

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧЕРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ИМ. Н.С. ЕНИКОЛОПОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
к.х.н. Лупоносов Ю.Н.

Москва

2022 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|-----|
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ..... | 4 |
| ВВЕДЕНИЕ..... | 5 |
| ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР..... | 11 |
| 1.1.1. Органическая фотовольтаика: историческая справка, принцип работы и основные фотовольтаические характеристики ОСБ | 11 |
| 1.1.2. Архитектура ОСБ | 19 |
| 1.1.3. Акцепторные материалы, используемые в ОСБ | 23 |
| 1.2.1. Органические сопряжённые Д–А молекулярные системы: классификация, синтез, особенности строения и свойств | 27 |
| 1.2.2. Принципы молекулярного дизайна донорных материалов для нефуллереновых ОСБ | 39 |
| ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ | 65 |
| ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ | 69 |
| 2.1. Реагенты, растворители и материалы | 69 |
| 2.2. Методики получения соединений | 71 |
| 2.3. Методы исследования и физико-химического анализа | 112 |
| 2.4. Изготовление и тестирование прототипов нефуллереновых ОСБ | 116 |
| ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ | 119 |
| 3.1. Синтез тиофенсодержащих Д–А олигомеров линейного и звездообразного строения..... | 119 |
| 3.1.1. Синтез монофункциональных бороновых эфиров олиготиофеновых ацеталей и кеталей | 120 |
| 3.1.2. Синтез ди- или трибромидов центральных ЭД фрагментов | 123 |
| 3.1.3. Синтез целевых Д–А олигомеров..... | 126 |
| 3.2. Сравнительный анализ физико-химических и фотовольтаических свойств тиофенсодержащих Д–А олигомеров | 134 |

| | |
|---|-----|
| 3.2.1. Сравнительный анализ физико-химических и фотовольтаических свойств сопряженных Д–А олиготиофенов..... | 139 |
| 3.2.2. Сравнительный анализ физико-химических свойств линейных Д–А олигомеров на основе бензо[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]дитиофена..... | 153 |
| 3.2.3. Сравнительный анализ физико-химических свойств звездообразных Д–А олигомеров на основе 10,15-дигидро-5 <i>H</i> -дииндоло[3,2- <i>a</i> :3',2'- <i>c</i>]карбазола..... | 165 |
| ВЫВОДЫ | 178 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... | 180 |

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

BDT – бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофен;

BTI – 10,15-дигидро-5*H*-дииндоло[3,2-*a*:3',2'-*c*]карбазол;

CNA – алкилцианоацетат;

DCV – алкилдициановинил;

IDIC – 2,2'-((2*Z*,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-1*H*-инден-2,1-диилиден))дималонитрил;

PDI – перилендиимид;

PDINO – *N,N'*-бис(*N,N*-диметилпропан-1-аминоксид)перилен-3,4,9,10-тетракарбоксидиимид;

Y6 – 2,2'-((2*Z*,2'*Z*)-((12,13-бис(2-этилгексил)-3,9-диундецил-12,13-дигидро-[1,2,5]тиадиазол[3,4-*e*]тиено[2'',3'':4',5']тиено[2',3':4,5]пирроло[3,2-*g*]тиено[2',3':4,5]тиено[3,2-*b*]индол-2,10-диил)бис(метанилилиден))бис(5,6-дифтор-3-оксо-2,3-дигидро-1*H*-инден-2,1-диилиден))дималонитрил;

AM – акцепторный материал (полупроводник *n*-типа);

ВАХ – вольтамперная характеристика;

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь;

ДМ – донорный материал (полупроводник *p*-типа);

ДТС – дырочно-транспортный слой;

КПД – коэффициент полезного действия;

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь;

ОСБ – органические солнечные батареи;

ЭА – электроноакцепторный (заместитель)

ЭД – электронодонорный (заместитель);

ЭТС – электрон-транспортный слой;

ВВЕДЕНИЕ

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 р–типа (донора электронов) и n–типа (акцептора электронов) во всем объеме фотоактивного слоя. Исторически в качестве первых эффективных акцепторных материалов применялись различные производные фуллерена ввиду их выдающихся электронно-транспортных свойств и способности образовывать благоприятную морфологию фотоактивного слоя в смеси с органическими донорными материалами. Однако, несмотря на все эти преимущества, фуллереновые ОСБ характеризуются рядом существенных фундаментальных недостатков, рассмотренных детально в рамках Литературного обзора. 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 решений, 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 данной 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**:

- 1) разработка схемы синтеза и получение донорно-акцепторных (Д–А) α -квинке- и α -септитиофенов линейного строения и их линейных или звездообразных аналогов 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 групп, алкилдициановинильной (DCV) или алкилцианоацетатной (CNA);
- 2) препаративное выделение и очистка, а также доказательство чистоты и заданного химического строения новых олигомеров и их прекурсоров;
- 3) изучение и сравнение растворимости, оптических, электрохимических и термических свойств полученных олигомеров;
- 4) выявление взаимосвязей между строением синтезированных олигомеров и их свойствами;
- 5) оценка возможности применения полученных донорно-акцепторных олигомеров в качестве донорных материалов для органических нефуллереновых фотоэлементов.

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 -септитиофенов линейного строения, а также их линейные или звездообразные аналоги на основе центральных электронодонорных 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 электронодонорного фрагмента, типа использованных концевых электроноакцепторных групп и длины π -сопряженного олигодиофенового спейсерного фрагмента на комплекс их физико-химических свойств, а также на эффективность и выходные параметры прототипов нефуллереновых ОСБ на их основе. Впервые было продемонстрировано успешное использование звездообразных Д–А олигомеров в качестве донорного материала 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 была продемонстрирована возможность использования разработанных олигомеров в качестве донорного материала фотоактивного слоя нефуллереновых ОСБ с объемным гетеропереходом в смеси с акцепторным материалом IDIC. При этом 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:

1) Использование концевых DCV электроноакцепторных заместителей в полученных олигомерах приводит к возрастанию термической и электрохимической стабильности, батохромному смещению спектров поглощения, снижению энергии их уровня HOMO и сужению ширины запрещенной зоны по сравнению с олигомерами с CNA 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).

2) Использование планарного электронодонорного ВТІ центра при молекулярном дизайне звездообразных олигомеров способствует получению кристаллических материалов по сравнению с аналогами на основе трифениламина.

3) Тип электроноакцепторной группы в донорных олигомерах оказывает заметное влияние на выходные параметры нефуллереновых ОСБ: при использовании соединений с СNA электроноакцепторными группами в качестве ДМ достигаются существенно более высокие КПД по сравнению с аналогами, имеющими DCV группы.

4) 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 «ICOE 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 журналах из перечня ВАК:

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**
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**

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1.1. Органическая фотовольтаика: историческая справка, принцип работы и основные фотовольтаические характеристики ОСБ

В настоящее время большая часть рынка мирового потребления энергии приходится на ископаемые виды топлива [1], добыча, переработка и использование которых уже порождает огромное количество экологических проблем. При сжигании ископаемых видов топлива выделяется широкий спектр парниковых газов, неконтролируемые выбросы которых оказывают неблагоприятное воздействие на окружающую среду и способны вызывать загрязнение воздуха, глобальное потепление и изменения климата [2]. Кроме того, запасы подобных невозобновляемых источников энергии ограничены, а прогнозируемое увеличение мирового спроса на энергоресурсы и растущая обеспокоенность по поводу глобального изменения климата ведут к необходимости развития технологий применения возобновляемых источников энергии. В свою очередь, Солнце является доступным и практически неисчерпаемым в обозримом будущем источником энергии. В связи с этим преобразование солнечной энергии в электрический ток с помощью фотовольтаических технологий является крайне многообещающим решением вопроса растущего спроса на экологически чистую энергию [3]. Мощность солнечного света, падающего на поверхность Земли, составляет 165000 ТВт в день, таким образом, согласно расчетам, полная конверсия этой энергии всего за один час экспозиции достаточна, чтобы обеспечить глобальное потребление энергии всего человечества в течение года [4–6].

Открытие фотовольтаического эффекта (или фотоэффекта) приписывают Э. Беккерелю, который в 1839 г. при экспериментах с электролизером обнаружил, что некоторые материалы способны генерировать небольшое количество электрического тока при воздействии света [7], а уже в 1905 г. А. Эйнштейн объяснил и обобщил законы фотовольтаического эффекта квантовым характером излучения и поглощения света.

Фотоэффект возникает в органических полупроводниках при поглощении фотонов, что, в свою очередь, ведет к первичному образованию экситонов – квазичастиц, представленных удерживаемой электростатическими взаимодействиями парой электрона и дырки, с их последующей диссоциацией на свободные носители заряда. При этом прямая генерация свободных носителей заряда при поглощении кванта света в органических полупроводниках крайне незначительна, ввиду того факта, что именно экситонные связанные состояния являются низшими возбужденными электронными состояниями в органических материалах. Возможность диссоциации экситона на свободные носители заряды при этом определяется энергией связи экситона (E_b) и выражается как:

$$E_b = I_E - E_A - E_{op} \quad (1),$$

где ($I_E - E_A$) – разница между энергией ионизации (I_E) и сродством к электрону (E_A), или требуемая энергия, чтобы сформировать пару разделенных зарядов из основного состояния, а E_{op} – энергия релаксации экситона [8]. Поскольку E_A определяется энергией, которая выделяется при захвате электрона, данная величина является всегда положительной для любого органического полупроводникового материала в твердом состоянии. При этом значения E_b для большинства неорганических полупроводниковых материалов крайне малы и легко преодолеваются тепловой энергией $k_B T = 25.9$ мэВ при 300 К, например, в случае кремния значение $E_b \approx 10$ мэВ, а в случае германия $E_b \approx 3$ мэВ [9]. Напротив, органические полупроводниковые материалы характеризуются большими значениями E_b , поскольку значения их диэлектрической проницаемости существенно меньше по сравнению с неорганическими. Как следствие, сила кулоновского взаимодействия между парой электрон – дырка для органических полупроводников существенно выше [10], а значения E_b для них превышают 0.5 эВ [11]. Так, например, в случае поли(3-гексилтиофена) (РЗНТ), широко распространенного и наиболее изученного органического полупроводникового материала, значение $E_b \approx 0.7$ эВ [12].

Именно эта особенность органических полупроводниковых материалов и обуславливает необходимость наличия разницы потенциалов для эффективного

разделения образующихся экситонов на свободные носители заряда. Необходимую разницу потенциалов можно достичь за счет формирования гетероперехода между двумя разными материалами в фотоактивном слое, полупроводником р-типа (донорный материал – ДМ) и полупроводником n-типа (акцепторный материал – АМ). Таким образом, для эффективной работы органического фотоэлемента процесс диссоциации образующихся экситонов должен быть экзергоническим, а движущая сила процесса диссоциации экситона (ΔG_{CS}) соответствовать выражению:

$$\Delta G_{CS} = IE_{(DM)} - EA_{(AM)} - E_{op} - T\Delta S_{CS} < 0 \quad (2),$$

где ΔS_{CS} – энтропия разделения зарядов, вклад которой часто считается незначительным и поэтому редко учитывается. Комбинируя Формулу 1 с Формулой 2 и пренебрегая величиной $T\Delta S_{CS}$ для $E_{op (DM)} < E_{op (AM)}$, получается:

$$EA_{(AM)} - EA_{(DM)} > E_b (DM) \quad (3),$$

что, по существу, и определяет необходимость наличия разницы между уровнями энергии низших свободных молекулярных орбиталей (НСМО) донорного и акцепторного компонентов фотоактивного слоя. В случаях, когда величина $EA_{(DM)}$ оценивается из выражения $IE_{(DM)} - E_{op (DM)}$, фактор E_b уже учтен, а разница $НСМО_{(DM)} - НСМО_{(AM)}$ эквивалентна движущей силе процесса. Аналогично, если $E_{op (AM)} < E_{op (DM)}$ (что справедливо для большинства современных нефуллереновых фотовольтаических систем), то:

$$IE_{(AM)} - IE_{(DM)} > E_b (AM) \quad (4).$$

В результате образующиеся экситоны диффундируют к границе фаз ДМ и АМ, где они могут образовывать промежуточные состояния с переносом заряда, которые затем уже могут диссоциировать на свободные носители заряда. Последние, в свою очередь, транспортируются отдельно через донорную (в случае дырок) и акцепторную (в случае электронов) фазы активного слоя к соответствующим электродам, где они и собираются.

Суммируя вышесказанное, процесс образования и транспорта свободных носителей заряда в смеси донорного и акцепторного органических

полупроводниковых материалов условно можно разделить на 4 этапа (Рисунок 1.1):

- (а) фотоиндуцируемая генерация экситонов в фазах ДМ и АМ;
- (б) диффузия образованных экситонов к контактной границе ДМ–АМ фаз;
- (в) диссоциация экситонов на ДМ–АМ интерфейсе с образованием геминальной пары зарядов;
- (г) транспорт образовавшихся свободных носителей заряда на соответствующие электроды.

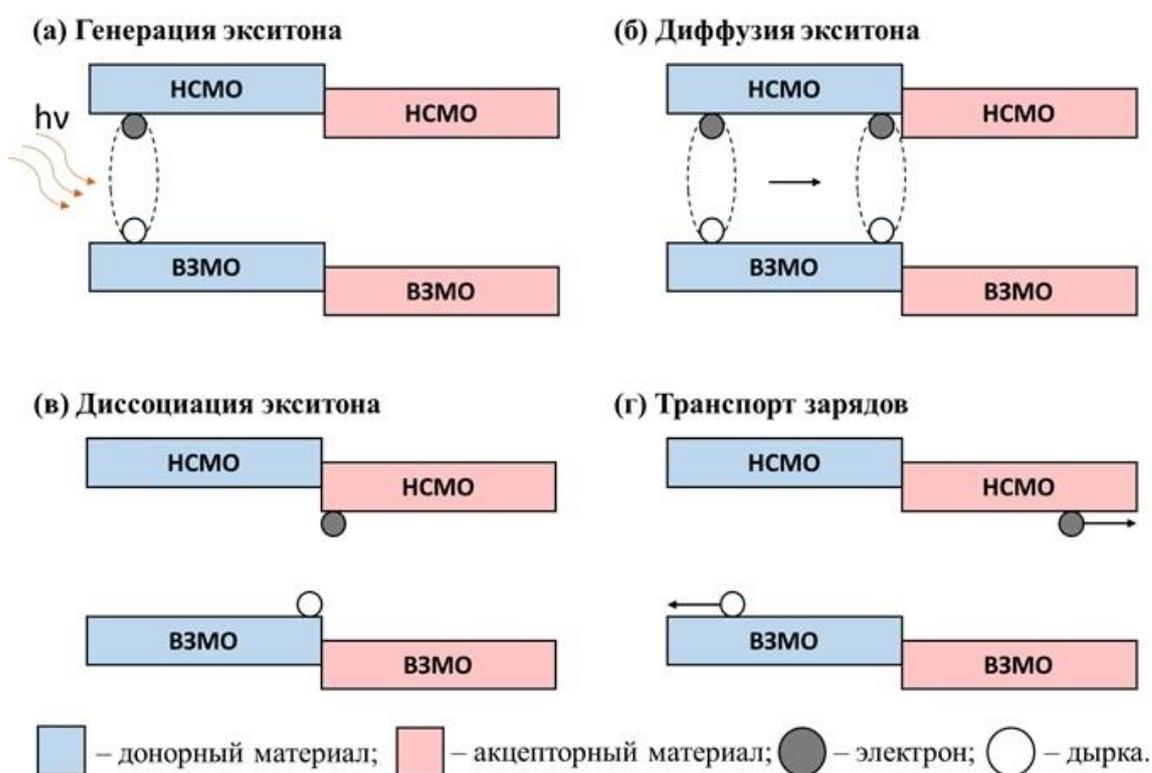


Рисунок 1.1 – Схематическая иллюстрация стадий (а-г) процесса фотоиндуцируемого образования свободных носителей заряда под действием света в органическом полупроводнике, где НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь; ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

При этом принципиально еще раз подчеркнуть тот факт, что первичное образование экситонов под действием света происходит как в фазе ДМ, так и в фазе АМ (согласно Формулам 3 и 4, соответственно). На Рисунке 1.1а,б для упрощения

представлен случай, когда первичная генерация и последующая диффузия экситона протекают в донорной фазе фотоактивного слоя. Процесс генерации экситона в акцепторной фазе полностью аналогичен вышеизложенному. Причем оба этих процесса протекают параллельно, а индивидуальный вклад данных параллельных каналов образования свободных носителей зарядов в общий фототок достигает сопоставимых между собой значений, особенно в случае нефуллереновых ОСБ [13].

Основной характеристикой эффективности работы фотоэлемента в целом и ОСБ в частности является значение КПД устройства, которое, в свою очередь, рассчитывается согласно формуле:

$$\text{КПД} = J_{\text{кз}} \cdot V_{\text{хх}} \cdot FF / P_{\text{м}} \quad (5),$$

где $J_{\text{кз}}$ – ток короткого замыкания, т.е. максимальный ток, который фотоэлемент может генерировать в условиях короткого замыкания; $V_{\text{хх}}$ – напряжение холостого хода, т.е. максимальное напряжение, которое может генерировать устройство; FF – фактор заполнения, который рассчитывается как отношение теоретической выходной мощности ($V_{\text{м}} \cdot J_{\text{м}}$) в точке максимальной мощности к абсолютной мощности ($V_{\text{хх}} \cdot J_{\text{кз}}$) и который характеризует форму кривой зависимости плотности тока от напряжения в четвертом квадранте; $P_{\text{м}}$ – мощность падающего на фотоэлемент солнечного излучения, которая для стандартизации испытания лабораторных образцов является константой и равняется 100 мВ/м^2 (AM1.5G). При этом стандартная вольтамперная характеристика (ВАХ) фотоэлемента, которая выражает зависимость тока от напряжения на фотоэлементе, приведена на Рисунке 1.2.

На практике значения $J_{\text{кз}}$ для ОСБ лимитируются широким рядом параметров и зависят от собственной эффективности ранее упомянутых четырех этапов генерации заряда (Рисунок 1.1) [14]. Произведением этих эффективностей является внешняя квантовая эффективность (ВКЭ). Интегрируя ВКЭ по солнечному спектру, можно получить соответствующие значения $J_{\text{кз}}^{\text{ВКЭ}}$, сравнение которых со значениями $J_{\text{кз}}$, полученными из ВАХ позволяет дополнительно

определить наличие или отсутствие энергетических потерь на определенном этапе работы ОСБ.

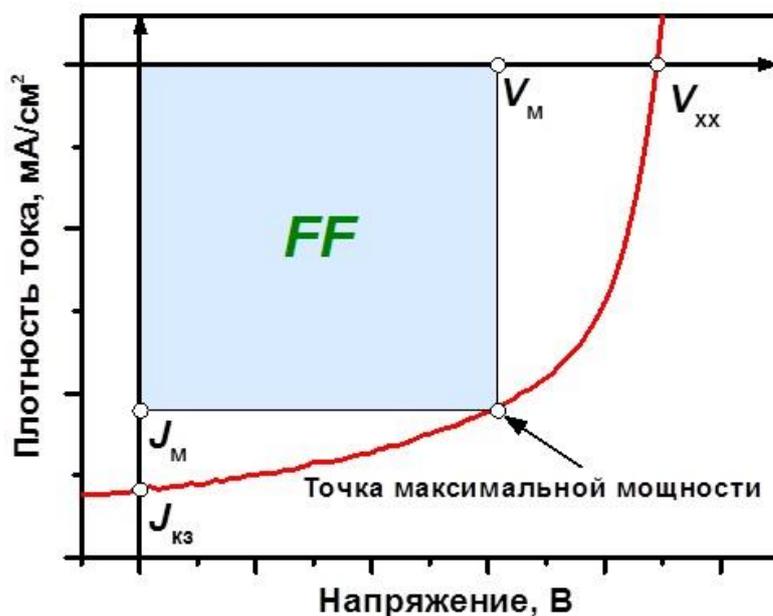


Рисунок 1.2 – Пример графика ВАХ для ОСБ

Значения V_{xx} лимитируются, в свою очередь, энергией промежуточного состояния с переносом заряда (E_{CT}) согласно:

$$E_{CT} = IE_{(DM)} - EA_{(AM)} - E_b(CT) \quad (6),$$

где $E_b(CT)$ – энергия связи экситона в данном промежуточном состоянии, которая соответствует кулоновскому взаимодействию между DM^+ и AM^- парой, при этом значения данной величины много меньше значений $E_b(DM)$ и $E_b(AM)$ [15]. На практике значения V_{xx} могут дополнительно снижаться за счет возможного протекания процессов как излучательной, так и безызлучательной рекомбинации [16,17].

Для эффективно работающего органического фотовольтаического устройства всегда должен быть достигнут некий компромисс между $J_{кз}$, значения которого удастся повысить за счет более эффективного поглощения как можно большего количества солнечного излучения в видимой и ближней инфракрасной области, и V_{xx} , значения которого по определению возрастают с увеличением разницы $IE_{(DM)} - EA_{(AM)}$, т.е. с увеличением разницы энергий $HCMO_{(DM)} - HCMO_{(AM)}$. Для однопереходных устройств, т.е. устройств на основе

одного p–n перехода, при идеальном условии, что все фотоны с энергией $E > E_{op}$ поглощаются, а $E < E_{op}$ фотоны – нет, оптимальные значения E_{op} составляют $\sim 1.1–1.4$ эВ, что соответствует значениям КПД $\approx 30\%$, что является фундаментальным ограничением для однопереходных ОСБ согласно модели Шокли – Кайссера [18]. Данная модель является упрощенной и при этом предполагает, что для эффективного разделения экситонов на свободные носители заряда не требуется наличия дополнительной движущей силы процесса, т.е. $E_{op} = IE_{(DM)} - EA_{(AM)}$, а также, что процессы безызлучательной рекомбинации отсутствуют. Однако на практике это не так. Как было отмечено выше, для эффективной диссоциации образующихся экситонов в ОСБ часто требуется наличие данной движущей силы процесса, а безызлучательная рекомбинация неизбежна [19,20]. Отсюда получается, что оптимальные значения E_{op} лежат выше значений в 1.1–1.4 эВ. При этом, величину дополнительных энергетических потерь можно оценить, как:

$$E_{loss} = E_{op} - eV_{xx} \quad (7).$$

Отдельно стоит отметить, что значения энергии IE , EA и E_{op} , рассмотренные выше, относятся к твердым пленкам органических полупроводниковых материалов. При этом значения E_{op} в этом случае можно оценить из значений длинноволнового края спектра поглощения органического полупроводника в тонких пленках, согласно выражению:

$$E_{op} = hc / \lambda_{край} \quad (8),$$

где h – постоянная Планка, c – скорость света в вакууме, а $\lambda_{край}$ – значение длинноволнового края поглощения органического материала, определяемое как пересечение касательной его края поглощения в пленке к оси X в нм, тогда как E_{op} выражается в эВ. При этом произведение hc в Формуле 8 можно упростить и приравнять к значению 1240 эВ·нм. Иногда используют и значения, полученные из растворных спектров поглощения, которые, как правило, отличаются от значений для пленок, особенно в случае материалов, имеющих сильную тенденцию к агрегации молекул в блоке.

На практике значения I_E и E_A , которые часто приравнивают к значениям энергии ВЗМО и НСМО, соответственно, обычно оценивают с использованием электрохимических методов исследования. Несмотря на то, что были предложены и использованы различные соотношения между окислительно-восстановительными потенциалами и I_E или E_A , все они приводятся с рядом допущений [21]. Дополнительные неточности при сравнении значений I_E и E_A , полученных с помощью электрохимических методов исследования, возникают из-за различий в используемых типах фоновых электролитов, из-за того, используются ли потенциалы волны или же полуволны, и т.д. Таким образом, значения I_E или E_A , полученные из электрохимических исследований, являются оценочными. Поэтому прямое сравнение опубликованных в литературе значений ВЗМО и НСМО, особенно в случаях, когда не указаны ни исходные потенциалы, ни соотношение, используемое для расчета, не всегда является корректным. Кроме того, в некоторых случаях значения величины E_A оцениваются на основе экспериментальных данных энергии электрохимической ионизации, предполагая, что $I_E - E_A = E_{op}$, таким образом пренебрегая величиной E_b .

1.1.2. Архитектура ОСБ

С точки зрения архитектуры устройства ОСБ условно можно разделить на 3 основных класса: однокомпонентные ОСБ, двухкомпонентные планарные ОСБ и двухкомпонентные ОСБ с объемным гетеропереходом, схематическое изображение которых приведены на Рисунке 1.3.



Рисунок 1.3 – Схематическое изображение архитектуры различных типов ОСБ, где ДТС – дырочно-транспортный слой, ЭТС – электрон-транспортный слой

Однокомпонентные фотовольтаические элементы представляют собой простейшую конструкцию ОСБ, где, как следует из названия, фотоактивный слой представлен индивидуальным органическим полупроводниковым материалом. При этом, как было сказано ранее, разница в работе выхода электродов в этом случае недостаточна для эффективного разделения образующихся в фотоактивном слое экситонов на свободные носители заряда. Как следствие, подобные фотовольтаические устройства характеризуются низкими результирующими значениями КПД, как правило, не превышающими 1–2% [22–24]. Отдельно можно отметить работу [25], в которой авторам удалось добиться значений КПД вплоть до 2.9% для однокомпонентных ОСБ. Относительно высокий результат в данном случае был достигнут с применением простого органического секситиофенового поликристаллического полупроводника, способного образовывать разнонаправленные доменные структуры – α - и β -фазы. Причем значения уровня НСМО для данных фаз различались ввиду различной молекулярной геометрии, а

разница 0.4 эВ между ними и являлась движущей силой процесса диссоциации образующихся экситонов.

Первый прототип двухкомпонентного планарного фотовольтаического устройства на основе органических компонентов был разработан Tang в 1986 г, что считается отправной точкой создания как гетеропереходных ОСБ в частном, так и ОСБ в целом [26]. Используя в качестве ДМ фталоцианин меди и перилентетракарбоную кислоту в качестве АМ активного светопреобразующего слоя, автору удалось получить значения КПД порядка 1%. При этом уже тогда оптически прозрачный смешанный оксид индия-олова (ИТО) был выбран в качестве материала для анода, оставаясь и по сей день наиболее часто используемым анодным материалом в области ОСБ, в первую очередь за счет своей оптической прозрачности.

Основным фактором, лимитирующим эффективность устройств на основе классического планарного гетероперехода, предложенного Tang, является ограниченная длина диффузии экситона (или время жизни экситона) в органических полупроводниковых материалах, которая, как правило, составляет всего 4–10 нм [27,28]. Как следствие, диссоциировать на свободные носители зарядов могут лишь экситоны, образующиеся вблизи контактной границы ДМ–АМ, тогда как большинство экситонов, образующихся вдали от этой границы, рекомбинируют и не участвуют в общем вкладе в фототок. С другой стороны, толщина светопреобразующего слоя напрямую влияет на эффективность поглощения солнечного света. Таким образом, в идеальном ОСБ устройстве на основе планарного гетероперехода, должен быть соблюден некий баланс между оптимальной толщиной каждого слоя (~50 нм) и меньшими по величине значениями длины диффузии экситонов. Этот компромисс, названный “бутылочным горлышком”, на практике всегда ограничивает эффективность процессов поглощения–диффузии экситонов, тем самым приводя к низким результирующим значениям как ВКЭ подобных фотоэлементов, так и $J_{кз}$.

Логичным в этом случае представляется увеличение суммарной контактной поверхности ДМ–АМ фаз с сохранением оптимальной толщины активного слоя с

целью преодолеть данное фундаментальное ограничение, свойственное органическим полупроводниковым материалам. Реализация данной концепции была предложена Heeger и соавторами в 1995 г. и получила название объемного гетероперехода [29], суть которой сводится к предварительному смешению донорного и акцепторного компонентов и последующему их *co*-нанесению. Используя смешанные вместе сопряженный полимер поли(2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фениленвинил) (МЕН-PPV) в качестве ДМ смеси активного слоя и фуллерен (C₆₀) или его метиловый эфир фенил-C₆₀-масляной кислоты (PC₆₀BM) в качестве АМ авторам впервые удалось существенно повысить общую контактную границу донорной и акцепторной фаз и, тем самым, резко увеличить количество экситонов, способных достичь границы раздела фаз (Рисунок 1.4).

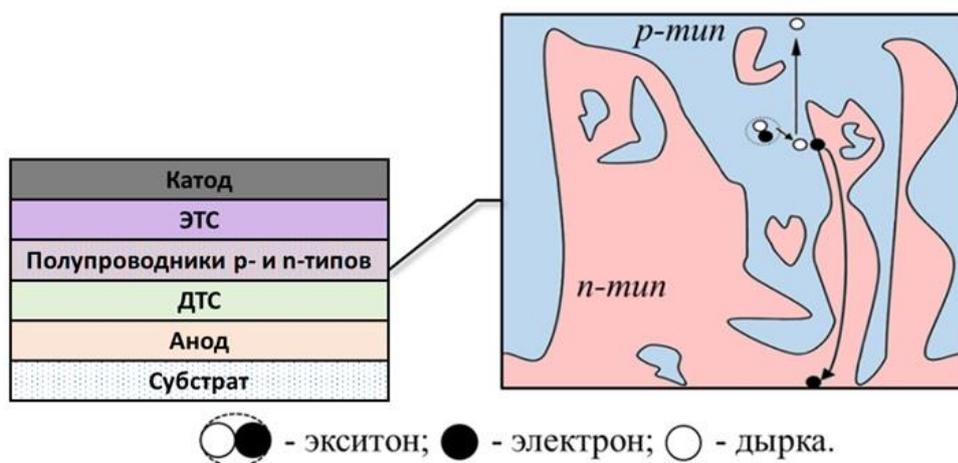


Рисунок 1.4 – Схематическое изображение принципа объемного гетероперехода

При этом, по сравнению с планарной архитектурой, где ДМ и АМ были последовательно нанесены и непосредственно контактировали с соответствующими электродами (или промежуточными транспортными слоями), архитектура объемного гетероперехода требует наличия двух независимых каналов для транспортировки образующихся на контактной границе электронов и дырок к катоду и аноду, соответственно. Следовательно, для эффективного транспорта и сбора зарядов после этапа диссоциации экситона, донорные и акцепторные результирующие домены должны образовывать биконтинуальную

сеть с подходящим размером фаз [30–32]. Таким образом, наноморфология фотоактивного слоя устройств на основе объемного гетероперехода в целом, и способность ДМ и АМ компонентов активного слоя соотносывать эту наноморфологию в частном, являются одним из главных факторов, определяющих эффективность данного типа ОСБ [33]. Другими словами, на практике степень разделения фаз ДМ и АМ фотоактивного слоя имеет решающее значение, а идеальная морфология объемного гетероперехода должна иметь размеры результирующих доменов в пределах значения длины диффузии экситона. Если размеры результирующих доменов будут слишком малы, транспорт и сбор на электродах свободных носителей заряда будут сильно затруднены ввиду отсутствия биконтинуального распределения и наличия изолированных “анклавов” донорной и/или акцепторной фаз. В результате уже образованные после диссоциации экситона свободные электроны и дырки рекомбинируют и не будут давать вклад в общий фототок. Как следствие, КПД устройства в этом случае будет снижен ввиду существенных потерь $J_{кз}$ и FF . В противоположном случае, когда размер результирующих доменов крайне большой и существенно превышает длину диффузии экситонов, лишь небольшое количество образующихся экситонов сможет достичь границы раздела ДМ–АМ и впоследствии диссоциировать на свободные носители заряда. Эффективность в этом случае будет значительно ограничена ввиду недостаточной диссоциации экситонов, что будет приводить, опять же, к потерям в значениях $J_{кз}$ и FF .

Таким образом, необходимо постоянно искать некий оптимальный баланс фазового распределения ДМ и АМ, осуществлять контроль и, если это возможно, модификацию этого распределения при изготовлении ОСБ с объемным гетеропереходом.

1.1.3. Акцепторные материалы, используемые в ОСБ

Как уже ранее упоминалось вскользь и что нельзя не отметить отдельно, так это роль фуллереновых материалов и их производных в области ОСБ. Структурные формулы наиболее распространенных производных фуллеренов приведены на Рисунке 1.5.

Будучи использованы в этой области впервые в 1992 г еще в устройствах на основе планарного гетероперехода, [34,35] они на долгое время стали своеобразным стандартом акцепторных материалов в области ОСБ, а устройства, в том числе и объемно-гетеропереходные, на их основе долгие годы превосходили свои нефуллереновые аналоги.

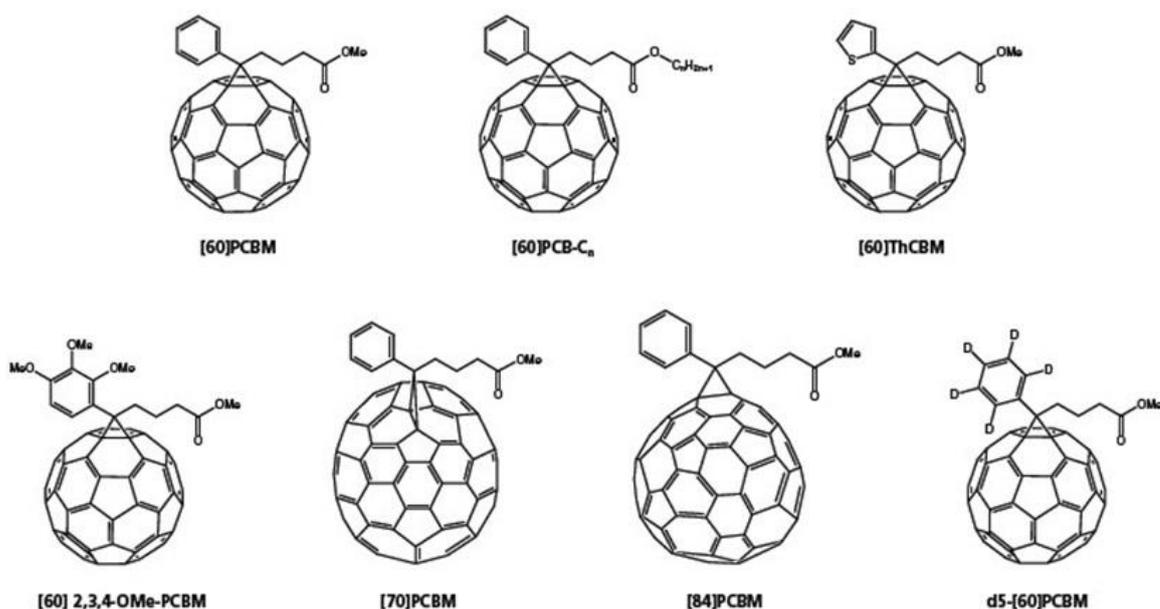


Рисунок 1.5 – Структурные формулы некоторых производных фуллерена

Это объясняется рядом существенных преимуществ, свойственных данному типу материалов, а именно:

1) Значение энергии НСМО уровня различных производных фуллерена, как правило, составляет прибл. -4.00 эВ, как следствие, все они характеризуются высоким сродством к электрону [36];

- 2) Трижды вырожденная HСМО орбиталь фуллерена способна дополнительно стабилизировать отрицательный заряд [37];
- 3) Сверхбыстрый фотоиндуцированный перенос электронов с донорных полимерных молекул на молекулу фуллерена наблюдались независимо различными коллективами. Было обнаружено, что данный процесс занимает прибл. 50 фс, что существенно быстрее, по сравнению с любым другим конкурирующим фотофизическим процессом, затрагивающим данный этап образования свободных носителей заряда [34,35];
- 4) Наконец, производные фуллеренов характеризуются относительно высокими значениями электронной подвижности носителей заряда в комбинации с изотропной трехмерной молекулярной упаковкой, обусловленной сферической молекулярной геометрией [38].

