строения и их линейные или звездообразные аналоги на основе бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофена (BDT) или дигидро-5*H*-дииндоло[3,2-*a*:3',2'-*c*]карбазола – бензотрииндола (BTI), соответственно, с различной длиной олиготиофенового π -сопряженного спейсерного фрагмента и типом концевых электроноакцепторных (ЭА) групп, алкилдициановинильной (DCV) или алкилцианоацетатной (CNA);
- препаративное выделение и очистка, а также доказательство чистоты и заданного химического строения новых олигомеров и их прекурсоров;
- изучение и сравнение растворимости, оптических, электрохимических и термических свойств полученных олигомеров;
- выявление взаимосвязи между строением синтезированных олигомеров и их свойствами;

- оценка возможности применения полученных Д–А олигомеров в качестве донорных материалов для органических нефуллереновых фотоэлементов.

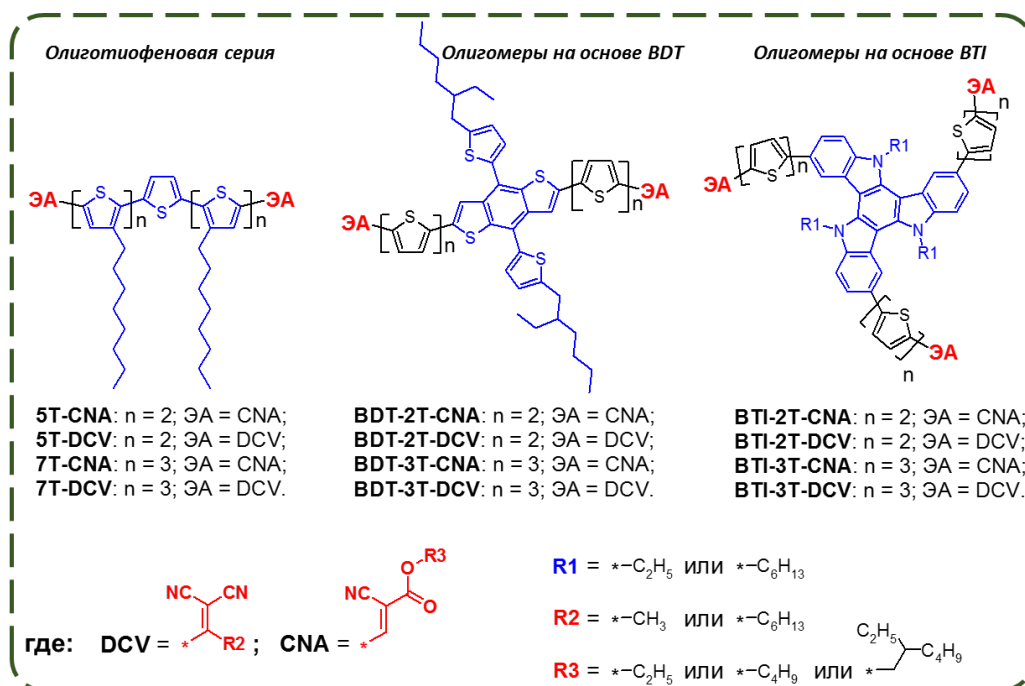


Рисунок 1 - Структурные формулы тиофенсодержащих Д–А олигомеров линейного и звездообразного строения, полученных в рамках диссертационной работы

Научная новизна полученных результатов. В ходе выполнения диссертационной работы была разработана схема синтеза, с использованием которой был получен ряд новых донорно-акцепторных α -квинке- и α -септителиофенов линейного строения, а также их линейные или звездообразные аналоги на основе центральных электронодонорных (ЭД) BDT или BTI фрагментов, сопряженных с концевыми DCV или CNA электроноакцепторными группами через би- или тертиофеновый π -спейсерный фрагмент. Были установлены особенности влияния химической структуры полученных олигомеров, а именно: природы центрального ЭД фрагмента, типа использованных концевых ЭА групп и длины π -сопряженного олиготиофенового спейсерного фрагмента на комплекс их физико-химических свойств, а также на эффективность и выходные параметры прототипов нефуллереновых ОСБ на их основе в смеси с 2,2'-((2Z,2'Z)-((4,4,9,9-тетрагексил-4,9-дигидро-s-индацено[1,2-b:5,6-b']дитиофен-2,7-диил)бис(метанилилиден))бис(3-оксо-2,3-дигидро-1H-инден-2,1-дилиден))дималонитрилом (IDIC) – нефуллереновым АМ последнего поколения. Впервые было продемонстрировано успешное использование звездообразных Д–А олигомеров в качестве ДМ для нефуллереновых ОСБ.

Практическая значимость работы заключается в возможности применения выявленных закономерностей “структура–свойство” при разработке молекулярного дизайна и синтеза подобных соединений с заранее прогнозируемыми свойствами. В работе было установлено, что выходные параметры нефуллереновых ОСБ на основе разработанных олигомеров с CNA электроноакцепторными группами в существенной мере превосходят устройства на основе аналогичных олигомеров с DCV группами, что важно для дальнейших успешных прикладных разработок как в области органической фотовольтаики, так и в смежных с ней областях органической оптоэлектроники и фотоники.

Положения, выносимые на защиту:

- Использование концевых DCV электроноакцепторных заместителей в полученных олигомерах приводит к возрастанию термической и электрохимической стабильности, батохромному смещению спектров поглощения, снижению энергии их уровня НСМО и сужению ширины запрещенной зоны по сравнению с олигомерами с СНА электроноакцепторными группами, тогда как увеличение длины сопряжения олигодиофенового π -спейсерного фрагмента приводит к батохромному смещению спектров поглощения ввиду сужения ширины запрещенной зоны олигомеров на их основе, обусловленного или повышением энергии уровня ВЗМО (в случае линейных олигомеров), или снижением уровня НСМО (в случае звездообразных олигомеров).
- Использование планарного ЭД ВТИ центра при молекулярном дизайне звездообразных олигомеров способствует получению кристаллических материалов по сравнению с аналогами на основе трифениламина.
- Тип ЭА группы в донорных олигомерах оказывает заметное влияние на выходные параметры нефуллереновых ОСБ: при использовании соединений с СНА ЭА группами в качестве ДМ достигаются существенно более высокие КПД по сравнению с аналогами, имеющими DCV группы.
- Впервые было продемонстрировано успешное использование звездообразных Д-А олигомеров в качестве донорных компонентов нефуллереновых ОСБ, при этом значения КПД подобных устройств в смеси с акцептором IDIC достигают 6.70%.

Личный вклад соискателя. Автор диссертационной работы принимал непосредственное участие во всех ее этапах – от постановки задач, планирования и проведения экспериментов до анализа, обобщения и интерпретации полученных результатов. Автором лично проведена вся синтетическая часть работы, включая подготовку и очистку реагентов, промежуточных и конечных соединений, а также выявлено влияние химической структуры полученных олигомеров на их физико-химические свойства и эффективность нефуллереновых ОСБ на их основе.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на 10 ведущих международных научных конференциях: XII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры 2017» (Россия, Черноголовка, 2017); XIV Европейской конференции по молекулярной электронике «ЕСМЕ 2017» (Германия, Дрезден, 2017); XIII Международной конференции по органической электронике «ISOE 2017» (Россия, Санкт-Петербург, 2017); Международной конференции по науке и технологии синтетических металлов «ICSM 2018» (Южная Корея, Пусан, 2018); IV, V, VI и VII Международной осенней школе-конференции по органической электронике «IFSOE» (Россия, Московская область, 2018–2021); I и II Международной школе-конференции по гибридной, органической и перовскитной фотовольтаике «HOPE-PV» (Россия, Москва, 2019–2020).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 6 статей в высокорейтинговых журналах из перечня ВАК.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на 196 страницах печатного текста и включает 60 рисунков, 17 таблиц и 155 наименований цитируемой литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** содержится обоснование актуальности проблемы исследования, сформулированы основные цели и задачи, приведена оценка изученной новизны и практической значимости работы. **Литературный обзор** (Глава 1), состоящий из двух основных разделов, включает в себя историческую справку, описание и анализ принципа работы, архитектуры и основных фотовольтаических характеристик ОСБ. Кроме того, рассмотрены и проанализированы опубликованные актуальные данные по материалам, используемым в качестве активного слоя ОСБ, а также принципам химического дизайна и синтеза Д–А олигомеров, используемых в качестве ДМ смеси активного слоя нефуллереновых ОСБ на их основе. В **экспериментальной части** (Глава 2) приводится описание всех исходных реагентов, растворителей и материалов, описаны методики синтеза целевых Д–А тиофенсодержащих олигомеров, а также всех промежуточных соединений, представленных в работе. Описаны использованные в диссертационной работе физико–химические методы исследований, а также методы изготовления и тестирования прототипов нефуллереновых ОСБ на основе полученных Д–А олигомеров. В Главе 3 **«Результаты и их обсуждение»**, состоящей из двух основных разделов, изложены основные результаты диссертации. Первый раздел, состоящий из четырех частей, посвящен разработке схемы синтеза целевых соединений, а также непосредственно описанию синтеза Д–А олиготиофенов линейного строения, их линейных и звездообразных аналогов на основе BDT и ВТИ, соответственно. Второй раздел, состоящий также из четырех частей, посвящен сравнительному анализу физико–химических свойств полученных Д–А олигомеров. В первой части данной главы приводится обоснование выбранных физико–химических методов исследования, а также архитектуры нефуллереновых ОСБ и АМ (IDIC), использованных в диссертации. Со второй по четвертую части представлены результаты сравнительного анализа комплекса свойств полученных линейных Д–А олиготиофенов и олигомеров на основе BDT, а также звездообразных Д–А олигомеров на основе ВТИ с различной длиной π -сопряженного тиофенового фрагмента и типом использованных ЭА концевых групп. Во всех частях сравнительный анализ физико–химических свойств Д–А олигомеров включает изучение и сравнение термической и термоокислительной стабильности, фазового поведения, растворимости, оптических и электрохимических свойств, а также выходных фотовольтаических параметров нефуллереновых ОСБ с объемным гетеропереходом в смеси с нефуллереновым акцепторным материалом последнего поколения IDIC.

Синтез тиофенсодержащих донорно-акцепторных олигомеров линейного и звездообразного строения

Целевые тиофенсодержащие Д–А олигомеры линейного и звездообразного строения были получены с использованием разработанной общей схемы синтеза. Концептуально разработанная схема сводится к первичному получению монофункциональных бороновых эфиров олиготиофеновых ацеталей и кеталей (Этап I; Рис. 2), а также ди- или трибромидов центральных ЭД фрагментов (Этап II; Рис. 3) и последующему синтезу целевых Д–А олигомеров различного строения (Этап III; Рис. 4–6).

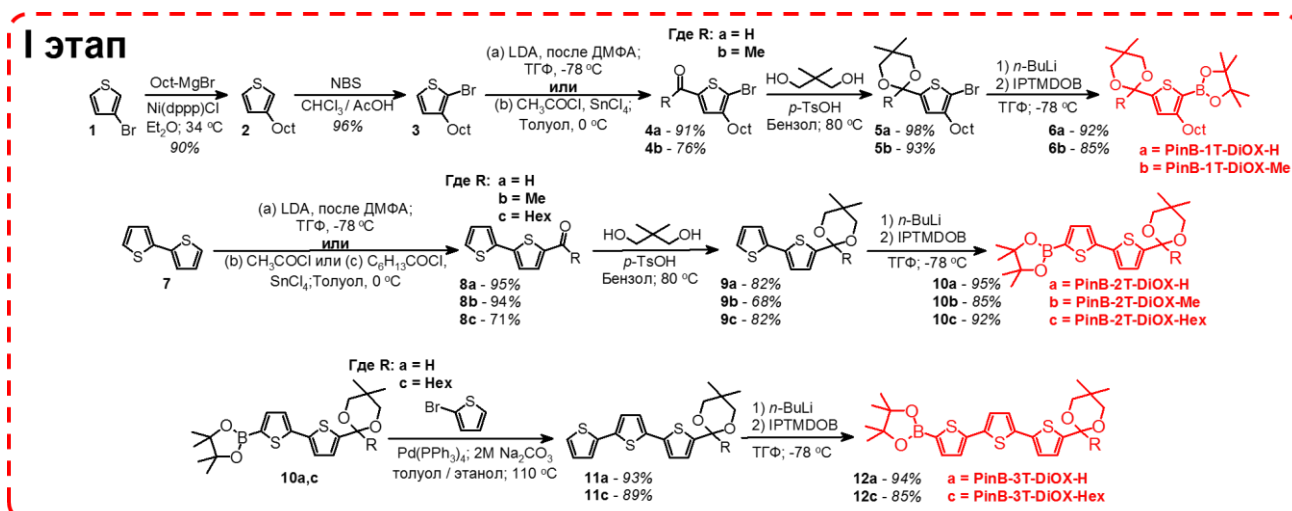


Рисунок 2 - Схема синтеза моnofункциональных бороновых эфиров олиготиофеновых ацеталей и кеталей

В случае монотиофеновых бороновых эфиров (**6a** и **6b**), которые использовались для получения олиготиофенов **5T-CNA**, **5T-DCV**, **7T-CNA** и **7T-DCV**, синтез сводился к первичному получению 3-октилтиофена (**2**) с использованием реакции кросс-сочетания Кумады с выходом 90%. Последующее селективное бромирование положения 2 практически с количественным выходом 96% (NBS, $\text{CHCl}_3/\text{AcOH}$ при 0 °C) позволило на следующем этапе получить 2-бром-3-октилтиофен-5-карбальдегид (**4a**) или 2-бром-3-октилтиофен-5-метилкетон (**4b**). Для получения тиофенальдегида **4a** использовали комбинацию реакций литирования исходного 2-бром-3-октилтиофена (**3**) с последующим формилированием с выходом 91%. Для получения тиофенметилкетона (**4b**) была проведена реакция ацилирования по Фриделю-Крафтсу в присутствии хлорида олова (IV) с выходом 76%. С целью возможности дальнейшего получения целевых бороновых эфиров посредством реакции литирования, альдегид (**4a**) и кетон (**4b**) переводились в ацетальную или кетальную формы, соответственно, с использованием защитных DiOX групп на основе 2,2-диметил-1,3-пропандиола. Соответствующие ацеталь (**5a**) и кеталь (**5b**) были получены путем кипячения исходных альдегида (**4a**) или кетона (**4b**) с избытком 2,2-диметил-1,3-пропандиола в присутствии каталитического количества *n*-толуолсульфоновой (*p*-TsOH) с выходом 98% и 93%, соответственно. Искомые борорганические производные тиофена (**6a** и **6b**) были получены посредством взаимодействия их литиевых производных с 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксбороланом (IPTMDOV) при -78 °C с выходом 92% и 85%, соответственно.

В случае битиофеновых бороновых эфиров целевые соединения (**10a**, **10b** и **10c**) были получены в три последовательные стадии с применением ранее описанного набора химических реакций, включающим в себя последовательное проведение реакций формилирования или ацилирования коммерческого битиофена (**7**), постановку DiOX защиты на альдегид (**8a**) и кетоны (**8b** и **8c**) и, непосредственно, само получение целевых бороновых эфиров (**10a**, **10b** и **10c**) посредством реакции литирования ацеталей и кеталей (**9a**, **9b** и **9c**) с последующим взаимодействием с IPTMDOV.

Поскольку реакционные выходы прямого ацилирования тертиофенового блока, как правило, невысоки ввиду протекания процессов осмоления, получение тертиофеновых бороновых эфиров (**12a** и **12c**) осуществляли наращиванием олиготиофеновой цепи через кросс-сочетание Сузуки между ранее полученными битиофеновыми бороновыми эфирами (**10a**

или **10с**) и 2-бромтиофеном с добавлением 2М Na₂CO₃ и Pd(PPh₃)₄ при кипячении в толуол–этанольной смеси. Таким образом, были получены тертиофеновые ацеталь (**11а**) и кеталь (**11с**) с выходом 93% и 89%, соответственно, дальнейшее взаимодействие литиевых производных которых с IPTMDOV приводило к получению целевых тертиофеновых бороновых эфиров (**12а** и **12с**) с выходом 94% и 85%.

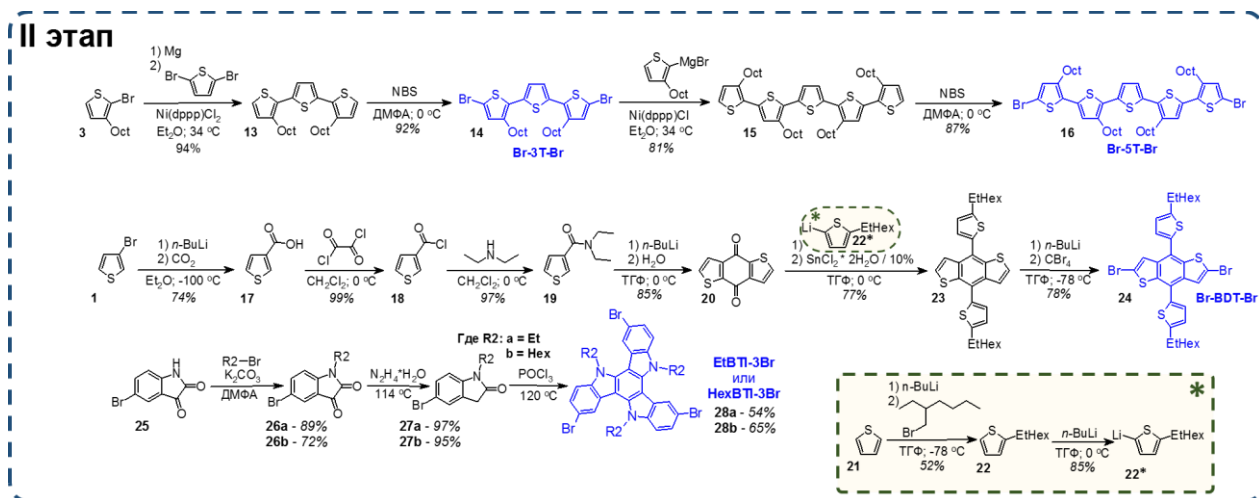


Рисунок 3 - Схема синтеза ди- и трибромидов центральных ЭД фрагментов

Для синтеза олиготиофенов (**5T-CNA**, **5T-DCV**, **7T-CNA** и **7T-DCV**) целевые бифункциональные тер- и квинкетиофеновые бромиды (**14** и **16**) были получены путем последовательного наращивания олиготиофеновой цепи с использованием комбинации реакций кросс-сочетания в условия Кумадэ и последующего бромирования. Взаимодействие *in situ* полученного из 2-бром-3-октилтиофена реактива Гриньяра (**3**) с бифункциональным 2,5-дибромтиофеном в присутствии Ni(dppp)Cl₂ приводило к получению нефункционального линейного тертиофенового прекурсора (**13**) с выходом 94%. Последующее бромирование соединения **13** с помощью NBS в ДМФА приводило к получению целевого тертиофенового бромида **Br-3T-Br** с выходом 92%. Аналогичной комбинацией реакций кросс-сочетания Кумадэ между бромидом (**14**) и 3-октилтиофенмагний-бромидом (выход составил 81%) с последующим бромированием был получен и квинкетиофеновый дибромид (**Br-5T-Br**) с выходом 87%.

Для синтеза функционального дибромида бензодитиофена (**Br-BDT-Br**) важным прекурсором является бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофен-4,8-дион (**20**), которой был получен, в свою очередь, в несколько стадий. Вначале была проведена реакция карбоксилирования 3-бромтиофена (**1**) путем взаимодействия между его *in situ* полученным литийпроизводным и CO₂ с образованием тиофен-3-карбоновой кислоты (**17**). Выход реакции составил 74%. Хлорангидрид тиофен-3-карбоновой кислоты (**18**) был получен реакцией соединения **17** с оксалилхлоридом в сухом дихлорметане при 0 °C с выходом 99%. Последующее взаимодействие соединения **18** с *N,N*-диэтиламином позволило получить *N,N*-диэтиламид тиофен-3-карбоновой кислоты (**19**) с выходом 97%. Литирование полученного амида (**19**) с последующим гидролизом приводило к получению дитиофенбензохинона (**20**) с реакционным выходом 85%. Следующим шагом получения целевого дибромида бензодитиофена (**24**) был синтез 2-этилгексилтиофеновых билатеральных фрагментов. Для этого, через взаимодействие литийорганического интермедиата тиофена (**21**) с 1-этилгексилбромидом был получен 2-этилгексилтиофен (**22**) с выходом 54%. Присоединением монолитийпроизводного последнего к карбонильным функциям бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофен-4,8-диона (**20**) с последующим замыканием в присутствии

двуводного хлорида олова (II) был получен нефункциональный дибромид бензодитиофена (**23**) с выходом 77%. Целевой дибромид бензодитиофена (**24**) был получен с выходом 78% путем взаимодействия *in situ* полученного дилитиевого производного соединения **23** с CBr_4 в ТГФ при -78°C .

Синтез трибромидов бензотрииндола (**EtVTI-3Br** и **HexVTI-3Br**) начинали с реакции *N*-алкилирования коммерческого 5-бромизатина (**25**) этил- или гексилбромидом в ДМФА с добавлением K_2CO_3 . Таким образом, были получены 5-бром-*N*-этилизин (**26a**) и 5-бром-*N*-гексилизин (**26b**) с выходами 89% и 72%, соответственно. Селективное восстановление по Кижнеру-Вольфу полученных *N*-алкилизатинов (**26a** и **26b**) до соответствующих *N*-алкил-2-оксиндолов (**27a** и **27b**) проводили путем кипячения соединений **26a** или **26b** в гидразин-гидрате с высокими выходами, 97% и 95%, соответственно. Целевые трибромиды бензотрииндола (**28a** и **28b**) получали реакцией симметричной циклотримеризации. Для этого *N*-алкил-2-оксиндолы (**27a** и **27b**) кипятили в многократном избытке оксихлорида фосфора с промежуточным образованием соответствующих *N*-алкил-2-хлориндолов. Выход целевых бромидов *N*-этил- и *N*-гексилбензотрииндола (**28a** и **28b**) составил 54% и 65%, соответственно.

Ключевой стадией последнего III этапа синтеза всех целевых олигомеров являлось проведение реакции кросс-сочетания между полученными ранее тиофеновыми бороновыми эфирами и бромиды центральных фрагментов, что приводит к присоединению тиофеновых фрагментов с защищенными карбонильными группами к советующим ЭД центрам.

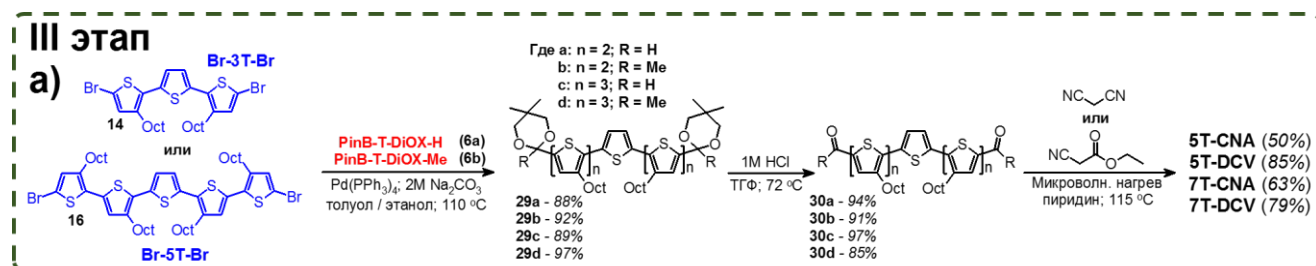


Рисунок 4 - Схема синтеза целевых линейных Д-А олигоотиофенов **5T-CNA**, **5T-DCV**, **7T-CNA** и **7T-DCV**

Квинкетиофеновые (**29a** и **29b**) и септителиофеновые (**29c** и **29d**) ацетали и кетали были получены кросс-сочетанием в условиях Сузуки между тертиофеновым (**14**) или квинкетиофеновым (**16**) дибромиды и тиофеновыми бороорганическими прекурсорами (**6a** или **6b**) с высокими выходами в интервале 88–97%. На следующей стадии защитные DiOX группы снимали путем кипячения соответствующих ацеталей (**29a** и **29c**) и кеталей (**29b** и **29d**) в их растворах ТГФ с добавлением 1М HCl. Выход квинкетиофеновых альдегида (**30a**) и кетона (**30b**) составил 94% и 91%. В случае септителиофеновых молекул (**30c** и **30d**) выход составил 97% и 85%, соответственно. Финальной стадией этапа III было проведение реакции конденсации Кневенагеля. В случае линейных альдегидов (**30a** и **30c**) конденсацию проводили с этилцианоацетатом, в случае кетонов (**30b** и **30d**) – с малонитрилом. Стоит отметить, что для всех целевых олигомеров, полученных в данной работе, конденсация проводилась в микроволновом реакторе при температуре кипения пиридина. Пиридин при этом выступал в роли как основания, так и основного катализатора реакции конденсации, тем самым упрощая методику проведения реакции. Таким образом, были получены линейные олигоотиофены **5T-DCV**; **5T-CNA**; **7T-DCV** и **7T-CNA**.

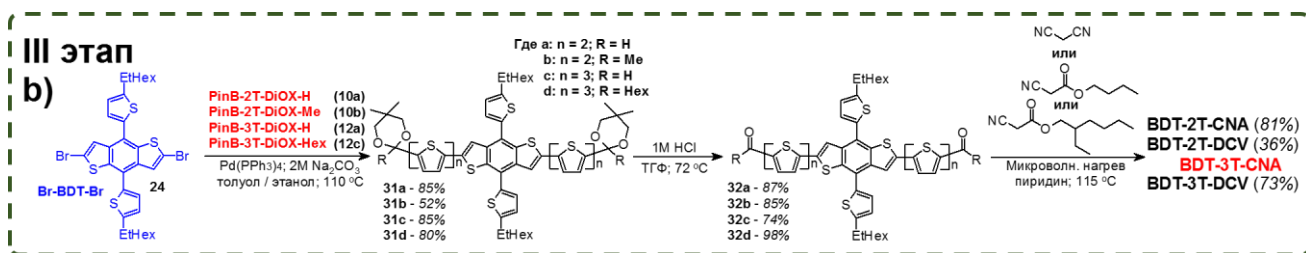


Рисунок 5 - Схема синтеза целевых линейных донорно–акцепторных олигомеров на основе бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофена **BDT-2T-CNA**, **BDT-2T-DCV** и **BDT-3T-DCV**

Используя аналогичный ранее описанному набор реакций кросс–сочетания Сузуки, снятия защиты и конденсации Кневенагеля, была получена и серия линейных Д–А олигомеров на основе бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофена. Так, взаимодействием полученного дибромпроизводного бензодитиофена (**24**) с соответствующими битиофеновыми (**10a** и **10b**) и тертиофеновыми (**12a** и **12c**) борорганическими прекурсорами получали линейные ацетали и кетали (**33a–d**). Уже на этой стадии, в отличие от ранее рассмотренных олиготиофенов, отмечается существенное снижение растворимости получаемых соединений, что объясняется отсутствием дополнительных сольбилизирующих групп в β -положении тиофенового кольца по сравнению с олиготиофенами **5T-CNA**, **5T-DCV**, **7T-CNA** и **7T-DCV**. Во многом из–за низкой растворимости, ограничивающей вариативность подбора элюента, эффективность очистки продуктов методом колоночной хроматографии была невысокой, что привело к существенному снижению выходов реакций на этой стадии для отдельных олигомеров. После снятия DiOX защитных групп с ацеталей (**33a** и **33c**) и кеталей (**33b** и **33d**) были получены альдегиды (**34a** и **34c**) и кетоны (**34b** и **34d**). Целевые линейные олигомеры на основе BDT были получены по реакции конденсации Кневенагеля взаимодействием соответствующих альдегидов (**34a** и **34c**) с этил– или 2–этилгексилцианоацетатом или кетонов (**34b** и **34d**) с малонитрилом. Таким образом, были получены линейные олигомеры на основе BDT: **BDT-2T-DCV**; **BDT-2T-CNA** и **BDT-3T-DCV**.