Все это в целом позволило добиться значений КПД фуллереновых устройств вплоть до 10–12% в смеси с наиболее эффективными на тот момент времени донорными полимерными или олигомерными материалами, что на протяжении долгих лет оставалось рекордными значениями в области ОСБ [39–41]. Однако все производные фуллерена характеризуются широким спектром фундаментальных недостатков, ограничивающих их коммерческое применение при разработке высокоэффективных ОСБ. Сложность синтеза существенно увеличивает конечную стоимость подобных акцепторных материалов и, как следствие, устройств на их основе. При этом сами фуллерены и их различные производные характеризуются поглощением света в коротковолновом интервале солнечного спектра (200–400 нм), тем самым лимитируя, в первую очередь, конверсию красной и ближней инфракрасной части солнечного спектра (700–900 нм) в ток [42]. Отсутствие возможности гибкой химической модификации молекулы фуллерена приводит к тому, что ранее отмеченное значение HСМО уровня, равное приблизительно -4.00 эВ, является почти условной константой для данного типа материалов, ограничивая тем самым поиск комплементарных им с позиции энергетических уровней донорных компонентов фотоактивного слоя. При этом, для фуллеренов менее выражен канал первичной генерации экситонов именно в

акцепторной фазе, в отличие от нефуллереновых АМ. Отдельного упоминания заслуживает тот факт, что фотоактивный слой ОСБ, полученный с использованием фуллереновых акцепторных материалов, нестабилен во времени, что обуславливается фото- и теплоиндуцированными процессами агрегации и димеризации молекул фуллерена, соответственно, приводящим к сегрегации донорной и акцепторной фаз активного слоя, ограничивая при этом эффективность и время эксплуатации всего устройства [43,44]. При этом следует учитывать, что донорные материалы для ОСБ в последние двадцать лет разрабатывались в первую очередь таким образом, чтобы быть комплементарными именно производным фуллерена, как с позиции оптических свойств, так и с точки зрения значений энергии граничных орбиталей.

Переход к новым классам нефуллереновых акцепторных материалов позволил решить ряд данных проблем и добиться высоких для ОСБ значений КПД, которые на текущий момент времени уже достигают 18% [45,46]. Структурные формулы некоторых из наиболее изученных и эффективных классов нефуллереновых акцепторных материалов, разработанных на текущий момент времени, приведены на Рисунке 1.6.

При этом, с появлением данного типа акцепторов, с ними в первую очередь тестировались донорные материалы, которые ранее эффективно работали с фуллереновыми АМ. Несмотря на крайне обширную библиотеку уже разработанных донорных полимерных или олигомерных материалов для ОСБ, оказалось, что как сами материалы, подходы к их молекулярному дизайну, так и ранее выявленные для фуллереновых ОСБ закономерности, не всегда оправданы и применимы при разработке новых донорных материалов для эффективных нефуллереновых ОСБ.

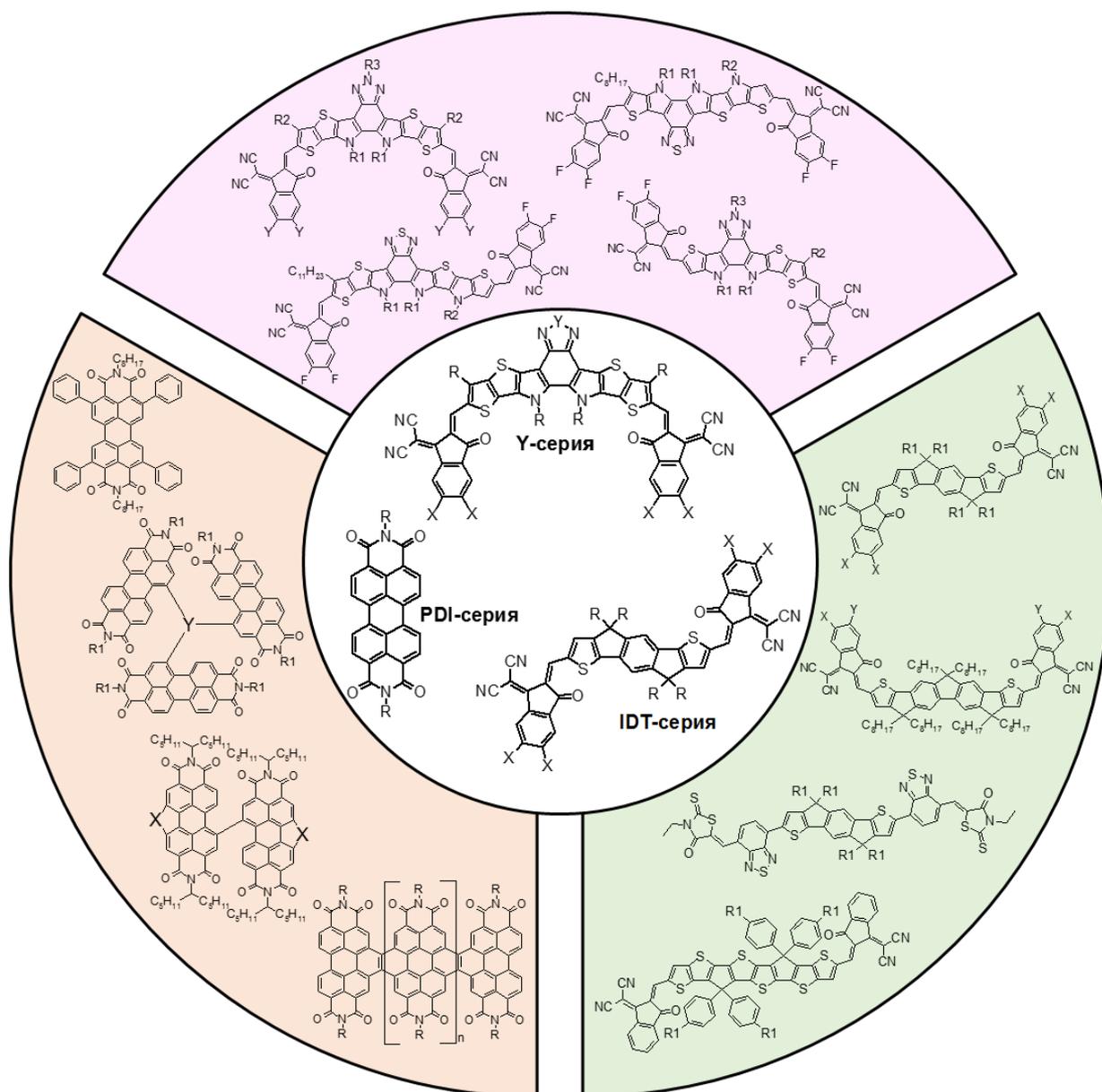


Рисунок 1.6 – Структурные формулы наиболее распространенных современных классов нефуллереновых акцепторных материалов

В следующей главе будут рассмотрены особенности химического строения, свойств, методов получения, а также классификации органических сопряженных молекул, используемых в фотоактивном слое ОСБ в качестве ДМ.

1.2.1. Органические сопряжённые Д–А молекулярные системы: классификация, синтез, особенности строения и свойств

С точки зрения своего химического строения, практически все используемые на текущий момент материалы, как в области органической электроники в общем, так и в области ОСБ в частности, представлены сопряженными молекулярными системами. При этом донорно-акцепторные (Д–А) сопряженные системы, в структуре которых есть выраженный электронодонорный (ЭД) и электроноакцепторный (ЭА) заместители представляют собой наиболее интересный подкласс вышеупомянутых систем [47]. Внутримолекулярное взаимодействие ЭД и ЭА фрагментов приводит к возникновению эффекта внутримолекулярного переноса заряда (ИСТ) вследствие формирования новой более глубокозалегающей молекулярной орбитали [48,49]. Наличие эффекта ИСТ обуславливает и возможную поляризацию Д–А молекул, а также возможность образования молекулярного диполя в возбужденном состоянии. Как следствие, степень ИСТ может быть выражена как минимум двумя резонансными структурами, а само влияние эффекта ИСТ на оптические свойства конечных молекул можно рассмотреть на примере ряда: анилин (молекула с выраженным ЭД заместителем), 1-нитробензол (молекула с выраженным ЭА заместителем), 4-нитроанилин (Д–А молекула) и 3-нитроанилин (Д–А молекула) (Рисунок 1.7) [50]. В то время как для первых двух соединений наблюдается поглощение только в УФ-области спектра (~240–300 нм), для 4-нитроанилина отмечается возникновение дополнительной интенсивной полосы поглощения, со значением максимума порядка 350 нм, обусловленной именно наличием эффекта ИСТ. В случае 3-нитроанилина на спектрах поглощения также отмечается присутствие данной длинноволновой полосы поглощения, однако, менее эффективное сопряжение ЭД и ЭА заместителей в *мета*-положении бензольного кольца приводит к существенному снижению ее интенсивности по сравнению с аналогичной для 4-нитроанилина.

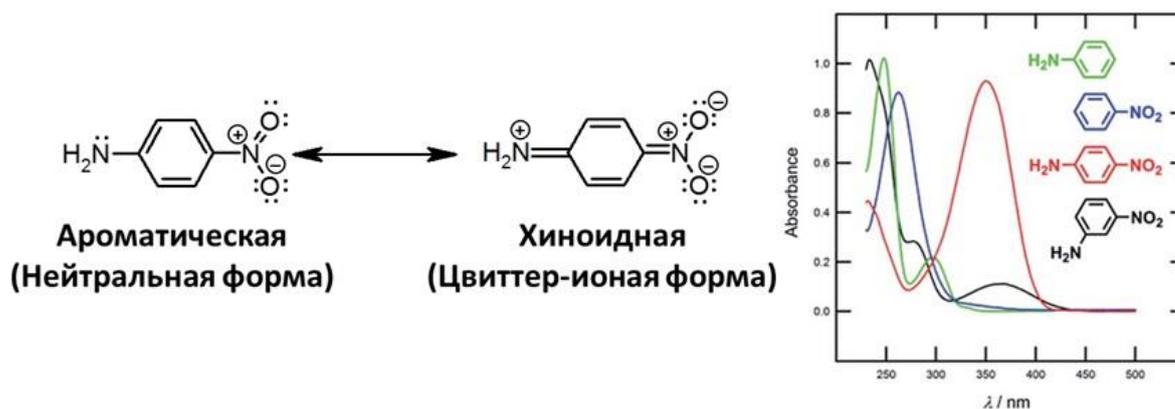


Рисунок 1.7 – Резонансные структуры 4-нитроанилина и спектры поглощения систем на основе производных анилина

В целом, ЭД фрагменты сопряженных Д–А молекул представлены заместителями с выраженными +M / +I эффектами, например, –OH, –SH, –NH₂, –OR, –SR и –NR₂ группами, а также различными гетероциклическими фрагментами и/или их сочетанием. С практической же точки зрения отдельно следует выделить класс ЭД производных ароматических аминов, например, производные диметил- или дифениламина, джулолидина, карбазола и т.д. Основным преимуществом таких ариламинов является их синтетическая доступность, выраженный электронодонорный эффект, а также возможность их химической модификации алифатическими или ароматическими солубилизирующими заместителями, поскольку незамещенные сопряженные Д–А молекулы характеризуются крайне низкими значениями растворимости. Однако существует большое разнообразие и других ЭД блоков, которые также успешно применяются на стадии разработки эффективных материалов для области органической электроники и фотовольтаики. Структурные формулы некоторых наиболее распространенных ЭД блоков приведены на Рисунке 1.8а.

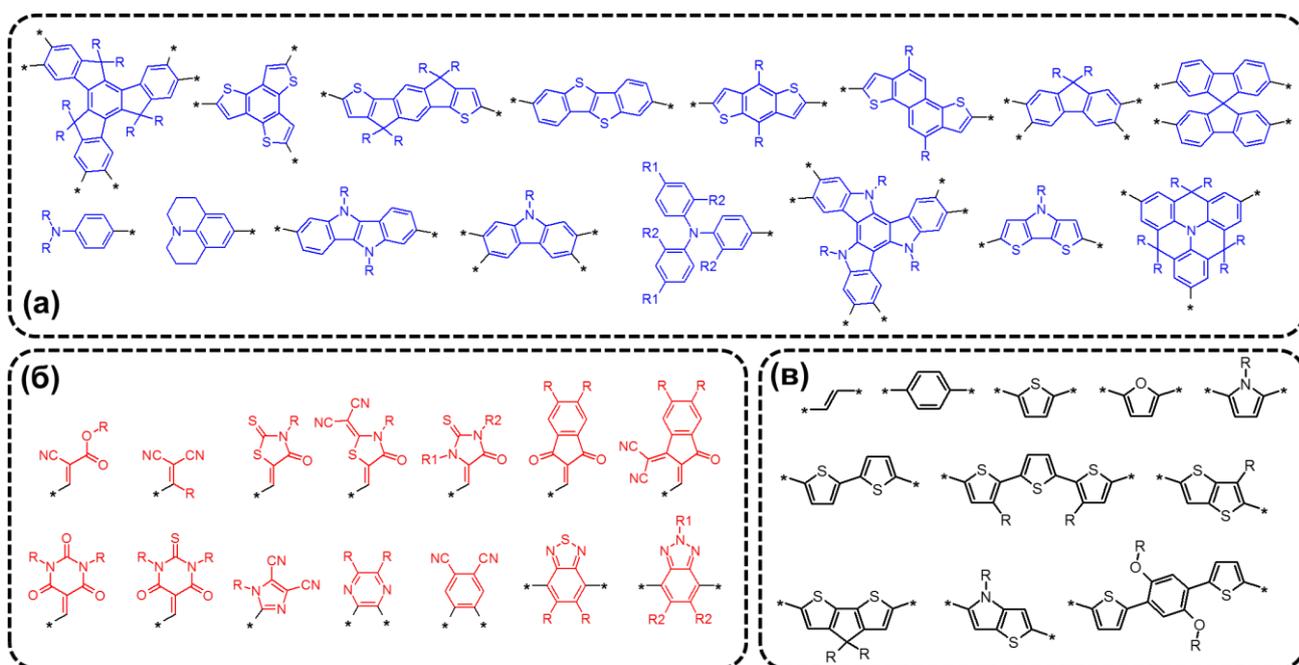


Рисунок 1.8 – Молекулярные структуры типичных (а) ЭД фрагментов; (б) ЭА фрагментов и (в) спейсерных фрагментов, используемых при разработке Д–А молекул для органической электроники

С другой стороны, к ЭА фрагментам Д–А молекул относятся заместители с выраженными $-M$ / $-I$ эффектами, классическими представителями которых являются такие группы, как: $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{CON}$, $-\text{COOH}$ и $-\text{COOR}$. На практике, вклад подобных заместителей в общее изменение энергии граничных орбиталей (в основном на значение энергии НСМО уровня) и, как следствие, на оптические свойства результирующих Д–А молекул оказывается не столь сильным, поэтому зачастую используют их комбинации с различными электрон-дефицитными гетероциклическими блоками (Рисунок 1.8б). Например, замена цианогруппы на дициановинильный фрагмент приводит к выраженному батохромному смещению максимумов поглощения порядка 100 нм вследствие существенного уменьшения ширины запрещенной зоны [51].

В целом, ЭА заместители, структурно близкие к малоновой кислоте, такие как дициановинильные [52–55], цианоацетатные [56–58] или производные барбитуровой и тиобарбитуровой кислоты [59,60], а также производные роданина [61,62], нашли широкое применение при разработке как донорных, так и

акцепторных материалов для органической фотовольтаики. В свою очередь, различные производные индан-1,3-диона остаются на сегодняшний день чуть ли не единственными концевыми ЭА заместителями при разработке новых эффективных нефуллереновых акцепторных материалов для ОСБ [63–65].

Как правило, Д и А фрагменты молекулы связаны не напрямую, а посредством π -сопряженного мостикового (спейсерного) структурного фрагмента (Рисунок 1.8в), изменение длины и природы которого является эффективным инструментом настройки комплекса физико-химических свойств конечных молекул. Спейсер чаще всего представлен комбинацией ароматических и гетероароматических блоков и/или кратных связей, при этом следует отметить, что полиеновые спейсерные фрагменты, как правило, характеризуются меньшей термической и химической стабильностью, а также геометрической изомеризацией [66,67]. В свою очередь ароматические и гетероароматические структурные блоки более стабильны и чаще используются для получения эффективных и стабильных фотоактивных материалов для ОСБ. В этом отношении тиофен и его различные производные сыграли крайне важную роль в развитии области органической электроники за счет легких подходов к их химической модификации, оптимальных электронных и хороших зарядотранспортных свойств [68–70].

Учитывая все вышесказанное, основным преимуществом Д–А молекул является уникальная возможность настройки их конечных физико-химических свойств путем подбора, комбинации и варьирования как ЭД и ЭА блоков, так и π -сопряженного спейсерного фрагмента между ними. Например, использование более сильного ЭА заместителя приводит к понижению энергии орбитали НСМО результирующей Д–А молекулы (Рисунок 1.9). Замена более слабого ЭД блока на более сильный, в свою очередь, приводит к повышению энергии орбитали ВЗМО и наоборот. Как правило, на практике при использовании таких молекулярных настроек удается подобрать как оптимальное значение энергии граничных орбиталей, так и результирующие оптические свойства получаемых Д–А молекул.

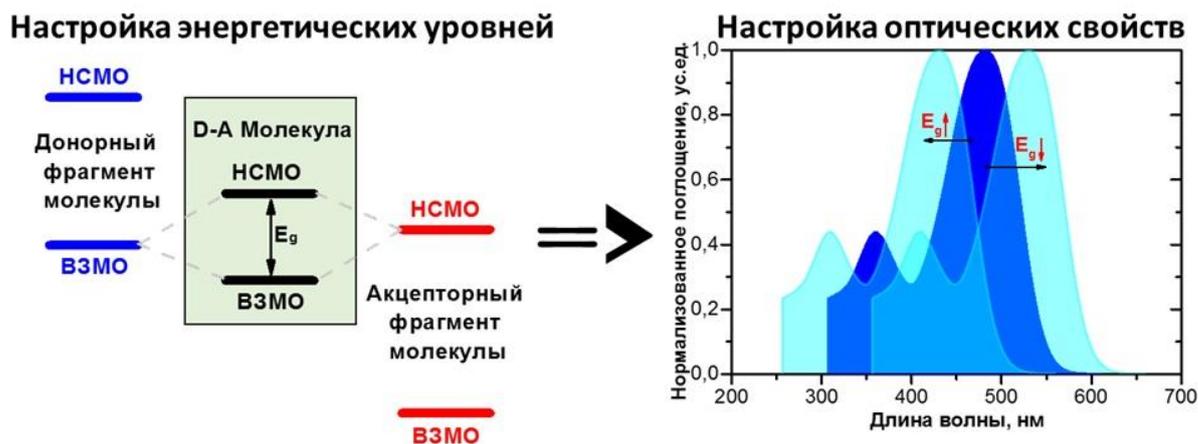


Рисунок 1.9 – Графическая иллюстрация настройки результирующих электронных и оптических свойств молекул путем подбора оптимальных ЭД или ЭА заместителей в структуре Д–А молекул

Используя Д–А стратегию, на текущий момент времени было разработано большое количество различных полупроводниковых материалов р–типа, которые можно разделить в зависимости от их природы на полимерные и олигомерные, называемые в англоязычной литературе также “малыми” молекулами.

Полимерные ДМ являются наиболее изученным классом в области ОСБ. Кроме того, рекордные значения как для фуллереновых, так и для нефуллереновых ОСБ были получены для устройств именно на основе полимерных донорных материалов. Однако полимерные ДМ имеют ряд существенных и хорошо известных недостатков, среди которых полидисперсность, наличие остаточных концевых функциональных групп и металлоорганических катализаторов, невозможность применения многих методов очистки, что в итоге может приводить к различиям в выходных параметрах фотовольтаических устройств на их основе [71,72]. Олигомеры, получаемые постадийным способом, в свою очередь, лишены данных недостатков, что делает этот класс соединений более перспективным объектом для дальнейших фундаментальных и прикладных исследований, но, малоизученным, на момент постановки задачи, в области нефуллереновых ОСБ.

Как было отмечено выше, синтез подобных Д–А олигомеров проводят постадийно, используя современные методы и подходы органической и

полимерной химии. В данном обзоре мы не будем останавливаться подробно на таких известных и общих классах органических реакций, как реакции галогенирования, ацилирования, получения металлоорганических соединений и пр. Ключевыми и универсальными подходами получения подобных соединений, которые предлагается рассмотреть детально, являются реакции кросс-сочетания и конденсации Кневенагеля.

Из большого многообразия синтетических подходов получения подобных Д–А молекулярных систем стоит отметить особую роль реакций кросс-сочетания металлоорганических реагентов (или их аналогов) с органическими электрофилами, катализируемых металлами 8–10 групп, в особенности комплексами палладия или никеля. Именно данный тип химических реакций является важнейшим и одним из наиболее универсальных и простых на текущий момент времени способов создания не только С–С связи, но и С–Н, С–N, С–O, С–S, С–P или С–M [73–75]. При этом существует большое разнообразие подобных реакций кросс-сочетания. В зависимости от природы используемого металлоорганического реагента, выделяют именные реакции Кумады, Негиши, Хека, Соногаширы, Хиямы, Сузуки и Стилле, а также их различные модификации, тем не менее, основной их принцип во многом схож (Рисунок 1.10).

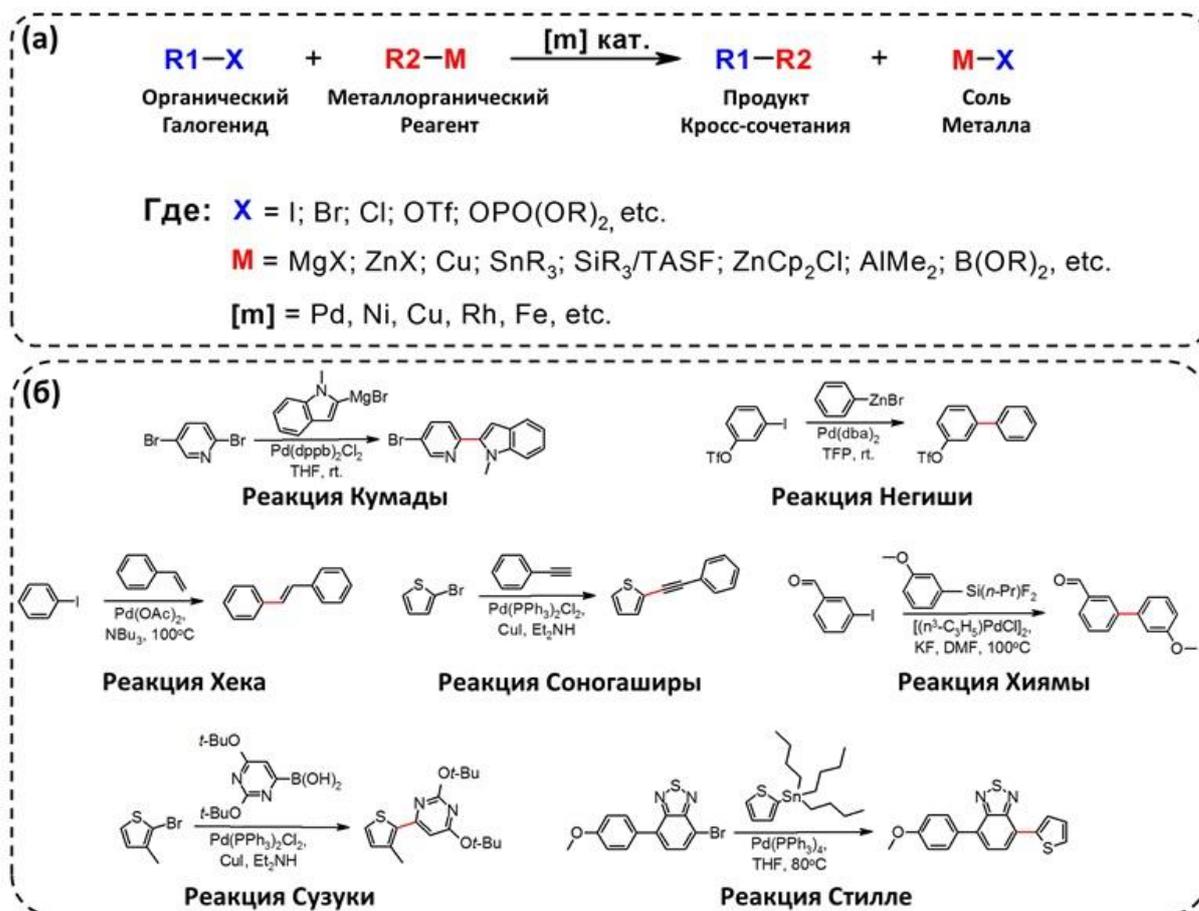


Рисунок 1.10 – Общая схема реакций (а) и примеры различных реакций (б) кросс-сочетания

Во многом общий механизм данного класса реакций представляется логичным рассмотреть на примере реакций кросс-сочетания в условиях Сузуки или Стилле, поскольку именно они наиболее часто используются для получения как ДМ, так и АМ для органической фотовольтаики. Палладий, как и многие другие переходные металлы, имеет вакантные dsp^n орбитали, которые могут перекрываться с заполненными sp^n орбиталями лигандов, образуя при этом двухэлектронные двухцентровые σ -связи. При этом координационно- и электронно-ненасыщенные ($14\bar{e}$) комплексы палладия (0) легко вступают в реакции окислительного присоединения с sp^2 -гибридизованными органическими галогенидами (R1–X) с образованием более стабильного комплекса палладия (II) с $16\bar{e}$ конфигурацией (Рисунок 1.11).

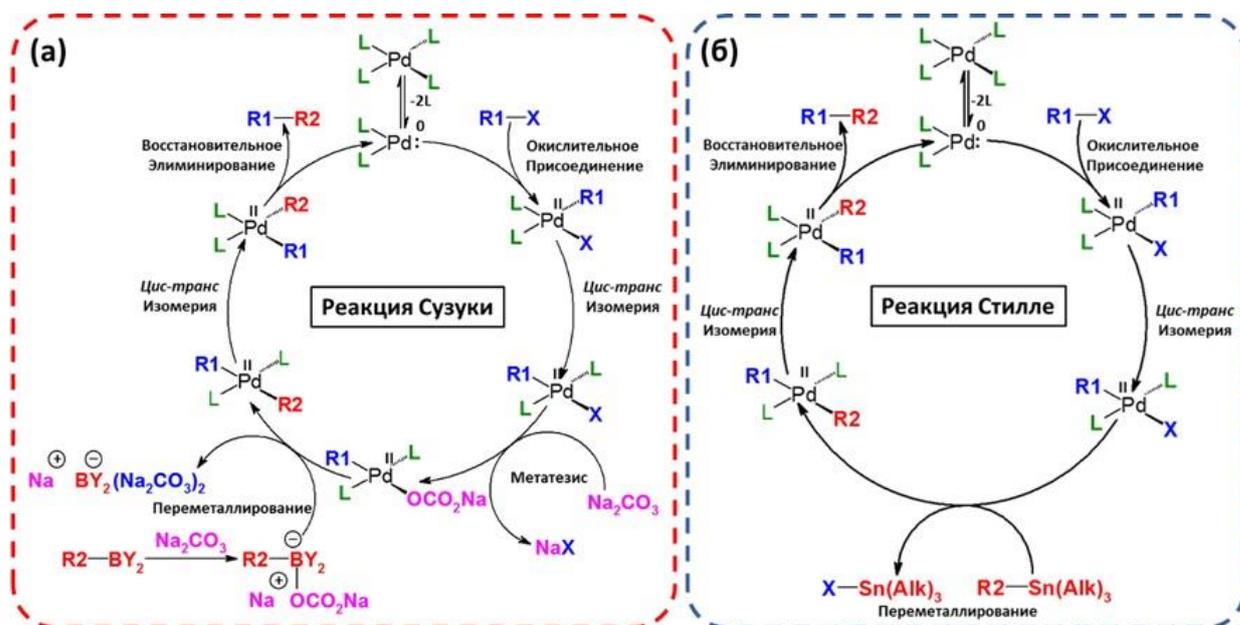


Рисунок 1.11 – Механизм реакций кросс-сочетания в условиях (а) Сузуки и (б) Стилле, где: **R1** и **R2** – арил, алкил, алкиенил или алил, **X** – галоген (Br, I, Cl) или псевдогалоген (OTf, OPO(OR)₂ и т.д.) и **L** – PPh₃, P(*o*-Tol)₃ и т.д.

Несмотря на то, что вначале данного процесса окислительного присоединения образуются *цис*-изомеры, они быстро подвергаются дальнейшей *цис-транс*-изомерии, поскольку *транс*-изомеры Pd^{II}R1XL₂ в этом случае термодинамически более стабильны [76]. В случае реакции кросс-сочетания Сузуки, используемое борорганическое производное типа R2–BY₂ не может взаимодействовать напрямую с образованным комплексом *транс*-Pd^{II}R1XL₂ [77]. На этом этапе требуется наличие основания в реакционной среде, которое, как считается, приводит к первоначальному образованию интермедиата Pd^{II}R1(OZ)L₂, который уже непосредственно может реагировать с борным комплексом Na⁺[R2BY₂OZ]⁻, также *in situ* образованным с участием основания, однако более точного механизма протекания данной стадии на текущий момент времени не предложено. Последующая реакция переметаллирования образованных интермедиатов приводит вначале к получению *транс*-Pd^{II}R1R2L₂, а уже после – к его *цис*-изомеру. Последний, в свою очередь, подвергается восстановительному элиминированию с образованием целевого продукта R1–R2 с регенерацией активной формы катализатора Pd⁰L₂. В отличие от реакции

Сузуки, в случае кросс-сочетания Стилле переметаллирование образованного комплекса *транс*-Pd^{II}R1XL₂ и исходного оловоорганического производного R₂-Sn(Alk)₃ идет напрямую, а наличие основания в реакционной среде не требуется. В остальном механизм данных реакций идентичен.

Сравнивая между собой два данных подхода образования С–С связи, стоит отметить, что реакция Сузуки имеет ряд уникальных преимуществ перед реакцией Стилле. Исходные борорганические производные синтетически более доступны по сравнению с их оловоорганическими аналогами, при этом они менее токсичны, а их использование в меньшей степени загрязняет окружающую среду.

Другой крайне важной реакцией в получении как ДМ, так и АМ для органической фотовольтаики является реакция конденсации Кневенагеля. Являясь частным случаем альдольной конденсации, принцип реакции Кневенагеля сводится к проведению основно-катализируемой реакции конденсации карбонильных субстратов (альдегидов или кетонов) с соединениями, которые содержат активные метиленовые группы в своем химическом строении (Рисунок 1.12).

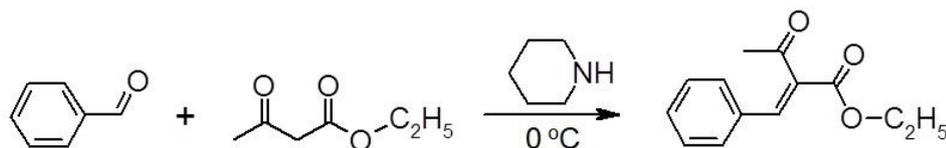


Рисунок 1.12 – Схема синтеза этил-2-бензилиден-3-оксобутаноата, предложенная Эмилем Кневенагелем

В качестве активного метиленового компонента реакции Кневенагеля выступают различные производные малоновой, ацетилуксусной, барбитуровой, цианоуксусной кислот, малонитрил и др. Все они содержат в своем химическом строении сильные ЭА функциональные группы, в достаточной степени облегчающие стадию депротонирования активной метиленовой группы даже в присутствии относительно слабых оснований. Как правило, в качестве подобных оснований используют различные первичные, вторичные или третичные амины,

пиридин и пиперидин, кислоты Льюиса (например, TiCl_4 , ZnCl_2 , CdI_2 и т.д.) [78–80], а также неорганические основания (например, ацетат аммония и пр.) [81]. Иногда на практике эти неорганические основания используются в сочетании с кислотами (как правило, уксусной кислотой) для проведения реакции в pH-буферной среде [82,83]. Использование более сильных оснований нежелательно, поскольку это может приводить к побочному протеканию процесса классической альдольной конденсации исходных субстратов.

Точный механизм реакции конденсации Кневенагеля до конца не известен и сильно зависит от природы используемого в качестве катализатора основания. Общее представление основного катализа приведено на Рисунке 1.13, тогда как в буферной среде предполагается, что реакция протекает через первичное образование иминиевых солей [81].

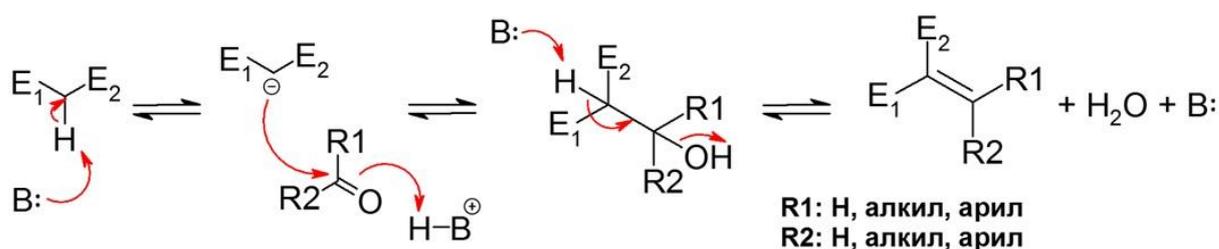


Рисунок 1.13 – Механизм основно-катализируемой реакции конденсации Кневенагеля

Рассмотрим механизм данной реакции в общем виде. Первичное депротонирование активного метиленового компонента, промотируемое наличием основания, приводит к образованию карбаниона метиленового соединения. Последующая нуклеофильная атака карбонильной функции выбранного субстрата приводит вначале к образованию первичного тетраэдрического промежуточного β -гидроксиинтермедиата. Полученный аддукт сначала депротонируется, а затем теряет гидроксид-анион, превращаясь в целевой α,β -ненасыщенный продукт реакции конденсации с регенерацией основного катализатора. Единственным побочным продуктом реакции в данном случае выступает вода. Ввиду обратимости

реакции конденсации, воду можно удалять из реакционной смеси с помощью азеотропной отгонки или с использованием молекулярных сит, чтобы дополнительно сместить равновесие в сторону продукта реакции.

Несмотря на то, что в реакцию конденсации Кневенагеля способны вступать как альдегиды, так и кетоны, реакционная способность у последних в существенной мере ниже, чем у альдегидов, а время реакции – существенно больше. Поэтому проведение реакции конденсации Кневенагеля на кетоновых субстратах представляется крайне нетривиальной задачей. Ранее в ИСПИМ РАН был разработан подход проведения реакции конденсации Кневенагеля между различными олигофункциональными ароматическими кетонами и малонитрилом [84–86]. Отличительной особенностью данного подхода является использование пиридина как в роли основания, так и растворителя, что, в сочетании с микроволновым нагревом, позволяет в существенной мере сократить время прохождения подобных реакций. Однако данный подход ограничен использованием стерически незатрудненного малонитрила и не подходит для конденсации с более объемными компонентами с активной метиленовой группой.

С точки зрения топологии молекулярной структуры, все Д–А молекул можно разделить на несколько классов: дипольные (Д– π –А) и квадрупольные (А– π –Д– π –А или Д– π –А– π –Д) линейные системы, октупольные (триподальные) ((Д– π)₃–А или (А– π)₃–Д) звездообразные системы [87,88] (Рисунок 1.14).

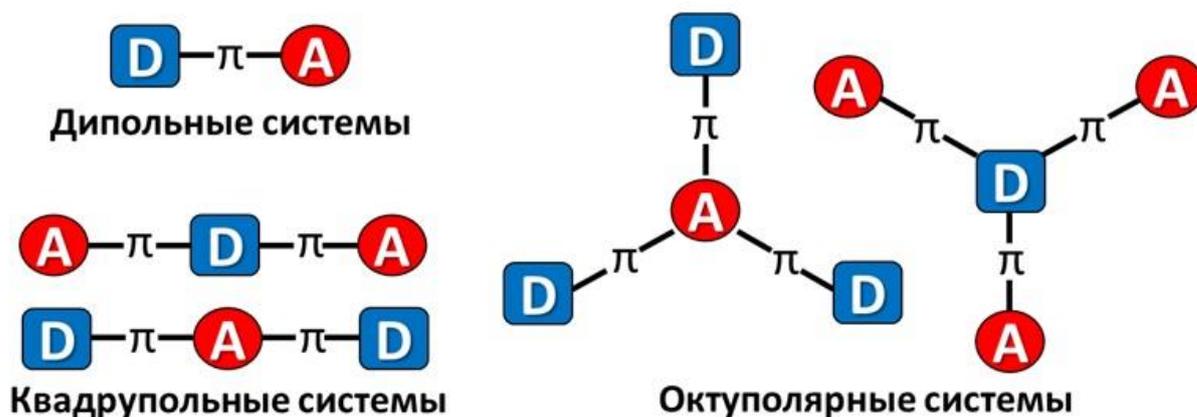


Рисунок 1.14 – Различные молекулярные топологии Д–А молекул

Помимо этого, сообщалось также и о разработке Д–А молекул с более необычным расположением Д и А заместителей, например, V–образным [89], Y–образным [90], H–образным [91], а также X–образным [92]. Несмотря на то, что авторы выделяли плюсы использования каждой из упомянутых архитектур, на текущий момент времени нет однозначного вывода о преимуществах одной из них с позиции применимости их для разработки наиболее эффективных материалов именно в области ОСБ. Однако отдельно стоит отметить работу [93], посвященную детальному анализу неоднородности электростатического поля на контактной границе донорного и акцепторного материалов активного слоя нефуллереновых ОСБ. В своей работе авторы пришли к пониманию того, что с точки зрения молекулярного дизайна эффективных нефуллереновых акцепторных компонентов активного слоя (которые, как правило, также относятся к классу Д–А молекул), именно квадрупольная А–π–Д–π–А архитектура оказывается более предпочтительной по сравнению с Д–π–А–π–Д с внутренним расположением ЭА блока, поскольку для первой отмечается увеличение энергии СТ–состояния, что способствует снижению барьера диссоциации экситонов на свободные носители заряда. Тем самым, данную работу можно считать косвенным подтверждением необходимости использования архитектур с концевыми ЭА и центральными ЭД фрагментами Д–А молекул. Последнее справедливо как для линейных, так и для звездообразных Д–А молекул.

Поскольку данная диссертационная работа посвящена разработке именно олигомерных донорных материалов для нефуллереновых ОСБ, дальнейшее рассмотрение конкретных примеров уже опубликованных донорных материалов, подходов их химической модификации, а также анализ их свойств и эффективности в нефуллереновых ОСБ будет затрагивать исключительно данный класс химических соединений.

1.2.2. Принципы молекулярного дизайна донорных материалов для нефуллереновых ОСБ

Общее рассмотрение различных донорно-акцепторных олигомеров линейного строения, используемых в области нефуллереновых ОСБ, представляется логичным начать с наиболее простого с точки зрения химического строения подкласса, а именно – донорно-акцепторных олиготиофенов, структурные формулы наиболее эффективных из которых приведены на Рисунке 1.15, а фотовольтаические характеристики устройств на их основе суммированы в Таблице 1.1.

Так, отправной точкой создания эффективных материалов в данной области условно можно считать работу под руководством Chen [94], в которой авторами был получен олигомер **DRCN7T**, состоящий из семи тиофеновых фрагментов, сопряженных с дицианороданиновыми концевыми ЭА группами. В своей работе авторы обосновывают использование А–Д–А архитектуры молекулы тем, что введение относительно сильных концевых дицианороданиновых заместителей позволяет как сместить спектр поглощения в более длинноволновую часть спектра, так и существенно повысить значения молярного коэффициента экстинкции по сравнению с незамещенным септйтиофеном (Рисунок 1.16а), тем самым существенно увеличивая эффективное поглощение большей части солнечного спектра. Первоначальные прототипы фуллереновых ОСБ на основе смеси **DRCN7T:PC₆₁BM** продемонстрировали на тот момент времени как впечатляющие значения КПД, достигающие 6.10%, так и перспективность использования подобного типа материалов в области ОСБ. Свою идею коллектив развил уже в следующей работе [95], получив широкий ряд олиготиофенов (**DRCN4T–DRCN9T**) с количеством тиофеновых фрагментов от 4 до 9, сопряженных, опять же, с концевыми дицианороданиновыми концевыми ЭА заместителями.

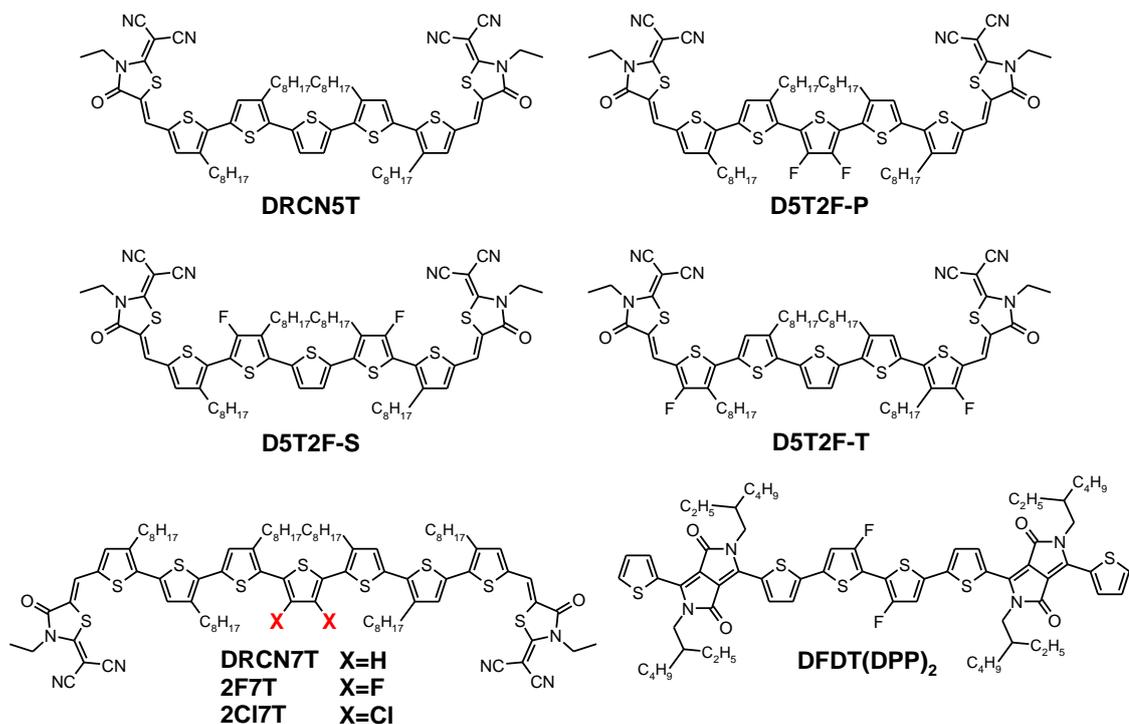


Рисунок 1.15 – Структурные формулы донорно-акцепторных олиготиофенов линейного строения

Таблица 1.1 – Фотовольтаические параметры ОСБ на основе донорно-акцепторных олиготиофенов линейного строения

| ДМ | НСМО / ВЗМО, эВ | E_g , эВ | АМ | $J_{кз}$, $mA \cdot cm^{-2}$ | V_{xx} , В | FF, % | КПД, % | Ссылка |
|------------------------|-----------------|------------|---------------------|-------------------------------|--------------|-------|--------|--------|
| DRCN5T | -3.41/-5.22 | 1.81 | PC ₇₁ BM | 15.88 | 0.92 | 69 | 10.08 | [95] |
| | | | IDIC8-H | 13.44 | 0.95 | 63 | 8.00 | [96] |
| | | | IDIC8-M | 10.36 | 1.00 | 61 | 6.31 | |
| | | | IDIC8-F | 15.21 | 0.86 | 64 | 8.42 | [97] |
| | | | F-0Cl | 9.64 | 1.09 | 52 | 5.49 | |
| | | | F-1Cl | 13.07 | 0.98 | 64 | 8.12 | |
| | | | F-2Cl | 15.97 | 0.91 | 68 | 9.89 | |
| | -3.55/-5.15 | 1.60 | IDIC-4F | 15.74 | 0.76 | 67 | 8.02 | [98] |
| D5T2F-P | -3.59/-5.34 | 1.75 | | 16.85 | 0.86 | 63 | 9.36 | |
| D5T2F-S | -3.45/-5.29 | 1.84 | | 15.38 | 0.72 | 56 | 6.43 | |
| D5T2F-T | -3.49/-5.24 | 1.75 | | 10.73 | 0.84 | 54 | 5.29 | |
| DRCN7T | -3.68/-5.21 | 1.53 | PC ₆₁ BM | 13.98 | 0.92 | 47 | 6.10 | [94] |
| | -3.45/-5.08 | 1.63 | PC ₇₁ BM | 14.77 | 0.90 | 68 | 9.05 | [95] |
| | -3.54/-5.21 | 1.67 | Y6 | 8.44 | 0.76 | 37 | 2.48 | [99] |
| 2F7T | -3.61/-5.29 | 1.68 | | 20.72 | 0.79 | 54 | 9.41 | |
| 2CI7T | -3.64/-5.39 | 1.75 | | 19.69 | 0.83 | 68 | 11.45 | |
| DFDT(DPP) ₂ | -3.51/-5.39 | 1.88 | IDIC | 14.68 | 0.99 | 48 | 7.01 | [100] |
| | | | IDIC-4F | 16.56 | 0.86 | 65 | 9.43 | |

Авторам, с одной стороны, удалось повысить значения КПД устройств на основе смеси **DRCN7T:PC₇₁BM** с 6.10% до 9.05%, заменив АМ фотоактивного слоя ОСБ с PC₆₁BM на PC₇₁BM, а с другой – выявить и показать структурный “четный–нечетный” эффект числа олиготиофеновых звеньев на довольно большой выборке донорно-акцепторных олиготиофенов (Рисунок 1.16б). Так, фуллереновые (PC₇₁BM) фотовольтаические устройства на основе олигомеров, имеющих в своем строении четное количество тиофеновых фрагментов, в существенной мере уступали в эффективности при сравнении с их нечетными аналогами. При этом оказалось, что наибольшими значениями КПД характеризовались устройства на основе смеси **DRCN5T:PC₇₁BM**, т.е. на основе донорно-акцепторного квинкетиофена, достигая значений в 10.08%, что долгие годы оставалось одним из рекордных значений для фуллереновых ОСБ.

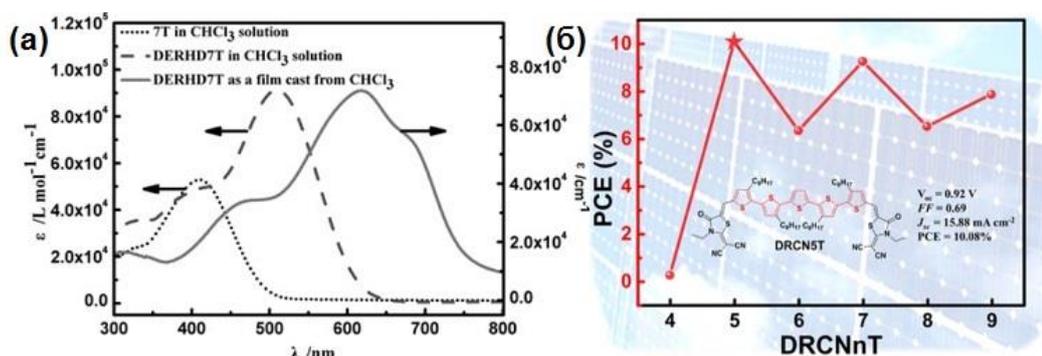


Рисунок 1.16 – (а) Сравнение спектров поглощения донорно-акцепторного олигомера **DRCN7T** (на спектре приведено старое название) и незамещенного **7T** септителиофена [94]; (б) Диаграмма зависимости значений КПД ОСБ от числа тиофеновых фрагментов для ряда олиготиофенов **DRCN4T–DRCN9T** [95]

С развитием области нефуллереновых акцепторных материалов наиболее эффективные олиготиофены **DRCN5T** и **DRCN7T** были протестированы в качестве ДМ с рядом новых АМ: IDIC8-H, IDIC8-M и IDIC8-F – производных индаценодитиофена (IDT), отличающихся типом заместителей (протон, метил или фтор) при дицианозамещенных индандионовых ЭА концевых фрагментах [96]. **DRCN5T**, сочетающий в себе кристаллическую природу и высокую дырочную

подвижность носителей заряда с относительно глубоким залеганием ВЗМО уровня (-5.22 эВ) и эффективным поглощением света в диапазоне от 450 до 750 нм, в смеси с IDIC8-H показал значения КПД порядка 8% с высокими значениями V_{xx} (до 0.95 эВ). Меньшие значения КПД в этом случае по сравнению с фуллереновыми устройствами авторы объясняли плохой комплементарностью спектров поглощения ДМ и АМ, что проявлялось в их перекрытии в спектральном диапазоне от 650 до 750 нм (Рисунок 1.17).

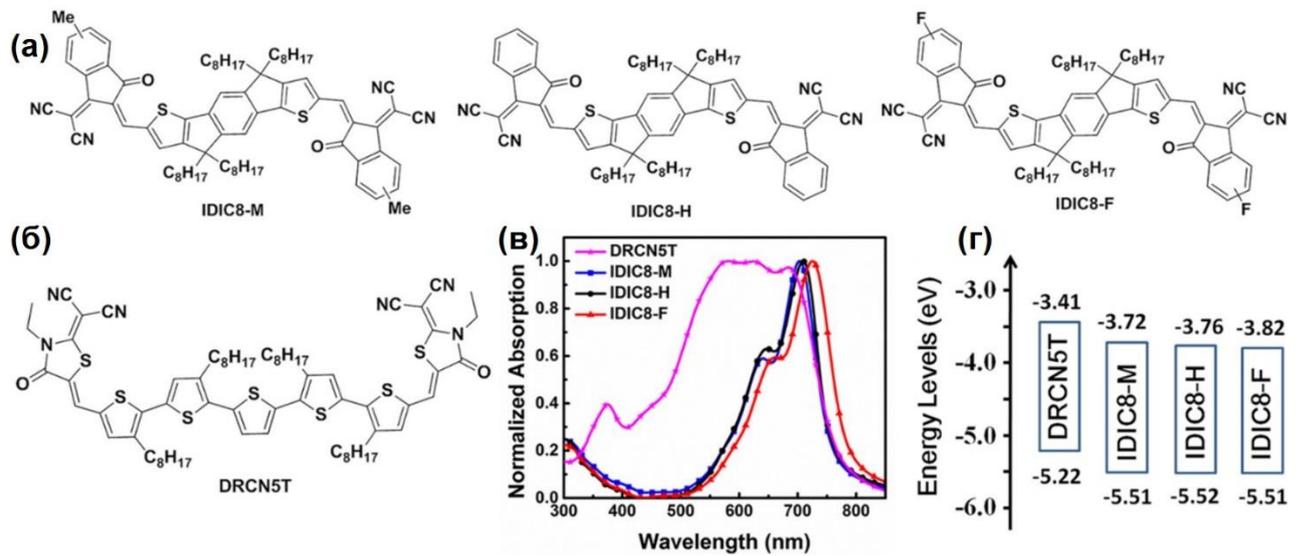


Рисунок 1.17 – Структурные формулы (а,б), спектры поглощения (в) и диаграммы энергетических уровней (г) ДМ и АМ, соответственно, использованных в работе [96]

Для устройств на основе **DRCN5T:IDIC8-M** смеси было обнаружено, что введение метильных фрагментов в концевые ЭА группы акцепторной молекулы IDIC8-M приводит к более высокому уровню НСМО по сравнению с IDIC8-H и, следовательно, к более высоким значениям V_{xx} , которые превышали 1 В. Однако, как и в случае с **IDIC8-H**, сильное перекрытие спектров поглощения между ДМ и АМ, а также менее оптимальная морфология активного слоя приводила к меньшим значениям как $J_{кз}$, так и FF , что в итоге привело к снижению КПД до 6.31% по сравнению с **DRCN5T:IDIC8-H**. Введение атома фтора в концевые заместители в случае IDIC8-F приводило к батохромному смещению ее спектра

поглощения по сравнению с IDIC8-H и, как следствие, к его меньшему перекрыванию со спектром **DRCN5T**. Таким образом, нефуллереновые ОСБ на основе **DRCN5T:IDIC8-F** смеси демонстрировали значения КПД вплоть до 8.42%, что, впрочем, все еще уступало фуллереновым ОСБ. Впоследствии был разработан ряд новых хлорированных нефуллереновых акцепторных материалов F-1Cl и F-2Cl, спектр поглощения которых значительно смещен в длинноволновую область, вплоть до 800 нм в случае F-2Cl (Рисунок 1.18) [97]. В этом случае, используя стратегию хлорирования акцепторной молекулы, КПД устройств на основе смеси **DRCN5T:F-2Cl** удалось повысить уже до 9.89% со значениями $J_{\text{КЗ}}$, $V_{\text{ХХ}}$ и FF равными 15.97 $\text{мА}\cdot\text{см}^{-2}$; 0.91 В и 68%, соответственно, тем самым практически достигнув рекордных значений КПД для фуллереновых ОСБ на основе олигомеров.

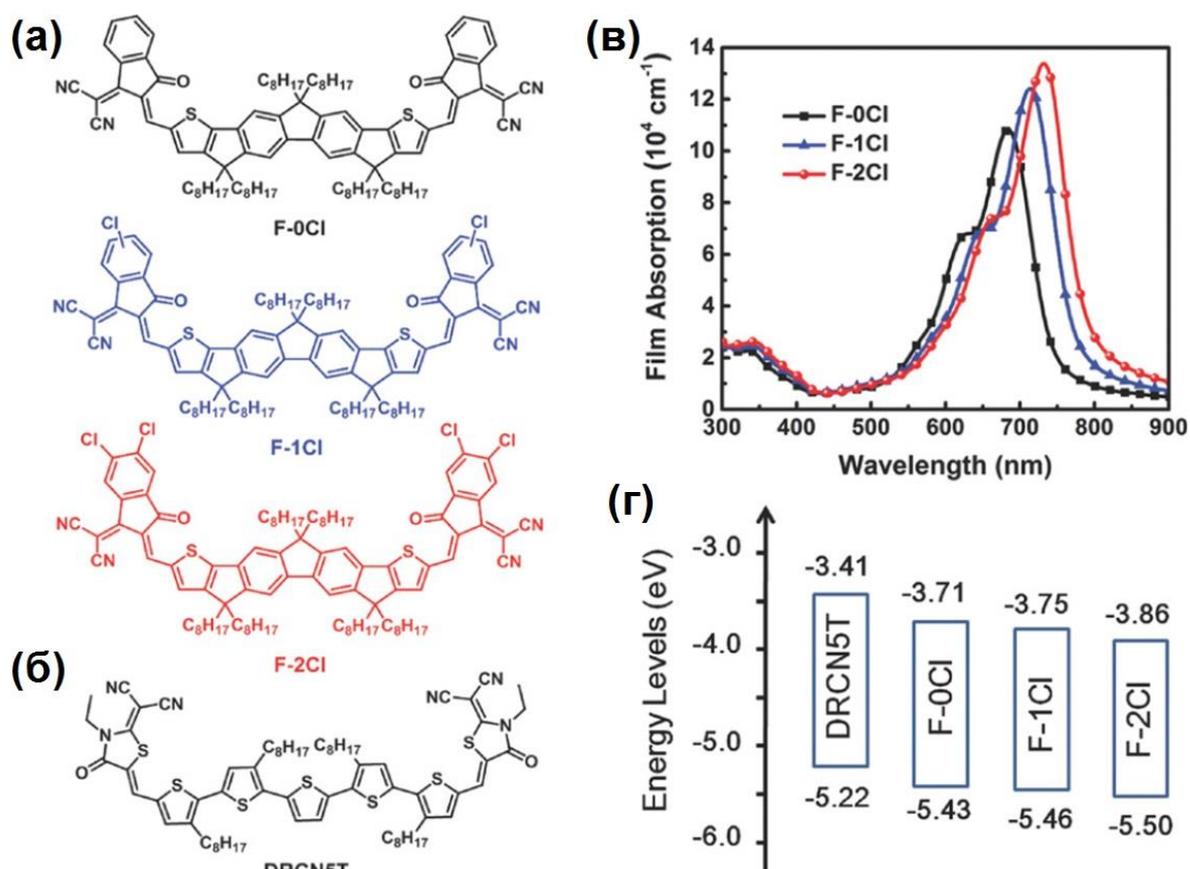


Рисунок 1.18 – Структурные формулы (а,б), спектры поглощения (в) и диаграммы энергетических уровней (г) АМ и ДМ, соответственно, использованных в работе

Здесь важно отметить наличие существенных расхождений в приведенных значениях энергии ВЗМО и НСМО уровней для одинаковых молекул, представленных в разных работах, что видно из данных Таблицы 1.1. Так, для олигомера **DRCN5T** приводятся значения его НСМО/ВЗМО уровней равные -3.41 эВ / -5.22 эВ или -3.55 эВ / -5.15 эВ, соответственно, тогда как для **DRCN7T** эти значения варьируются крайне в широком пределе. Это следует из специфики определения данных значений с помощью различных методов и рассматривалось ранее в Главе 1.1.

Введение атомов Br, Cl или F в структуру сопряженных систем является относительно универсальным способом тонкой настройки как энергетических уровней, так и фазового поведения целевых материалов. Выше был рассмотрен пример, когда введение атомов галогенов использовали для настройки свойств АМ, но данный подход может быть применим и для настройки свойств ДМ. Так, на основе ранее полученного олигомера **DRCN5T** был разработан и синтезирован ряд новых донорных олиготиофенов, а именно **D5T2F-P**, **D5T2F-S** и **D5T2F-T**, содержащих атомы фтора в β -положении различных тиофеновых фрагментов молекулы (Рисунок 1.19) [98]. По сравнению с **DRCN5T**, олигомеры **D5T2F-P**, **D5T2F-S** и **D5T2F-T** демонстрировали гипсохромное смещение максимумов поглощения как в растворах, так и в тонких пленках, обусловленное большими значениями ширины запрещенной зоны, при этом олигомер **D5T2F-P** с центральным фторированным тиофеновым фрагментом характеризовался более глубоким залеганием ВЗМО уровня, лучшей спектральной комплементарностью, а также лучшим смешиванием и результирующей морфологией активного слоя в смеси с нефуллереновым акцептором IDIC-4F по сравнению с **D5T2F-S** и **D5T2F-T** (Рисунок 1.19).

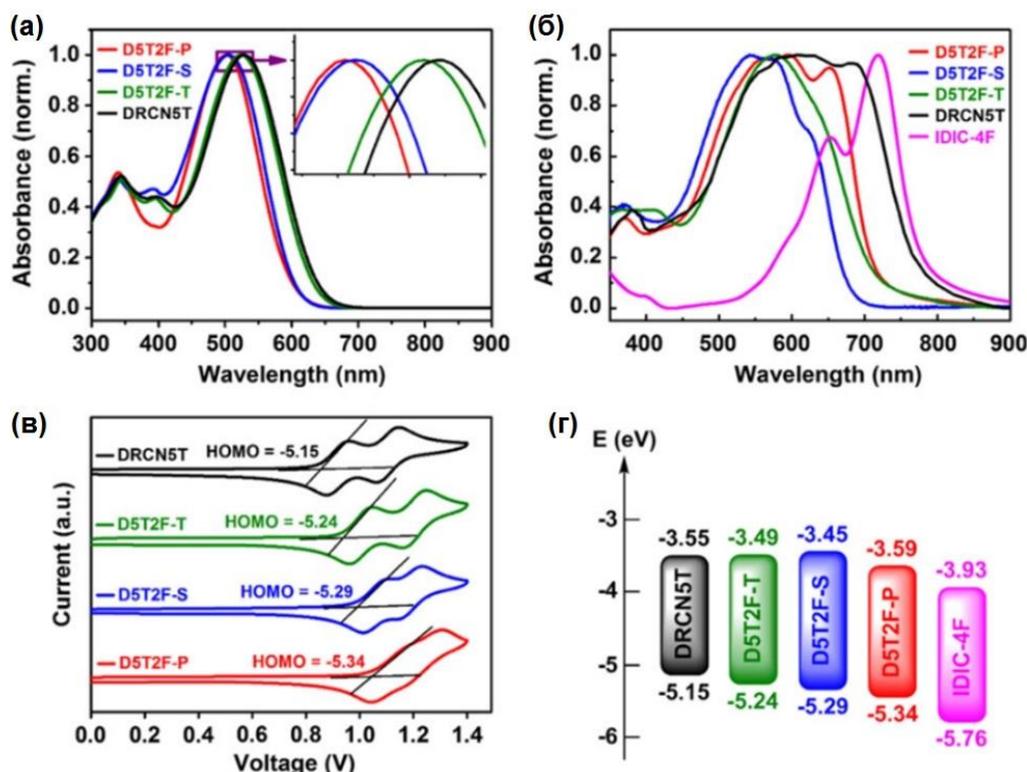


Рисунок 1.19 – Спектры поглощения в растворе (а) и в тонкой пленке (б), кривые ЦВА (в) и диаграммы энергетических уровней (г) олигомеров **DRCN5T**, **D5T2F-T**, **D5T2F-S** и **D5T2F-P**, использованных в работе [98]

Кроме того, было установлено, что энергия связи экситонов в переходном СТ-состоянии и локальном возбужденном состоянии для **D5T2F-P** меньше, чем у **D5T2F-S** и **D5T2F-T**, что, при их сравнении, могло способствовать увеличению значений $J_{кз}$. Как следствие, устройства на основе смеси **D5T2F-P:IDIC-4F** демонстрировали как более высокие значения $J_{кз}$, так и $V_{хх}$ (16.85 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ и 0.86 В, соответственно), что и приводило к повышению КПД до 9.36%.

Аналогичный подход настройки свойств донорных олигодиофенов путем их направленного галогенирования был продемонстрирован в недавней работе [99]. Авторами были получены два новых олигодиофена **2F7T** и **2Cl7T** – структурных аналогов ранее рассмотренного олигомера **DRCN7T**, которые отличаются от последнего наличием двух атомов фтора или хлора в β -положение центрального тиофенового фрагмента, соответственно. Аналогично серии молекул **D5T2F-P**, **D5T2F-S** и **D5T2F-T**, введение атомов фтора или хлора в случае олигомеров **2F7T**

и **2C17T** приводило к увеличению ширины запрещенной зоны и гипсохромному смещению спектров поглощения, а также к относительному снижению энергии ВЗМО уровня, по сравнению с **DRCN7T**. Все новые донорные олиготиофены, а также **DRCN7T** были протестированы с нефуллереновым акцепторным материалом последнего поколения – Y6. Оказалось, что смеси **2F7T:Y6** и **2C17T:Y6** характеризуются приемлемой морфологией с однородным распределением фаз ДМ и АМ, тогда как для смеси **DRCN7T:Y6** наблюдается выраженная фазовая сегрегация активного слоя, обусловленная сильной тенденцией к индивидуальной самоагрегации его компонентов. При этом именно хлорированный олигомер **2C17T** демонстрировал оптимальный баланс между собственной кристалличностью и смешиваемостью с Y6 в активном слое. Учитывая это, результирующие значения КПД для ОСБ на основе смеси **2C17T:Y6** достигали 11.45%, превосходя аналоги на основе **2F7T** (9.41%) и **DRCN7T** (2.48%).

Стоит отметить, что в молекулярном дизайне практически всех Д–А олиготиофенов для нефуллереновых ОСБ используют в основном дицианороданиновые ЭА заместители. В связи с этим, интересно отметить работу [100], в которой используя высококристаллический олиготиофен **DFDT(DPP)₂**, представляющий собой кватротиофен с двумя фторированными звеньями, сопряженный с концевыми тиофендикетопирролопиррольными ЭА заместителями (Рисунок 1.15), были получены нефуллереновые ОСБ с IDIC или IDIC-4F в качестве АМ. Оказалось, что устройства на основе смеси **DFDT(DPP)₂:IDIC-4F** характеризуются большими значениями $J_{кз}$ и FF по сравнению с **DFDT(DPP)₂:IDIC**, что авторы связывали в первую очередь с более выраженной индивидуальной кристалличностью и, как следствие, с большей морфологической совместимостью в паре с кристаллическим донором в случае акцептора IDIC-4F по сравнению с IDIC. В результате значения КПД для ОСБ на основе смеси **DFDT(DPP)₂:IDIC-4F** достигали 9.43%, превосходя значения 7.01% для смеси **DFDT(DPP)₂:IDIC**.

Бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофен (или сокращенно BDT) является хорошо известным структурным блоком для разработки органических полупроводниковых

материалов. Частично это объясняется его планарной симметричной сопряженной структурой. Немаловажной особенностью данного блока является возможность настройки конечных свойств материалов на его основе за счет возможной функционализации по положениям 4 и 8, что позволяет изменять как молекулярную упаковку конечных материалов в блоке, так и их оптоэлектронные свойства. В настоящий момент времени практически все самые эффективные донорные материалы активного слоя для нефуллереновых ОСБ представлены различными олигомерами и полимерами на основе производных BDT [45,46,101].

Большие усилия исследователей в последние годы были нацелены на поиск всех возможных подходов химической модификации соединений на основе BDT, которые условно можно разделить на: 1) настройку центрального ядра; 2) настройку боковых заместителей в 4,8-положении; 3) настройку ЭА заместителей и 4) настройку π -сопряженного спейсера между ЭД и ЭА фрагментами молекулы (Рисунок 1.20). Детальный анализ данных подходов и уже отмеченные ранее закономерности в эффективности нефуллереновых ОСБ представляет логичным рассмотреть именно на примере олигомеров на основе BDT, поскольку именно данный класс соединений наиболее широко изучен на текущий момент времени с позиции их применения в качестве донорных материалов для нефуллереновых ОСБ.



Настройка центрального ядра

Настройка боковых заместителей

Настройка концевых ЭА групп

Настройка π -сопряженного спейсера

Рисунок 1.20 – Схематическое изображение А- π -Д- π -А молекулы на основе BDT ядра и возможных путей настройки ее свойств за счет изменения химического строения

Настройка центрального ядра. Олигомер **DR3TBDTT** (Рисунок 1.21a), состоящий из центрального билатерально тиофен-замещенного BDT центра, сопряженного с роданиновыми электроноакцепторными концевыми группами посредством тертиофеновых спейсерных фрагментов, ранее эффективно исследовался в смеси с фуллереновыми акцепторными материалами [102,103]. Данный олигомер характеризуется как относительно подходящим значением энергии ВЗМО уровня (-5.11 эВ) с результирующим значением ширины запрещенной зоны порядка 1.75 эВ, так и эффективным поглощением солнечного света в интервале от 400 до 700 нм, что, в первом приближении, соответствует требованиям комплементарности для ряда нефуллереновых акцепторных материалов. Веауџе и соавторы протестировали **DR3TBDTT** в нефуллереновых ОСБ, выбрав в качестве акцепторного материала O-IDTBR [104]. С учетом относительно невысоких значений КПД в 6.4% , авторами отмечались крайне высокие для нефуллереновых ОСБ значения $V_{\text{ох}}$, порядка 1.12 В. Ретроспективный анализ показывает, что в то время неоптимизированная морфология активного слоя смеси **DR3TBDTT:O-IDTBR** приводила к выраженной геминальной рекомбинации и, как следствие, к низким значениям $J_{\text{кз}}$ и FF , равным 11.3 $\text{мА}\cdot\text{см}^{-2}$ и 50% , соответственно. Замена акцепторного материала с O-IDTBR на IDIC и добавка PC₇₁BM в качестве третьего компонента активного слоя в следующей работе данных авторов [105] частично позволили решить эти проблемы, повысив $J_{\text{кз}}$ и FF до 16.3 $\text{мА}\cdot\text{см}^{-2}$ и 72% , соответственно.

Увеличение длины ЭД фрагмента до трех сопряженных BDT звеньев в структуре молекулы **DR3TBDTT** было продемонстрировано в работе [106]. Путем подобной модификации ЭД части молекулы был получен олигомер **BDT-3TR** (Рисунок 1.21a), а уже в другой работе [107] **BDT-3TR** был протестирован в нефуллереновых ОСБ. Нефуллереновые устройства на основе **BDT-3TR** демонстрировали близкие с **DR3TBDTT** значения КПД около 7% при использовании аналогичного O-IDTBR акцепторного материала.

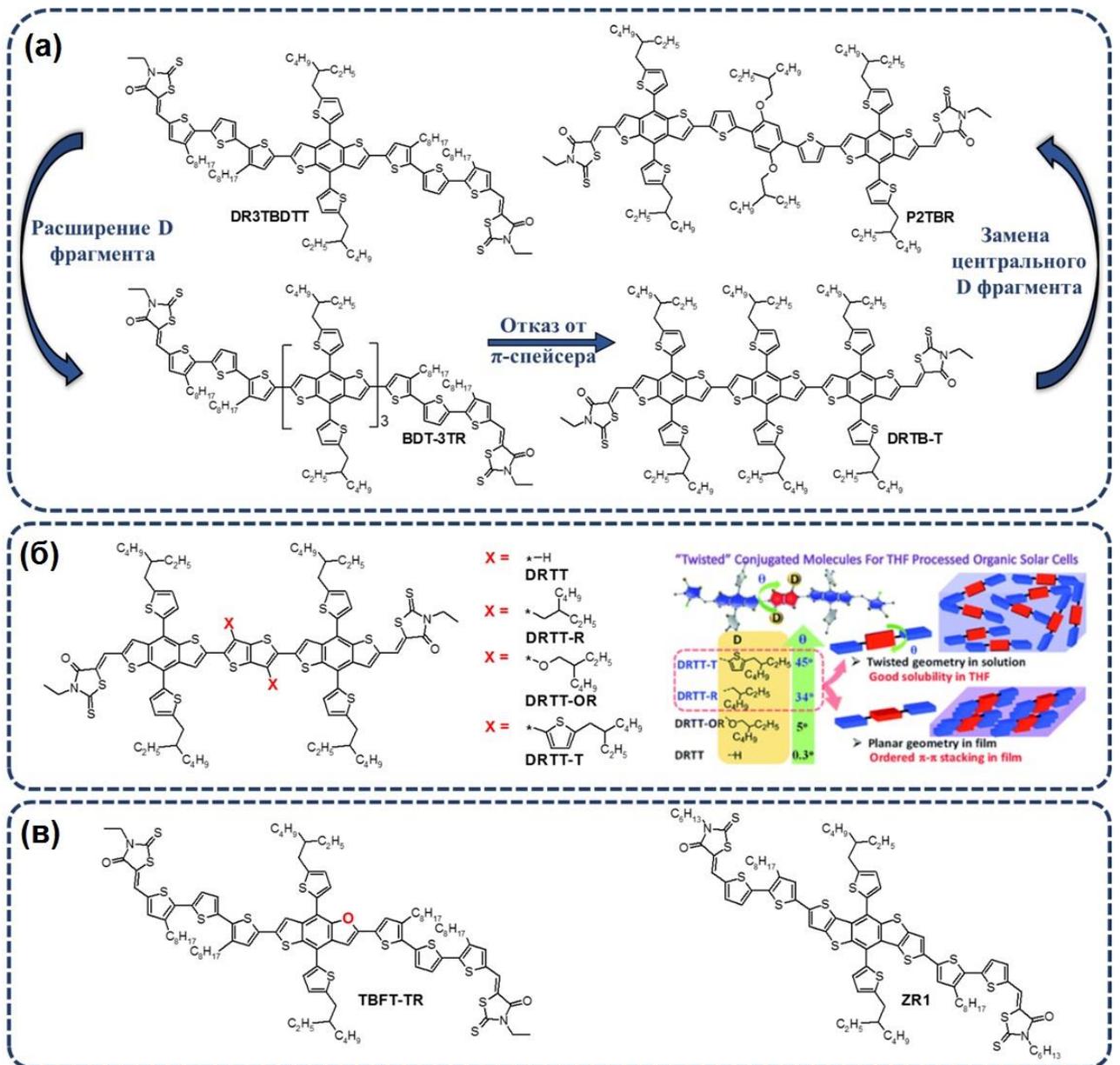


Рисунок 1.21 – Структурные формулы: (а) олигомеров **DR3TBDTT**, **BDT-3TR**, **DRTB-T** и **P2TBR**; (б) олигомеров **DRTT**, **DRTT-T**, **DRTT-OR** и **DRTT-T**, а также условной модели их молекулярной геометрии в растворе и в пленке в зависимости от используемого типа β -заместителей; (в) **TBFT-TR** и **ZR1**, рассматриваемых в данном разделе в качестве примеров, демонстрирующих возможность настройки центрального ядра на основе **BDT**

Таблица 1.2 – Фотовольтаические параметры ОСБ на основе донорно-акцепторных BDT олигомеров линейного строения, рассматриваемых в данном разделе в качестве примеров, демонстрирующих возможность настройки центрального ядра на основе BDT

| ДМ | НСМО / ВЗМО, эВ | E_g , эВ | АМ | $J_{кз}$, $mA \cdot cm^{-2}$ | V_{xx} , В | FF, % | КПД, % | Ссылка |
|----------|-----------------|------------|----------|-------------------------------|--------------|-------|--------|--------|
| DR3TBDTT | -3.40/-5.11 | 1.71 | O-IDTBR | 11.3 | 1.12 | 50 | 6.4 | [104] |
| BDT-3TR | -3.49/-5.24 | 1.75 | O-IDTBR | 12.10 | 1.06 | 56 | 7.09 | [107] |
| DRTB-T | -3.34/-5.51 | 2.17 | IDIC | 14.25 | 0.98 | 65 | 9.08 | [108] |
| P2TBR | -3.64/-5.36 | 1.72 | IDIC | 17.5 | 0.94 | 70 | 11.5 | [109] |
| DRTT-T | -3.35/-5.39 | 2.04 | F-2Cl | 15.72 | 0.95 | 63 | 9.37 | [110] |
| DRTT-R | -3.24/-5.40 | 2.16 | | 16.82 | 1.00 | 63 | 10.45 | |
| DRTT-OR | -3.36/-5.31 | 1.95 | | 14.23 | 0.88 | 56 | 6.95 | |
| DRTT | -3.23/-5.29 | 2.06 | | 9.36 | 0.99 | 52 | 4.85 | |
| TBFT-TR | -3.46/-5.16 | 1.70 | Y6 | 24.59 | 0.78 | 73 | 14.03 | [111] |
| DR3TBDTT | -3.40/-5.11 | 1.71 | | 23.64 | 0.78 | 66 | 12.18 | |
| ZR1 | -3.53/-5.32 | 1.79 | | 24.34 | 0.86 | 68 | 14.34 | [112] |
| | | | IDIC-4Cl | 18.27 | 0.78 | 68 | 9.64 | |

После чего, Ноу и соавторы синтезировали олигомер **DRTB-T** [108], представляющий собой упрощенную молекулярную структуру олигомера **BDT-3TR** без тертиофеновых π -сопряженных спейсерных фрагментов. Используя такой подход, авторам удалось повысить планарность данной молекулярной структуры. Ввиду слабой электронодонорной способности самого BDT ядра, олигомер **DRTB-T** характеризуется низким залеганием ВЗМО уровня (-5.51 эВ) с относительно большим результирующим значением ширины запрещенной зоны, равным 2.0 эВ. По сравнению с **DR3TBDTT** и **BDT-3TR**, спектры поглощения **DRTB-T** характеризуются выраженным гипсохромным сдвигом со значением края поглощения около 620 нм, тем самым обеспечивая лучшую комплементарность с IDIC – более узкозонным акцепторным материалом. Значения КПД нефуллереновых ОСБ на основе **DRTB-T** в смеси с IDIC уже составили 9.08% с относительно высокими значениями V_{xx} , достигающими 0.98 В.