Отдельно следует отметить, что несмотря на выбор относительно объемных и потенциально наиболее сильных выбранных нами сольбилизирующих 2–этилгексильных фрагментов в случае **BDT-3T-CNA**, очистить доступными методами и выделить в индивидуальном виде данный олигомер не удалось, ввиду его крайне низкой растворимости ($\ll 1$ г/л для CHCl_3), поэтому дальнейшие его свойства не рассматривались.

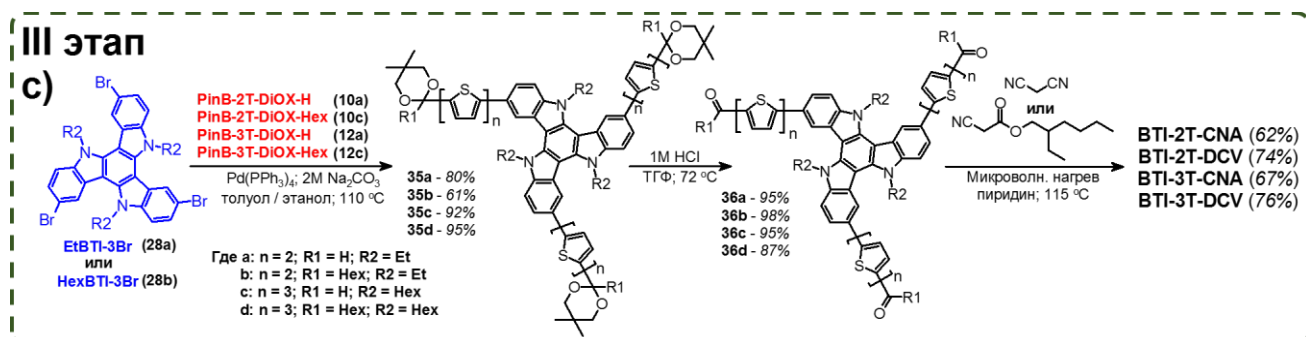


Рисунок 6 - Схема синтеза целевых звездообразных донорно–акцепторных олигомеров на основе 10,15–дигидро–5*H*–дииндоло[3,2-*a*:3',2'-*c*]карбазола **VTI-2T-CNA**, **VTI-2T-DCV**, **VTI-3T-CNA** и **VTI-3T-DCV**

Финальный этап получения молекул на основе бензотрииндольного центрального фрагмента также начинали с проведения описанной ранее реакции кросс-сочетания Сузуки между полученными центральными бромиды ВТИ (**28a** и **28b**), и соответствующими бороновыми эфирами (**10a,c** и **12a,c**). В случае битиофеновых молекул (**35a** и **35b**) использовали центральный трибромид (**28a**), в случае тертиофеновых молекул (**35c** и **35d**) – трибромид (**28b**). Выходы для этой стадии варьировались в диапазоне 61–95%. Последующее снятие защитных DiOX групп проводили согласно описанной выше методике с высокими выходами кетонов и альдегидов (87–98%). Конденсация между исходными звездообразными альдегидами (**36a** и **36c**) и 2-этилгексилцианоацетатом приводила к получению молекул **ВТИ-2Т-СНА** и **ВТИ-3Т-СНА** с выходами 62% и 67%, соответственно. Конденсация между звездообразными кетонами (**36b** и **36d**) и малонитрилом позволила получить олигомеры с гексилдициановинильными электроноакцепторными заместителями: **ВТИ-2Т-DCV** и **ВТИ-3Т-DCV**. Реакционные выходы составили 74 и 76%, соответственно.

Заданное химическое строение и высокая чистота всех целевых олигомеров, которые принципиально важны для применения подобных соединений в качестве полупроводниковых материалов, были доказаны комплексом современных методов исследования, таких как ЯМР спектроскопия на ядрах ^1H и ^{13}C , MALDI-TOF масс-спектрометрия, элементный анализ и ГПХ. На спектрах ЯМР отмечалось присутствие только характерных для анализируемых олигомеров сигналов, количество и интегральные интенсивности которых соответствовали теоретически рассчитанным значениям.

Сравнительный анализ физико-химических и фотовольтаических свойств сопряженных Д-А олиготиофенов

Рассмотрение свойств для полученных в рамках выполнения работы олигомеров представляется логичным разделить на группы в зависимости от природы центрального ЭД фрагмента. Первой рассматриваемой группой олигомеров являются линейные Д-А олиготиофены **5Т-DCV**, **5Т-СНА**, **7Т-DCV** и **7Т-СНА**, содержащие пять или семь тиофеновых фрагментов, сопряженных с DCV или СНА концевыми ЭА заместителями, структурные формулы которых представлены на Рис. 7.

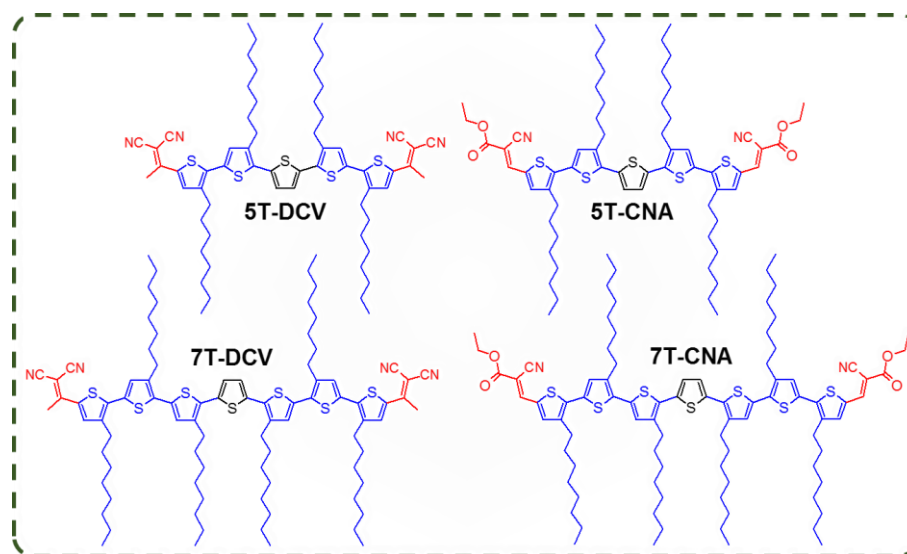


Рисунок 7 - Структурные формулы Д-А олиготиофенов **5Т-DCV**; **5Т-СНА**; **7Т-DCV** и **7Т-СНА**

Анализ данных термогравиметрического (ТГА) анализа показал, что все полученные Д–А олиготиофены характеризуются, в целом, высокой термической как на воздухе, так и в инертной атмосфере (Рис. 8; Табл. 1). Установлено, что параметр длины π -сопряженного спейсера не оказывает заметного влияния на термическую стабильность.

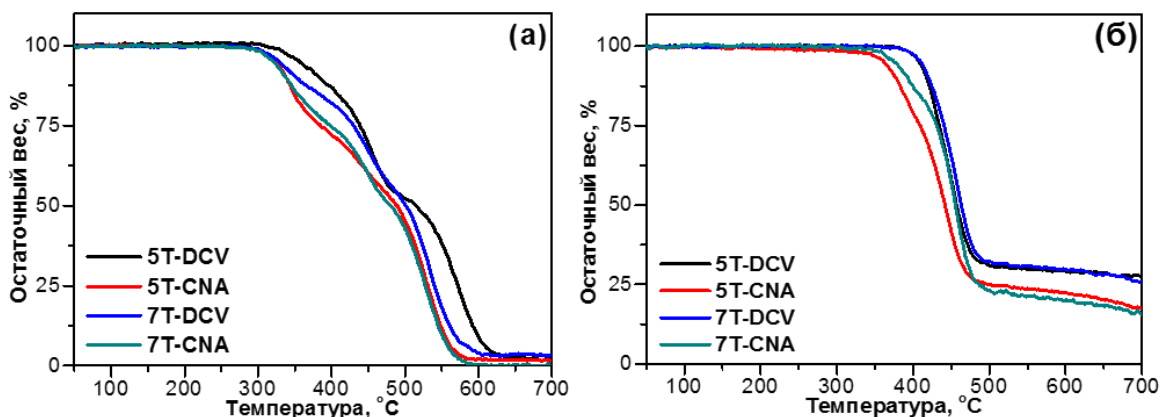


Рисунок 8 - Кривые ТГА олиготиофенового ряда, снятые: (а) на воздухе и (б) в инертной атмосфере азота

Таблица 1 - Термические свойства, фазовое поведение и кристаллографические параметры олиготиофеновой серии

Олигомер	χ , г·л ⁻¹	$T_{пл}$, °С	$\Delta H_{пл}$, Дж·г ⁻¹	$T_{д\text{ воздух}}$, °С	$T_{д\text{ N}_2}$, °С	Сингония	Параметры элементарной ячейки
5T-DCV	>100	131	54	357	408	Тетрагональная	a = b = 22.76; c = 44.06
5T-CNA	>100	134	44	324	362	Орторомбическая 2D	a = 51.24; b = 30.19
7T-DCV	>100	137	40	328	410	–	–
7T-CNA	>100	154	47	320	375	Орторомбическая 3D	a = 77.2; b = 37.1; c = 5.9

Примечание: χ – растворимость, измерена в CHCl_3 ; $T_{пл}$ – температура плавления; $\Delta H_{пл}$ – энтальпия плавления; $T_{д}$ – температура разложения, соответствующая потери 5% первоначальной массы образца.

Сравнение олигомеров с CNA и DCV концевыми ЭА заместителями, позволило установить, что первые характеризуются меньшей термической и термоокислительной стабильностью, что может быть связано с меньшей стабильностью сложноэфирного фрагмента при цианоацетатных группах.

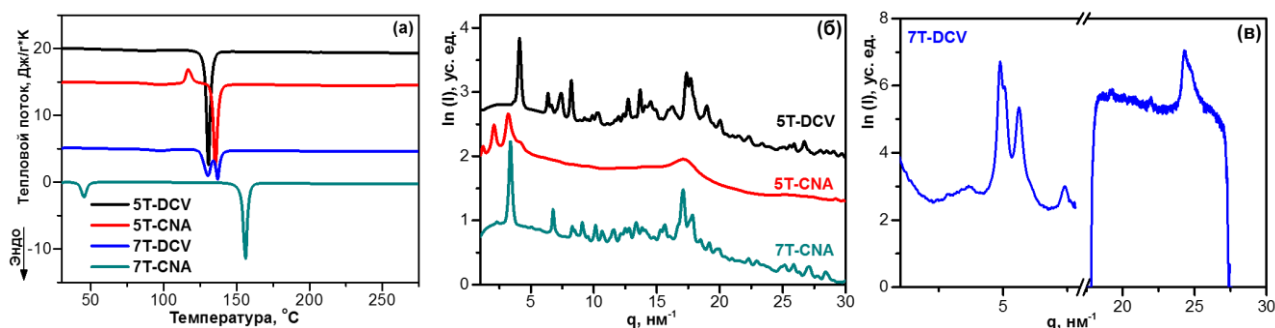


Рисунок 9 - (а) Кривые ДСК олиготиофенового ряда; Дифрактограммы образцов порошков олиготиофенов (б) 5T-DCV, 5T-DCV и 5T-DCV ($q = 1\text{--}30\text{ нм}^{-1}$) и (в) 7T-DCV ($q = 1\text{--}8\text{ нм}^{-1}$ и $19\text{--}27\text{ нм}^{-1}$)

На термограммах олиготиофенов 5T-CNA, 5T-DCV, 7T-CNA и 7T-DCV, полученных с помощью метода дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), присутствуют

выраженные эндотермические пики, отвечающие за фазовые переходы первого рода, указывающие на кристаллическую природу всех рассматриваемых линейных олиготиофенов (Рис. 9а; Табл. 1). Отмечается наличие затрудненной кристаллизации из раствора для олиготиофена **5T-CNA**, ввиду присутствия экзотермического пика холодной кристаллизации (116 °С) на его термограммах. Олиготиофен **7T-DCV** характеризуется бимодальным распределением со значением температур плавления 130 °С и 137 °С, соответственно. Для олигомера **7T-CNA** помимо пика плавления при 154 °С отмечается наличие низкотемпературного эндотермического перехода при 45 °С со значением энтальпии плавления ($\Delta H_{пл}$) около 11 Дж·г⁻¹, вероятно обусловленного плавлением фазы, образованной алкильными фрагментами молекулы. Стоит отметить общую для данного ряда олигомеров тенденцию увеличения температур плавления ($T_{пл}$) с увеличением длины сопряжения. Аналогичный эффект увеличения $T_{пл}$ отмечается и при анализе влияния природы ЭА заместителей, где олиготиофены с DCV ЭА группами характеризуются меньшими $T_{пл}$ по сравнению с CNA.