Путем дальнейшей замены центрального BDT фрагмента в структуре олигомера **DRTB-T** на неконденсированный тиофен-бензол-тиофеновый (TPT)

блок не так давно был разработан олигомер **P2TBR** (Рисунок 1.21а). Данный олигомер характеризовался высокой кристалличностью и дырочной подвижностью носителей заряда, значения которой достигали $2.21 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [109]. Устройства на основе оптимизированного активного слоя **P2TBR:IDIC** продемонстрировали существенно большие значения КПД порядка 11.5% с высокими значениями $J_{\text{кз}}$ и FF , равными $17.5 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ и 70%, соответственно, по сравнению с устройствами **DRTB-T:IDIC**. Подобная разница объяснялась, в первую очередь, более благоприятной морфологией активного слоя **P2TBR:IDIC**, обусловленной *co*-кристаллизацией фаз ДМ и АМ, что, тем самым, обеспечивало трехмерные биконтинуальные пути переноса заряда.

Еще одним примером аналогичного подхода модификации центрального фрагмента олигомера **DRTB-T** может служить работа [110]. В отличие от **P2TBR**, в структуре которого BDT фрагмент был заменен на TPT блок, авторами данной работы было предложено использование центрального ди- β -замещенного тиено[3,2-*b*]тиофенового (ТТ) блока. Таким образом были получены четыре новых олигомера: **DRTT**, **DRTT-R**, **DRTT-OR** и **DRTT-T**, отличающихся природой β -заместителей (Рисунок 1.21б). Отличительной особенностью данного ряда соединений и работы в целом является существенное различие в значениях торсионных углов связи между BDT и ТТ структурными блоками, обеспечивающее “контролируемую” депланаризацию. Так, олигомеры **DRTT-T** с тиофен-замещенным ТТ фрагментом и **DRTT-R** с алкил-замещенным ТТ фрагментом характеризуются низкой тенденцией к планаризации в растворе с относительно большими углами поворота между ТТ и BDT структурными фрагментами, равными 45° и 35° , соответственно. В то время как олигомер **DRTT**, без каких-либо заместителей на ТТ, и **DRTT-OR** с алкокси-замещенным ТТ фрагментом имеют почти плоскую молекулярную геометрию со значением торсионных углов 0.3° и 5° , соответственно. Ввиду этого олигомеры **DRTT-T** и **DRTT-R** характеризуются существенно большими значениями растворимости как в хлороформе, так и в ТГФ, что существенно облегчает формирование активного слоя ОСБ растворными методами. При этом, при переходе от растворов к пленкам для олигомеров

DRTT-T и **DRTT-R** отмечается выраженная планаризация их молекулярных структур. Как следствие, благодаря эффективным π - π взаимодействиям в блоке, они способны образовывать хорошо упорядоченные наноразмерные структуры. Авторы отмечают высокие значения КПД для нефуллереновых устройств на основе **DRTT-T:F-2C1** и **DRTT-R:F-2C1** (9.37% и 10.45%, соответственно). Важно отметить, что данные значения КПД были получены с использованием ТГФ на этапе формирования активного слоя ОСБ. При этом ТГФ считается более экологически безопасным по сравнению с хлороформом, а подобных удачных примеров его использования в области ОСБ не так много. Олигомеры **DRTT-OR** и **DRTT**, напротив, хорошо растворяются только в хлороформе, а значения КПД устройств на их основе меньше 7%.

В качестве возможной настройки BDT блока можно рассматривать и использование его аналога – тиено[2,3-*f*]бензофурана (ТВФ), в структуре которого одно тиофеновое кольцо заменено на фурановое. С использованием ТВФ блока был получен олигомер **TBFT-TR** (Рисунок 1.21в) [111]. По сравнению с centrosymmetric BDT блоком, асимметричный ТВФ блок имеет большой дипольный момент (δ), равный 1.21 Д (тогда как для BDT значение $\delta \approx 0$ Д), что может усиливать диполь-дипольные межмолекулярные взаимодействия и, следовательно, изменять упаковку молекул в блоке. И действительно, олигомер **TBFT-TR** обладает большей кристалличностью и более высокими значениями дырочной подвижности носителей заряда по сравнению с его прямым аналогом **DR3TBDTT** на основе BDT. Во многом благодаря этому, авторам удалось существенно повысить значения КПД нефуллереновых ОСБ, с 12.18% для смеси **DR3TBDTT:Y6** до 14.03% в случае **TBFT-TR:Y6**.

Еще одним подходом непосредственной модификации BDT блока является увеличение длины аннелированного фрагмента, что часто используется, например, при молекулярном дизайне нефуллереновых АМ последнего поколения. По сравнению с BDT, аннелированный дитиено[2,3-*d*:2',3'-*d'*]BDT фрагмент (DTBDT) характеризуется большей копланарностью, что может способствовать улучшению транспорта носителей заряда. Успешное использование DTBDT блока для дизайна

было продемонстрировано в работе [112] на примере нового **ZR1** олигомера (Рисунок 1.21в). Увеличив размер центрального донорного блока за счет использования DTBDT фрагмента, авторы решили отказаться от тертиофеновых π -спейсеров в пользу 3-октил-2,2'-битиофеновых, тем самым получив результирующие значения ширины запрещенной зоны для олигомера **ZR1** равные 1.85 эВ с относительно глубоким залеганием уровня HOMO (-3.32 эВ). Новый олигомер **ZR1** был протестирован в нефуллереновых ОСБ с двумя кристаллическими акцепторными материалами – IDIC-4Cl или Y6, которые обладают разными диапазонами поглощения, но близкими значениями уровней HOMO. Прототипы нефуллереновых ОСБ на основе смеси **ZR1:IDIC-4Cl** демонстрировали хорошие значения КПД (около 9.64%), в то время как эффективность устройств на основе смеси **ZR1:Y6** достигали рекордных на момент начала 2020 г значений КПД в 14.34% с впечатляющими значениями $J_{\text{кз}}$ в 24.34 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ при значении FF в 73%. Также интересно отметить, что столь существенной разницы в значениях КПД удалось добиться не только за счет более удачной морфологии активного слоя и более эффективного поглощения длинноволновой части солнечного спектра, обусловленной поглощением Y6, но также и за счет более низких излучательных и безызлучательных потерь энергии, что проявлялась в относительно высоких результирующих значениях $V_{\text{хх}}$, равных 0.86 В, для смеси **ZR1:Y6**.

Настройка боковых заместителей. Рассматривая BDT фрагмент с точки зрения его молекулярной структуры, предполагается, что его заместители, расположенные в 4,8-положении, участвуют как в общем распределении молекулярной электронной плотности, так и вносят существенный вклад в настройку термических свойств и кристалличности конечных олигомеров. Как правило, в качестве подобных заместителей используют различные алкильные, алкоксильные, алкилтиольные и арильные фрагменты (Рисунок 1.22). При этом считается, что олигомеры на основе BDT блоков с ароматическими боковыми заместителями обычно характеризуются более удачным сочетанием

результатирующих физико-химических свойств, по сравнению с неароматическими заместителями [113,114].

Так, при сравнении пары олигомеров **H11** и **H12** (Рисунок 1.22а) с алкилтиенильными и просто алкильными заместителями, соответственно, нефуллереновые ОСБ на основе смеси **H11:IDIC** характеризуются заметно большими значениями КПД по сравнению с **H12:IDIC** (9.73% против 5.51%, соответственно) вследствие как больших значений $J_{кз}$, так и FF [115]. Дальнейшее увеличение заместителя, с тиенильного, в случае олигомера **H11**, до алкилтио-тиениленовинилового фрагмента, в случае олигомера **BDT(TVTSR)₂**, позволило повысить КПД устройств в смеси все с тем же IDIC уже до 11.1%, в первую очередь за счет возрастания FF до 71% [116].

Учитывая вовлеченность боковых заместителей в общее сопряжение BDT фрагмента, логичным также представляется и стратегия их направленного галогенирования, рассмотренная ранее. Реализацию данного подхода можно продемонстрировать работой [117], в которой были получены два олигомера **ВТЕС-1F** и **ВТЕС-2F** – моно- или дифторированные аналоги олигомера **DCAOBDTT** (Рисунок 1.22б). С увеличением количества атомов F наблюдалось понижение энергии НСМО уровней, в то время как энергия ВЗМО уровней для данных олигомеров понижалась более существенно, с -5.25 эВ до -5.37 эВ и -5.39 эВ, в ряду **DCAOBDTT**, **ВТЕС-1F** и **ВТЕС-2F**, соответственно. Переходя к рассмотрению значений КПД для устройств на основе олигомеров **DCAOBDTT**, **ВТЕС-1F** и **ВТЕС-2F** в смеси с Y6, можно заметить аналогичное ранее отмеченному распределение, где значения КПД увеличиваются с 10.64% до 11.33% и 13.34%, соответственно. Различия в значениях КПД в данном случае можно связать как с более подходящими для смеси с Y6 значениями ВЗМО уровней фторированных олигомеров (что проявляется в больших значениях $V_{хх}$), так и FF в случае **ВТЕС-2F**. Однако позже и уже другим коллективом была продемонстрирована возможность оптимизации ОСБ на основе **ВТЕС-1F:Y6**, где авторам удалось существенно повысить значения КПД нефуллереновых ОСБ

вплоть до 14.07%, используя альтернативный подход постобработки активного слоя [118].

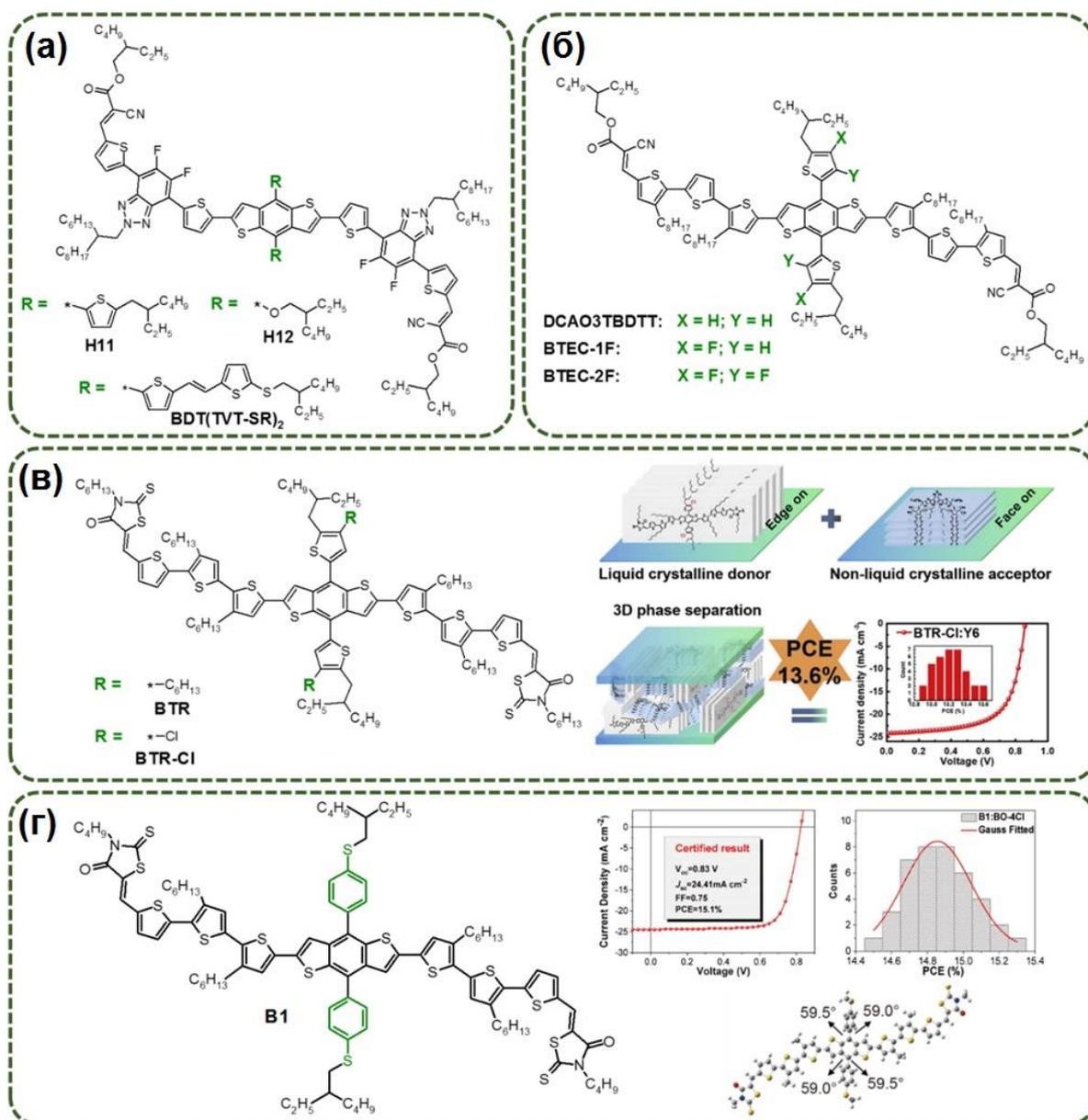


Рисунок 1.22 – Структурные формулы: (а) олигомеров **H11**, **H12** и **BDT(TVT-SR)₂**; (б) олигомеров **DCAO3TBDTT**, **BTEC-1F** и **BTEC-2F**; (в) олигомеров **BTR** и **BTR-Cl**, а также условная модель их упаковки в блоке в смеси с АМ и выходные параметры нефуллереновых ОСБ на их основе; (г) олигомера **B1**, его молекулярной геометрии согласно DFT модели, а также выходные параметры нефуллереновых ОСБ на его основе, рассматриваемых в данном разделе в качестве примеров, демонстрирующих возможность настройки боковых заместителей BDT фрагмента

Таблица 1.3 – Фотовольтаические параметры ОСБ на основе донорно-акцепторных BDT олигомеров линейного строения, рассматриваемых в данном разделе в качестве примеров, демонстрирующих возможность настройки боковых заместителей BDT фрагмента

| ДМ | НСМО / ВЗМО, эВ | E_g , эВ | АМ | $J_{кз}$, $mA \cdot cm^{-2}$ | $V_{хх}$, В | FF , % | КПД, % | Ссылка |
|-------------------------|-----------------|------------|--------|-------------------------------|--------------|----------|--------|--------|
| H11 | -3.03/-5.31 | 2.28 | IDIC | 15.21 | 0.98 | 65 | 9.73 | [115] |
| H12 | -3.01/-5.28 | 2.27 | | 10.51 | 0.96 | 55 | 5.51 | |
| BDT(TVTSR) ₂ | -3.18/-5.33 | 2.15 | | 15.92 | 0.98 | 71 | 11.1 | [116] |
| DCAOBDTT | -3.33/-5.25 | 1.92 | Y6 | 21.71 | 0.80 | 61 | 10.64 | [117] |
| ВТЕС-1F | -3.37/-5.37 | 2.00 | | 21.21 | 0.87 | 61 | 11.33 | |
| ВТЕС-2F | -3.38/-5.39 | 2.01 | | 21.55 | 0.85 | 72 | 13.34 | |
| ВТЕС-1F | -3.37/-5.37 | 2.00 | | 23.25 | 0.87 | 70 | 14.07 | [118] |
| BTR | -3.52/-5.34 | 1.82 | NIT1 | 15.02 | 0.95 | 49 | 6.82 | [120] |
| BTR-Cl | -3.70/-5.46 | 1.76 | Y6 | 22.25 | 0.85 | 56 | 10.67 | [121] |
| | | | | 24.17 | 0.86 | 66 | 13.61 | |
| | | | | 23.44 | 0.83 | 75 | 14.7 | [122] |
| B1 | -3.51/-5.37 | 1.86 | BO-4Cl | 25.27 | 0.83 | 73 | 15.3 | [101] |

Интересно отметить, что низкая степень кристалличности донорных материалов не всегда негативно сказывается на их дырочной подвижности носителей заряда. Так, в работе [119] сообщалось о получении жидкокристаллического олигомера **BTR** (Рисунок 1.22в), значения дырочной подвижности которого, измеренные в транзисторных устройствах, составили $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Данный олигомер был протестирован сначала в фуллереновых [119], а после и в нефуллереновых ОСБ. Первоначальный подбор акцепторного материала, на роль которого был выбран низкокристаллический NIT1, оказался не вполне удачным [120]. Отмечалось слишком хорошее взаимное смешение компонентов смеси **BTR:NIT1** и, как следствие, относительно низкие значения КПД в 6.82%. Позже **BTR** был протестирован в смеси с Y6, но что более интересно, авторами был разработан и также протестирован новый олигомер **BTR-Cl** (Рисунок 1.22в), в котором гексильные фрагменты в β -положении боковых тиофеновых заместителей были заменены на атомы Cl, при этом **BTR-Cl** также являлся жидкокристаллическим материалом [121]. Как и в случае со фтором,

введение атомов хлора приводило к понижению энергии ВЗМО уровня с -5.34 эВ до -5.46 эВ при сравнении **BTR** и **BTR-Cl**, при этом отмечается и существенное понижение энергии НСМО уровня с -3.52 эВ до -3.70 эВ. В результате смесь **BTR-Cl:Y6** характеризовалась эффективным поглощением света в диапазоне от 350 нм до 950 нм и оптимальной морфологией активного слоя, что способствовало получению крайне высоких значений $J_{\text{кз}}$ (до $24.17 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). По сравнению с устройствами на основе **BTR:Y6**, значения КПД для которых равнялись 10.67%, отмечалось существенное увеличение КПД для **BTR-Cl:Y6** вплоть до 13.61%, а последующая оптимизация морфологии активного слоя **BTR-Cl:Y6** позволила дополнительно повысить значения КПД до 14.7% [122].

Примером наиболее удачной на текущий момент оптимизации молекулярной структуры олигомера на основе BDT за счет настройки ее боковых заместителей служит работа [101]. В ней сообщалось о получении нового эффективного ДМ, **B1** – структурного аналога **BTR**, тиенильные заместители которого были заменены на фенилтиоалкильные (Рисунок 1.22г). При этом олигомер **B1** имеет почти такие же значения уровней энергии и аналогичный **BTR** спектр поглощения, но более высокую кристалличность. Кроме того, отмечается наличие выраженного межмолекулярного взаимодействия в смеси между молекулами **B1** и BO-4Cl, который был выбран в качестве нефуллеренового акцепторного материала, а КПД устройств в этом случае достигал рекордных на момент написания данного обзора значений в 15.5% (сертифицированное значение составило 15.1%).

Настройка концевых ЭА групп. Как и в случае с рассмотренными ранее олиготиофенами, вариантов используемых концевых электроноакцепторных групп при разработке ДМ на основе BDT не так много. Как правило, они представлены различными производными роданина или цианоацетата, а основные усилия сконцентрированы на настройке свойств путем изменения длины и разветвленности алкильного фрагмента при них (Рисунок 1.23).

Так, работа [123] была посвящена поиску оптимальной длины алкильного фрагмента роданиновых концевых электроноакцепторных заместителей для ранее рассмотренного олигомера **DRTB-T**. Был получен ряд таких соединений общей

формулы **DRTB-T-CX** с этильными (**C2**), бутильными (**C4**), гексильными (**C6**) или октильными (**C8**) концевыми линейными фрагментами (Рисунок 1.23а).

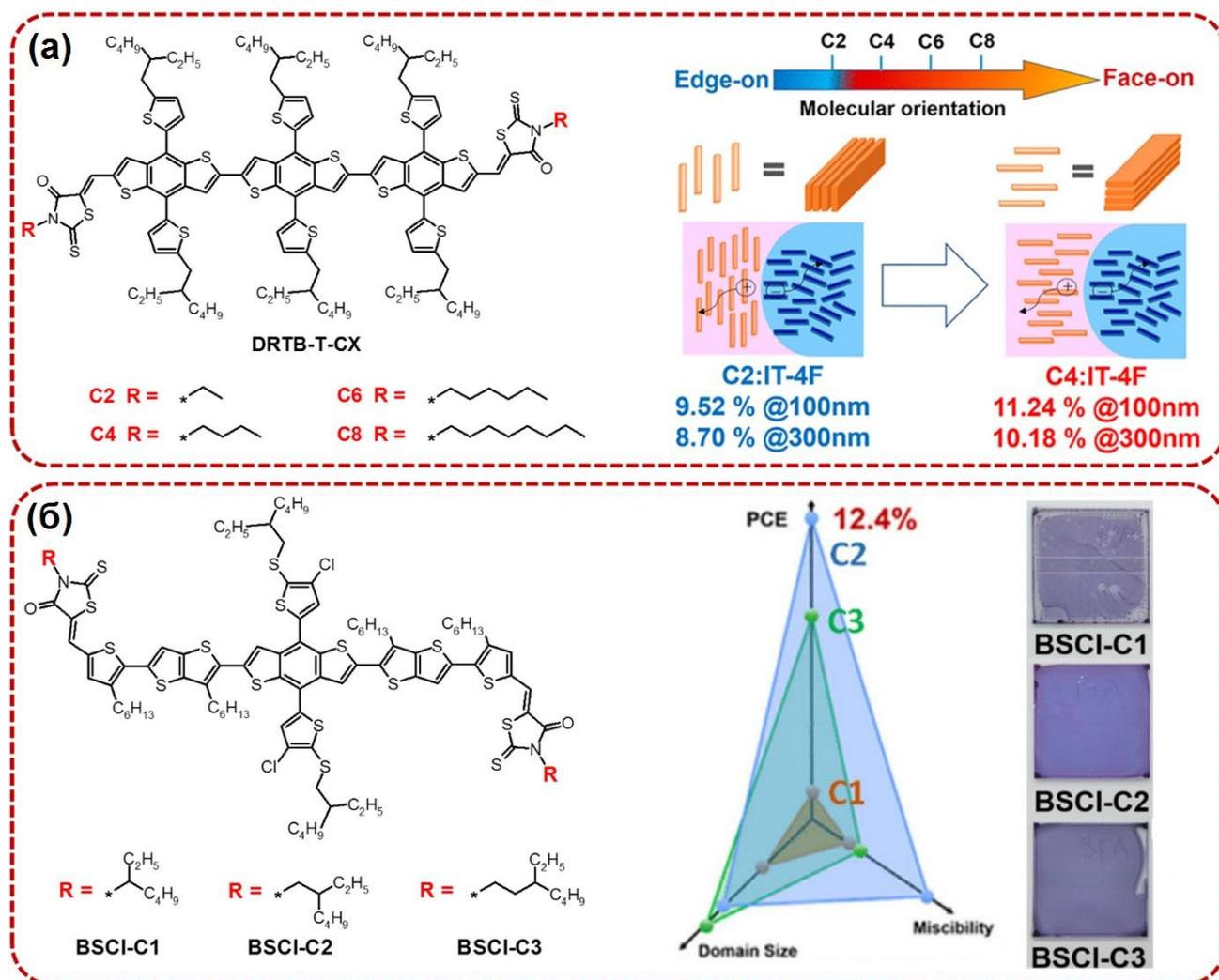


Рисунок 1.23 – Структурные формулы: (а) олигомеров **DRTB-T-C2**, **DRTB-T-C4**, **DRTB-T-C6** и **DRTB-T-C8**, а также условная модель ориентации их упаковки в блоке в зависимости от длины алкильного фрагмента; (б) олигомеров **BSCI-C1**, **BSCI-C2** и **BSCI-C3**, диаграмма зависимости влияния выбранного алкильного заместителя на КДП, размер доменов и смешиваемость с выбранным АМ, а также фотографии их тонких пленок на стекле, рассматриваемых в данном разделе в качестве примеров, демонстрирующих возможность настройки концевых ЭА заместителей

Таблица 1.4 – Фотовольтаические параметры ОСБ на основе донорно-акцепторных BDT олигомеров линейного строения, рассматриваемых в данном разделе в качестве примеров, демонстрирующих возможность настройки концевых ЭА заместителей

| ДМ | НСМО / ВЗМО, эВ | E_g , эВ | АМ | $J_{кз}$, $mA \cdot cm^{-2}$ | $V_{хх}$, В | FF , % | КПД, % | Ссылка |
|-----------|-----------------|------------|----------|-------------------------------|--------------|----------|--------|--------|
| DRTB-T-C2 | -3.34/-5.51 | 2.17 | ITIC-4F | 16.66 | 0.89 | 64 | 9.52 | [123] |
| DRTB-T-C4 | -3.32/-5.50 | 2.18 | | 18.27 | 0.91 | 68 | 11.24 | |
| DRTB-T-C6 | -3.32/-5.50 | 2.18 | | 17.92 | 0.93 | 63 | 10.52 | |
| DRTB-T-C8 | -3.33/-5.52 | 2.19 | | 16.15 | 0.93 | 61 | 9.14 | |
| BSCI-C1 | -3.34/-5.59 | 2.25 | IDIC-4Cl | 4.90 | 0.56 | 34 | 0.90 | [124] |
| BSCI-C2 | -3.39/-5.58 | 2.19 | | 20.1 | 0.87 | 71 | 12.4 | |
| BSCI-C3 | -3.37/-5.55 | 2.18 | | 14.2 | 0.87 | 14 | 8.25 | |

В работе было показано, что длина алкильной цепи практически не оказывает влияние ни на значение уровней граничных орбиталей, ни на спектры поглощения. Однако при этом, по мере удлинения алкильных цепей (от **C2** до **C8**) молекулярная ориентация постепенно изменяется, от преобладающей перпендикулярной подложке к выраженной параллельной ориентации. Наиболее оптимальным с точки зрения морфологии для ITIC-4F оказался олигомер **DRTB-T-C4** (КПД = 11.24%), тогда как значения КПД в остальных случаях варьировались в пределах от 9.14 % до 10.52 %.

Близкая по смыслу работа [124] была посвящена поиску оптимального расстояния точки ветвления этилбутильных фрагментов от атома азота при роданиновом фрагменте. С этой целью были получены и протестированы в смеси с акцепторным материалом IDIC-4Cl три олигомера: **BSCI-C1**, **BSCI-C2** и **BSCI-C3** (Рисунок 1.23б). Влияние данного параметра на размер фаз доменов и смешиваемость ДМ и АМ оказалось существенным и значения КПД варьировались от 0.9% для смеси **BSCI-C1:ITIC-4Cl** до 12.4% для **BSCI-C2:ITIC-4Cl**.

Настройка π -сопряженного спейсера. Анализ литературы позволяет сделать вывод, что оптимальная длина спейсерного фрагмента для донорных олигомеров варьируется в пределах от 2 до 3 структурных фрагментов. Причем в качестве таких фрагментов обычно используют, производные тиофенов, например,

битиофена (в случае олигомера **ZR1**), тертиофена (в случае практически всех рассмотренных выше олигомеров) или 2-(тиофен-2-ил)тиено[3,2-*b*]тиофена (в случае олигомеров серии **BSCI-CX**). При этом длина и положение дополнительных солюбилизирующих фрагментов в β -положении тиофеновых структурных блоков в существенной мере влияют на растворимость, планарность и молекулярную упаковку в блоке, а их варьирование также можно отнести к настройке π -сопряженного спейсера.

Так, различие в положении гексильных фрагментов при тиофеновых и 2-(тиофен-2-ил)тиено[3,2-*b*]тиофеновых блоках в случае олигомеров **ВОНTR** и **ВНTR** (Рисунок 1.24а) приводит к существенным изменениям в планарности их основной цепи, как следствие, их молекулярной упаковке и их смешиваемости с акцептором Y6 [125]. По сравнению с **ВОНTR**, гексильные фрагменты которого обращены к ЭА концевым группам, **ВНTR** с внутринаправленным положением гексильных фрагментов демонстрирует более плоскую молекулярную геометрию. Нефуллереновые ОСБ на основе смеси **ВНTR:Y6** характеризовались большими значениями КПД и *FF* по сравнению с **ВОНTR:Y6** благодаря более сбалансированному транспорту зарядов (12.3% и 68% против 10.8% и 56%, соответственно).

Интересно отметить, что ранее упомянутая стратегия направленного введения атомов галогенов, которая приводила, как правило, к повышению выходных параметров устройств, не всегда оправдана на практике. Так, иллюстрацией данного тезиса может служить работа, в которой авторы получили олигомеры **SM-BT-2OR** и **SM-BT-2F**, имеющие структурно-близкие тиофен-2,1,3-бензотиадиазол-тиофеновые спейсерные фрагменты и отличающиеся заместителями при бензотиадиазольном блоке (алкоксигруппы или атомы фтора) (Рисунок 1.24б) [126]. При этом использование электроноакцепторного бензотиадиазольного блока также можно рассматривать как один из инструментов настройки спейсерного фрагмента молекулы. Значительные различия в значениях КПД устройств **SM-BT-2OR:IDIC** и **SM-BT-2F:IDIC** (7.20% против 2.76%) были,

в первую очередь, обусловлены крайне высокой кристаллическостью олигомера **SM-BT-2F** и последующей его фазовой сегрегацией в смеси с IDIC.

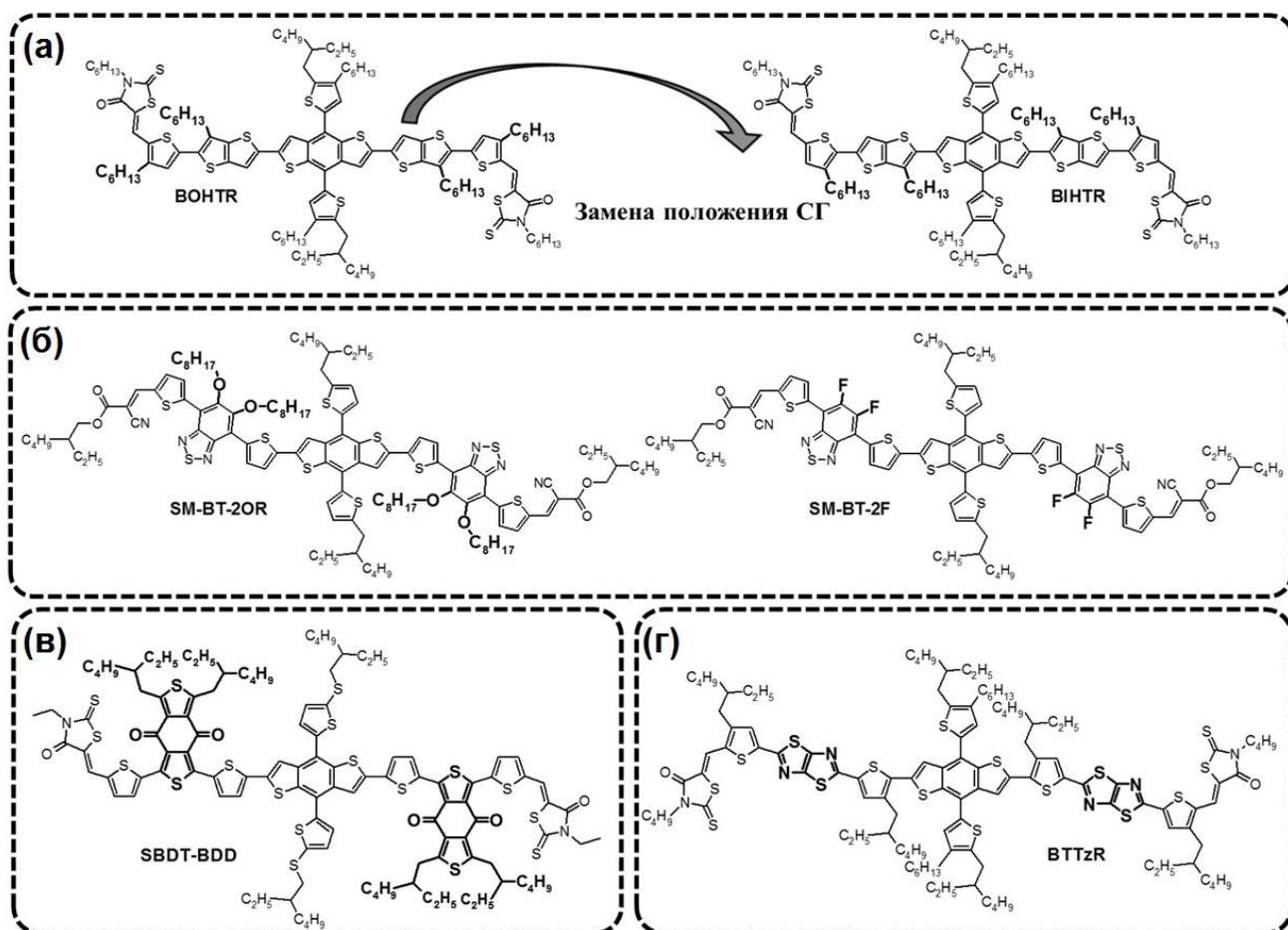


Рисунок 1.24 – Структурные формулы: (а) олигомеров **BOHTR** и **BIHTR**; (б) олигомеров **SM-BT-2OR** и **SM-BT-2F**; (в) олигомера **SBDT-BDD** и (г) олигомера **BTTzR**, рассматриваемых в данном разделе в качестве примеров, демонстрирующих возможность настройки π -сопряженного спейсера

Аналогичное введение дополнительного электроноакцепторного блока в π -сопряженный спейсерный фрагмент было продемонстрировано в работе [127]. Так, с использованием более сильного 1,3-бис(тиофен-2-ил)-5,7-бис(2-этилгексил)бензо-[1,2-*c*:4,5-*c'*]-дитиофен-4,8-дионового звена по сравнению с бензотиадиазолом, был получен олигомер **SBDT-BDD** (Рисунок 1.24в). Можно отметить, что полученный олигомер **SBDT-BDD** характеризуется относительно

неглубоким залеганием ВЗМО уровня (-5.25 эВ), а значения КПД нефуллереновых ОСБ на его основе в смеси с IDIC составили 9.2%.