Все полученные олиготиофены были исследованы методом порошковой рентгеновской дифракции в области малых и больших углов. Дифрактограммы для образцов рассматриваемых олиготиофенов приведены на Рис. 9б–в. Образцы **5T-DCV** и **7T-CNA** являются высококристаллическими при комнатной температуре, в то время как образцы **5T-CNA** и **7T-DCV** характеризуются мезофазным упорядочением: присутствуют несколько малоугловых рефлексов, а также широкий пик в области больших углов, что хорошо согласуется с данным ДСК. Для всех образцов, кроме **7T-DCV**, было проведено индексирование и рассчитаны параметры кристаллических решеток исследуемых олиготиофенов (Табл. 1).

Спектры поглощения олиготиофенового ряда представлены на Рис. 10, а все данные суммированы в Табл. 2. Все рассматриваемые Д–А олиготиофены демонстрируют поглощение света в широком спектральном диапазоне.

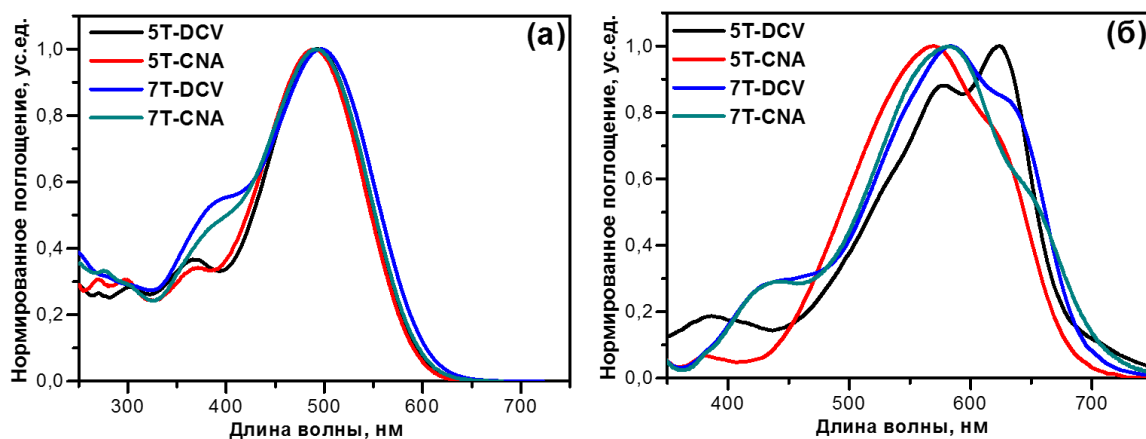


Рисунок 10 - Нормированные спектры поглощения олиготиофенового ряда: (а) в разбавленных растворах хлороформа ($C_m = 10^{-5}$ М); (б) в тонких пленках, полученных методом вращающейся подложки из раствора хлороформа

Анализ данных абсорбционной спектроскопии в растворе выявил присутствие как коротковолновых полос поглощения низкой интенсивности в интервале 250–400 нм, так и более интенсивных полос поглощения, лежащие в интервале 400–600 нм. Первые, как правило, приписывают π - π^* переходам, в то время как вторые связывают с внутримолекулярным переносом заряда (ICT) между ЭД фрагментом молекулы и ЭА заместителями. Существенное превалирование интенсивности ICT над π - π^* полосами в спектрах поглощения рассматриваемых

олиготиофенов может свидетельствовать об эффективном внутримолекулярном сопряжении донорного и акцепторных фрагментов молекул.

Анализ влияния длины сопряжения олиготиофенового центра и природы ЭА групп на оптические свойства показал, что с увеличением числа тиофеновых фрагментов с пяти до семи структурных блоков отмечается возникновение незначительного bathochromного сдвига спектров поглощения в растворе, что можно объяснить с позиции усиления результирующих ЭД свойств септителиофеновых молекул при сравнении их с квинкетиофеновыми аналогами. При этом также существенно возрастают значения молярного коэффициента экстинкции (ε), что говорит о большей эффективности поглощения солнечного света в случае **7T-DCV** и **7T-CNA** молекул. Замена DCV ЭА групп на CNA, наоборот, приводит к возникновению гипсохромного сдвига полос поглощения и уменьшению значений максимумов спектров поглощения (λ_{abs}), что можно объяснить меньшей ЭА силой CNA групп по сравнению с DCV. Близкие значения ε в этом случае говорят об отсутствии значимого влияния типа выбранных ЭА групп на эффективность поглощения солнечного света.

Спектры поглощения в тонких поликристаллических пленках всех соединений существенно сдвинуты в длинноволновую часть спектра и значительно уширены по сравнению со спектрами в растворах (Рис. 10б, Табл. 2). Более того, спектры всех олиготиофенов в пленках характеризуются бимодальным распределением и возникновением новых дополнительных длинноволновых полос поглощения. Стоит отметить, что в случае олигомеров **5T-DCV** и **7T-DCV** интенсивность данной новой полосы превалирует над основной полосой поглощения или близка к ней, соответственно, тогда как для олиготиофенов **5T-CNA** и **7T-CNA** с CNA группами ее интенсивность заметно ниже.

Таблица 2 - Оптические и электрохимические свойства олиготиофеновой серии

Олигомер	λ_{abs}^a , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-3}^a$, М ⁻¹ ·см ⁻¹	λ_{abs}^b , нм	$\lambda_{\text{край}}^b$, нм	$E_g^{\text{опт}}^b$, эВ	φ_{ox} , В	φ_{red} , В	ВЗМО, эВ	НСМО, эВ	$E_g^{\text{эХ}}$, эВ
5T-DCV	492	55	578/624	689	1.80	+1.03	-1.05	-5.43	-3.35	2.08
5T-CNA	490	53	569/620	685	1.81	+1.02	-1.07	-5.42	-3.33	2.09
7T-DCV	497	67	584/631	692	1.79	+0.88	-1.06	-5.28	-3.34	1.94
7T-CNA	493	68	582/640	710	1.75	+0.86	-1.10	-5.26	-3.30	1.96

Примечание: ^a данные приведены для разбавленных растворов хлороформа; ^b данные приведены для тонких пленок, полученных из растворов олигомеров методом вращающейся подложки; λ_{abs} – значение максимума поглощения; $\lambda_{\text{край}}$ – значение края поглощения; ε – значение молярного коэффициента экстинкции; $E_g^{\text{опт}}$ – значения оптической ширины запрещенной зоны, рассчитанные как $1240/\lambda_{\text{край}}$; φ_{ox} – значения первых формальных потенциалов окисления согласно данным ЦВА; φ_{red} – значения первых формальных потенциалов восстановления согласно данным ЦВА; $E_g^{\text{эХ}}$ – значения электрохимической ширины запрещенной зоны.

Анализ данных циклической вольтамперометрии (ЦВА) олиготиофенов **5T-DCV**, **7T-DCV**, **5T-CNA** и **7T-CNA** в пленке позволил установить, что тип ЭА группы практически не влияет на процесс окисления (Табл. 2). С другой стороны, существенная разница в значениях потенциалов окисления (прибл. 0.15 В) между квинкетиофеновыми и септителиофеновыми олигомерами, свидетельствует об облегчении процесса окисления с увеличением длины сопряжения. Как следствие, можно сделать вывод, что процесс окисления для всех олиготиофенов протекает преимущественно по олиготиофеновой цепи, практически не затрагивая ЭА фрагменты молекулы. Сравнивая процесс восстановления для соединений, отличающихся типом ЭА групп, было установлено, что олиготиофены **5T-CNA** и **7T-CNA** с CNA группами характеризуются необратимым одностадийным процессом восстановления, в отличие

от **5T-DCV** и **7T-DCV**, олигомеров с DCV группами. Помимо этого, поскольку восстановление олиготиофенов **5T-DCV**, **5T-CNA**, **7T-DCV** и **7T-CNA** происходит преимущественно по электроноакцепторному фрагменту молекулы, что следует из близких значений их первых потенциалов восстановления, можно сделать вывод, что длина олиготиофенового фрагмента практически не влияет на потенциал процесса восстановления и процесс восстановления в целом.

С использованием полученных значений потенциалов окисления и восстановления, были рассчитаны энергии граничных орбиталей ВЗМО и НСМО (Рис. 11а; Табл. 2).

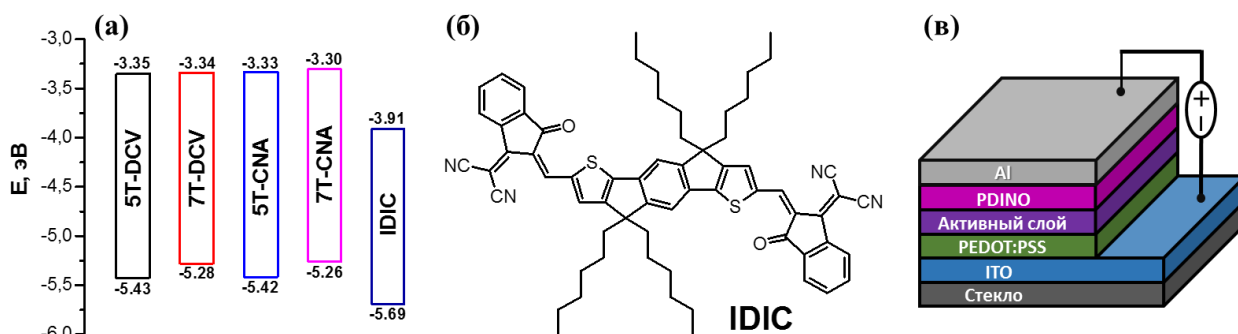


Рисунок 11 - (а) Диаграмма энергетических уровней олиготиофеновой серии; (б) химическая структура IDIC и (в) архитектура используемых в исследовании прототипов ОСБ

Олиготиофены **5T-DCV**, **7T-DCV**, **5T-CNA** и **7T-CNA** характеризуются близкими значениями НСМО уровней, однако значения энергии НСМО уровня для олигомеров **5T-DCV** и **7T-DCV** с DCV ЭА заместителями лежат относительно вакуума ниже на 0.02–0.03 эВ по сравнению с олигомерами **5T-CNA** и **7T-CNA**, имеющими в своем строении CNA группы, что обуславливается меньшей ЭА способностью последних. Увеличение длины олиготиофеновой цепи с пяти до семи тиофеновых фрагментов приводит к значительному (0.15–0.16 эВ) увеличению значений ВЗМО уровня, ввиду усиления ЭД свойств результирующей сопряженной системы. Как следствие, олигомеры **7T-DCV** и **7T-CNA** характеризуются меньшими значениями электрохимической ширины запрещенной зоны по сравнению со своими квинкетиофеновыми аналогами **5T-DCV** и **5T-CNA**.

Все полученные Д–А олигомеры были протестированы в прототипах нефуллереновых ОСБ в качестве ДМ в смеси с АМ IDIC (Рис. 11б–в). На Рис. 12 приведены вольт–амперные характеристики (ВАХ) и спектры внешней квантовой эффективности (ВКЭ) для фотовольтаических ячеек на основе смесей олиготиофенов (ДМ) с IDIC (АМ). Данные суммированы в Табл. 3.

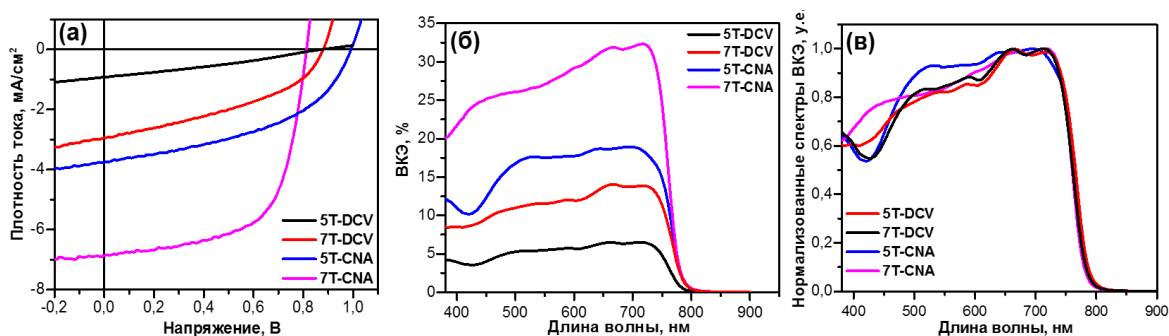


Рисунок 12 - (а) ВАХ кривые прототипов нефуллереновых ОСБ на основе смеси олиготиофены:IDIC под облучением AM1.5G (100 мВт/см²); (б) спектры ВКЭ и (в) нормированные спектры ВКЭ для ОСБ на основе смеси олиготиофены:IDIC

Таблица 3 - Фотовольтаические параметры прототипов нефуллереновых ОСБ на основе смеси олиготиофены:IDIC под облучением AM1.5G (100 мВт/см²)

Активный слой †	$\mu_h \cdot 10^{-4}$, см ² ·В ⁻¹ ·с ⁻¹	$\mu_e \cdot 10^{-5}$, см ² ·В ⁻¹ ·с ⁻¹	$J_{кз}$, мА·см ⁻²	V_{xx} , В	FF , %	ВКЭ, %	КПД, %
5T-DCV:IDIC (1:1)	4.6	11.7	0.93	0.87	30	6	0.24
5T-CNA:IDIC (1:1)	0.75	3.8	3.75	0.99	46	19	1.72
7T-DCV:IDIC (2:1)	1.11	3.4	2.95	0.88	40	14	1.04
7T-CNA:IDIC (2:1)	1.8	2.1	6.86	0.81	63	32	3.50

Примечание: † – в скобках приводятся установленные оптимальные массовые соотношения; μ_h – дырочная подвижность носителей заряда; μ_e – электронная подвижность носителей заряда; $J_{кз}$ – ток короткого замыкания; V_{xx} – напряжение холостого хода; FF – фактор заполнения; КПД – коэффициент полезного действия исследуемых фотовольтаических устройств, вычисленный по формуле: $КПД = J_{кз} \cdot V_{xx} \cdot FF$.

Анализ фотовольтаических данных олиготиофеновой серии показал, что существенный рост значений КПД нефуллереновых ОСБ отмечается как при переходе от квинкетиофеновых (**5T-DCV** и **5T-CNA**) к септителиофеновым (**7T-DCV** и **7T-CNA**) олигомерам, так и при переходе от олигомеров с DCV ЭА заместителями (**5T-DCV** и **7T-DCV**) к их аналогам с CNA группами (**5T-CNA** и **7T-CNA**). В первую очередь, этот факт обуславливается существенными различиями в значениях тока короткого замыкания ($J_{кз}$), а также в значениях внешней квантовой эффективности (ВКЭ) рассматриваемых устройств. Помимо этого, существенные различия в значениях как $J_{кз}$, так и фактора заполнения (FF) для всех рассматриваемых фотоэлементов на основе олиготиофенов могут указывать на существенное отличие морфологии их активных слоев в смеси с IDIC

На основании значений энергии уровней ВЗМО для всех полученных олиготиофенов, ожидалось, что наибольшими значениями напряжения холостого хода (V_{xx}) должна характеризоваться смесь **5T-DCV:IDIC**, поскольку олигомер **5T-DCV** характеризовался наименьшими значениями энергии ВЗМО. На практике оказалось, что из-за более высоких потерь напряжения, значение V_{xx} в случае смеси **5T-DCV:IDIC** не превышает 0.87 В, по сравнению с 0.99 В для смеси **5T-CNA:IDIC** на основе аналога **5T-CNA**, несмотря на почти одинаковые значения ВЗМО уровней рассматриваемых олигомеров. Сравнивая между собой устройства на основе квинке- и септителиофеновых олиготиофенов **5T-CNA:IDIC** и **7T-CNA:IDIC**, ожидалось, что, поскольку различие в энергиях ВЗМО для данных олигомеров составляет 0.16 эВ, разница V_{xx} при сравнении данных смесей не будет превышать аналогичное значение. Однако бóльшая экспериментальная разница V_{xx} указывает на наличие дополнительных энергетических потерь в случае смеси **7T-CNA:IDIC**.

Как следствие всего вышеизложенного, с одной стороны, отмечается возрастание результирующих значений КПД фотовольтаических устройств при увеличении длины сопряжения, т.е. при переходе от **5T-DCV** и **5T-CNA** олигомеров к их аналогам **7T-DCV** и **7T-CNA** с 0.24% и 1.72% до 1.04% и 3.52%, соответственно. С другой стороны, отмечается существенно большие результирующие значения КПД устройств на основе олиготиофенов **5T-CNA** и **7T-CNA**, имеющих в своем молекулярном строении CNA ЭА заместители, – 1.72% и 3.52%, соответственно.

Сравнительный анализ физико-химических свойств линейных D–A олигомеров на основе бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофена

Следующей рассматриваемой группой олигомеров являются линейные D–A олигомеры на основе BDT, структурные формулы которых приведены на Рис. 13.

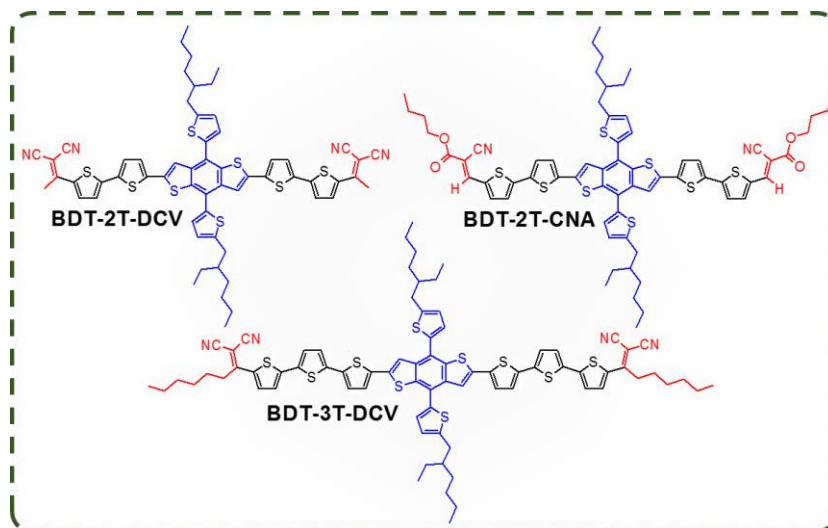


Рисунок 13 - Структурные формулы олигомеров на основе бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофена: **BDT-2T-DCV**; **BDT-2T-CNA** и **BDT-3T-DCV**

Аналогично рассмотренным выше олигодиофенам, линейные олигомеры на основе BDT характеризуются высокой термической и термоокислительной стабильностью (Рис. 14; Табл. 4).

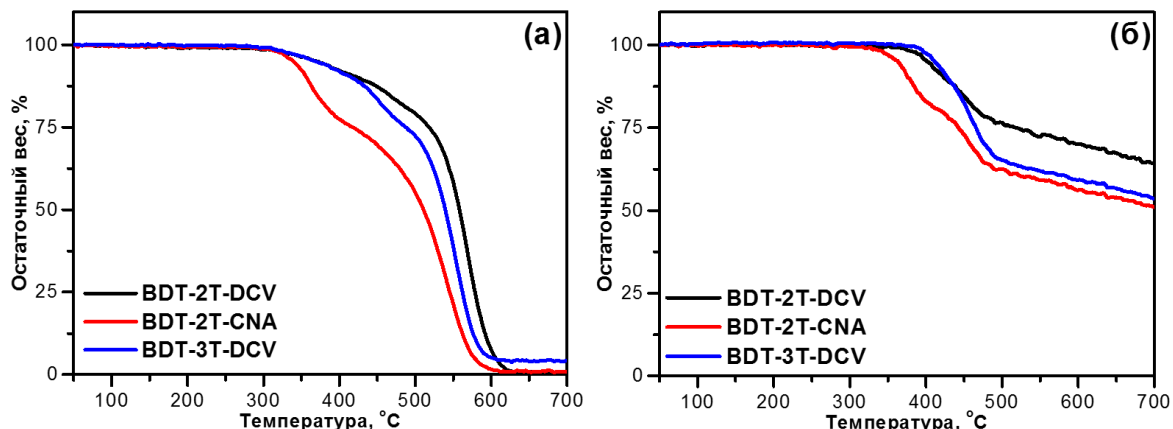


Рисунок 14 - Кривые ТГА олигомеров на основе BDT, снятые: (а) на воздухе и (б) в инертной атмосфере

Таблица 4 - Термические свойства, фазовое поведение и кристаллографические параметры олигомеров на основе BDT

Олигомер	χ , г·л ⁻¹	$T_{пл}$, °С	$\Delta H_{пл}$, Дж·г ⁻¹	$T_{д\text{ воздух}}$, °С	$T_{д\text{ N}_2}$, °С	Сингония	Параметры элементарной ячейки
BDT-2T-DCV	2	247	37	370	402	Орторомбическая 3D	a = 43.3; b = 23.5; c = 3.62
BDT-2T-CNA	8	237	35	339	363	Моноклинная 3D	a = 7.9; b = 15.9; c = 6.5; β = 95.3
BDT-3T-DCV	3	217	53	367	411	Орторомбическая 3D	a = 66.7; b = 11.3; c = 2.68

Примечание: χ – растворимость, измерена в CHCl_3 ; $T_{пл}$ – температура плавления; $\Delta H_{пл}$ – энтальпия плавления; $T_{д}$ – температура разложения, рассчитанная для потери 5% первоначальной массы образца.

Можно, как и ранее, отметить меньшую термическую стабильность олигомера с CNA группами по сравнению с его прямым аналогом на основе DCV заместителей. Помимо этого, существенного влияния увеличения длины олиготиофенового спейсерного фрагмента на термическую стабильность не обнаружено.

Анализ данных ДСК показал, что все рассматриваемые олигомеры на основе BDT представлены в кристаллической форме, поскольку на кривых ДСК всех олигомеров присутствуют выраженные эндотермические пики плавления (Рис.15а; Табл. 4).

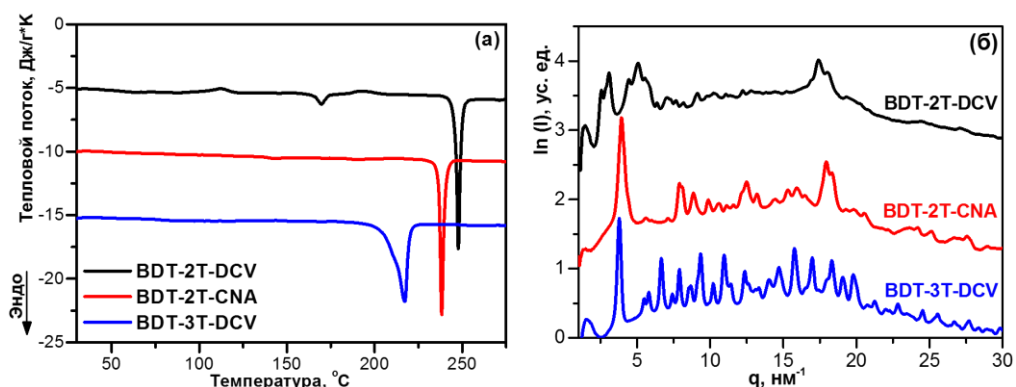


Рисунок 15 - (а) Кривые ДСК и (б) дифрактограммы образцов олигомеров на основе BDT ($q = 1-30 \text{ нм}^{-1}$)

Наличие экзотермического перехода при $120 \text{ }^\circ\text{C}$ на кривых ДСК **BDT-2T-DCV** свидетельствует о его затрудненной кристаллизации из раствора. Замена DCV ЭА групп на CNA в случае пары олигомеров **BDT-2T-DCV** и **BDT-2T-CNA** приводит к небольшому снижению как $T_{\text{пл}}$, так и $\Delta H_{\text{пл}}$. Увеличение длины олиготиофенового спейсера при переходе от **BDT-2T-DCV** к **BDT-3T-DCV**, приводит к снижению $T_{\text{пл}}$ на $30 \text{ }^\circ\text{C}$, однако при этом существенно возрастает значение $\Delta H_{\text{пл}}$, что может свидетельствовать о более плотной упаковке молекул **BDT-3T-DCV** в кристаллической фазе.

Согласно данным порошковой дифракции **BDT-2T-CNA** имеет моноклинную кристаллическую решетку, тогда как оба олигомера с DCV группами имеют орторомбический тип кристаллической решетки, при этом **BDT-3T-DCV** характеризуется более выраженным упорядочением по сравнению с битиофеновым аналогом **BDT-2T-DCV**, что согласуется с данными ДСК (Рис. 15; Табл.4).

Стоит отметить, что закономерности в оптических свойствах, найденные для олиготиофеновой серии справедливы и в случае BDT олигомеров (Рис. 16а–б; Табл. 5).