Таблица 1.5 – Фотовольтаические параметры ОСБ на основе донорно-акцепторных BDT олигомеров линейного строения, рассматриваемых в данном разделе в качестве примеров, демонстрирующих возможность настройки π -сопряженного спейсера

| ДМ | НСМО / ВЗМО, эВ | E_g , эВ | АМ | $J_{кз}$, $mA \cdot cm^{-2}$ | V_{xx} , В | FF, % | КПД, % | Ссылка |
|-----------|-----------------|------------|------|-------------------------------|--------------|-------|--------|--------|
| BOHTR | -3.24/-5.36 | 2.12 | Y6 | 23.1 | 0.83 | 56 | 10.8 | [125] |
| BIHTR | -3.27/-5.40 | 2.13 | | 21.5 | 0.84 | 68 | 12.3 | |
| SM-BT-2OR | -3.12/-5.34 | 2.22 | IDIC | 13.57 | 0.94 | 57 | 7.20 | [126] |
| SM-BT-2F | -3.26/-5.36 | 2.10 | | 6.74 | 0.98 | 42 | 2.76 | |
| SBDT-BDD | -3.55/-5.25 | 1.70 | | 15.15 | 0.97 | 63 | 9.2 | |
| BTTzR | -3.59/-5.58 | 1.99 | Y6 | 23.2 | 0.88 | 68 | 13.9 | [128] |

Недавно было продемонстрировано использование в структуре спейсера тиазоло[5,4-*d*]тиазольного (TTz) блока, сопряженного с двумя соседними тиофеновыми звеньями, для разработки донорного олигомера (Рисунок 1.24г) [128]. Введение планарного TTz блока с одной стороны позволило добиться относительно высокой кристалличности олигомера **BTTzR**, а с другой – довольно низких результирующих значений ВЗМО уровня -5.58 эВ. Оптимизированные устройства на основе смеси **BTTzR:Y6** продемонстрировали значения КПД в 13.9% с высокими для смеси с Y6 значениями V_{xx} , равным 0.88 В, что соответствует довольно низким энергетическим потерям порядка 0.51 эВ. Важно отметить, что доля безызлучательной рекомбинации в этом случае составляла всего 0.18 эВ, что сопоставимо с аналогичными значениями потерь для неорганических ОСБ на основе кремния, что демонстрирует перспективность использование подобного подхода.

Несмотря на большое количество ранее разработанных и протестированных линейных донорных материалов в фотовольтаических устройствах на основе нефуллереновых акцепторных материалов, которые были рассмотрены выше,

анализ литературы показывает, что на текущий момент времени отсутствуют какие-либо упоминания об эффективном применении звездообразных донорных материалов в области нефуллереновых ОСБ. Логичным объяснением этого представляется как относительно короткий промежуток времени с момента открытия данного типа АМ, так и своеобразная сконцентрированность на оптимизации и детальном исследовании уже зарекомендовавших себя с позиции эффективности линейных ДМ (как правило на основе ВДТ). Несмотря на это, существует большое количество ранее разработанных ДМ на основе звездообразных олигомеров, которые были протестированы в фуллереновых ОСБ. Например, хорошо известны звездообразные олигомеры на основе таких ЭД центров как трифениламин (ТРА) и его более плоские аналоги такие как карбазол и бензотрииндол (ВТИ) и др. (Рисунок 1.25).

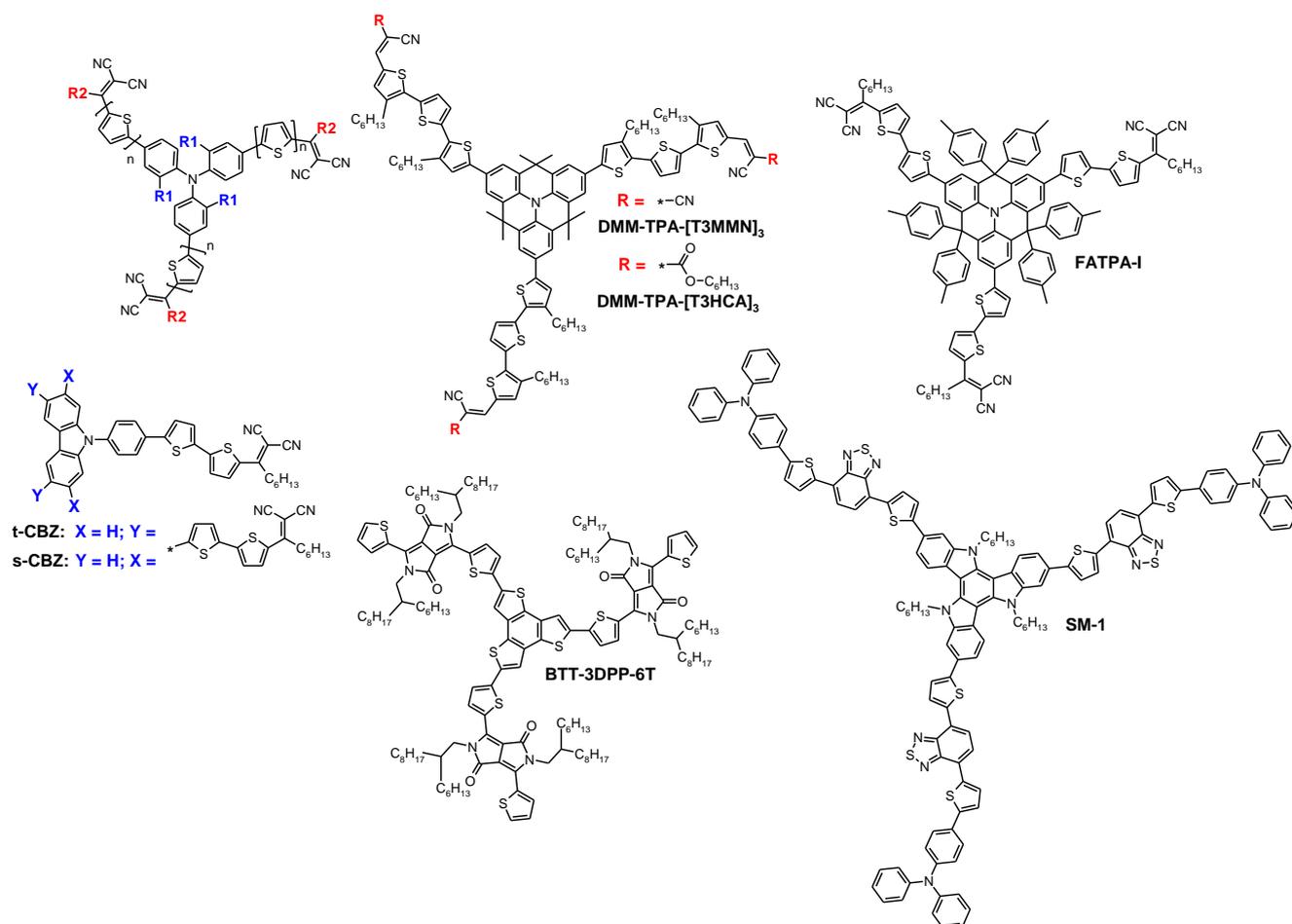


Рисунок 1.25 – Примеры структурных формул некоторых звездообразных Д–А олигомеров, использовавшихся ранее в качестве ДМ для фуллереновых ОСБ

Звездообразные Д–А олигомеры на основе ТРА являются одним из наиболее изученных классов подобных соединений при разработке ДМ для фуллереновых ОСБ [72]. Однако пропеллерообразная молекулярная структура ТРА блока, как правило, приводит к получению в большинстве случаев хорошо растворимых, но при этом аморфных материалов [129,130]. Этот факт ограничивает их применение в области ОСБ, а также органических полевых транзисторов, поскольку аморфные материалы, как правило, характеризуются менее эффективным транспортом носителей заряда по сравнению с кристаллическими аналогами.

Напротив, использование плоских ЭД центральных фрагментов, таких как бензотриитофен, приводит к получению кристаллических материалов на их основе. Однако результирующая растворимость подобных соединений, как правило, невысокая. Бензотрииндол (ВТИ), в свою очередь, представляет собой плоскую, π -сопряженную молекулярную систему, являясь при этом аналогом труксена, но с тремя атомами азота вместо атомов углерода в 5,10,15-положениях. Эта структурная особенность позволяет ВТИ ядру проявлять высокую степень ароматичности и высокую способность к эффективному транспорту заряда. Еще одной структурной особенностью ВТИ блока являются легко модифицируемые NH фрагменты, что позволяет дополнительно вводить различные сольбилизирующие заместители для повышения растворимости целевых материалов. Данный структурный блок нашел широкое применение при разработке различных материалов для органической электроники и фотоники. Ранее сообщалось о получении эффективных люминесцентных материалов на основе ВТИ, соединений, демонстрировавших высокую способность к двухфотонному поглощению, материалов для органических полевых транзисторов и т.д. Несмотря на это, в литературе отсутствуют упоминания об использовании данного структурного блока для разработки эффективных ДМ для нефуллереновых ОСБ. Можно лишь отметить несколько работ, в которых были получены ДМ на основе ВТИ для применения в однокомпонентных ОСБ [131], а также в фуллереновых ОСБ [132,133]. Однако эффективность подобных устройств не превышала 3%.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Таким образом, детальный анализ литературы позволил выявить ряд нерешенных на момент постановки данной работы научных проблем в области разработки новых донорных материалов на основе олигомерных молекул для нефуллереновых ОСБ, а именно:

- 1) Влияние эффекта природы центральных ЭД и концевых ЭА групп в ДМ на эффективность нефуллереновых ОСБ малоисследовано. Примеры молекулярного дизайна эффективных ДМ на основе олигомеров малочисленны и представлены, как правило, олигомерами, имеющими производные тиофенов и BDT в качестве ЭД фрагментов и производные *N*-алкилроданина в качестве ЭА групп. Последние, к тому же, не отличаются низкой стоимостью;
- 2) Большинство опубликованных олигомерных ДМ имеют длину π -сопряженного спейсерного фрагмента в пределах двух-трех повторяющихся структурных фрагментов, однако влияние данного параметра на результирующие физико-химические свойства конечных материалов и нефуллереновых ОСБ на их основе остается малоисследованным;
- 3) Класс звездообразных Д-А олигомеров остается неисследованным в качестве ДМ в нефуллереновых фотовольтаических устройствах;
- 4) Основной фокус при разработке новых олигомерных ДМ нацелен на незначительную оптимизацию молекулярной структуры полученных ранее донорных олигомеров для фуллереновых ОСБ, а не на поиск новых комбинаций структурных фрагментов таких Д-А олигомеров;
- 5) На текущий момент времени остаются не выявленными многие важные взаимосвязи между молекулярной структурой донорных олигомеров, комплексом их физико-химических свойств и эффективностью нефуллереновых ОСБ на их основе.

Учитывая вышесказанное, основной целью данной работы являлась разработка новых тиофенсодержащих Д-А олигомеров линейного и

звездообразного строения и оценка потенциала их применения в качестве ДМ для нефуллереновых ОСБ. Для этого было предложено использование новых комбинаций ЭД и ЭА фрагментов, в числе которых как уже хорошо себя зарекомендовавшие в молекулярном дизайне ДМ для фуллереновых ОСБ, так и новые, ранее не использованные. В качестве центральных ЭД фрагментов были выбраны производные тиофена, BDT и VT1. Линейная олиготиофеновая архитектура была выбрана как наиболее простая с позиции химического строения, использование BDT блока было обусловлено, в первую очередь, наиболее оптимальными результирующими значениями энергии ВЗМО ДМ на его основе, тогда как VT1 был выбран нами в качестве перспективного плоского ЭД центра для получения кристаллических звездообразных ДМ. В качестве концевых ЭА групп было предложено использование алкилдициановинильных (DCV) или алкилцианоацетатных (CNA) заместителей. По сравнению с большим многообразием известных ЭА групп, первые обладают высокой электрохимической стабильностью, хорошо себя зарекомендовали при использовании в молекулярном дизайне органических полупроводниковых молекул для фуллереновых ОСБ, но при этом потенциал их применения для дизайна ДМ для нефуллереновых ОСБ оставался не исследованным. Алкилцианоацетатные группы отличаются низкой стоимостью и возможностью простого регулирования длины аклильных фрагментов, однако молекулы подобного типа мало исследованы в качестве ДМ для нефуллереновых ОСБ. С целью изучения влияния π -сопряженного спейсерного фрагмента между ЭД и ЭА структурными блоками на выходные характеристики нефуллереновых ОСБ было предложено использование битиофеновых или тертиофеновых фрагментов.

Структурные формулы тиофенсодержащих Д-А олигомеров, предложенных для синтеза и исследования в данной работе, представлены на Рисунке 1.26.

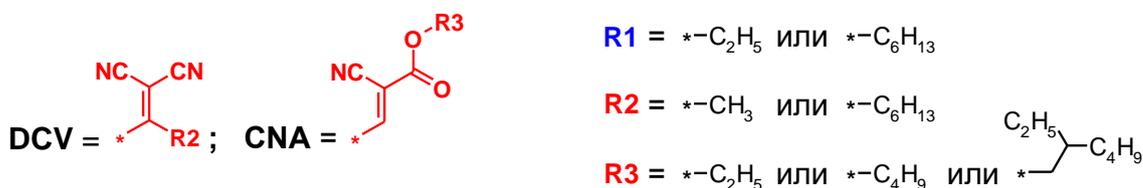
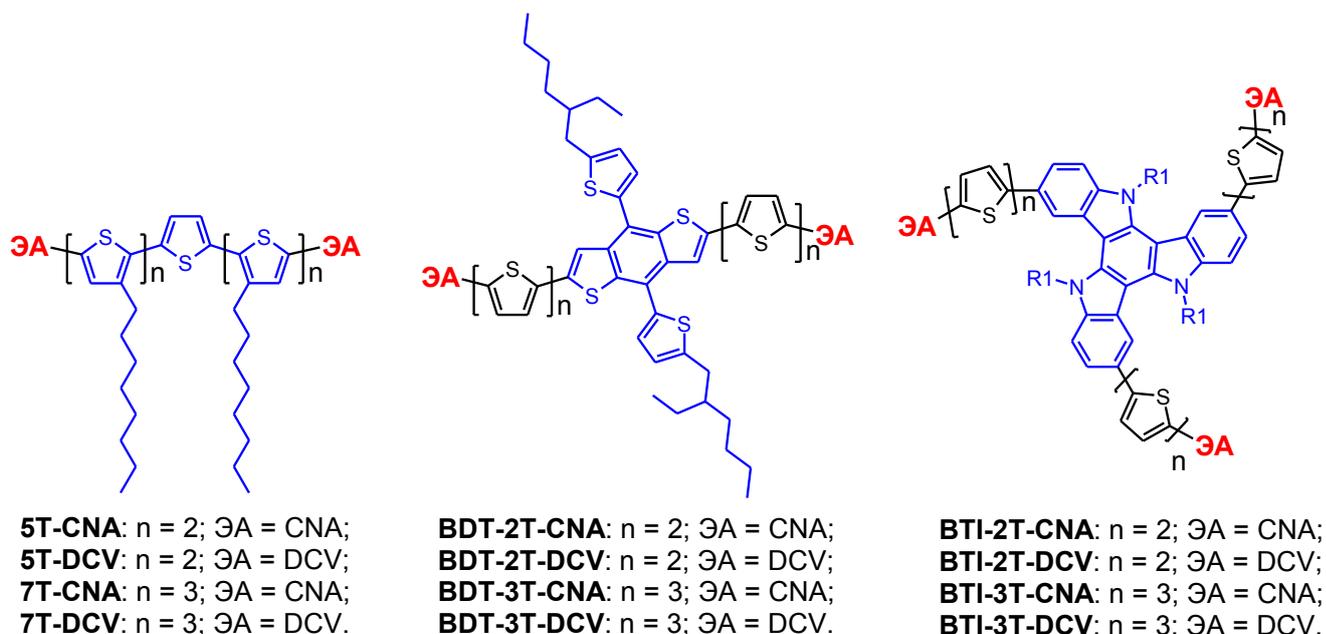


Рисунок 1.26 – Структурные формулы новых тиофенсодержащих Д–А олигомеров линейного и звездообразного строения на основе: (а) тиофена; (б) BDT или (с) BTI ЭД центральных фрагментов с CNA или DCV концевыми ЭА заместителями

Для достижения поставленной цели необходимо было решить ряд следующих задач, а именно:

- 1) разработка схемы синтеза и получение донорно-акцепторных (Д–А) α -квинке- и α -септителиофенов линейного строения и их линейных или звездообразных аналогов 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 групп, алкилдициановинильной (DCV) или алкилцианоацетатной (CNA);
- 2) препаративное выделение и очистка, а также доказательство чистоты и заданного химического строения новых олигомеров и их прекурсоров;

- 3) изучение и сравнение растворимости, оптических, электрохимических и термических свойств полученных олигомеров;
- 4) выявление взаимосвязей между строением синтезированных олигомеров и их свойствами;
- 5) оценка возможности применения полученных донорно-акцепторных олигомеров в качестве донорных материалов для органических нефуллереновых фотоэлементов.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Реагенты, растворители и материалы

Тиофен; 2-бромтиофен; 3-бромтиофен; 2,5-дибромтиофен; 2,2'-битиофен; 1-бромэтан; 1-бромгексан; 1-бромоктан; 2-этил-1-бромгексан; 1,2-дибромэтан, тетрабромметан; *N*-бромсукцинимид (NBS); магний (0) (Mg); хлорид олова (II) двуводный ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); хлорид олова (IV) (SnCl_4); ацетилхлорид; гептаноилхлорид; оксалилхлорид; 2 М раствор диизопропиламид лития в смеси ТГФ/гептан/этилбензол (LDA); 1.6 М раствор *n*-бутиллития в гексане (*n*-BuLi); 2.5 М раствор *n*-бутиллития в гексане (*n*-BuLi); 2,2-диметилпропан-1,3-диол; *n*-толуолсульфоновая кислота (*p*-TsOH); 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан (IPTMDOB); гидразин-гидрат; оксихлорид фосфора (POCl_3); тетраakis(трифенилфосфин)палладий (0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$); [1,3-бис(дифенилфосфин)пропан]дихлорникель (II) ($\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$); малонитрил; этилцианоацетат; бутилцианоацетат; 2-этилгексилцианоацетат (Sigma-Aldrich, США) были использованы без дополнительной очистки. Нефуллереновый акцепторный материал 2,2'-((2*Z*,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-1*H*-инден-2,1-диилиден))дималонитрид (IDIC), электронотранспортный материал 2,9-бис[3-(диметиламинооксид)пропил]антра[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]диизохинолин-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-тетрон (PDINO), тетрабутиламоний гексафторфосфат (Bu_4NPF_6) (Sigma-Aldrich, США), а также дырочно-транспортный материал поли(этилендиокситиофен):полистиролсульфонат (PEDOT:PSS) (CLEVIOS P VP AI 4083, Heraeus GmbH, Германия) были также использованы без дополнительной очистки. Тетрагидрофуран (ТГФ); диэтиловый эфир; бензол; толуол; хлористый метилен; хлороформ; *N,N*-диэтиламин; триэтиламин; *N,N*-диметилформамид (DMFA); пиридин; этанол и другие растворители очищали и осушали согласно известным методикам.

Для проведения тонкослойной хроматографии использовали тонкослойные пластинки “Sorbfil” (Сорбполимер, Россия). Для проведения препаративной колоночной хроматографии использовали силикагель 60 (диаметр 40-60 мкм, Merck, Германия).

Все реакции проводили в инертной атмосфере аргона и с использованием осушенных растворителей, если не сказано обратное.

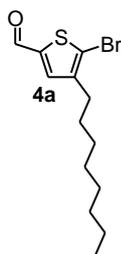
Контроль прохождения реакций осуществляли комбинацией методов тонкослойной хроматографии (ТСХ), гель-проникающей хроматографии (ГПХ) и ^1H ЯМР спектроскопии.

2.2. Методики получения соединений

3-октилтиофен (2). Раствор 1-бромоктана (60.00 г, 310.7 ммоль) в 300 мл диэтилового эфира медленно прикапали к суспензии магниевой стружки (8.08 г, 332.4 ммоль) в 10 мл диэтилового эфира. После полного прикапывания, реакционная масса перемешивалась при кипении в течение 1.5 часов. После чего, *in situ* полученный реактив Гриньяра медленно прикапали к смеси 3-бромтиофена (1) (37.99 г, 233 ммоль) и Ni(dppp)Cl₂ (0.82 г, 1.6 ммоль) в 100 мл диэтилового эфира при 0°C. После полного прикапывания, охлаждение убиралось, а реакционная масса перемешивалась в течение 12 часов при комнатной температуре. После завершения реакции к реакционной массе добавляли лед и разбавляли 200 мл диэтилового эфира. Органическую фазу промывали 3 раза водой (по 250 мл), отделяли, осушали над безводным Na₂SO₄ и упаривали на роторном испарителе. После очистки комбинацией методов колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – гексан) с последующей вакуумной дистилляцией ($T_{\text{кип}} = 80$ °C при $P = 0.3$ мБар), соединение **2** (41.13 г, выход 90%) было получено в виде бесцветной жидкости. ЯМР ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ, м.д.): 0.87 (т, 3H, $J = 7.02$ Гц); 1.20 – 1.38 (перекрывающиеся пики, 10H); 1.61 (м, 2H, м = 5, $J = 7.63$ Гц); 2.62 (т, 2H, $J = 7.02$ Гц); 6.88 – 6.96 (перекрывающиеся пики, 2H); 7.23 (дд, 1H, $J_1 = 2.75$ Гц, $J_2 = 4.88$ Гц).

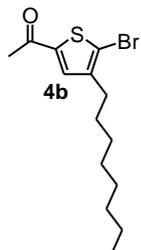
2-бром-3-октилтиофен (3). К раствору 3-октилтиофена (2) (38.53 г, 196.2 ммоль) в 400 мл смеси хлороформ/уксусная кислота (1:1) порционно добавили NBS (34.92 г, 196.2 ммоль) при 0°C. После полного прибавления, охлаждение убиралось, а реакционная масса перемешивалась в течение 12 часов при комнатной температуре. После завершения реакции смесь разбавляли 150 мл хлороформа. Органическую фазу промывали 3 раза водой (по 350 мл), отделяли, осушали над безводным Na₂SO₄ и упаривали на роторном испарителе. После очистки комбинацией методов колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – гексан) с последующей вакуумной дистилляцией ($T_{\text{кип}} = 100$ °C при $P = 0.3$ мБар), соединение **3** (51.81 г, выход 96%) было получено в виде бесцветной

жидкости. ЯМР ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.87 (т, 3H, $J = 6.72$ Гц); 1.20 – 1.38 (перекрывающиеся пики, 10H); 1.56 (м, 2H, $m = 5$, $J = 7.32$ Гц); 2.55 (т, 2H, $J = 7.33$ Гц); 6.78 (д, 1H, $J = 5.49$ Гц); 7.17 (д, 1H, $J = 5.49$ Гц).



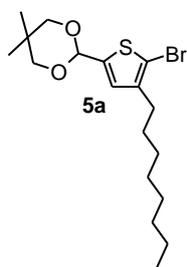
5-бром-4-октилтиофен-2-карбальдегид (4a). LDA (2 М раствор в смеси ТГФ/гептан/этилбензол, 32.74 мл, 65.5 ммоль) медленно прикапали к раствору 2-бром-3-октилтиофена (**3**) (18.02 г, 65.5 ммоль) в 360 мл сухого ТГФ при -78°C . После полного прикапывания реакционная масса перемешивалась при -78°C в течение 1 часа. После этого сухой *N,N*-диметилформаид (4.79 г, 65.5 ммоль) прибавили к реакционной массе одной порцией при -78°C . После этого реакционная масса перемешивалась при -78°C еще течение 30 минут, а затем охлаждение убиралось, и температура самопроизвольно поднималась до комнатной в течение еще ~ 30 минут. После завершения реакции смесь разбавляли 500 мл диэтилового эфира. Органическую фазу промывали 3 раза водой (по 300 мл), отделяли, осушали над безводным Na_2SO_4 и упаривали на роторном испарителе. После очистки с помощью метода колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол) соединение **4a** (17.96 г, выход 91%) было получено в виде бесцветной жидкости. ЯМР ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.87 (т, 3H, $J = 6.72$ Гц); 1.16 – 1.44 (перекрывающиеся пики, 10H); 1.49 – 1.63 (перекрывающиеся пики, 2H); 2.58 (т, 2H, $J = 7.63$ Гц); 7.45 (с, 1H); 9.74 (с, 1H).

1-(5-бром-4-октил-2-тиенил)этанон (4b). SnCl_4 (14.24 г, 54.7 ммоль) медленно прикапали к смеси 2-бром-3-октилтиофена (**3**) (14.00 г, 50.9 ммоль) и ацетилхлорида (3.99 г, 50.9 ммоль) в 85 мл толуола при 0°C . После полного прибавления, охлаждение вели еще в течение 2 часов, после чего охлаждающая баня убиралась и смесь перемешивалась дополнительно 12 часов при комнатной температуре. После завершения реакции к реакционной массе добавляли лед и разбавляли 250 мл толуола. Органическую фазу промывали 3 раза водой (по 200 мл), отделяли, осушали над безводным Na_2SO_4 и упаривали на роторном испарителе. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол) соединение **4b** (12.63 г, выход 76%) было получено в виде бледно-желтой жидкости. ЯМР ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.87 (т, 3H,



$J = 6.7$ Гц); 1.22 – 1.37 (перекрывающиеся пики, 10H); 1.57 (м, 2H, $m = 5$, $J = 7.63$ Гц); 2.49 (с, 3H); 2.55 (т, 2H, $J = 7.63$ Гц); 7.35 (с, 1H).

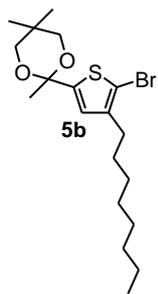
2-(5-бром-4-октил-2-тиенил)-5,5-диметил-1,3-диоксан (5a). Смесь 5-бром-4-



октилтиофен-2-карбальдегида (**4a**) (15.63 г, 51.5 ммоль), 2,2-диметилпропан-1,3-диола (25.77 г, 257.7 ммоль) и *p*-TsOH (1.96 г, 10.3 ммоль) в 160 мл сухого бензола кипятили при перемешивании в течение 9 часов с использованием насадки Дина – Старка. После окончания реакции к реакционной массе добавляли насыщенный

водный раствор бикарбоната натрия и разбавляли 300 мл толуола. Органическую фазу промывали 3 раза водой (по 200 мл), отделяли, осушали над безводным Na_2SO_4 и упаривали на роторном испарителе. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол:гексан = 1:1) соединение **5a** (19.74 г, выход 98%) было получено в виде желтой жидкости. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.77 (с, 3H); 0.82 – 0.94 (перекрывающиеся пики, 4H); 1.19 – 1.29 (перекрывающиеся пики, 12H); 1.46 – 1.60 (перекрывающиеся пики, 2H); 2.48 (т, 2H, $J = 7.63$ Гц); 3.67 (дд, 4H, $J_1 = 32.81$ Гц, $J_2 = 11.14$ Гц); 5.51 (с, 1H); 6.82 (с, 1H).

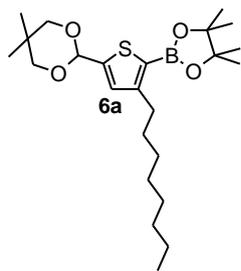
2-(5-бром-4-октил-2-тиенил)-2,5,5-триметил-1,3-диоксан (5b) получали



аналогичным соединению **5a** способом, используя соединение **4b** (12.80 г, 40.3 ммоль), 2,2-диметилпропан-1,3-диол (21.00 г, 200.0 ммоль), *p*-TsOH (1.50 г, 8.1 ммоль) и 130 мл сухого бензола, время реакции 12 часов. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол:гексан = 2:1) соединение **5b** (15.50 г,

выход 93%) было получено в виде желтой жидкости. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.66 (с, 3H), 0.84 (т, 3H, $J = 6.7$ Гц); 1.20 (с, 3H); 1.22 – 1.38 (перекрывающиеся пики, 10H); 1.57 (т, 5H, $J = 7.83$ Гц); 2.50 (т, 2H, $J = 7.63$ Гц); 3.51 (дд, 4H, $J_1 = 65.6$ Гц, $J_2 = 10.86$ Гц); 6.69 (с, 1H).

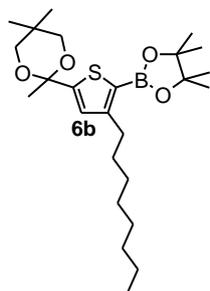
5,5-диметил-2-[4-октил-5-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-2-



тиенил]-1,3-диоксан (6a). *n*-BuLi (1.6 М раствор в гексане, 29.16 мл, 46.7 ммоль) медленно прикапали к раствору соединения (**5a**) (18.17 г, 46.7 ммоль) в 450 мл сухого ТГФ при -78°C . После полного прикапывания, реакционная масса перемешивалась при -78°C в течение 1 часа. После этого IPTMDOB (5.10 г, 27.3 ммоль)

прибавили к реакционной массе одной порцией при -78°C . После этого реакционная масса перемешивалась при -78°C еще течение 30 минут, а затем охлаждение убиралось, и температура самопроизвольно поднималась до комнатной в течение еще ~ 30 минут. После завершения реакции смесь нейтрализовали с использованием 27 мл 1 М раствора HCl, разбавляли 300 мл диэтилового эфира. Органическую фазу промывали 3 раза водой (по 300 мл), отделяли, осушали над безводным Na_2SO_4 и упаривали на роторном испарителе. Соединение **6a** (20.57 г, выход 92%) было получено в виде желтой жидкости. Продукт использовался без дальнейшей очистки. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.77 (с, 3H), 0.86 (т, 3H, $J = 6.72$ Гц); 1.23 – 1.31 (перекрывающиеся сигналы, 24H); 2.79 (т, 2H, $J = 7.63$ Гц); 3.67 (dd, 4H, $J_1 = 30.98$ Hz, $J_2 = 11.14$ Hz); 5.68 (с, 1H); 7.03 (с, 1H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 14.00; 21.83; 22.64; 22.96; 24.76; 29.25; 29.33; 29.40; 30.17; 30.40; 31.66; 31.92; 77.48; 83.49; 98.30; 128.09; 147.08; 154.05.

2,5,5-триметил-2-[4-октил-5-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-2-

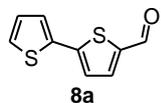


тиенил]-1,3-диоксан (6b) получали аналогичным соединению **6a** способом, используя соединение **5b** (11.0 г, 27.3 ммоль), *n*-BuLi (2.5 М раствор в гексане, 10.9 мл, 27.3 ммоль), IPTMDOB (5.10 г, 27.3 ммоль) и 220 мл сухого ТГФ. Продукт **6b** был получен в виде желтой жидкости (11.80 г, выход 85%) и использовался без

дальнейшей очистки. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.58 (с, 3H); 0.86 (т, 3H, $J = 6.70$ Гц); 1.22 – 1.35 (перекрывающиеся сигналы, 25H); 1.56 – 1.66 (перекрывающиеся сигналы, 5H); 2.81 (т, 2H, $J = 7.63$ Гц); 3.51 (дд, 4H, $J_1 = 65.60$ Гц, $J_2 = 10.86$ Гц); 6.90 (с, 1H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 14.12;

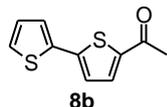
21.81; 22.57; 22.65; 22.67; 24.76; 24.83; 24.89; 29.22; 29.27; 29.35; 29.46; 29.68; 30.38; 31.59; 31.82; 31.86; 32.48; 71.88; 71.99; 83.53; 98.92; 128.98; 151.16; 154.70.

2,2'-бителиофен-5-карбальдегид (8a) получали аналогичным соединению **4a**



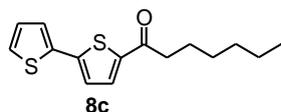
способом, используя 2,2'-бителиофен (**7**) (50.00 г, 300.7 ммоль), *n*-BuLi (2.5 М раствор в гексане, 120.30 мл, 300.7 ммоль), *N,N*-диметилформамид (21.98 г, 300.7 ммоль) и 1 л сухого ТГФ. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол) соединение **8a** (55.49 г, выход 95%) было получено в виде светло-желтого порошка. ЯМР ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ , м.д.): 7.05 (т, 1H, $J = 4.28$ Гц); 7.24 (д, 1H, $J = 3.36$ Гц); 7.35 (д, 2H, $J = 4.58$ Гц); 7.66 (д, 1H, $J = 3.97$ Гц); 9.85 (с, 1H).

1-(2,2'-бителиен-5-ил)этанон (8b) получали аналогичным соединению **4b** способом,



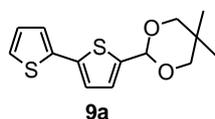
используя 2,2'-бителиофен (**7**) (7.00 г, 42.1 ммоль), ацетил хлорид (3.31 г, 42.1 ммоль), SnCl_4 (11.77 г, 45.2 ммоль) и 45 мл сухого толуола. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол) соединение **8b** (8.28 г, выход 94%) было получено в виде светло-желтого порошка. ЯМР ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ , м.д.): 2.54 (с, 3H); 7.05 (дд, 1H, $J_1 = 3.7$ Гц, $J_2 = 1.1$ Гц); 7.15 (д, 1H, $J = 4.3$ Гц); 7.28 – 7.33 (перекрывающиеся пики, 2H); 7.58 (д, 1H, $J = 4.3$ Гц).

1-(2,2'-бителиен-5-ил)гептан-1-он (8c) получали аналогичным соединению **4b**



способом, используя 2,2'-бителиофен (**7**) (56.00 г, 336.8 ммоль), гептаноил хлорид (50.06 г, 336.8 ммоль), SnCl_4 (94.30 г, 362 ммоль) и 340 мл сухого толуола. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол) соединение **8c** (66.58 г, выход 71%) было получено в виде светло-желтого порошка. ЯМР ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.88 (т, 3H, $J = 6.7$ Гц); 1.20 – 1.45 (перекрывающиеся пики, 6H); 1.73 (м, 2H, $m = 5$, $J = 7.3$ Гц); 2.85 (т, 2H, $J = 7.3$ Гц); 7.15 (д, 1H, $J = 3.7$ Гц); 7.30 (с, 1H); 7.28 – 7.33 (перекрывающиеся пики, 2H); 7.58 (д, 1H, $J = 4.3$ Гц).

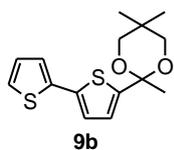
2-(2,2'-бителиен-5-ил)-5,5-диметил-1,3-диоксан (9a) получали аналогичным



соединению **5a** способом, используя соединение **8a** (47.80 г, 246.0 ммоль), 2,2-диметилпропан-1,3-диол (128.12 г, 1.23 моль),

p-TsOH (9.36 г, 49.2 ммоль) и 500 мл сухого бензола. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол:гексан = 1:1) соединение **9a** (56.76 г, выход 82%) было получено в виде бесцветного порошка. ЯМР ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ, м.д.): 0.79 (с, 3H); 1.28 (с, 3H); 3.61 (дд, 4H, *J*₁ = 32.35 Гц, *J*₂ = 11.29 Гц); 5.61 (с, 1H); 6.97 – 7.06 (перекрывающиеся сигналы, 3H); 7.14 (дд, 1H, *J*₁ = 3.66 Гц, *J*₂ = 1.22 Гц); 7.18 (дд, 1H, *J*₁ = 4.88 Гц, *J*₂ = 1.22 Гц).