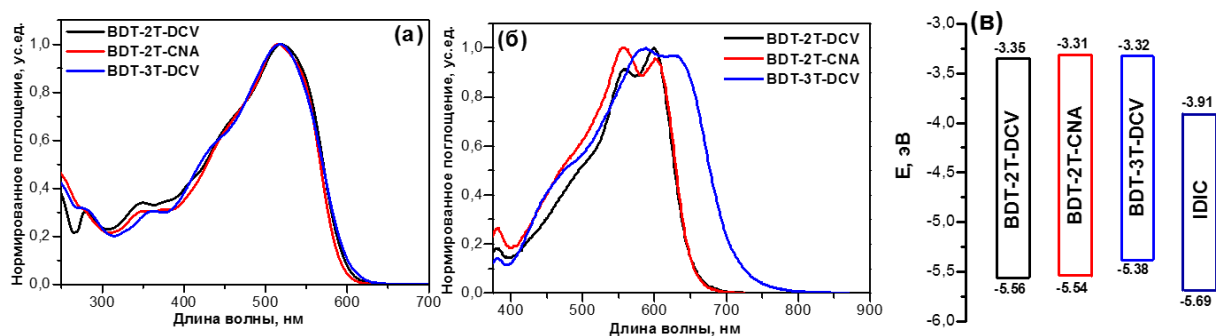


Рисунок 16 - Нормированные спектры поглощения олигомеров на основе BDT: (а) в разбавленных растворах хлороформа ($C_m = 10^{-5} \text{ M}$); (б) в тонких пленках, полученных методом вращающейся подложки из раствора хлороформа; и (в) их диаграмма энергетических уровней

Таблица 5 - Оптические и электрохимические свойства олигомеров на основе BDT

Олигомер	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$, $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{b}}$, нм	$\lambda_{\text{край}}^{\text{b}}$, нм	$E_{\text{g}}^{\text{опт b}}$, эВ	φ_{ox} , В	φ_{red} , В	ВЗМО, эВ	НСМО, эВ	$E_{\text{g}}^{\text{эX}}$, эВ
BDT-2T-DCV	520	84	555/600	651	651	+1.16	-1.05	-5.56	-3.35	2.21
BDT-2T-CNA	516	91	555/600	651	651	+1.14	-1.09	-5.54	-3.31	2.23
BDT-3T-DCV	518	101	588/630	713	713	+0.98	-1.08	-5.38	-3.32	2.06

Примечание: ^a данные приведены для разбавленных растворов хлороформа; ^b данные приведены для тонких пленок, полученных методом вращающейся подложки из растворов олигомеров в хлороформе; λ_{abs} – значение максимума спектра поглощения; $\lambda_{\text{край}}$ – значение края спектра поглощения; ε – значение молярного коэффициента экстинкции; $E_{\text{g}}^{\text{опт}}$ – значения оптической ширины запрещенной зоны, рассчитанные как $1240/\lambda_{\text{край}}$; φ_{ox} – значения первых формальных потенциалов окисления согласно данным ЦВА; φ_{red} – значения первых формальных потенциалов восстановления согласно данным ЦВА; $E_{\text{g}}^{\text{эX}}$ – значения электрохимической ширины запрещенной зоны.

Так, использование более слабых ЭА CNA заместителей, в случае олигомера **BDT-2T-CNA**, приводит к возникновению небольшого гипсохромного сдвига спектра поглощения в растворе по сравнению с **BDT-2T-DCV**. Интересно отметить, что увеличение длины тиофенового спейсера не приводит к увеличению значений λ_{abs} в растворе. Напротив, олигомер **BDT-3T-DCV** характеризуется незначительно сдвинутым в коротковолновый диапазон λ_{abs} по сравнению с **BDT-2T-DCV**. При этом к преимуществу олигомера с большей длиной сопряжения олигодиофенового спейсера (**BDT-3T-DCV**) стоит отнести более высокие значения ε . Наличие выраженного уширения и батохромного смещения спектров поглощения в тонких пленках всех олигомеров на основе BDT в комбинации с возникновением дополнительных полос поглощения в длинноволновом спектральном диапазоне позволяет сделать аналогичный для олигодиофенового ряда вывод о наличии сильных межмолекулярных взаимодействий и агрегации в твердой пленке (Рис. 16б). В пленке **BDT-3T-DCV** характеризуется наиболее сдвинутыми в красную область спектра полосами поглощения с λ_{abs} при 588 нм и 630 нм. Вне зависимости от типа ЭА групп, оба олигомера с битиофеновым спейсером имеют одинаковые значения λ_{abs} и $\lambda_{\text{край}}$. Как следствие, они характеризуются одинаковыми значениями ширины оптической запрещенной зоны ($E_{\text{g}}^{\text{опт}}$), тогда как увеличение длины сопряжения олигодиофенового спейсера с двух до трех тиофеновых колец приводит к сужению $E_{\text{g}}^{\text{опт}}$ для **BDT-3T-DCV**.

Исследование электрохимических свойств выявило, что тип выбранной ЭА группы в этой серии олигомеров также практически не влияет на процесс окисления, в отличие от длины олигодиофенового спейсера (Табл. 5). С увеличением длины олигодиофенового спейсерного фрагмента отмечается облегчение процесса окисления тертиофенового олигомера **BDT-3T-DCV**, что следует из понижения значений его потенциала окисления на 0.18 В по сравнению с олигомером **BDT-2T-DCV**. Таким образом, можно предположить, что процесс электрохимического окисления рассматриваемых олигомеров протекает в основном по бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофеновому центру и прилегающим к нему олигодиофеновым фрагментам. Из разницы значений первых формальных потенциалов восстановления для **BDT-2T-CNA** олигомера, а также пары **BDT-2T-DCV** и **BDT-3T-DCV** следует, что восстановление данных олигомеров, в свою очередь, преимущественно протекает по ЭА заместителям, однако частично затрагивает и прилегающие тиофеновые фрагменты.

Сужение ширины запрещенной зоны для олигомера **BDT-3T-DCV** при его сравнении с олигомером **BDT-2T-DCV** справедливо и при рассмотрении электрохимических свойств (Рис. 16в; Табл. 5). С одной стороны, облегчение процесса окисления для тертиофенового олигомера **BDT-3T-DCV** приводит к повышению энергии ВЗМО на 0.18 эВ. С другой, частичное

влияние введения дополнительного тиофенового фрагмента на процесс восстановления приводит к повышению энергии HOMO на 0.03 эВ. Как следствие, результирующее значение E_g^{ex} для **BDT-3T-DCV** отличается от аналогичного для **BDT-2T-DCV** на 0.15 эВ. Анализ значений граничных орбиталей в паре олигомеров **BDT-2T-DCV** и **BDT-2T-CNA** опять же подтверждает большую ЭА силу DCV заместителей по сравнению с CNA, поскольку **BDT-2T-DCV** характеризуется на 0.04 эВ более вышележащими значениями уровня HOMO по сравнению с **BDT-2T-CNA**.

Значения выходных параметров прототипов нефуллереновых ОСБ на основе BDT олигомеров, а также их вольтамперные характеристики и спектры ВКЭ приведены на Рис. 17 и в Табл. 6.

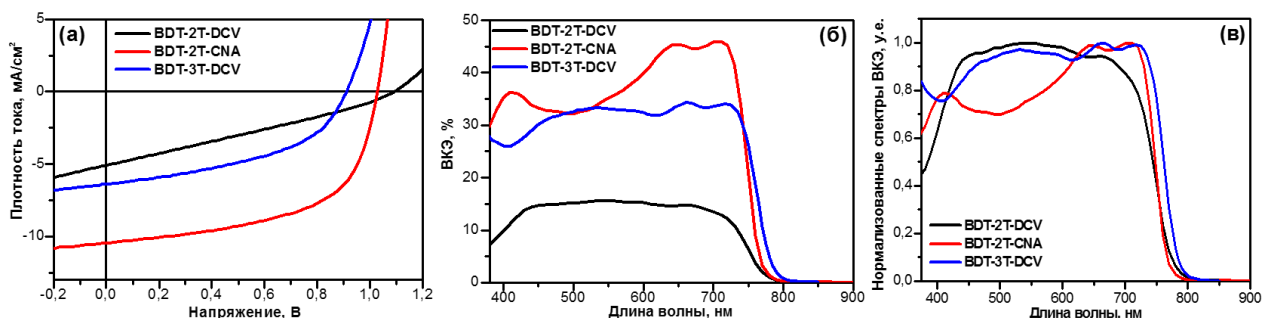


Рисунок 17 - (а) ВАХ кривые прототипов нефуллереновых ОСБ на основе смеси BDT–олигомеры:IDIC под облучением AM1.5G (100 мВт/см^2); (б) спектры ВКЭ и (в) нормированные спектры ВКЭ для ОСБ на основе смеси BDT олигомеры:IDIC

Таблица 6 - Фотовольтаические параметры ОСБ на основе смеси BDT олигомеры:IDIC под облучением AM1.5G (100 мВт/см^2)

Активный слой †	$\mu_h \cdot 10^{-4},$ $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$\mu_e \cdot 10^{-4},$ $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$J_{\text{кз}},$ $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$	$V_{\text{хх}},$ В	$FF,$ %	ВКЭ, %	КПД, %
BDT-2T-DCV (1:1)	3.5	1.4	4.75	1.06	29	15	1.56
BDT-2T-CNA (2:1)	46.7	8.1	10.10	1.04	59	46	6.17
BDT-3T-DCV (1:2)	1.1	–	6.40	0.91	46	34	2.68

Примечание: † – в скобках приводятся установленные оптимальные массовые соотношения; μ_h – дырочная подвижность носителей заряда; μ_e – электронная подвижность носителей заряда; $J_{\text{кз}}$ – ток короткого замыкания; $V_{\text{хх}}$ – напряжение холостого хода; FF – фактор заполнения; КПД – коэффициент полезного действия исследуемых фотовольтаических устройств, вычисленный по формуле $\text{КПД} = J_{\text{кз}} \cdot V_{\text{хх}} \cdot FF$.

Аналогично устройствам на основе олигодиофенов, увеличение длины сопряжения тиофенового спейсерного фрагмента приводит к увеличению эффективности устройств. С другой стороны, прототипы нефуллереновых ОСБ на основе олигомера **BDT-2T-CNA**, имеющего CNA ЭА заместители, в существенной мере характеризуются большими значениями КПД по сравнению с его прямым аналогом **BDT-2T-DCV** с DCV ЭА группами. Как видно из представленных фотовольтаических данных, для пары устройств на основе олигомеров, отличающихся длиной сопряжения тиофенового спейсерного фрагмента, переход к тертиофеновому спейсерному фрагменту приводит к существенному повышению как значений FF , так и $J_{\text{кз}}$. Последний факт можно связать с существенным повышением значений ВКЭ во всем спектральном диапазоне (Рис. 17б).

В свою очередь, существенно большая эффективность нефуллереновых ОСБ **BDT-2T-CNA:IDIC** на основе олигомера с CNA ЭА группами обуславливается в первую очередь большими значениями $J_{\text{кз}}$ и FF по сравнению с **BDT-2T-DCV:IDIC**. Спектры ВКЭ для данных

смесей имеют одинаковый широкий диапазон фотоотклика, лежащий в интервале 300–700 нм (Рис. 17в). При этом значения ВКЭ для смеси **BDT-2T-CNA:IDIC** намного выше во всем диапазоне по сравнению с **BDT-2T-DCV:IDIC**. Интенсивность пика спектра ВКЭ для **BDT-2T-CNA:IDIC** составляет около 48% на длине волны около 676 нм, в то время как значения ВКЭ во всем диапазоне для смеси **BDT-2T-DCV:IDIC** прилб. равны 15%, что также обуславливает более низкие значения КПД данных устройств.

Отдельно следует отметить, что устройства, фотоактивный слой которых представлен смесью IDIC с олигомерами **BDT-2T-DCV** или **BDT-2T-CNA**, имеющими битиофен в качестве спейсера, демонстрируют существенно большие значения V_{xx} по сравнению с **BDT-3T-DCV:IDIC**, поскольку первые характеризуются более низколежащими уровнями ВЗМО донорных олигомеров относительно уровня НСМО для IDIC (Табл. 6). При этом значения V_{xx} устройств на основе битиофеновых олигомеров **BDT-2T-DCV** и **BDT-2T-CNA** превышают аналогичные для ранее рассмотренного класса олиготиофеновых молекул, что свидетельствует об их более подходящих значениях ВЗМО для нефуллеренового акцептора IDIC.

Как результат, отмечается возрастание результирующих значений КПД фотовольтаических устройств как при увеличении длины сопряжения, так и при использовании CNA ЭА групп по сравнению с DCV. Наибольшей эффективностью среди всех рассматриваемых BDT олигомеров характеризуются устройства на основе смеси **BDT-2T-CNA:IDIC**, КПД которых достигает 6.17%.

Сравнительный анализ физико–химических свойств звездообразных Д–А олигомеров на основе 10,15–дигидро–5H–дииндоло[3,2–a:3',2'–c]карбазола

Третьей и последней рассматриваемой в данной работе группой олигомеров являются звездообразные Д–А олигомеры на основе центрального бензотрииндольного (ВТИ) ЭД фрагмента, сопряженного также с DCV или CNA концевыми ЭА заместителями через би– или тертиофеновый спейсерный фрагмент (Рис. 18).

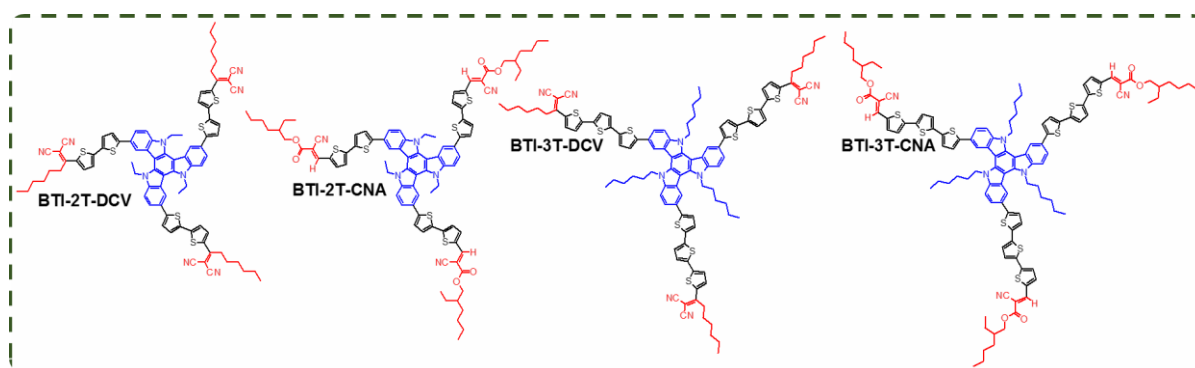


Рисунок 18 - Структурные формулы синтезированных олигомеров на основе 10,15–дигидро–5H–дииндоло[3,2–a:3',2'–c]карбазола: **BTI-2T-DCV**; **BTI-2T-CNA**; **BTI-3T-DCV** и **BTI-3T-CNA**

С целью выявления преимуществ и недостатков использования плоского ВТИ центра на различные физико–химические параметры, свойства олигомера **BTI-2T-DCV** были изучены в сравнении с его ранее опубликованным аналогом на основе пропеллериообразного трифениламинового (ТРА) центра – **ТРА-2Т-DCV** [Dyes Pigm., 2020, 181, 108523].

Кривые ТГА для серии всех полученных олигомеров на основе ВТИ, а также структура **ТРА-2Т-DCV**, приведены на Рис. 19 и в Табл. 7.

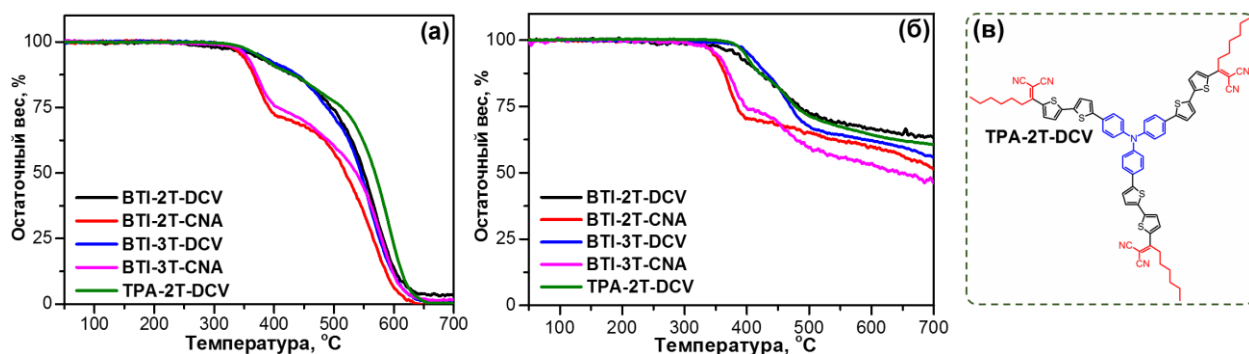


Рисунок 19 - Кривые ТГА олигомеров на основе ВТИ, снятые: (а) на воздухе и (б) в инертной атмосфере, а также (в) химическая структура **TPA-2T-DCV**

Установлено, что термическая и термоокислительная стабильность новых ВТИ олигомеров сопоставима с ТРА аналогом **TPA-2T-DCV**. В этой серии соединений олигомеры с DCV ЭА заместителями также характеризуются большими значениями T_d по сравнению с их аналогами с CNA заместителями. Влияние длины сопряжения на T_d не столь существенное, по сравнению с типом концевых ЭА групп.

Таблица 7 - Термические свойства, фазовое поведение и кристаллографические параметры олигомеров на основе ВТИ и аналога **TPA-2T-DCV**

Олигомер	χ , г·л ⁻¹	$T_{ст}$, °С	$T_{пл}$, °С	$\Delta H_{пл}$, Дж·г ⁻¹	T_d воздух, °С	T_d N ₂ , °С	Сингония	Параметры элементарной ячейки
BTI-2T-DCV	5	—	231	42	365	380	Кубическая	a = 46.17
BTI-2T-CNA	4	—	231	32	345	345	Орторомбическая 3D	a = 44.4; b = 21.4; c = 3.35
BTI-3T-DCV	4	—	173	34	375	402	Кубическая	a = 45.8
BTI-3T-CNA	16	—	128	13	351	351	Орторомбическая 3D	a = 41.0; b = 29.3; c = 3.7
TPA-2T-DCV	20	64	—	—	371	403	—	—

Примечание: χ – растворимость, измерена в *o*-ДХБ; $T_{ст}$ – температура стеклования; $T_{пл}$ – температура плавления; $\Delta H_{пл}$ – энтальпия плавления; T_d – температура разложения, соответствующая потери 5% первоначальной массы образца.

Принципиально важной особенностью новых звездообразных олигомеров на основе ВТИ является их способность образовывать кристаллические фазы, по сравнению с их аналогом на основе ТРА, который является аморфным материалом (Рис. 20; Табл. 7).

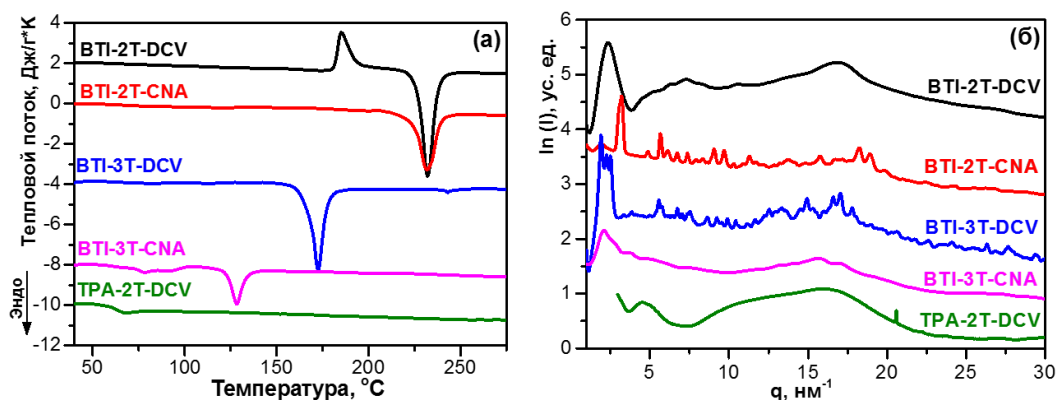


Рисунок 20 - (а) Кривые ДСК и (б) дифрактограммы образцов олигомеров на основе ВТИ, а также аналога **TPA-2T-DCV** ($q = 1-30$ нм⁻¹)

При рассмотрении кривых ДСК в случае всех олигомеров на основе ВТИ отмечается присутствие выраженных эндотермических пиков, соответствующих плавлению, в то время как аналог на основе ТРА (**ТРА-2Т-DCV**) характеризуется исключительно присутствием процесса стеклования при 64 °С. Сравнивая между собой полученные олигомеры на основе ВТИ, стоит отметить затрудненную кристаллизацию из раствора, свойственную олигомеру **ВТИ-2Т-DCV**. Его аналог с СНА группой, **ВТИ-2Т-СНА**, напротив, на ДСК термограмме демонстрирует исключительно плавление с такой $T_{пл}$, что и **ВТИ-2Т-DCV**, но меньшим значением $\Delta H_{пл}$. В отличие от олигомеров с битиофеновым спейсером, **ВТИ-3Т-DCV** и **ВТИ-3Т-СНА** характеризуются существенно меньшими как $T_{пл}$, так и $\Delta H_{пл}$.

Все олигомеры с ВТИ центром являются кристаллическими материалами при комнатной температуре (Рис. 20б; Табл. 7). Выполненная индексация позволила определить тип решетки для олигомеров на основе бензотрииндола: соединения с DCV группами формируют кубические фазы, а с СНА группами – орторомбические.

Как и в случае предыдущих серий рассматриваемых олигомеров, наблюдается батохромный сдвиг спектров при переходе от молекул с СНА к соединениям с DCV ЭА заместителями (Рис. 21; Табл. 8). Меньшее значение λ_{abs} в растворе ТГФ для олигомера **ВТИ-2Т-DCV** по сравнению с **ТРА-2Т-DCV** косвенно свидетельствует о меньшей ЭД способности ВТИ центра по сравнению с ТРА. В пленках отличия в значениях λ_{abs} в зависимости от длины сопряженного спейсера и типа ЭА группы более выражены по сравнению с растворными данными. При этом аморфный олигомер на основе ТРА, для которого значение λ_{abs} в растворе ТГФ было наибольшим среди всех рассматриваемых молекул, в пленке характеризуется наиболее сдвинутым в коротковолновую область спектром поглощения среди DCV молекул, свидетельствующим о менее выраженной агрегации молекул в блоке.

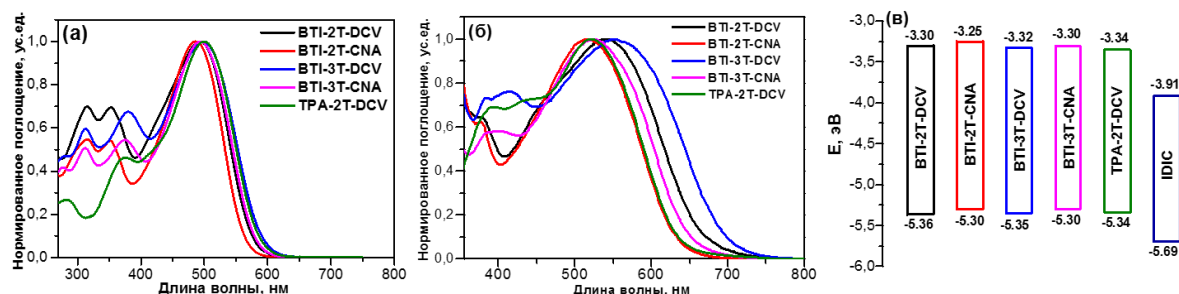


Рисунок 21 - Нормированные спектры поглощения олигомеров на основе бензотрииндола, а также аналога **ТРА-2Т-DCV**: (а) в разбавленных растворах ТГФ ($C_m = 10^{-5}$ М); (б) в тонких пленках, полученных методом вращающейся подложки из раствора ТГФ; и (в) их диаграмма энергетических уровней

Стоит отметить, что в отличие от ранее рассмотренных классов линейных олигоотиофенов и олигомеров на основе ВДТ, на спектрах поглощения в пленках, в случае рассматриваемых звездообразных олигомеров на основе ВТИ, отсутствуют дополнительные длинноволновые полосы поглощения, что говорит о меньшей степени межмолекулярных взаимодействий в тонких пленках для таких соединений.

Анализ электрохимических свойств новых олигомеров на основе ВТИ стоит начать с обсуждения того факта, что в отличие от ранее рассмотренных классов олигомеров, для которых увеличение длины сопряжения приводило к повышению уровня ВЗМО, в случае ВТИ олигомеров данная закономерность не была установлена (Рис. 21в; Табл. 8).

Таблица 8 - Оптические и электрохимические свойства олигомеров на основе ВТИ, а также аналога **ТРА-2Т-DCV**

Олигомер	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-3}^{\text{a}}$, $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{b}}$, нм	$\lambda_{\text{край}}^{\text{b}}$, нм	$E_{\text{g}}^{\text{опт b}}$, эВ	φ_{ox} , В	φ_{red} , В	ВЗМО, эВ	НСМО, эВ	$E_{\text{g}}^{\text{ЭХ}}$, эВ
ВТИ-2Т-DCV	493	104	542	663	1.87	+0.96	-1.10	-5.36	-3.30	2.06
ВТИ-2Т-CNA	486	129	516	631	1.97	+0.90	-1.15	-5.30	-3.25	2.05
ВТИ-3Т-DCV	498	143	549	696	1.78	+0.95	-1.08	-5.35	-3.32	2.03
ВТИ-3Т-CNA	494	138	525	649	1.91	+0.90	-1.10	-5.30	-3.30	2.00
ТРА-2Т-DCV	499	97	522	637	1.95	+0.94	-1.06	-5.34	-3.34	2.00

Примечание: ^a данные приведены для разбавленных растворов ТГФ; ^b данные приведены для тонких пленок, полученных методом вращающейся подложки; λ_{abs} – значение максимума поглощения; $\lambda_{\text{край}}$ – значение края поглощения; ε – значение молярного коэффициента экстинкции; $E_{\text{g}}^{\text{опт}}$ – значения оптической ширины запрещенной зоны, рассчитанные как $1240/\lambda_{\text{край}}$; φ_{ox} – значения первых формальных потенциалов окисления согласно данным ЦВА; φ_{red} – значения первых формальных потенциалов восстановления согласно данным ЦВА; $E_{\text{g}}^{\text{ЭХ}}$ – значения электрохимической ширины запрещенной зоны.

Напротив, увеличение длины сопряжения и переход от битиофеновых олигомеров **ВТИ-2Т-DCV** и **ВТИ-2Т-CNA** к их тертиофеновым аналогам **ВТИ-3Т-DCV** и **ВТИ-3Т-CNA** приводит к существенному понижению энергии уровня НСМО и практически не влияет на энергии их ВЗМО уровней. Тем не менее, результирующие значения $E_{\text{g}}^{\text{ЭХ}}$ для олигомеров **ВТИ-3Т-DCV** и **ВТИ-3Т-CNA** с большей длиной олиготиофенового спейсера все же оказываются меньше их битиофеновых аналогов **ВТИ-2Т-DCV** и **ВТИ-2Т-CNA**, как и в случае ранее описанных серий линейных олигомеров. Последнее, в целом, можно объяснить более неравномерным и отличным от ранее рассмотренных классов олигомеров орбитальным распределением, описанным в работе с помощью метода теории функционала плотности (DFT).

Значения фотовольтаических параметров прототипов нефуллереновых ОСБ на основе ВТИ олигомеров и IDIC, а также их вольтамперные характеристики и спектры ВКЭ приведены на Рис. 22 и в Табл. 9.