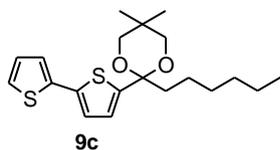
2-(2,2'-битиен-5-ил)-2,5,5-триметил-1,3-диоксан (9b) получали аналогичным



соединению **5a** способом, используя соединение **8b** (4.35 г, 20.9 ммоль), 2,2-диметилпропан-1,3-диол (10.88 г, 104.4 ммоль), *p*-TsOH (0.79 г, 4.2 ммоль) и 40 мл сухого бензола. После очистки

методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол:гексан = 1:1) соединение **9b** (4.18 г, выход 68%) было получено в виде бесцветного порошка. ЯМР ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ, м.д.): 0.65 (с, 3H); 0.9 (с, 3H); 1.22 (с, 3H); 3.69 (д, 2H, *J* = 11 Гц); 3.70 (д, 2H, *J* = 11 Гц); 6.85 (д, 1H, *J* = 3.7 Гц); 6.98 (дд, 1H, *J*₁ = 3.7 Гц, *J*₂ = 3.7 Гц); 7.05 (д, 1H, *J* = 3.7 Гц); 7.12 – 7.21 (перекрывающиеся пики, 2H).

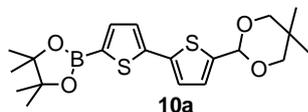
2-(2,2'-битиен-5-ил)-2-гексил-5,5-диметил-1,3-диоксан (9c) получали



аналогичным соединению **5a** способом, используя соединение **8c** (65.00 г, 233.4 ммоль), 2,2-диметилпропан-1,3-диол (121.57 г, 1.17 моль), *p*-TsOH (8.88 г, 46.7 ммоль) и 650 мл сухого бензола.

После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол:гексан = 1:1) соединение **9c** (69.79 г, выход 82%) было получено в виде бесцветного порошка. ЯМР ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ, м.д.): 0.65 (с, 3H); 0.84 (т, 3H, *J* = 6.7 Гц); 1.21 – 1.46 (перекрывающиеся пики, 12H); 1.82 – 1.89 (перекрывающиеся пики, 2H); 3.39 (д, 2H, *J* = 11 Гц); 3.71 (д, 2H, *J* = 11 Гц); 6.85 (д, 1H, *J* = 3.7 Гц); 6.97 (дд, 1H, *J*₁ = 3.7 Гц, *J*₂ = 3.7 Гц); 7.05 (д, 1H, *J* = 3.7 Гц); 7.12 (дд, 1H, *J*₁ = 1 Гц, *J*₂ = 1 Гц); 7.17 (дд, 1H, *J*₁ = 1 Гц, *J*₂ = 1 Гц).

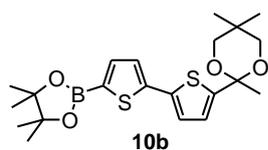
5,5-диметил-2-[5'-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-2,2'-битиен-5-ил]-1,3-диоксан (10a) получали аналогичным соединению **6a**



способом, используя соединение **9a** (50.14 г, 178.8 ммоль), *n*-BuLi (2.5 М раствор в гексане, 71.5 мл, 178.8 ммоль), IPTMDOB (33.27 г,

178.8 ммоль) и 1.00 л сухого ТГФ. Продукт **10a** (69.04 г, выход 95%) был получен в виде светло-зеленого порошка и использовался в дальнейшем без очистки. ЯМР ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.79 (с, 3H); 1.27 (с, 3H); 1.33 (с, 12H); 3.61 (дд, 4H, $J_1 = 31.74$ Гц, $J_2 = 10.99$ Гц); 5.60 (с, 1H); 7.01 (д, 1H, $J = 3.66$ Гц); 7.08 (д, 1H, $J = 3.66$ Гц); 7.20 (д, 1H, $J = 3.66$ Гц); 7.49 (д, 1H, $J = 3.66$ Гц).

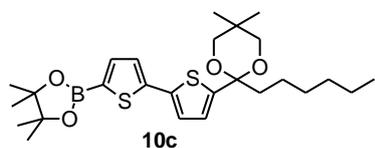
2,5,5-триметил-2-[5'-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-2,2'-



битиен-5-ил]-1,3-диоксан (10b) получали аналогичным соединению **6a** способом, используя соединение **9b** (4.34 г, 14.7 ммоль), *n*-BuLi (2.5 М раствор в гексане, 5.9 мл, 14.7 ммоль),

ИРТМДОВ (2.74 г, 14.7 ммоль) и 130 мл сухого ТГФ. Продукт **10b** (5.27 г, выход 85%) был получен в виде темно-синей жидкости и использовался в дальнейшем без очистки. ЯМР ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.67 (с, 3H); 1.22 (с, 3H); 1.34 (с, 12H); 1.67 (с, 3H); 3.40 (дд, 4H, $J_1 = 71.11$ Гц, $J_2 = 10.08$ Гц); 6.89 (д, 1H, $J = 3.66$ Гц); 7.09 (д, 1H, $J = 3.66$ Гц); 7.19 (д, 1H, $J = 3.66$ Гц); 7.50 (д, 1H, $J = 3.66$ Гц).

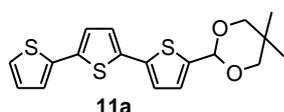
2-гексил-5,5-диметил-2-[5'-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-2,2'-



битиен-5-ил]-1,3-диоксан (10c) получали аналогичным соединению **6a** способом, используя соединение **9c** (61.67 г, 169.2 ммоль), *n*-BuLi (2.5 М раствор в гексане,

67.7 мл, 169.2 ммоль), ИРТМДОВ (31.47 г, 169.2 ммоль) и 1.23 л сухого ТГФ. Продукт **10c** (76.34 г, выход 92%) был получен в виде темно-синей жидкости и использовался в дальнейшем без очистки. ЯМР ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.64 (с, 3H); 0.81 (т, 3H, $J = 6.7$ Гц); 1.22 (с, 12H); 1.33 – 1.46 (перекрывающиеся пики, 12H); 1.82 – 1.86 (перекрывающиеся пики, 2H); 3.38 (д, 2H, $J = 11$ Гц); 3.69 (д, 2H, $J = 11$ Гц); 6.85 (д, 1H, $J = 3.66$ Гц); 7.10 (д, 1H, $J = 3.66$ Hz); 7.19 (д, 1H, $J = 3.66$ Hz); 7.49 (д, 1H, $J = 3.66$ Hz).

5,5-диметил-2-(2,2':5',2''-тертиен-5-ил)-1,3-диоксан (11a). К дегазированным

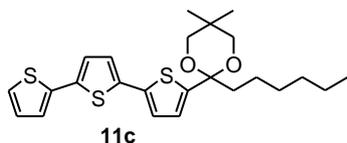


растворам соединения **10a** (4.00 г, 9.8 ммоль) и 2-бромтиофена (1.69 г, 10.3 ммоль) в смеси толуол/этанол (90/15 мл) и 2 М

раствора Na_2CO_3 (5 мл) добавили $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (171 мг, 0.1 ммоль). Реакционную массу кипятили в течение 5 часов. После окончания реакции реакцию массу

разбавляли 150 мл толуола, органическую фазу промывали 3 раза водой (по 200 мл), отделяли, осушали над безводным Na_2SO_4 и упаривали на роторном испарителе. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол) соединение **11a** (3.32 г, выход 93%) было получено в виде желтого порошка.

2-гексил-5,5-диметил-2-(2,2':5',2''-тертиен-5-ил)-1,3-диоксан (11c) получали

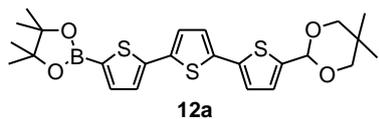


11c

аналогичным соединению **11a** способом, используя соединение **10c** (9.03 г, 18.4 ммоль), 2-бромтиофен (3.75 г, 23.0 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (266 мг, 0.2 ммоль), 2 М раствор

Na_2CO_3 (15 мл) и смесь толуол/этанол (120/20 мл). После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол:гексан = 2:1) соединение **11a** (7.32 г, выход 89%) было получено в виде желтого порошка. ЯМР ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.65 (с, 3H); 0.84 (т, 3H, $J = 6.7$ Гц); 1.18 – 1.47 (перекрывающиеся пики, 11H); 1.82 – 1.89 (перекрывающиеся пики, 2H); 3.40 (дд, 4H, $J_1 = 77.21$ Гц, $J_2 = 11.29$ Гц); 6.85 (д, 1H, $J = 3.66$ Гц); 7.00 – 7.07 (перекрывающиеся пики, 4H); 7.16 (дд, 1H, $J_1 = 1$ Гц, $J_2 = 1$ Гц); 7.20 (дд, 1H, $J_1 = 1$ Гц, $J_2 = 1$ Гц).

5,5-диметил-2-[5''-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-2,2':5',2''-

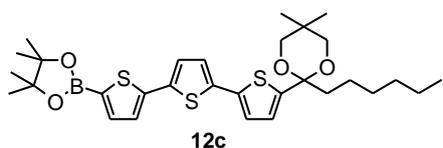


12a

тертиен-5-ил]-1,3-диоксан (12a) получали аналогичным соединению **6a** способом, используя соединение **11a**

(2.91 г, 8.0 ммоль), *n*-BuLi (2.5 М раствор в гексане, 3.2 мл, 8.0 ммоль), IPTMDOV (1.49 г, 8.0 ммоль) и 70 мл сухого ТГФ. Продукт **12c** (3.69 г, выход 94%) был получен в виде темно-зеленой жидкости и использовался в дальнейшем без очистки.

2-гексил-5,5-диметил-2-[5''-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-



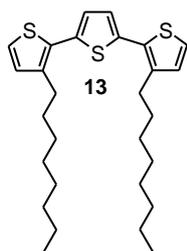
12c

2,2':5',2''-тертиен-5-ил]-1,3-диоксан (12c) получали

аналогичным соединению **6a** способом, используя соединение **11c** (5.36 г, 12.0 ммоль), *n*-BuLi (1.6 М раствор в гексане, 7.5 мл, 12.0 ммоль), IPTMDOV (2.23 г, 12.0 ммоль) и 100 мл сухого ТГФ. Продукт **12c** (5.84 г, выход 85%) был получен в виде темно-зеленой

жидкости и использовался в дальнейшем без очистки. ЯМР ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.65 (с, 3H); 0.81 (т, 3H, $J = 6.7$ Гц); 1.22 (с, 12H); 1.33 – 1.46 (перекрывающиеся пики, 11H); 1.82 – 1.87 (перекрывающиеся пики, 2H); 3.40 (дд, 4H, $J_1 = 77.21$ Гц, $J_2 = 11.29$ Гц); 6.85 (д, 1H, $J = 3.66$ Гц); 7.03 – 7.07 (перекрывающиеся пики, 2H); 7.12 (д, 1H, $J = 3.66$ Гц); 7.21 (д, 1H, $J = 3.66$ Гц); 7.51 (д, 1H, $J = 3.66$ Hz).

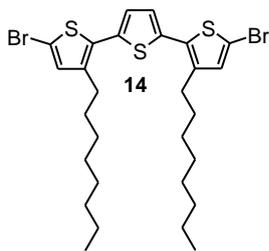
3,3''-диоктил-2,2':5',2''-тертиофен (13). Раствор 2-бром-3-октилтиофена (**3**)



(29.00 г, 105.4 ммоль) и 1,2-дибромэтана (19.79 г, 105.4 ммоль) в 300 мл сухого диэтилового эфира прикапали к суспензии магниевой стружки (5.12 г, 210.7 ммоль) в 30 мл диэтилового эфира при постоянной обработке реакционного сосуда ультразвуком. После

полного прикапывания, реакционная масса перемешивалась при кипении, поддерживаемым обработкой ультразвуком, в течение 1.5 часов. После чего, *in situ* полученный реактив Гриньяра медленно прикапали к смеси 2,5-дибромтиофена (8.50 г, 35.1 ммоль) и $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ (834 мг, 1.6 ммоль) в 125 мл диэтилового эфира при 0°C . После полного прикапывания, охлаждение убиралось, а реакционная масса перемешивалась при кипении в течение 18 часов. После завершения реакции к реакционной массе добавляли лед и разбавляли 150 мл диэтилового эфира. Органическую фазу промывали 3 раза водой (по 200 мл), отделяли, осушали над безводным Na_2SO_4 и упаривали на роторном испарителе. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – гексан), соединение **13** (15.62 г, выход 94%) было получено в виде желтой жидкости. ЯМР ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.86 (т, 6H, $J = 6.71$ Гц); 1.20 – 1.42 (перекрывающиеся пики, 20H); 1.64 (м, 4H, $m = 5$, $J = 7.33$ Гц); 2.74 (т, 4H, $J = 7.63$ Гц); 6.92 (д, 2H, $J = 5.19$ Гц); 7.05 (с, 2H); 7.19 (д, 2H, $J = 5.19$ Гц).

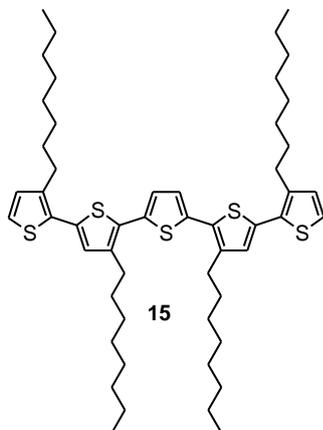
5,5''-дибром-3,3''-диоктил-2,2':5',2''-тертиофен (14). К раствору соединения **13**



(10.55 г, 22.3 ммоль) в 210 мл *N,N*-диметилформамида порционно добавили NBS (7.94 г, 44.6 ммоль) при 0°C. После полного прибавления, охлаждение убиралось, а реакционная масса перемешивалась в течение 12 часов при комнатной температуре. После завершения реакции смесь разбавляли 200

мл хлороформа. Органическую фазу промывали 3 раза водой (по 250 мл), отделяли, осушали над безводным Na₂SO₄ и упаривали на роторном испарителе. После очистки комбинацией методов колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – гексан) с последующей перекристаллизацией из гексана, соединение **14** (12.97 г, выход 92%) было получено в виде желтого порошка. ЯМР ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ, м.д.): 0.86 (т, 6H, *J* = 6.72 Гц); 1.20 – 1.38 (перекрывающиеся пики, 20H); 1.59 (м, 4H, *m* = 5, *J* = 7.63 Гц); 2.65 (т, 4H, *J* = 7.63 Гц); 6.89 (с, 2H); 6.97 (с, 2H).

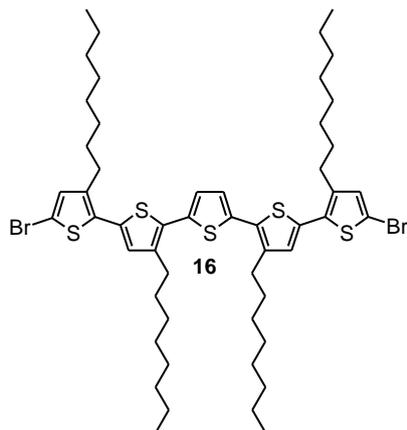
3,3''',3''',4'-тетраоктил-2,2':5',2''':5''',2''':5''',2''''-квинкетиофен (15) получали



аналогичным соединению **13** способом, используя *in situ* полученный из 2-бром-3-октилтиофена (**3**) (6.34 г, 23.0 ммоль), 1,2-дибромэтана (4.33 г, 23.0 ммоль) и магния (1.12 г, 46.1 ммоль) в 65 мл сухого диэтилового эфира реактив Гриньяра, а также соединение **14** (4.84 г, 7.7 ммоль) и Ni(dppp)Cl₂ (243 мг, 0.5 ммоль) в 30 мл сухого диэтилового эфира. После очистки методом колоночной хроматографии

на силикагеле (элюент – гексан), соединение **15** (6.22 г, выход 81%) было получено в виде желтого порошка. ЯМР ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ, м.д.): 0.86 (т, 12H, *J* = 7.02 Гц); 1.20 – 1.45 (перекрывающиеся пики, 40H); 1.62 (м, 8H, *m* = 5, *J* = 7.63 Гц); 2.75 (т, 8H, *J* = 7.02 Гц); 6.91 (д, 2H, *J* = 5.19 Гц); 6.94 (с, 2H); 7.08 (с, 2H); 7.15 (д, 2H, *J* = 5.18 Гц).

5,5''''-дибром-3,3''',3''''',4'-тетраоктил-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-квинкетиофен

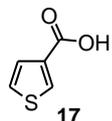


(**16**) получали аналогичным соединению **14** способом, используя соединение **15** (2.88 г, 3.3 ммоль), NBS (1.19 г, 6.7 ммоль) и 55 мл *N,N*-диметилформамида.

После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – гексан), соединение **16** (2.97 г, выход 87%) было получено в виде желтого порошка.

ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.86 (т, 12H, $J = 6.72$ Гц); 1.20 – 1.42 (перекрывающиеся пики, 40H); 1.63 (м, 8H, $m = 5$, $J = 7.32$ Гц); 2.73 (м, 8H, $m = 5$, $J = 7.32$ Гц); 6.88 (с, 2H); 6.89 (с, 2H); 7.07 (с, 2H).

Тиофен-3-карбоновая кислота (17). *n*-BuLi (2.5 М раствор в гексане, 73.6 мл,



184.0 ммоль) медленно прикапали к раствору 3-бромтиофена (**1**) (18.17 г, 46.7 ммоль) в 600 мл сухого диэтилового эфира при -100°C . После полного прикапывания, реакционная масса перемешивалась при -100°C в течение 1 часа.

После этого газообразный CO_2 (6.18 л, 276.0 ммоль) барботировали через перемешивающуюся реакционную массу в течение 2 часов при -70°C . После

окончания реакции охлаждение убиралось, и температура самопроизвольно поднималась до комнатной в течение еще ~ 30 минут. После завершения реакции

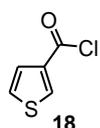
смесь нейтрализовали с использованием 185 мл 1 М раствора HCl, разбавляли 100 мл диэтилового эфира. Органическую фазу промывали 1 раз водой (по 150 мл),

отделяли, осушали над безводным Na_2SO_4 и упаривали на роторном испарителе.

После очистки методом перекристаллизации из хлороформа, соединение **17** (17.39 г, выход 74%) было получено в виде бесцветного порошка. ЯМР ^1H (250 МГц,

CDCl_3 , δ , м.д.): 7.32 (дд, 1H, $J_1 = 5.19$ Гц, $J_2 = 3.06$ Гц); 7.56 (дд, 1H, $J_1 = 5.19$ Гц, $J_2 = 1.22$ Гц); 8.23 (дд, 1H, $J_1 = 3.06$ Гц, $J_2 = 1.22$ Гц); 11.02 (уширенный с, 1H).

Тиофен-3-карбонил хлорид (18). Оксалилхлорид (51.70 г, 407.3 ммоль) прибавили

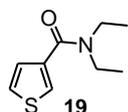


одной порцией к раствору соединения **17** (26.10 г, 203.7 ммоль) в 800 мл сухого дихлорметана при 0°C . После полного прибавления, охлаждение

убиралось, а реакционная масса перемешивалась в течение 24 часов при комнатной температуре. После завершения реакции реакционную массу упаривали на

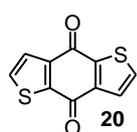
ротормом испарителе. Продукт **14** (29.56 г, выход 99%) был получен в виде бесцветного порошка и использовался в дальнейшем без очистки. ЯМР ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ , м.д.): 7.36 (дд, 1H, $J_1 = 5.19$ Гц, $J_2 = 3.06$ Гц); 7.54 (дд, 1H, $J_1 = 5.19$ Гц, $J_2 = 1.22$ Гц); 8.35 (дд, 1H, $J_1 = 3.05$ Гц, $J_2 = 1.22$ Гц).

***N,N*-диэтилтиофен-3-карбоксамид (19)**. Раствор соединения **18** (29.50 г,



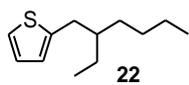
201.2 ммоль) в 100 мл сухого дихлорметана медленно прикапали к раствору *N,N*-диэтиламина (33.85 г, 462.8 ммоль) в 60 мл сухого дихлорметана при 0°C . После полного прибавления, охлаждение убиралось, а реакционная масса перемешивалась в течение 1 часа при комнатной температуре. После завершения реакции смесь разбавляли 100 мл дихлорметана. Органическую фазу промывали 3 раз водой (по 350 мл), отделяли, осушали над безводным Na_2SO_4 и упаривали на ротормом испарителе. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – этилацетат:гексан = 2:5), соединение **19** (35.77 г, выход 97%) было получено в виде светло-желтой жидкости. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.16 (т, 6H, $J = 7.33$ Гц); 3.43 (уширенный с, 4H); 7.16 (дд, 1H, $J_1 = 5.19$ Гц, $J_2 = 1.22$ Гц); 7.29 (дд, 1H, $J_1 = 4.88$ Гц, $J_2 = 3.05$ Гц); 7.45 (дд, 1H, $J_1 = 2.75$ Гц, $J_2 = 1.22$ Гц).

Бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофен-4,8-дион (20). *n*-BuLi (2.5 М раствор в гексане,



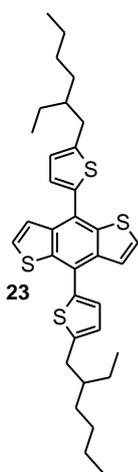
63.0 мл, 157.4 ммоль) медленно прикапали к раствору соединения (**19**) (28.84 г, 157.4 ммоль) в 55 мл сухого ТГФ при -78°C . После полного прикапывания реакционная масса перемешивалась при -78°C в течение 1 часа. После этого реакционная масса гидролизовалась путем ее порционного приливания к 600 мл дистиллированной воды при интенсивном перемешивании и охлаждении до 4°C . Затем образовавшийся осадок отфильтровывался на фильтр Шотта, промывался водой и высушивался. Продукт **20** (14.73 г, выход 85%) был получен в виде желтого порошка и использовался в дальнейшем без дополнительной очистки. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7.62 (дд, 4H, $J_1 = 10.68$ Гц, $J_2 = 4.88$ Гц).

2-(2-этилгексил)тиофен (22). *N*-BuLi (2.5 М раствор в гексане, 59.4 мл, 148.6 ммоль) медленно прикапали к раствору тиофена (**21**) (12.50 г, 148.6 ммоль) в 250 мл сухого ТГФ при 0°C. После полного



прикапывания, охлаждение убиралось, и реакционная масса перемешивалась при комнатной температуре в течение 1 часа. После этого реакционную массу снова охлаждали до 0°C и одной порцией прибавляли к ней 2-этилгексилбромид (30.20 г, 148.6 ммоль) с последующим перемешиванием в течение 1 часа при 0°C. Охлаждение убиралось, и температура самопроизвольно поднималась до комнатной в течение еще ~ 30 минут. После завершения реакции смесь нейтрализовали с использованием 150 мл 1 М раствора HCl, разбавляли 500 мл диэтилового эфира. Органическую фазу промывали 3 раз водой (по 250 мл), отделяли, осушали над безводным Na₂SO₄ и упаривали на ротаторном испарителе. После очистки методом вакуумной дистилляции, соединение **22** (15.05 г, выход 52%) было получено в виде бесцветной жидкости. ЯМР ¹H (250 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 0.88 (т, 6H, *J* = 7.63 Гц); 1.23 – 1.39 (перекрывающиеся пики, 8H); 1.57 (м, 1H, *m* = 5, *J* = 6.11 Гц); 2.74 (дд, 2H, *J*₁ = 7.02 Гц, *J*₂ = 0.92 Гц); 6.74 (дд, 1H, *J*₁ = 3.35 Гц, *J*₂ = 0.91 Гц); 6.89 (дд, 1H, *J*₁ = 4.89 Гц, *J*₂ = 3.36 Гц); 7.09 (дд, 1H, *J*₁ = 5.19 Гц, *J*₂ = 1.22 Гц).

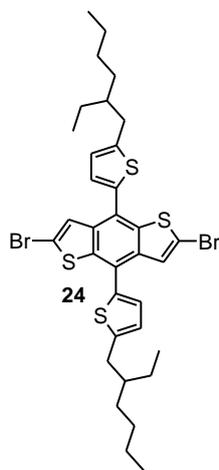
4,8-бис[5-(2-этилгексил)тиофен-2-ил]бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофен (23). *N*-BuLi



(2.5 М раствор в гексане, 25.5 мл, 63.8 ммоль) медленно прикапали к раствору соединения **22** (11.40 г, 58.0 ммоль) в 190 мл сухого ТГФ при 5°C. После полного прикапывания охлаждение убиралось, и реакционная масса перемешивалась при комнатной температуре в течение 1.5 часа. После чего к реакционной массе одной порцией прибавили соединение **20** (4.70 г, 21.3 ммоль) с последующим перемешиванием в течение 2 часов при комнатной температуре. Затем к реакционной массе порционно прибавили раствор SnCl₂·2H₂O (80.05 г, 35.5 ммоль) в 140 мл 10% водного раствора HCl при охлаждении до 0°C. Реакционная масса перемешивалась в течение 12 часов. После завершения реакции смесь разбавляли 500 мл диэтилового эфира. Органическую фазу промывали 3 раз

водой (по 250 мл), отделяли, осушали над безводным Na_2SO_4 и упаривали на роторном испарителе. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – гексан), соединение **23** (9.98 г, выход 77%) было получено в виде желтой жидкости. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.88 – 0.99 (перекрывающиеся пики, 12H); 1.22 – 1.46 (перекрывающиеся пики, 16H); 1.67 (м, 2H, $m = 5$, $J = 6.10$ Гц); 2.83 (д, 4H, $J = 7.02$ Гц); 6.87 (д, 2H, $J = 3.36$ Гц); 7.28 (д, 2H, $J = 3.36$ Гц); 7.43 (д, 2H, $J = 5.79$ Гц); 7.65 (д, 2H, $J = 5.80$ Гц).

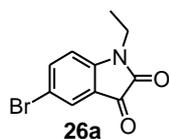
2,6-дибром-4,8-бис[5-(2-этилгексил)тиофен-2-ил]бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофен



(24). *N*-BuLi (2.5 М раствор в гексане, 8.5 мл, 21.3 ммоль) медленно прикапали к раствору соединения **23** (4.93 г, 8.5 ммоль) в 150 мл сухого ТГФ при -78°C . После полного прикапывания реакционная масса перемешивалась в течение 1.5 часа при -78°C . После этого раствор CBr_4 (7.06 г, 21.3 ммоль) в 17 мл сухого ТГФ прикапали к реакционной массе. После этого реакционная масса перемешивалась при -78°C еще течение 30 минут, а затем охлаждение убиралось, и температура самопроизвольно

поднималась до комнатной в течение еще ~ 30 минут. После завершения реакции смесь разбавляли 300 мл диэтилового эфира. Органическую фазу промывали 3 раз водой (по 200 мл), отделяли, осушали над безводным Na_2SO_4 и упаривали на роторном испарителе. После очистки комбинацией методов колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – гексан) и перекристаллизации из изопропанола, соединение **24** (4.88 г, выход 78%) было получено в виде желтого порошка. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.88 – 0.99 (перекрывающиеся пики, 12H); 1.22 – 1.46 (перекрывающиеся пики, 16H); 1.67 (м, 2H, $m = 5$, $J = 6.11$ Гц); 2.82 (д, 4H, $J = 6.72$ Гц); 6.85 (д, 2H, $J = 3.36$ Гц); 7.19 (д, 2H, $J = 3.67$ Гц); 7.57 (с, 2H).

5-бром-1-этил-1*H*-индол-2,3-дион (**26a**). 1-бромэтан (6.65 г, 61.1 ммоль)

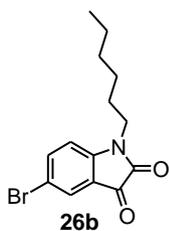


прибавили к смеси 5-бромизатина (**25**) (11.50 г, 50.9 ммоль) и K_2CO_3 (21.06 г, 152.6 ммоль) в 50 мл *N,N*-диметилформамида. Реакционная масса перемешивалась в течение 12 часов при комнатной температуре.

После завершения реакции смесь разбавляли 300 мл дихлорметана. Органическую

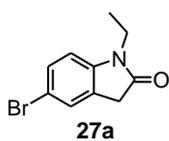
фазу промывали 3 раз водой (по 200 мл), отделяли, осушали над безводным Na_2SO_4 и упаривали на ротормном испарителе. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – дихлорметан:гексан = 1:3), соединение **26a** (11.51 г, выход 89%) было получено в виде красного порошка. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.29 (т, 3H, $J = 7.33$ Гц); 3.73 (дд, 2H, $J_1 = 14.65$ Гц, $J_2 = 7.33$ Гц); 6.80 (дд, 1H, $J_1 = 5.79$ Гц, $J_2 = 3.36$ Гц); 7.66 – 7.74 (перекрывающиеся пики, 2H).

5-бром-1-гексил-1H-индол-2,3-дион (26b) получали аналогичным соединению **26a** способом, используя 5-бромизатин (**25**) (13.29 г, 58.8 ммоль), 1-бромгексан (11.65 г, 70.6 ммоль), K_2CO_3 (24.39 г, 176.4 ммоль) и 60 мл *N,N*-диметилформамида. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – дихлорметан:гексан = 1:2),



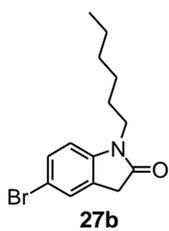
соединение **26b** (13.13 г, выход 72%) было получено в виде красного порошка. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.87 (т, 3H, $J = 7.02$ Гц); 1.21 – 1.41 (перекрывающиеся пики, 6H); 1.67 (м, 2H, $m = 5$, $J = 7.63$ Гц); 3.66 (т, 2H, $J = 7.63$ Гц); 6.78 (дд, 1H, $J_1 = 7.02$ Гц, $J_2 = 1.83$ Гц); 7.66 (дд, 1H, $J_1 = 7.32$ Гц, $J_2 = 2.13$ Гц); 7.70 (с, 1H).

5-бром-1-этил-1,3-дигидро-2H-индол-2-он (27a). Раствор соединения **26a** (11.26 г, 44.3 ммоль) в 25 мл гидразин-гидрата перемешивался при кипении в течение 4 часов. После завершения реакции смесь разбавляли 300 мл дихлорметана. Органическую фазу промывали 3 раз водой (по 200 мл),



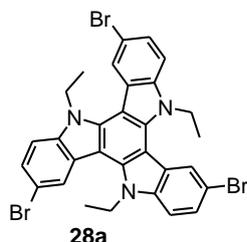
отделяли, осушали над безводным Na_2SO_4 и упаривали на ротормном испарителе. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – дихлорметан), соединение **27a** (10.32 г, выход 97%) было получено в виде бледно-желтого порошка. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.24 (т, 3H, $J = 7.32$ Гц); 3.50 (с, 2H); 3.69 (дд, 2H, $J_1 = 14.65$ Гц, $J_2 = 7.32$ Гц); 6.69 (д, 1H, $J = 8.24$ Гц); 7.33 – 7.43 (перекрывающиеся пики, 2H).

5-бром-1-гексил-1,3-дигидро-2H-индол-2-он (27b) получали аналогичным соединению **27a** способом, используя соединение **26b** (13.89 г, 44.8 ммоль) и 30 мл гидразин-гидрата. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – дихлорметан), соединение **27b** (12.59 г, выход 95%) было получено в виде бледно-



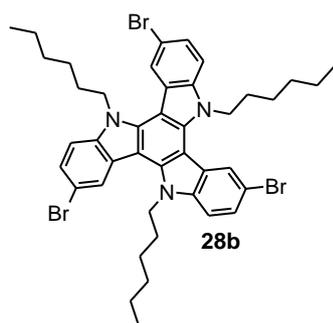
желтого порошка. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.86 (т, 3H, $J = 7.02$ Гц); 1.21 – 1.38 (перекрывающиеся пики, 6H); 1.62 (м, 2H, $m = 5$, $J = 7.63$ Гц); 3.51 (с, 2H); 3.63 (т, 2H, $J = 7.63$ Гц); 6.67 (д, 1H, $J = 8.55$ Гц); 7.33 – 7.40 (перекрывающиеся пики, 2H).

3,8,13-трибром-5,10,15-триэтил-10,15-дигидро-5H-дииндол[3,2-a:3',2'-c]



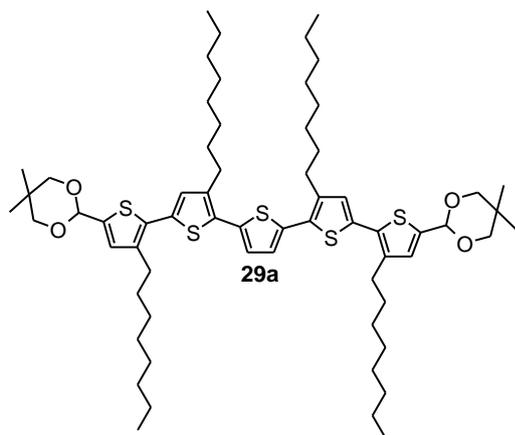
карбазол (28a). Раствор соединения **27a** (9.25 г, 38.5 ммоль) в 75 мл оксихлорида фосфора перемешивался при кипении в течение 6 часов. После завершения реакции избыток оксихлорида фосфора отгоняли при пониженном давлении, после чего смесь разбавляли 500 мл дихлорметана. Органическую фазу промывали 3 раз водой (по 250 мл), отделяли, осушали над безводным Na_2SO_4 и упаривали на роторном испарителе. После очистки комбинацией методов колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – дихлорметан) и многократной перекристаллизации из смеси толуол:гексан, соединение **28a** (4.62 г, выход 54%) было получено в виде белого порошка. ЯМР ^1H (250 МГц, DMSO-d_6 , δ , м.д.): 1.53 (т, 9H, $J = 7.02$ Гц); 4.88 (дд, 6H, $J_1 = 14.03$ Гц, $J_2 = 7.01$ Гц); 7.50 (дд, 3H, $J_1 = 8.85$ Гц, $J_2 = 1.83$ Гц); 7.71 (д, 3H, $J = 8.85$ Гц); 8.33 (с, 3H).

3,8,13-трибром-5,10,15-тригексил-10,15-дигидро-5H-дииндол[3,2-a:3',2'-c]



карбазол (28b) получали аналогичным соединению **28a** способом, используя соединение **27b** (12.09 г, 40.8 ммоль) и 100 мл оксихлорида фосфора. После очистки комбинацией методов колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – горячий толуол) и перекристаллизацией из ТГФ, соединение **28b** (6.71 г, выход 65%) было получено в виде белого порошка. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.83 (т, 9H, $J = 7.02$ Гц); 1.18 – 1.45 (перекрывающиеся пики, 18H); 1.94 (м, 6H, $m = 5$, $J = 7.63$ Гц); 4.52 (т, 6H, $J = 7.33$ Гц); 7.36 (д, 3H, $J = 8.86$ Гц); 7.48 (д, 3H, $J = 8.55$ Гц); 8.16 (с, 3H).

2,2'-(3,3''',3''',4'-тетраоктил-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-квинкетиен-5,5''''-диил)

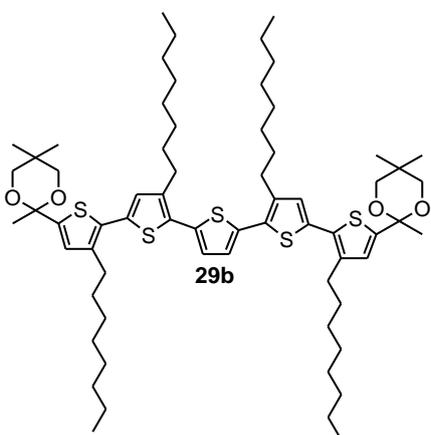


бис(5,5-диметил-1,3-диоксан) (29a).