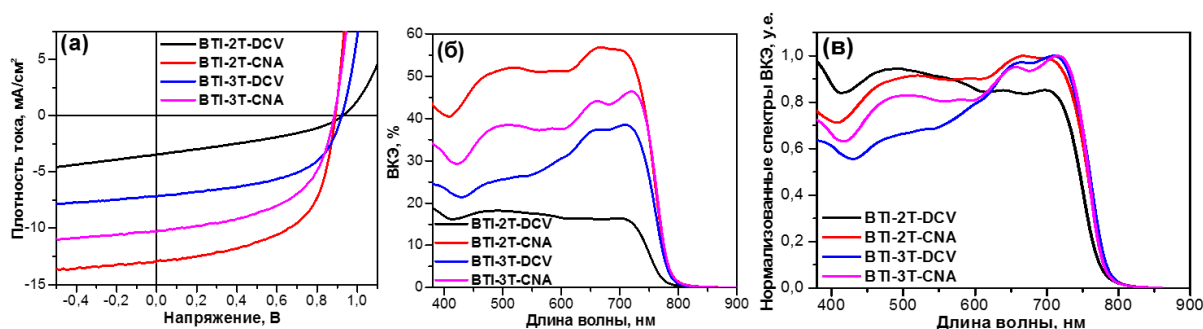


Рисунок 22 - (а) ВАХ кривые прототипов ОСБ на основе смеси ВТИ олигомеры:IDIC под облучением AM1.5G ($100 \text{ мВт}/\text{см}^2$); (б) спектры ВКЭ и (в) нормированные спектры ВКЭ для ОСБ на основе смеси ВТИ олигомеры:IDIC

Анализируя выходные параметры фотовольтаических ячеек, стоит отметить в существенной мере превосходящие значения КПД устройств на основе олигомеров с CNA заместителями **ВТИ-2Т-CNA** и **ВТИ-3Т-CNA** по сравнению с их прямыми аналогами на основе DCV ЭА групп, **ВТИ-2Т-DCV** и **ВТИ-3Т-DCV** (Рис. 22; Табл. 9).

Таким образом, обнаруженная ранее для двух серий линейных олигомеров закономерность наблюдается и в случае звездообразных олигомеров на основе ВТИ, что

позволяет сделать вывод о большей перспективности использования СНА ЭА групп для дизайна ДМ для нефуллереновых ОСБ.

Таблица 9 - Фотовольтаические параметры наилучших ОСБ на основе смеси ВТИ олигомеры:IDIC при освещении AM1.5G (100 мВт/см²)

Активный слой †	$\mu_h \cdot 10^{-4}$, см ² ·В ⁻¹ ·с ⁻¹	$\mu_e \cdot 10^{-4}$, см ² ·В ⁻¹ ·с ⁻¹	$J_{кз}$, мА·см ⁻²	V_{xx} , В	FF , %	ВКЭ, %	КПД, %
ВТИ-2Т-DCV (1:1)	1.49	0.51	3.45	0.93	36	18	1.15
ВТИ-2Т-СНА (1:1)	1.70	1.10	12.94	0.89	58	57	6.70
ВТИ-3Т-DCV (1:1)	1.80	–	7.17	0.92	54	39	3.56
ВТИ-3Т-СНА (1:2)	2.30	–	10.27	0.88	55	46	4.93

Примечание: † – в скобках приводятся установленные оптимальные массовые соотношения; μ_h – дырочная подвижность носителей заряда; μ_e – электронная подвижность носителей заряда; $J_{кз}$ – ток короткого замыкания; V_{xx} – напряжение холостого хода; FF – фактор заполнения; КПД – коэффициент полезного действия исследуемых фотовольтаических устройств, вычисленный по формуле $КПД = J_{кз} \cdot V_{xx} \cdot FF$.

В отличие от ранее рассмотренных серий линейных олигомеров, увеличение длины сопряжения олиготиофенового спейсерного фрагмента практически не влияет на значения V_{xx} устройств на основе олигомеров на основе ВТИ, что следует из общего для двух пар олигомеров **ВТИ-2Т-DCV/ВТИ-3Т-DCV** и **ВТИ-2Т-СНА/ВТИ-3Т-СНА** незначительного снижения значений V_{xx} , около 0.01 В, обусловленного одинаковым значением энергии ВЗМО уровней олигомеров с би- и тертиофеновыми спейсерными фрагментами. С другой стороны, замена ЭА групп с СНА на DCV приводит к общему для обеих пар олигомеров **ВТИ-2Т-DCV / ВТИ-2Т-СНА** и **ВТИ-3Т-DCV / ВТИ-3Т-СНА** снижению значений V_{xx} на 0.04 В. В этом случае общая экспериментальная разница в V_{xx} как при замене ЭА групп, так и при увеличении длины сопряжения тиофенового спейсерного фрагмента для ВТИ олигомеров могут свидетельствовать об отсутствии дополнительных потерь.

Основным фактором, обуславливающим столь существенную разницу КПД нефуллереновых ОСБ на основе ВТИ олигомеров, опять же, являются различия в значениях $J_{кз}$, а также ВКЭ. Из представленных спектров ВКЭ видно, что практически для всех устройств на основе олигомеров с ВТИ центром, как и в случае олиготиофеновой серии, наибольшие значения ВКЭ достигаются в длинноволновой области спектра (Рис. 22б–в). Исключением является лишь смесь **ВТИ-2Т-DCV:IDIC**, для которой максимум ВКЭ составил прибл. 500 нм, однако в целом низкие значения ВКЭ для данной смеси свидетельствуют о крайне плохой генерации экситонов как в фазе донора, так и в фазе акцептора. Разница спектров ВКЭ для смесей **ВТИ-2Т-СНА:IDIC**, **ВТИ-3Т-DCV:IDIC** и **ВТИ-3Т-СНА:IDIC** заключается в основном в интенсивности коротковолновой части спектра, где наибольшими значениями ВКЭ характеризовалась смесь **ВТИ-2Т-СНА:IDIC**, что свидетельствует о более эффективной генерации экситонов в донорной фазе фотоактивного слоя, свойственной данной смеси по сравнению с **ВТИ-3Т-DCV:IDIC** и **ВТИ-3Т-СНА:IDIC**.

В целом, большие значения дырочной и электронной подвижности, которыми характеризуется смесь **ВТИ-2Т-СНА:IDIC**, а также более сбалансированный характер подвижностей носителей зарядов могут объяснять столь существенные различия в значениях КПД для данного устройства по сравнению с **ВТИ-2Т-DCV:IDIC**, достигающих 6.70%. Причем данные значения КПД можно отнести к рекордным на текущий момент времени для нефуллереновых ОСБ на основе звездообразных олигомерных донорных компонентов.

ВЫВОДЫ

1. Разработана схема синтеза и по ней получены новые донорно-акцепторные (Д–А) олиготиофены линейного строения, их линейные и звездообразные аналоги на основе бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофена (BDT) и дигидро-5*H*-дииндоло[3,2-*a*:3',2'-*c*]карбазола (BTI), соответственно, отличающиеся длиной олиготиофенового π -сопряженного фрагмента и типом концевых электроноакцепторных групп, алкилдициановинильной (DCV) или алкилцианоацетатной (CNA) – перспективные донорные материалы для нефуллереновых органических солнечных батарей (ОСБ).
2. Сравнительный анализ свойств полученных олигомеров позволил установить, что: (а) замена концевых CNA электроноакцепторных групп на DCV в полученных олигомерах приводит к возрастанию их термической и электрохимической стабильности, батохромному смещению спектров поглощения, снижению энергии их уровня НСМО и сужению ширины запрещенной зоны; б) увеличение длины сопряжения олиготиофенового π -спейсерного фрагмента приводит к батохромному смещению спектров поглощения ввиду сужения ширины запрещенной зоны олигомеров на их основе, обусловленного или повышением энергии уровня ВЗМО (в случае линейных олигомеров), или снижением уровня НСМО (в случае звездообразных олигомеров).
3. Продемонстрировано, что использование планарного электронодонорного BTI центра при молекулярном дизайне звездообразных олигомеров способствует получению кристаллических материалов по сравнению с аналогами на основе трифениламина.
4. Было показано, что все полученные Д–А олигомеры могут быть успешно использованы в качестве донорных материалов фотоактивного слоя ОСБ с объемным гетеропереходом в смеси с нефуллереновым акцепторным материалом IDIC.
5. Было показано, что тип используемой электроноакцепторной группы в донорных олигомерах оказывает заметное влияние на выходные параметры нефуллереновых ОСБ: при использовании соединений с CNA электроноакцепторными группами в качестве донорных материалов достигаются существенно более высокие значения КПД по сравнению с аналогами, имеющими DCV группы.
6. Впервые было продемонстрировано успешное использование звездообразных Д–А олигомеров в качестве донорных компонентов нефуллереновых ОСБ, при этом значения КПД подобных устройств в смеси с IDIC достигают 6.70%.

Основное содержание работы отражено в следующих публикациях

1. **Balakirev, D.O.** *p*-Fluorophenyldicyanovinyl as electron-withdrawing group for highly soluble and thermally stable donor-acceptor small molecules / **D.O. Balakirev**, Yu.N. Luponosov, A.L. Mannanov, S.A. Pisarev, D.Yu. Paraschuk, S.A. Ponomarenko // Journal of Photonics for Energy. – 2018. – Т. 8. – №. 4. – С. 044002. **IF = 1.836.**
2. Guo, J. End group tuning in small molecule donors for non-fullerene organic solar cells / J. Guo, **D.O. Balakirev**, C. Gu, S.M. Peregudova, S.A. Ponomarenko, Z. Liu, Yu.N. Luponosov, J. Min, A. Lei // Dyes and Pigments. – 2020. – Т. 175. – С. 108078. **IF = 4.889.**
3. **Balakirev, D.O.** Star-shaped benzotriindole-based donor-acceptor molecules: Synthesis, properties and application in bulk heterojunction and single-material organic solar cells / **D.O. Balakirev**, Yu.N. Luponosov, A.L. Mannanov, P.S. Savchenko, Y. Minenkov, D.Yu. Paraschuk, S.A. Ponomarenko // Dyes and Pigments. – 2020. – Т. 181. – С. 108523. **IF = 4.889.**
4. Skhunov, M. Pixelated full-colour small molecule semiconductor devices towards artificial retinas / M. Skhunov, A.N. Solodukhin, P. Giannakou, L. Askew, Yu.N. Luponosov, **D.O. Balakirev**, N.K. Kalinichenko, I.P. Marko, S.J. Sweeney, S.A. Ponomarenko // Journal of Materials Chemistry C. – 2021. – Т. 9. – №. 18. – С. 5858-5867. **IF = 7.393. Cover.**
5. Kalinichenko, N.K. Effects of electron-withdrawing group and π -conjugation length in donor-acceptor oligothiophenes on their properties and performance in non-fullerene organic solar cells / N.K. Kalinichenko, **D.O. Balakirev**, P.S. Savchenko, A.L. Mannanov, S.M. Peregudova, D.Yu. Paraschuk, S.A. Ponomarenko, Yu.N. Luponosov // Dyes and Pigments. – 2021. – Т. 194. – С. 109592. **IF = 4.889.**
6. Latypova, A.F. Design Principles for Organic Small Molecule Hole-Transport Materials for Perovskite Solar Cells: Film Morphology Matters / A.F. Latypova, N.A. Emelianov, **D.O. Balakirev**, P.K. Sukhorukova, N.K. Kalinichenko, P.M. Kuznetsov, Yu.N. Luponosov, S.M. Aldoshin, S.A. Ponomarenko, P.A. Troshin, L.A. Frolova // ACS Applied Energy Materials. – 2022; DOI: 10.1021/acsaem.1c03119. **IF = 6.024.**

Автор выражает искреннюю благодарность

- научному руководителю к.х.н. **Лупоносову Ю.Н.** за поддержку, терпение и помощь на всех этапах работы;
- директору и заведующему лабораторией №7 д.х.н, чл.-кор. РАН **Пonomarenko С.А.** за возможность проведения работы в ведущей лаборатории высокого уровня;
- **Калиниченко Н.К.** и **Сухоруковой П.К.** (ИСПМ РАН) за содействие в получении отдельных соединений;
- **Дмитрякову П.В.** (НИЦ Курчатовский институт) за регистрацию ДСК и ТГА кривых;
- **Свидченко Е.В.** и к.ф.-м.н. **Сурина Н.М.** (ИСПМ РАН) за регистрацию спектров поглощения;
- к.х.н. **Перегудовой С.М.** (ИНЭОС РАН) за исследование и помощь в интерпретации электрохимических свойств олигомеров;
- к.ф.-м.н. **Бакирову А.В.**, и д.х.н, чл.-кор. РАН **Чвалуну С.Н.** (ИСПМ РАН) за помощь в интерпретации и эксперименты по рентгеновскому рассеянию;
- **Маннанову А.Л.**, **Савченко П.С.** и д.ф.-м.н. **Паращуку Д.Ю.** (МГУ имени М.В. Ломоносова) за изготовление фотоэлементов и изучение фотовольтаических свойств олигомеров;
- группе под руководством проф. **J. Min** (Wuhan University, Wuhan) за изготовление некоторых фотовольтаических ячеек и изучение фотовольтаических свойств ВДТ олигомеров;

а также всему коллективу лабораторий №1 и №7 ИСПМ РАН за возможность работать в дружественной и теплой обстановке.