К дегазированным растворам соединения **6a** (4.62 г, 10.6 ммоль) и соединения **14** (2.30 г, 3.6 ммоль) в смеси толуол/этанол (90/15 мл) и 2 М раствора Na_2CO_3 (11 мл) добавили $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (180 мг, 0.2 ммоль). Реакционную массу кипятили в течение 12 часов. После окончания

реакции реакционную массу разбавляли 300 мл толуола, органическую фазу промывали 3 раза водой (по 150 мл), отделяли, осушали над безводным Na_2SO_4 и упаривали на ротаторном испарителе. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол:гексан = 1:1), соединение **29a** (3.50 г, выход 88%) было получено в виде оранжевого порошка ($T_{\text{пл}} = 59\text{ }^\circ\text{C}$). ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.76 – 0.93 (перекрывающиеся сигналы, 20H); 1.23 – 1.37 (перекрывающиеся сигналы, 44H); 1.57 – 1.72 (перекрывающиеся сигналы, 8H); 2.73 (дд, 7H, $J_1 = 17.40$ Гц, $J_2 = 9.46$ Гц); 3.70 (дд, 9H, $J_1 = 32.05$ Гц, $J_2 = 11.29$ Гц); 5.57 (с, 2H); 6.94 (д, 4H, $J = 7.02$ Гц); 7.06 (с, 2H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 14.01; 21.84; 22.65; 23.04; 29.23; 29.41; 29.56; 30.21; 30.55; 30.58; 31.90; 77.58; 98.34; 126.00; 127.85; 128.96; 130.54; 130.91; 134.35; 135.94; 139.20; 139.31; 139.93. Рассчитано (%) для $\text{C}_{64}\text{H}_{96}\text{O}_4\text{S}_5$: С, 70.54; Н, 8.88; S, 14.71; Найдено: С, 70.64; Н, 8.90; S, 14.69.

2,2'-(3,3''',3''',4'-тетраоктил-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-квинкетиен-5,5''''-диил)



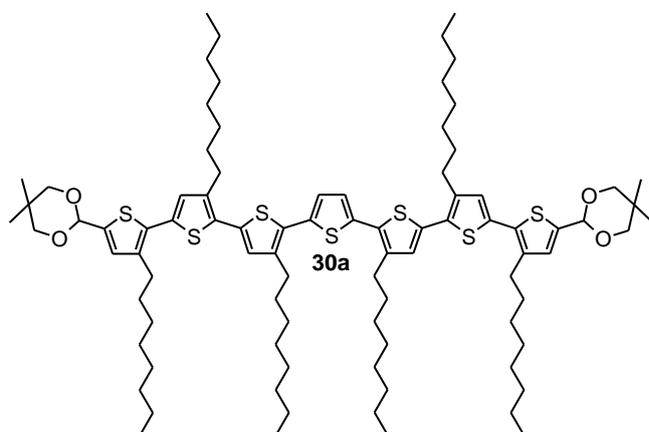
бис(2,5,5-триметил-1,3-диоксан) (29b)

получали аналогичным соединению **29a** способом, используя соединение **6b** (1.63 г, 3.6 ммоль), соединение **14** (0.95 г, 1.5 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (104 мг, 0.1 ммоль) и 5 мл 2 М раствора Na_2CO_3 в смеси толуол/этанол (35/5 мл). После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол:гексан = 1:1),

соединение **29b** (1.54 г, выход 92%) было получено в виде оранжевого порошка

($T_{\text{пл}} = 44 \text{ } ^\circ\text{C}$). ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.69 (с, 6H); 0.85 – 0.89 (перекрывающиеся сигналы, 12H); 1.20 – 1.35 (перекрывающиеся сигналы, 54H); 1.67 – 1.71 (перекрывающиеся сигналы, 8H); 2.75 (дд, 6H, $J_1 = 25.78$ Гц, $J_2 = 9.54$ Гц); 3.42 (д, 4H, $J = 10.95$ Гц); 3.73 (д, 4H, $J = 10.60$ Гц); 6.81 (с, 2H); 6.94 (с, 2H); 7.07 (с, 2H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 14.12; 21.90; 22.68; 29.29; 29.40; 29.47; 29.55; 29.57; 29.74; 30.48; 30.59; 31.86; 31.89; 32.25; 71.99; 98.65; 125.83; 128.53; 130.17; 130.51; 134.14; 135.70; 139.40; 139.82; 143.09. Рассчитано (%) для $\text{C}_{66}\text{H}_{100}\text{O}_4\text{S}_5$: С, 70.92; Н, 9.02; S, 14.34. Найдено: С, 71.07; Н, 9.05; S, 14.30.

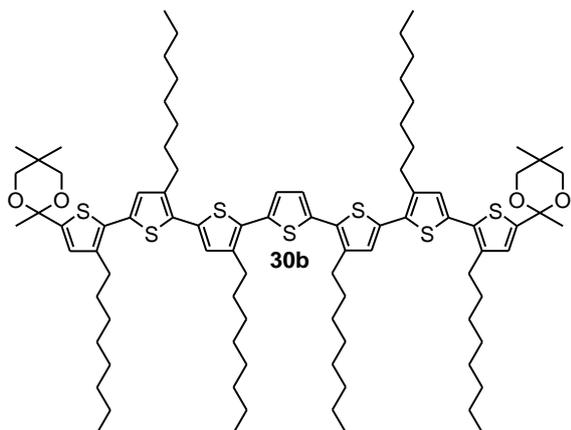
2,2'-(3,3''',3''''',3''''''',4',4''-гексаоктил-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''':5''''''',



2''''''-септитиен-5,5''''''-диил)бис(5,5-диметил-1,3-диоксан) (30a) получали аналогичным соединению **29a** способом, используя соединение **6a** (3.60 г, 8.6 ммоль), соединение **16** (2.90 г, 2.8 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (140 мг, 0.1 ммоль) и 8 мл 2 М раствора Na_2CO_3 в

смеси толуол/этанол (70/11 мл). После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол:гексан = 1:1), соединение **30a** (3.76 г, выход 89%) было получено в виде красного порошка ($T_{\text{пл}} = 65 \text{ } ^\circ\text{C}$). ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.79 (с, 6H); 0.86 (т, 18H, $J = 6.26$ Гц); 1.21 – 1.43 (перекрывающиеся сигналы, 65H); 1.65 (м, 12H, $m = 5$, $J = 7.04$ Гц); 2.35 (с, 1H); 2.75 (м, 12H, $m = 5$, $J = 8.39$ Гц); 3.69 (дд, 8H, $J_1 = 32.51$ Гц, $J_2 = 11.14$ Гц); 5.57 (с, 1H); 6.92 (с, 2H); 6.95 (д, 4H, $J = 1.84$ Гц); 7.08 (с, 2H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 14.01; 21.85; 22.66; 23.04; 29.27; 29.45; 29.55; 29.61; 30.22; 30.50; 30.57; 31.91; 77.59; 98.34; 126.03; 127.86; 128.70; 128.99; 130.46; 130.62; 160.96; 134.18; 134.23; 135.95; 139.19; 139.30; 139.91; 140.07. Рассчитано (%) для $\text{C}_{88}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{S}_7$: С, 71.49; Н, 9.00; S, 15.18. Найдено: С, 71.42; Н, 8.95; S, 15.23.

2,2'-(3,3''',3''''',3''''''',4',4''-гексаоктил-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''':5''''''',



2'''''''-септитиен-5,5'''''''-диил)бис(2,5,5-

триметил-1,3-диоксан) (30b) получали

аналогичным соединению **29a** способом,

используя соединение **6b** (3.20 г, 7.0 ммоль),

соединение **16** (2.50 г, 2.5 ммоль), Pd(PPh₃)₄

(120 мг, 0.1 ммоль) и 7 мл 2 М раствора

Na₂CO₃ в смеси толуол/этанол (65/7 мл).

После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент –

толуол) соединение **30b** (3.60 г, выход 97%) было получено в виде красного

порошка (*T*_{пл} = 57 °С). ЯМР ¹H (250 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 0.68 (с, 6H); 0.82 – 0.89

(перекрывающиеся сигналы, 18H); 1.24 – 1.38 (перекрывающиеся сигналы, 62H);

1.60 – 1.74 (перекрывающиеся сигналы, 20H); 2.53 (м, 2H, *m* = 5, *J* = 6.41 Гц); 2.74

(т, 12H, *J* = 7.48 Гц); 3.56 (дд, 8H, *J*₁ = 78.28 Гц, *J*₂ = 11.14 Гц); 6.81 (с, 2H); 6.93

(с, 2H); 6.96 (д, 2H, *J* = 7.30 Гц); 7.09 (с, 2H). ЯМР ¹³C (75 МГц, CDCl₃, δ, м.д.):

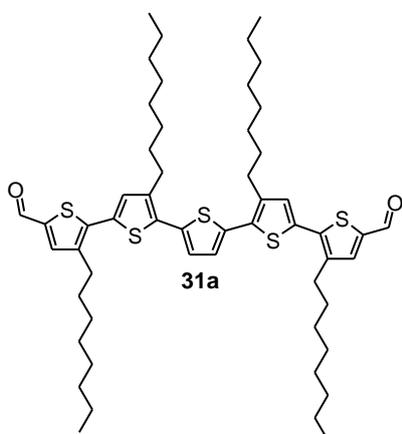
14.13; 21.90; 22.68; 24.91; 29.29; 29.40; 29.44; 29.47; 29.54; 29.62; 29.74; 30.46; 30.52;

30.63; 31.86; 31.90; 71.99; 98.65; 125.90; 128.52; 130.24; 130.57; 133.92; 134.02;

135.70; 139.35; 139.80; 139.94; 143.05. Рассчитано (%) для C₉₀H₁₃O₄S₇: С, 71.75;

Н, 9.10; S, 14.90. Найдено: С, 71.68; Н, 9.07; S, 15.02.

3,3''',3''''',4'-тетраоктил-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2'''''''-квинкетиофен-5,5'''''''-



дикарбальдегид (31a). 1 М раствор HCl (3.6 мл,

3.6 ммоль) добавили к раствору соединения **29a** (2.01 г,

1.8 ммоль) в 80 мл ТГФ. Полученный раствор

перемешивался при кипении в течение 2 часов. После

окончания реакции реакцию массу разбавляли

200 мл диэтилового эфира, органическую фазу

промывали 3 раза водой (по 150 мл), отделяли и

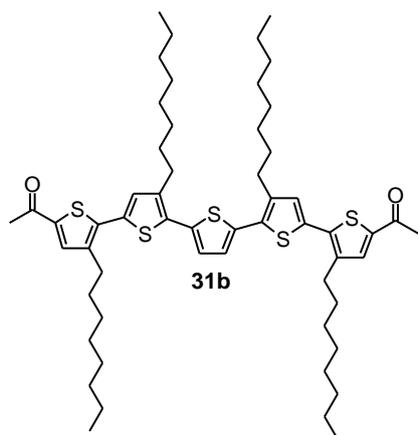
упаривали на ротонном испарителе. После очистки методом перекристаллизации

из гексана, соединение **31a** (1.59 г, выход 94%) было получено в виде красного

порошка (*T*_{пл} = 80 °С). ЯМР ¹H (250 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 0.83 – 0.92

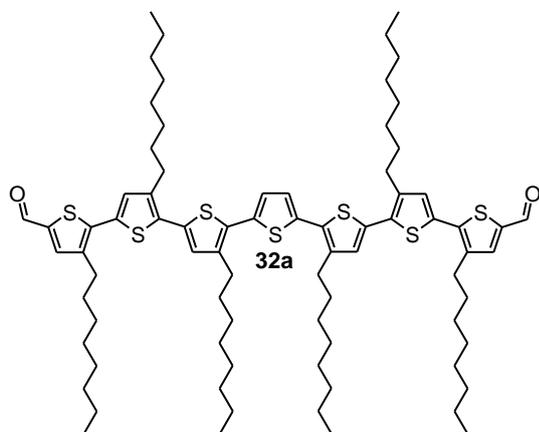
(перекрывающиеся сигналы, 12H); 1.24 – 1.44 (перекрывающиеся сигналы, 40H); 1.69 (м, 8H, $m = 5$, $J = 7.94$ Гц); 2.81 (дд, 8H, $J_1 = 14.23$ Гц, $J_2 = 6.72$ Гц); 7.13 (д, 4H, $J = 1.53$ Гц); 7.58 (с, 2H); 9.82 (с, 2H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 14.00; 22.63; 29.21; 29.25; 29.37; 29.46; 29.55; 30.33; 31.86; 126.65; 130.48; 132.53; 133.15; 135.91; 138.60; 140.54; 140.62; 140.96; 182.22. Рассчитано (%) для $\text{C}_{54}\text{H}_{76}\text{O}_2\text{S}_5$: С, 70.69; Н, 8.35; S, 17.47. Найдено: С, 70.54; Н, 8.17; S, 17.76.

1,1'-(3,3'',3''',4'-тетраоктил-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-квинкетиен-5,5''''-диил)



диэтанон (31b) получали аналогичным соединению **31a** способом, используя соединение **29b** (1.46 г, 1.3 ммоль), 1 М раствор HCl (2.6 мл, 2.6 ммоль) и 60 мл ТГФ. После очистки методом перекристаллизации из этанола, соединение **31b** (1.43 г, выход 91%) было получено в виде красного порошка ($T_{\text{пл}} = 60$ °С). ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.86 (т, 12H, $J = 7.32$ Гц); 1.23 – 1.38 (перекрывающиеся сигналы, 40H); 1.61 – 1.74 (перекрывающиеся сигналы, 8H); 2.54 (д, 8H, $J = 5.19$ Гц); 2.78 (т, 6H, $J = 7.63$ Гц); 7.10 (д, 4H, $J = 7.32$ Гц); 7.50 (с, 2H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 14.11; 22.66; 26.58; 29.23; 29.27; 29.36; 29.48; 29.55; 30.40; 31.85; 126.39; 130.05; 131.92; 133.11; 135.18; 135.69; 139.41; 140.25; 140.30; 140.71; 190.33. Рассчитано (%) для $\text{C}_{56}\text{H}_{80}\text{O}_2\text{S}_5$: С, 71.13; Н, 8.53; S, 16.95. Найдено: С, 71.21; Н, 8.54; S, 16.90.

3,3''',3''''',3''''''',4',4''-гексаоктил-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''-септитиофен-5,5''''''-дикарбальдегид (32a)

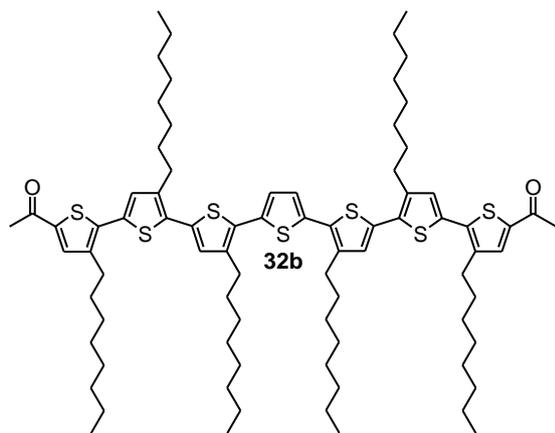


получали аналогичным соединению **31a** способом, используя соединение **30a** (2.40 г, 1.6 ммоль), 1 М раствор HCl (3.2 мл, 3.2 ммоль) и 100 мл ТГФ. После очистки методом перекристаллизации из гексана, соединение **32a** (2.03 г, выход 97%) было получено в виде

красного порошка ($T_{\text{пл}} = 78$ °С). ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.82 – 0.93 (перекрывающиеся сигналы, 20H); 1.22 – 1.40 (перекрывающиеся сигналы, 58H);

1.68 (м, 12H, $m = 5$, $J = 6.72$ Гц); 2.81 (дд, 8H, $J_1 = 14.20$ Гц, $J_2 = 7.17$ Гц); 7.00 (с, 2H); 7.11 (д, 4H, $J = 2.14$ Гц); 7.58 (с, 2H); 9.82 (с, 2H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 14.00; 22.64; 29.21; 29.26; 29.37; 29.40; 29.45; 30.28; 31.89; 126.26; 129.23; 130.49; 131.12; 132.79; 132.89; 133.49; 135.91; 138.63; 140.29; 140.38; 140.40; 140.43; 141.14; 182.22. Рассчитано (%) для $\text{C}_{78}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{S}_7$: С, 71.72; Н, 8.64; S, 17.18. Найдено: С, 71.68; Н, 8.60; S, 17.21.

1,1'-(3,3''',3''''',3''''''',4',4''-гексаоктил-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''':5''''''',

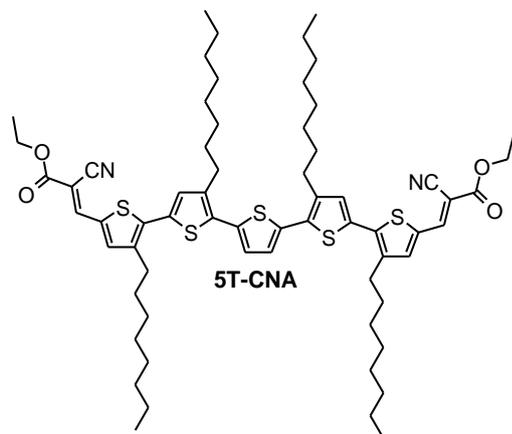


2''''''-септитиен-5,5''''''-диил)диэтанон

(32b) получали аналогичным соединению **31a** способом, используя соединение **30b** (3.70 г, 2.4 ммоль), 1 М раствор HCl (4.8 мл, 4.8 ммоль) и 150 мл ТГФ. После очистки методом перекристаллизации из этанола, соединение **32b** (2.71 г, выход 85%) было

получено в виде красного порошка ($T_{\text{пл}} = 58$ °С). ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.87 (т, 18H, $J = 6.70$ Гц); 1.24 – 1.41 (перекрывающиеся сигналы, 60H); 1.67 (м, 12H, $m = 5$, $J = 5.50$ Гц); 2.53 (с, 6H); 2.79 (т, 12H, $J = 7.63$ Гц); 6.99 (с, 2H); 7.08 (с, 2H); 7.10 (д, 2H, $J = 6.10$ Гц); 7.50 (с, 2H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 14.11; 22.67; 26.58; 29.24; 29.27; 29.30; 29.45; 29.60; 30.38; 31.88; 126.07; 128.99; 130.06; 130.79; 132.19; 132.81; 133.38; 135.20; 135.69; 139.55; 140.09; 140.11; 140.16; 140.61; 190.31. 22. Рассчитано (%) для $\text{C}_{80}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{S}_7$: С, 72.02; Н, 8.76; S, 16.82. Найдено: С, 71.97; Н, 8.71; S, 16.76.

Диэтил(2*E*,2'*E*)-3,3'-(3,3''',3''''',4'-тетраоктил-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2'''''-



квинкетиен-5,5''''-диил)бис(2-цианоакрилат)

(**5T-CNA**). Смесь соединения **31a** (1.05 г,

1.1 ммоль) и этилцианоацетата (0.52 г,

4.6 ммоль) в 25 мл сухого пиридина кипятили

при перемешивании с помощью

микроволнового облучения в течение 5 часов.

После окончания реакции пиридин отгоняли при

пониженном давлении. После очистки методом

колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – дихлорметан) и

последующего переосаждения из смеси ТГФ:гексан, соединение **5T-CNA** (0.62 г,

выход 50%) было получено в виде черного порошка ($T_{пл} = 134\text{ }^{\circ}\text{C}$). ЯМР ^1H (250

МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.81 – 0.92 (перекрывающиеся сигналы, 12H); 1.22 – 1.42

(перекрывающиеся сигналы, 46H); 1.58 – 1.76 (перекрывающиеся сигналы, 8H);

2.79 (дд, 8H, $J_1 = 14.81$ Гц, $J_2 = 6.10$ Гц); 4.35 (дд, 4H, $J_1 = 14.35$ Гц, $J_2 = 7.02$ Гц);

7.15 (с, 2H); 7.19 (с, 2H); 7.55 (с, 2H); 8.21 (с, 2H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.):

14.06; 14.22; 22.64; 29.21; 29.26; 29.34; 29.41; 29.46; 30.15; 31.87; 62.38; 97.69;

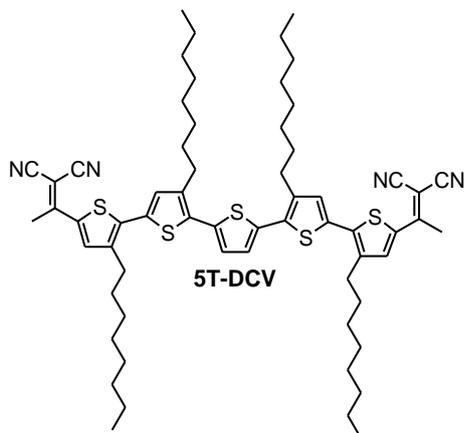
116.03; 126.62; 130.87; 132.60; 132.88; 132.98; 135.81; 140.53; 140.67; 140.91; 141.73;

146.00; 163.03. Рассчитано (%) для $\text{C}_{64}\text{H}_{86}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_5$: С, 69.40; Н, 7.83; N, 2.53; S, 14.47.

Найдено: С, 69.58; Н, 7.94; N, 2.71; S, 14.11. MALDI-MS: найдено m/z 1106.4;

рассчитано для $[\text{M}]^+$ 1106.5.

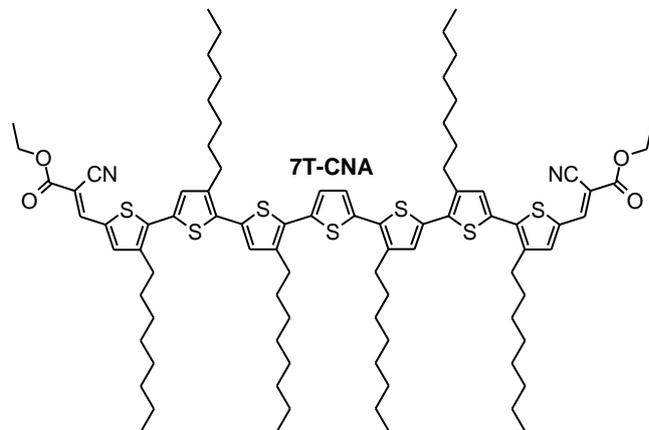
2,2'-[(3,3''',3''''',4'-тетраоктил-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-квинкетиен-5,5''''-диил) бис(эт-1-ил-1-илиден)]дималононитрил (5T-DCV) получали аналогичным



соединению **5T-CNA** способом, используя соединение **31b** (1.10 г, 1.2 ммоль), малононитрил (0.31 г, 4.70 ммоль) и 25 мл сухого пиридина. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол) и последующего переосаждения из смеси ТГФ:гексан, соединение **5T-DCV** (0.94 г, выход 85%) было получено в виде

черного порошка ($T_{пл} = 131\text{ }^{\circ}\text{C}$). ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.86 (т, 12H, $J = 7.02$ Гц); 1.21 – 1.42 (перекрывающиеся сигналы, 40H); 1.58 – 1.75 (перекрывающиеся сигналы, 8H); 2.65 (с, 6H); 2.81 (дд, 8H, $J_1 = 20.15$ Гц, $J_2 = 7.33$ Гц); 7.15 (с, 4H); 7.84 (с, 2H).¹ ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 14.09; 22.63; 22.64; 22.95; 29.21; 29.26; 29.30; 29.43; 30.21; 31.81; 31.85; 114.03; 114.50; 126.66; 130.87; 131.99; 133.08; 134.59; 135.69; 136.9; 140.69; 141.05; 141.18; 161.04. Рассчитано (%) для $\text{C}_{62}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{S}_5$: С, 71.49; Н, 7.74; N, 5.38; S, 15.39. Найдено: С, 71.28; Н, 7.70; N, 5.37; S, 15.49. MALDI-MS: найдено m/z 1040.5; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 1040.5.

Диэтил(2E,2'E)-3,3'-(3,3''',3''''',3''''''',4',4''-гексаоктил-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''-септитиен-5,5''''''-диил)бис(2-цианоакрилат) (7T-CNA)

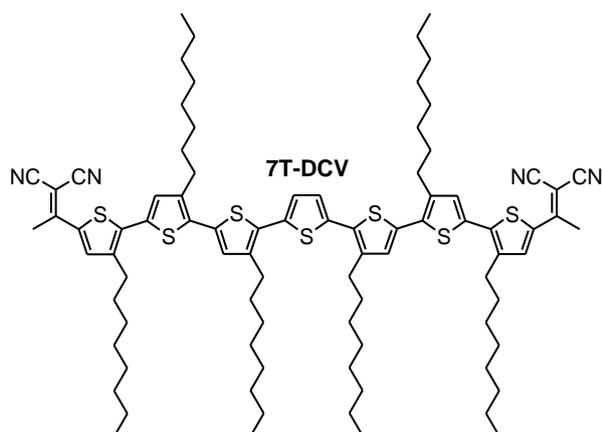


получали аналогичным соединению **5T-CNA** способом, используя соединение **32a** (1.08 г, 0.8 ммоль), этилцианоацетат (0.37 г, 3.3 ммоль) и 25 мл сухого пиридина. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – дихлорметан) и

последующего переосаждения из смеси ТГФ:гексан, соединение **7T-CNA** (0.78 г, выход 63%) было получено в виде черного порошка ($T_{пл} = 154\text{ }^{\circ}\text{C}$). ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.80 – 0.92 (перекрывающиеся сигналы, 18H);

1.21 – 1.46 (перекрывающиеся сигналы, 66H); 1.62 – 1.78 (перекрывающиеся сигналы, 12H); 2.81 (дд, 12H, $J_1 = 14.65$ Гц, $J_2 = 7.02$ Гц); 4.35 (дд, 4H, $J_1 = 14.35$ Гц, $J_2 = 7.33$ Гц); 7.02 (с, 2H); 7.11 (с, 2H); 7.18 (с, 2H); 7.55 (с, 2H); 8.21 (с, 2H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 14.11; 14.24; 22.67; 29.24; 29.29; 29.36; 29.40; 29.47; 30.11; 31.88; 62.38; 97.35; 116.12; 126.15; 129.17; 130.89; 131.07; 132.17; 132.68; 133.20; 133.34; 135.70; 140.18; 140.32; 140.40; 141.13; 141.99; 146.10; 163.10. Рассчитано (%) для $\text{C}_{88}\text{H}_{122}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_7$: С, 70.63; Н, 8.22; N, 1.87; S, 15.00. Найдено: С, 70.54; Н, 8.16; N, 2.14; S, 14.93. MALDI-MS: найдено m/z 1494.5; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 1494.7.

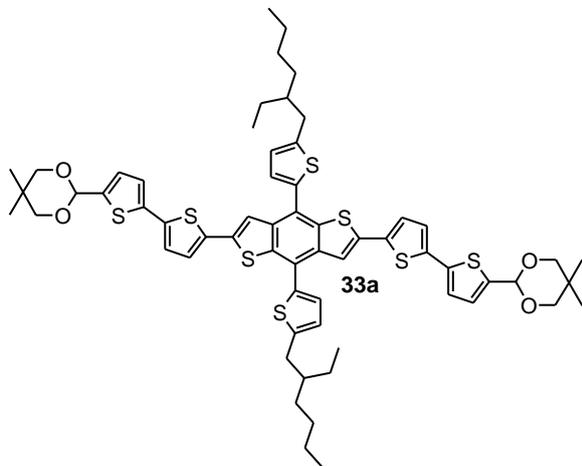
2,2'-[(3,3''',3''''',3''''''',4',4''-гексаоктил-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''':5''''''', 2'''''''-септитиен-5,5'''''''-диил)бис(эт-1-ил-1-илиден)]дималонитрил (7Т-DCV)



получали аналогичным соединению **5Т-СНА** способом, используя соединение **32b** (2.80 г, 2.1 ммоль), малонитрил (0.60 г, 8.3 ммоль) и 60 мл сухого пиридина. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент –

толуол) и последующего переосаждения из смеси ТГФ:гексан, соединение **7Т-DCV** (2.38 г, выход 79%) было получено в виде черного порошка ($T_{\text{пл}} = 128$ °С). ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.86 (т, 18H, $J = 6.70$ Гц); 1.20 – 1.49 (перекрывающиеся сигналы, 60H); 1.57 – 1.78 (перекрывающиеся сигналы, 12H); 2.65 (с, 6H); 2.77 (дд, 12H, $J_1 = 14.33$ Гц, $J_2 = 6.44$ Гц); 7.01 (с, 2H); 7.11 (д, 4H, $J = 6.10$ Гц); 7.84 (с, 2H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 14.11; 22.67; 22.97; 29.23; 29.27; 29.30; 29.33; 29.39; 29.45; 30.22; 31.88; 114.10; 114.57; 126.20; 129.27; 130.89; 131.17; 131.61; 133.07; 133.53; 134.49; 135.69; 137.02; 140.24; 140.46; 141.10; 141.32; 161.04. Рассчитано (%) для $\text{C}_{86}\text{H}_{116}\text{N}_4\text{S}_7$: С, 72.22; Н, 8.17; N, 3.29; S, 15.69. Найдено: С, 71.99; Н, 8.12; N, 4.04; S, 15.46. MALDI-MS: найдено m/z 1428.8; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 1428.7.

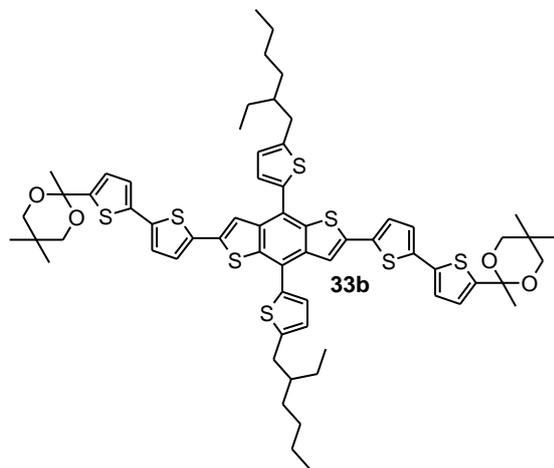
2,2'-((4,8-бис(5-(2-этилгексил)тиофен-2-ил)бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофен-2,6-диил)бис([2,2'-битиофен]-5',5-диил)бис(5,5-диметил-1,3-диоксан) (33a)



получали аналогичным соединению **29a** способом, используя соединение **10a** (1.50 г, 3.7 ммоль), соединение **24** (1.09 г, 1.5 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (64 мг, 0.1 ммоль) и 4 мл 2 М раствора Na₂CO₃ в смеси толуол/этанол (40/6 мл). После очистки комбинацией методов колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – хлороформ) и

перекристаллизации из толуола, соединение **33a** (1.43 г, выход 85%) было получено в виде желтого порошка ($T_{пл} = 237\text{ }^{\circ}\text{C}$). ЯМР ¹H (250 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 0.79 (с, 6H); 0.88 – 1.01 (перекрывающиеся сигналы, 12H); 1.22 – 1.50 (перекрывающиеся сигналы, 22H); 1.70 (м, 2H, м = 5, $J = 6.10$ Гц); 2.88 (д, 4H, $J = 6.41$ Гц); 3.69 (дд, 8H, $J_1 = 10.68$ Гц, $J_2 = 31.44$ Гц); 5.60 (с, 2H); 6.92 (д, 2H, $J = 3.36$ Гц); 7.01 – 7.09 (перекрывающиеся сигналы, 6H); 7.16 (д, 2H, $J = 3.66$ Гц); 7.30 (д, 2H, $J = 3.36$ Гц); 7.61 (с, 2H). Рассчитано (%) для C₆₂H₇₀O₄S₈: С, 65.57; Н, 6.21; S, 22.59. Найдено: С, 65.80; Н, 6.44; S, 22.48. MALDI-MS: найдено m/z 1134.3; рассчитано для [M]⁺ 1134.3.

2,2'-((4,8-бис(5-(2-этилгексил)тиофен-2-ил)бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофен-2,6-диил)бис([2,2'-битиофен]-5',5-диил)бис(2,5,5-триметил-1,3-диоксан) (33b)

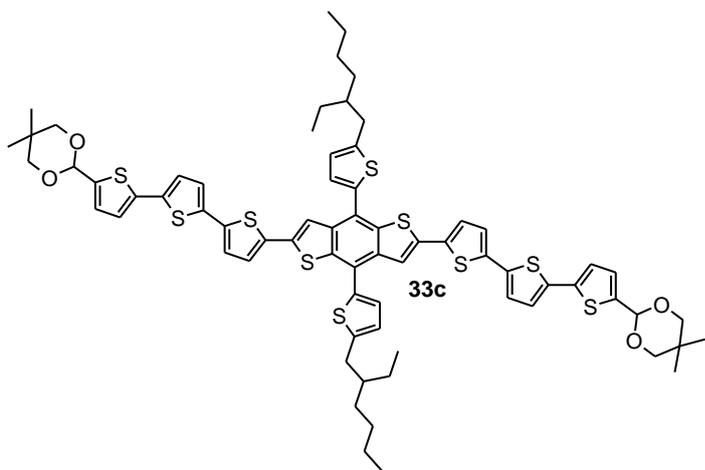


получали аналогичным соединению **29a** способом, используя соединение **10b** (2.25 г, 5.4 ммоль), соединение **24** (1.58 г, 2.1 ммоль) Pd(PPh₃)₄ (186 мг, 0.2 ммоль) и 7 мл 2 М раствора Na₂CO₃ в смеси толуол/этанол (55/8 мл). После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол), соединение **33b** (1.30 г, выход 52%)

было получено в виде желтого порошка ($T_{пл} = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$). ЯМР ¹H (250 МГц, CDCl₃, δ,

м.д.): 0.67 (с, 6H); 0.88 – 1.00 (перекрывающиеся сигналы, 12H); 1.23 (с, 6H); 1.29 – 1.53 (перекрывающиеся сигналы, 18H); 1.68 (перекрывающиеся сигналы, 6H); 2.89 (д, 4H, $J = 6.75$ Гц); 3.57 (дд, 8H, $J_1 = 10.99$ Гц, $J_2 = 69.28$ Гц); 6.91 (д, 2H, $J = 3.66$ Гц); 6.93 (д, 2H, $J = 3.67$ Гц); 7.06 (перекрывающиеся сигналы, 4H); 7.18 (д, 2H, $J = 3.67$ Гц); 7.31 (д, 2H, $J = 3.36$ Гц); 7.63 (с, 2H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 10.96; 14.22; 21.27; 21.87; 22.62; 23.06; 25.78; 28.93; 29.74; 32.20; 32.49; 34.31; 41.45; 71.98; 98.56; 123.32; 123.66; 124.24; 125.51; 125.94; 126.40; 127.79; 136.15; 136.72; 137.05; 137.28; 137.52; 138.60; 145.07; 146.03. Рассчитано (%) для $\text{C}_{64}\text{H}_{74}\text{O}_4\text{S}_8$: С, 66.05; Н, 6.41; S, 22.04. Найдено: С, 66.28; Н, 6.65; S, 21.87. MALDI-MS: найдено m/z 1162.3; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 1162.3.

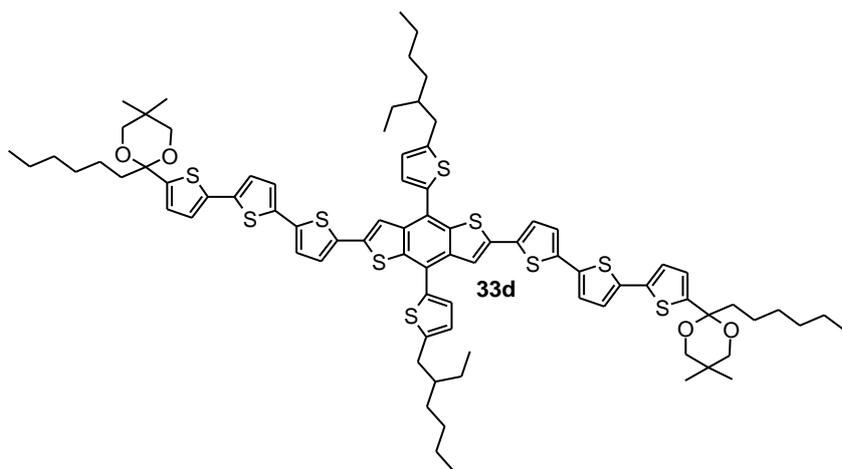
2,2'-((4,8-бис(5-(2-этилгексил)тиофен-2-ил)бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофен-2,6-диил)бис(2,2':5',2''-тертиен-5'',5-диил)]бис(5,5-диметил-1,3-диоксан) (33с)



получали аналогичным соединению **29a** способом, используя соединение **12a** (2.60 г, 5.3 ммоль), соединение **24** (1.57 г, 2.1 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (185 мг, 0.1 ммоль) и 5 мл 2 М раствора Na_2CO_3 в смеси толуол/этанол (65/10 мл). После очистки методом колоночной

хроматографии на силикагеле (элюент – горячий толуол), соединение **33a** (2.35 г, выход 85%) было получено в виде оранжевого порошка

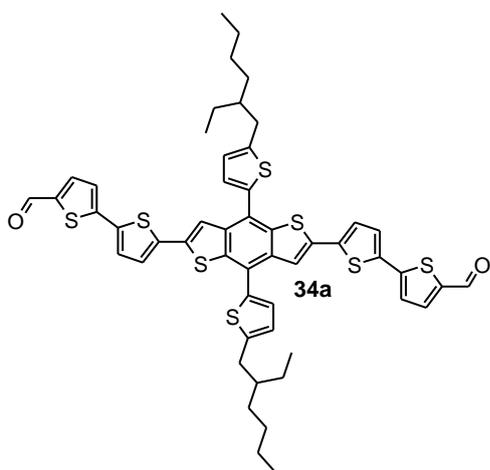
2,2'-((4,8-бис(5-(2-этилгексил)тиофен-2-ил)бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофен-2,6-диил)бис(2,2':5',2''-тертиен-5'',5-диил)]бис(2-гексил-5,5-диметил-1,3-диоксан) (33d) получали аналогичным соединению **29a** способом, используя соединение **12c** (4.28 г, 7.5 ммоль), соединение **24** (2.20 г, 3.0 ммоль) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (130 мг, 0.1 ммоль) и 8 мл 2 М раствора Na_2CO_3 в смеси толуол/этанол (85/12 мл). После очистки



методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол:гексан = 1:1), соединение **33d** (3.51 г, выход 80%) было получено в виде оранжевого порошка ($T_{пл} = 157\text{ }^{\circ}\text{C}$). ЯМР ^1H

(250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.80 – 1.05 (перекрывающиеся сигналы, 30H); 1.20 – 1.55 (перекрывающиеся сигналы, 28H); 1.60 – 1.78 (перекрывающиеся сигналы, 6H); 2.74 (т, 4H, $J = 7.63$ Гц); 2.91 (д, 4H, $J = 6.71$ Гц); 3.51 (с, 8H); 6.91 – 7.00 (перекрывающиеся сигналы, 6H); 7.01 – 7.08 (перекрывающиеся сигналы, 4H); 7.11 (д, 2H, $J = 3.66$ Гц); 7.27 (д, 2H, $J = 3.36$ Гц); 7.45 – 7.51 (перекрывающиеся сигналы, 4H). Рассчитано (%) для $\text{C}_{82}\text{H}_{98}\text{O}_4\text{S}_{10}$: С, 67.08; Н, 6.73; S, 21.84. Найдено: С, 67.18; Н, 6.73; S, 21.83. MALDI-MS: найдено m/z 1466.5; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 1466.5.

5',5'''-(4,8-бис(5-(2-этилгексил)диофен-2-ил)бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофен-2,6-дил)бис([2,2'-битиофен]-5-карбальдегид) (34a). 1 М раствор HCl (2.2 мл,

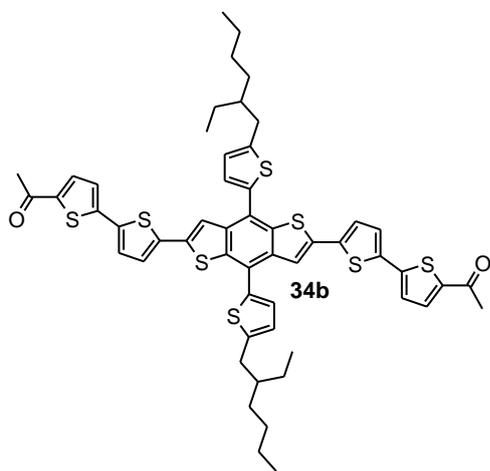


2.2 ммоль) добавили к раствору соединения **33a** (1.30 г, 1.1 ммоль) в 50 мл ТГФ. Полученный раствор перемешивался при кипении в течение 5 часов. В течение реакции отмечается выпадение оранжевого осадка. После окончания реакции реакционную массу разбавляли 300 мл диэтилового эфира, органическую фазу промывали 3 раза водой (по 150 мл) и отфильтровывали через

фильтр Шотта. Органический осадок промывали дистиллированной водой до нейтрального рН. После очистки методом перекристаллизации из толуола, соединение **34a** (0.96 г, выход 87%) было получено в виде оранжевого порошка ($T_{пл} = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$). ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.88 – 1.03 (перекрывающиеся сигналы, 12H); 1.31 – 1.54 (перекрывающиеся сигналы, 16H); 1.72 (м, 2H, $m = 5$,

$J = 6.11$ Гц); 2.90 (д, 4Н, $J = 6.72$ Гц); 6.94 (д, 2Н, $J = 3.66$ Гц); 7.18 – 7.28 (перекрывающиеся сигналы, 6Н); 7.30 (д, 2Н, $J = 3.67$ Гц); 7.62 – 7.67 (перекрывающиеся сигналы, 4Н); 9.83 (с, 2Н). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 10.98; 14.24; 23.07; 25.80; 28.94; 32.52; 34.32; 41.46; 119.84; 123.48; 124.16; 125.55; 126.09; 126.81; 127.89; 135.71; 136.48; 136.93; 137.22; 138.72; 138.85; 141.71; 146.15; 146.37; 182.27. Рассчитано (%) для $\text{C}_{52}\text{H}_{50}\text{O}_2\text{S}_8$: С, 64.82; Н, 5.23; S, 26.62. Найдено: С, 64.92; Н, 5.11; S, 26.49. MALDI-MS: найдено m/z 962.2; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 962.2.

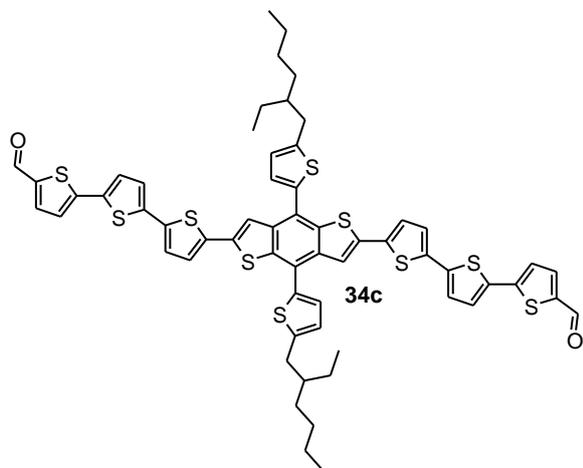
1,1'-((4,8-бис(5-(2-этилгексил)тиофен-2-ил)бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофен-2,6-диил)бис([2,2'-битиофен]-5',5-диил)бис(этан-1-он) (34b) получали аналогичным



соединению **34a** способом, используя соединение **33b** (1.17 г, 1.0 ммоль), 1 М раствор HCl (2.0 мл, 2.0 ммоль) и 25 мл ТГФ. После очистки методом перекристаллизации из толуола, соединение **34b** (0.85 г, выход 85%) было получено в виде оранжевого порошка ($T_{\text{пл}} = 155$ °С). ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.87 – 1.04 (перекрывающиеся сигналы, 12Н); 1.28 – 1.55

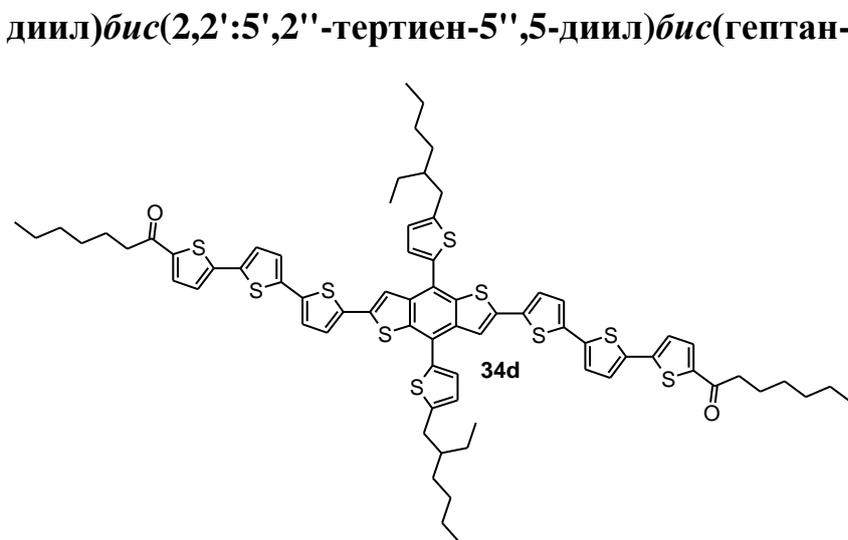
(перекрывающиеся сигналы, 16Н); 1.75 (м, 2Н, $m = 5$, $J = 6.72$ Гц); 2.51 (с, 6Н); 2.90 (д, 4Н, $J = 6.72$ Гц); 6.93 (д, 2Н, $J = 3.66$ Гц); 7.12 (д, 2Н, $J = 3.97$ Гц); 7.18 (дд, 4Н, $J_1 = 3.66$ Гц, $J_2 = 8.85$ Гц); 7.30 (д, 2Н, $J = 3.36$ Гц); 7.55 (д, 2Н, $J = 3.97$ Гц); 7.62 (с, 2Н). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 10.97; 14.24; 23.08; 25.80; 26.41; 28.94; 32.52; 34.32; 41.46; 119.63; 123.39; 124.08; 125.53; 126.00; 126.25; 127.87; 133.25; 136.05; 136.55; 137.01; 137.19; 138.24; 138.65; 142.44; 145.01; 146.07; 190.14. Рассчитано (%) для $\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{O}_2\text{S}_8$: С, 65.41; Н, 5.49; S, 25.87. Найдено: С, 65.62; Н, 5.53; S, 25.71. MALDI-MS: найдено m/z 990.1; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 990.2.

5',5'''-(4,8-бис(5-(2-этилгексил)тиофен-2-ил)бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*']дитиофен-2,6-



диил)бис(2,2':5',2''-тертиофен-5-карбальдегид) (34c) получали аналогичным соединению **34a** способом, используя соединение **33c** (2.35 г, 1.8 ммоль), 1 М раствор HCl (3.6 мл, 3.6 ммоль) и 90 мл ТГФ. После очистки методом перекристаллизации из ТГФ, соединение **34c** (1.51 г, выход 74%) было получено в виде красного порошка.

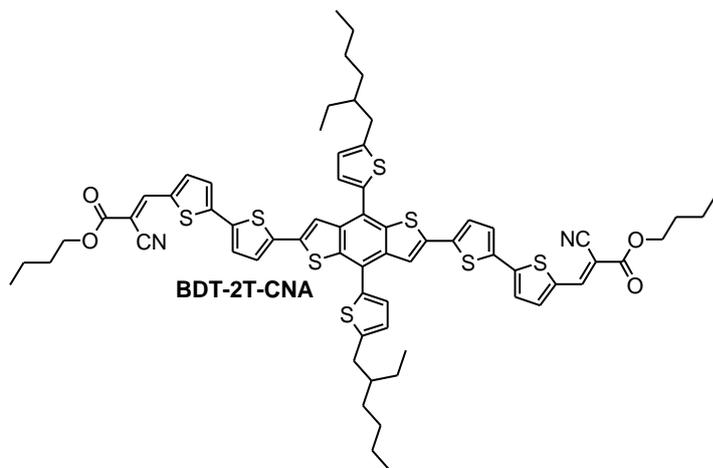
1,1'-((4,8-бис(5-(2-этилгексил)тиофен-2-ил)бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*']дитиофен-2,6-



диил)бис(2,2':5',2''-тертиен-5'',5-диил)бис(гептан-1-он) (34d) получали аналогичным соединению **34a** способом, используя соединение **33d** (3.40 г, 2.3 ммоль), 1 М раствор HCl (4.6 мл, 4.6 ммоль) и 70 мл ТГФ. После очистки методом перекристаллизации из

толуола, соединение **34b** (2.94 г, выход 98%) было получено в виде красного порошка ($T_{\text{пл}} = 221$ °C). ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.83 (т, 6H, $J = 6.41$ Гц); 0.91 – 1.06 (перекрывающиеся сигналы, 12H); 1.20 – 1.53 (перекрывающиеся сигналы, 28H); 1.60 – 1.78 (перекрывающиеся сигналы, 6H); 2.72 (т, 4H, $J = 7.63$ Гц); 2.91 (д, 4H, $J = 6.41$ Гц); 6.84 – 7.09 (перекрывающиеся сигналы, 10H); 7.10 (д, 2H, $J = 3.97$ Гц); 7.25 – 7.30 (перекрывающиеся сигналы, 2H); 7.37 – 7.57 (перекрывающиеся сигналы, 4H). Рассчитано (%) для $\text{C}_{72}\text{H}_{78}\text{O}_2\text{S}_{10}$: С, 66.73; Н, 6.07; S, 24.74. Найдено: С, 66.75; Н, 6.08; S, 24.74. MALDI-MS: найдено m/z 1294.2; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 1294.3.

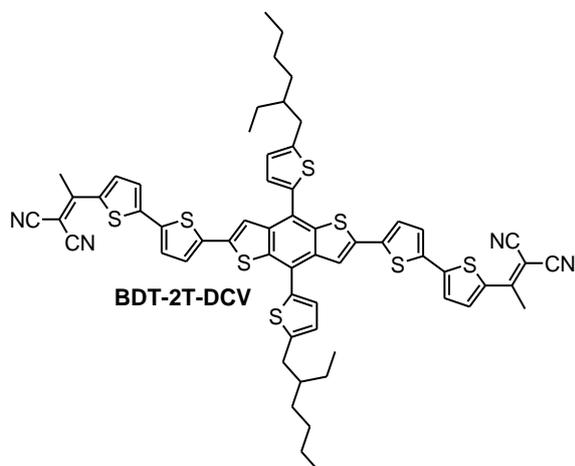
Дибутил(2*E*,2'*E*)-3,3'-((4,8-бис(5-(2-этилгексил)тиофен-2-ил)бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофен-2,6-диил)бис([2,2'-битиофен]-5',5-диил))бис(2-цианоакрилат)



(BDT-2T-CNA) получали аналогичным соединению **5T-CNA** способом, используя соединение **34a** (0.80 г, 0.8 ммоль), бутилцианоацетат (1.17 г, 8.3 ммоль) и 40 мл сухого пиридина. После очистки методом колоночной хроматографии на

силикагеле (элюент – дихлорметан) и последующего переосаждения из смеси ТГФ:гексан, соединение **BDT-2T-CNA** (0.82 г, выход 81%) было получено в виде черного порошка ($T_{пл} = 236\text{ }^{\circ}\text{C}$). ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.90 – 1.06 (перекрывающиеся сигналы, 18H); 1.33 – 1.55 (перекрывающиеся сигналы, 20H); 1.61 – 1.81 (перекрывающиеся сигналы, 6H); 2.93 (д, 4H, $J = 6.41$ Гц); 4.19 (т, 4H, $J = 6.72$ Гц); 6.95 (д, 2H, $J = 3.35$ Гц); 7.03 – 7.11 (перекрывающиеся сигналы, 4H); 7.16 (д, 2H, $J = 3.97$ Гц); 7.27 (д, 2H, $J = 3.36$ Гц); 7.46 (с, 2H); 7.53 (д, 2H, $J = 3.66$ Гц); 8.10 (с, 2H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 11.04; 13.61; 14.15; 19.10; 23.10; 26.08; 29.11; 30.69; 32.80; 34.56; 41.68; 66.30; 98.24; 115.82; 120.09; 123.70; 124.47; 125.60; 126.29; 127.15; 128.06; 134.61; 135.62; 136.58; 137.07; 137.44; 138.54; 138.99; 139.39; 145.54; 146.30; 146.61; 162.85. Рассчитано (%) для $\text{C}_{66}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_8$: С, 65.53; Н, 5.67; N, 2.32; S, 21.20. Найдено: С, 65.42; Н, 5.71; N, 2.26; S, 21.20 MALDI-MS: найдено m/z 1208.2; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 1208.3.

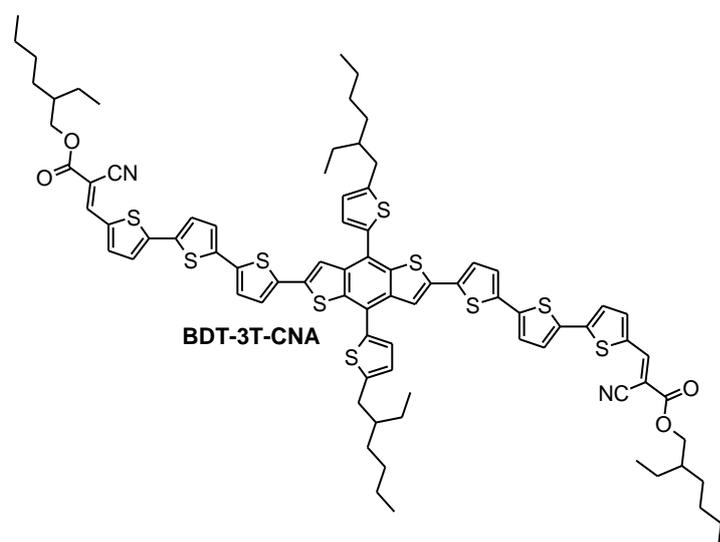
2,2'-(((4,8-бис(5-(2-этилгексил)тиофен-2-ил)бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*])дитиофен-2,6-диил)бис([2,2'-битиофен]-5',5'-диил)бис(этан-1-ил-1-илиден))дималонитрил



(BDT-2T-DCV) получали аналогичным соединению **5T-CNA** способом, используя соединение **34b** (0.66 г, 0.7 ммоль), малонитрил (0.13 г, 2.0 ммоль) и 20 мл сухого пиридина. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – дихлорметан) и последующего переосаждения из смеси ТГФ:гексан,

соединение **BDT-2T-DCV** (0.29 г, выход 36%) было получено в виде черного порошка ($T_{пл} = 246$ °С). ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.88 – 1.05 (перекрывающиеся сигналы, 12H); 1.29 – 1.54 (перекрывающиеся сигналы, 16H); 1.72 (м, 2H, $m = 5$, $J = 6.71$ Гц); 2.63 (с, 6H); 2.91 (д, 4H, $J = 6.71$ Гц); 6.95 (д, 2H, $J = 3.36$ Гц); 7.17 – 7.33 (перекрывающиеся сигналы, 8H); 7.61 (с, 2H); 7.91 (д, 2H, $J = 3.66$ Гц). Рассчитано (%) для $\text{C}_{60}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{S}_8$: С, 66.26; Н, 5.00; N, 5.15; S, 23.58. Найдено: С, 66.16; Н, 5.03; N, 5.11; S, 23.41. MALDI-MS: найдено m/z 1086.2; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 1086.2.

Бис(2-этилгексил)(2*E*,2'*E*)-3,3'-(((4,8-бис(5-(2-этилгексил)тиофен-2-ил)бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*])дитиофен-2,6-диил)бис(2,2':5',2''-тертиен-5'',5'-диил)бис(2-



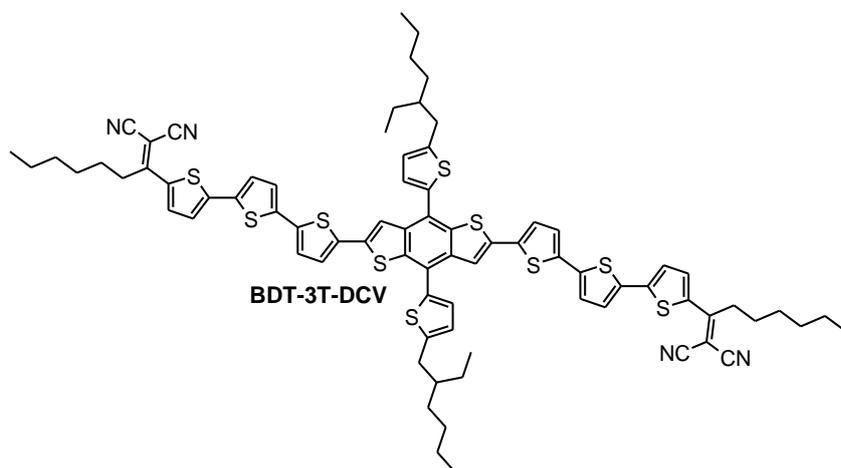
цианоакрилат) (BDT-3T-CNA)

получали аналогичным соединению **5T-CNA** способом, используя соединение **34c** (1.41 г, 1.3 ммоль), 2-этилгексилцианоацетат (0.74 г, 3.8 ммоль) и 50 мл сухого пиридина. Соединение **BDT-3T-CNA** характеризуется крайне низкими значениями растворимости

(растворимость в хлороформе $\ll 1$ г/л), что делает невозможным процесс его

очистки и выделения в индивидуальном состоянии. Реакционный выход, согласно ГПХ, составил 75%.

2,2'-(((4,8-бис(5-(2-этилгексил)тиофен-2-ил)бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*])дитиофен-2,6-диил)бис(2,2':5',2''-тертиен-5'',5-диил)бис(гептан-1-ил-1-илиден))

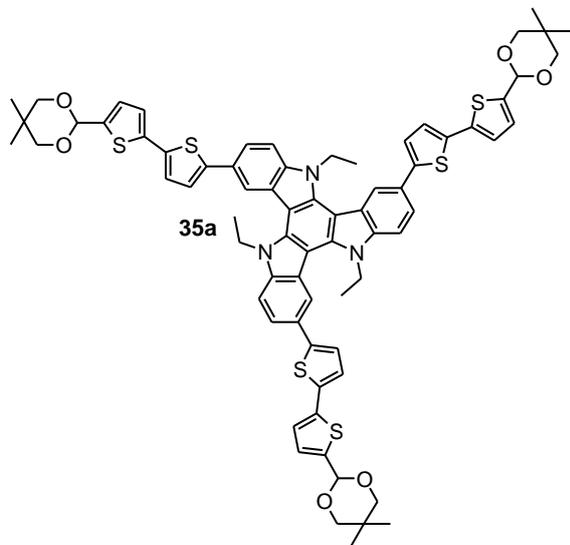


дималононитрил
(BDT-3T-DCV) получали аналогичным соединению **5T-CNA** способом, используя соединение **34d** (1.80 г, 1.4 ммоль), малононитрил (0.28 г, 4.2 ммоль) и 55 мл сухого пиридина.

После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – дихлорметан) и последующего переосаждения из смеси ТГФ:гексан, соединение **BDT-3T-DCV** (1.40 г, выход 73%) было получено в виде черного порошка ($T_{пл} = 217\text{ }^{\circ}\text{C}$). ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.85 (т, 6H, $J = 7.02$ Гц); 0.93 – 1.07 (перекрывающиеся сигналы, 12H); 1.21 – 1.53 (перекрывающиеся сигналы, 28H); 1.57 – 1.83 (перекрывающиеся сигналы, 6H); 2.76 (т, 4H, $J = 7.33$ Гц); 2.92 (д, 4H, $J = 6.71$ Гц); 6.94 (т, 6H, $J = 3.36$ Гц); 7.02 (д, 2H, $J = 3.97$ Гц); 7.10 (д, 2H, $J = 4.28$ Гц); 7.13 (д, 2H, $J = 3.97$ Гц); 7.25 – 7.28 (перекрывающиеся сигналы, 2H); 7.40 (с, 2H); 7.83 (д, 2H, $J = 4.27$ Гц). Рассчитано (%) для $\text{C}_{78}\text{H}_{78}\text{N}_4\text{S}_{10}$: C, 67.30; H, 5.65; N, 4.02; S, 23.03. Найдено: C, 67.32; H, 5.65; N, 4.02; S, 23.02. MALDI-MS: найдено m/z 1390.3; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 1390.3.

3,8,13-трис[5'-(5,5-диметил-1,3-диоксан-2-ил)-2,2'-битиен-5-ил]-5,10,15-

триэтил-10,15-дигидро-5H-дииндоло[3,2-a:3',2'-c]карбазол (35a) получали

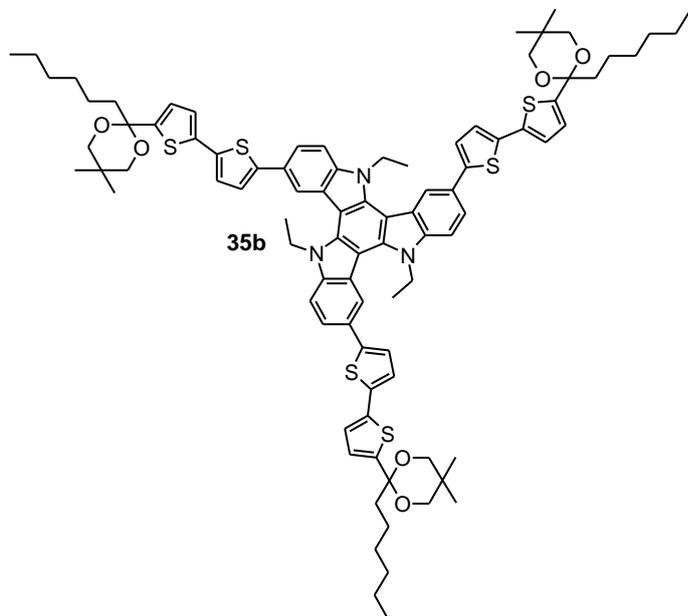


аналогичным соединению **29a** способом, используя соединение **10a** (4.90 г, 12.1 ммоль), соединение **28a** (2.14 г, 3.2 ммоль) Pd(PPh₃)₄ (209 мг, 0.2 ммоль) и 18 мл 2 М раствора Na₂CO₃ в смеси толуол/этанол (125/18 мл). После очистки методом перекристаллизации из ТГФ, соединение **35a** (3.25 г, выход 80%) было получено в виде желтого порошка

($T_{\text{пл}} = 290$ °С). Рассчитано (%) для C₇₂H₆₉N₃O₆S₆: С, 68.38; Н, 5.50; N, 3.32; S, 15.21. Найдено: С, 68.62; Н, 5.69; N, 3.30; S, 15.14.

3,8,13-трис[5'-(2-гексил-5,5-диметил-1,3-диоксан-2-ил)-2,2'-битиен-5-ил]-5,10,

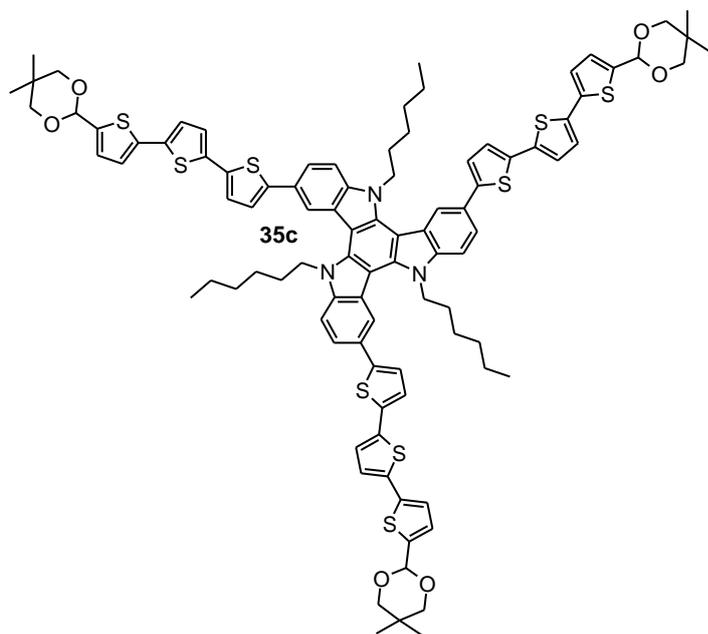
15-триэтил-10,15-дигидро-5H-дииндоло[3,2-a:3',2'-c]карбазол (35b) получали



аналогичным соединению **29a** способом, используя соединение **10c** (4.24 г, 8.7 ммоль), соединение **28a** (1.60 г, 2.4 ммоль) Pd(PPh₃)₄ (150 мг, 0.1 ммоль) и 13 мл 2 М раствора Na₂CO₃ в смеси толуол/этанол (90/14 мл). После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол:гексан = 5:1),

соединение **35b** (2.24 г, выход 61%) было получено в виде желтого порошка ($T_{\text{пл}} = 113$ °С). Рассчитано (%) для C₉₀H₁₀₅N₃O₆S₆: С, 71.25; Н, 6.98; N, 2.77; S, 12.68. Найдено: С, 71.50; Н, 7.24; N, 2.73; S, 12.58. MALDI-MS: найдено m/z 1516.0; рассчитано для [M]⁺ 1515.6.

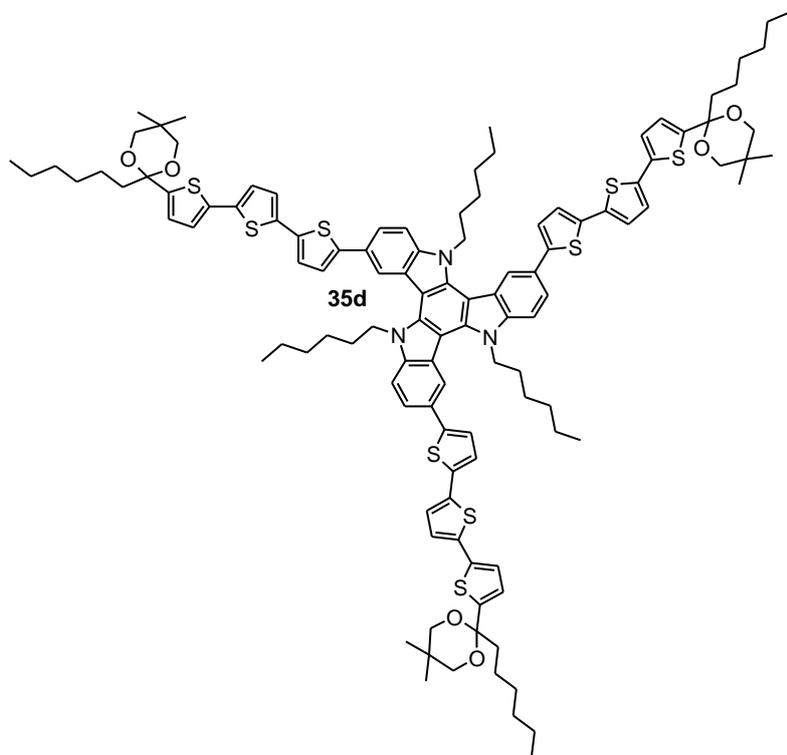
3,8,13-трис[5''-(5,5-диметил-1,3-диоксан-2-ил)-2,2':5',2''-тертиен-5-ил]-5,10,15-тригексил-10,15-дигидро-5H-дииндоло[3,2-a:3',2'-c]карбазол (35c) получали



аналогичным соединению **29a** способом, используя соединение **12a** (2.50 г, 5.1 ммоль), соединение **28b** (1.14 г, 1.4 ммоль) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (177 мг, 0.2 ммоль) и 8 мл 2 М раствора Na_2CO_3 в смеси толуол/этанол (60/10 мл). После очистки методом перекристаллизации из ТГФ, соединение **35c** (2.11 г, выход 92%) было получено в виде желтого

порошка ($T_{\text{пл}} = 230\text{ }^\circ\text{C}$).

3,8,13-трис[5''-(2-гексил-5,5-диметил-1,3-диоксан-2-ил)-2,2':5',2''-тертиен-5-ил]-5,10,15-тригексил-10,15-дигидро-5H-дииндоло[3,2-a:3',2'-c]карбазол (35d)

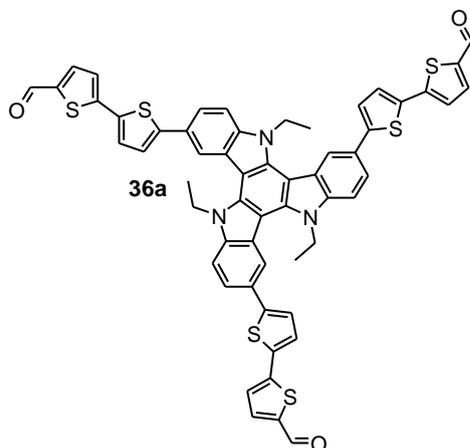


получали аналогичным соединению **29a** способом, используя соединение **12c** (4.51 г, 7.9 ммоль), соединение **28b** (1.36 г, 1.6 ммоль) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (137 мг, 0.1 ммоль) и 12 мл 2 М раствора Na_2CO_3 в смеси толуол/этанол (90/14 мл). После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол:гексан = 10:1),

соединение **35d** (3.00 г, выход 95%) было получено в виде желтого порошка. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.63 – 0.77 (перекрывающиеся сигналы, 18H); 0.86 (т, 9H, $J = 5.80$ Гц); 1.07 – 1.50 (перекрывающиеся сигналы, 51H); 1.79 – 2.05

(перекрывающиеся сигналы, 12H); 3.42 (дд, 12H, $J_1 = 10.98$ Гц, $J_2 = 78.74$ Гц); 4.73 (перекрывающиеся сигналы, 6H); 6.88 (д, 3H, $J = 3.66$ Гц); 7.06 – 7.25 (перекрывающиеся сигналы, 15H); 7.49 (дд, 6H, $J_1 = 8.54$ Гц, $J_2 = 34.18$ Гц); 8.31 (с, 3H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 13.94; 14.12; 21.94; 22.59; 22.65; 22.83; 23.18; 26.62; 29.35; 29.86; 30.00; 31.57; 31.85; 45.05; 47.08; 71.90; 100.31; 103.00; 110.66; 118.71; 121.14; 122.71; 123.18; 123.46; 123.77; 124.16; 124.55; 125.91; 126.96; 135.06; 135.75; 136.55; 137.39; 139.06; 140.56; 143.70; 145.17 Рассчитано (%) для $\text{C}_{114}\text{H}_{135}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_9$: С, 70.88; Н, 7.04; N, 2.18; S, 14.94. Найдено: С, 71.02; Н, 7.06; N, 2.17; S, 14.90.

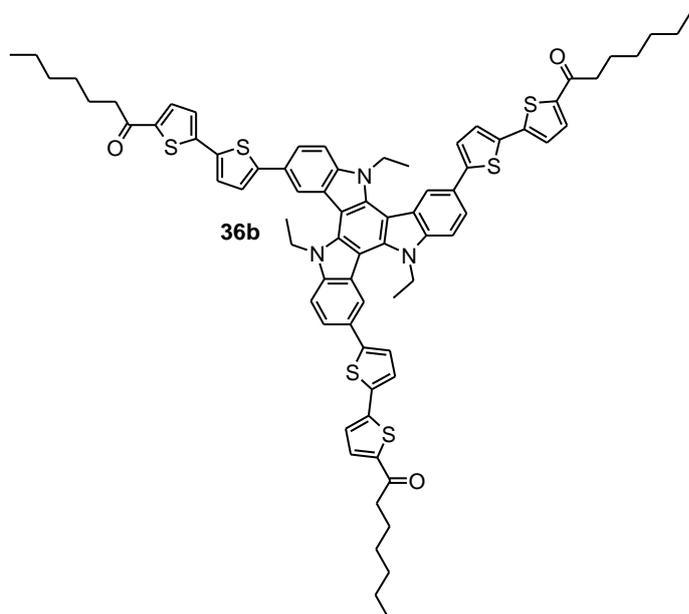
5',5'',5'''-(5,10,15-триэтил-10,15-дигидро-5H-дииндоло[3,2-a:3',2'-c]карбазол-3,8,13-триил)трис(2,2'-битиофен-5-карбальдегид) (36a) получали аналогичным



соединению **34a** способом, используя соединение **35a** (3.15 г, 2.5 ммоль), 1 М раствор HCl (8.0 мл, 8.0 ммоль) и 125 мл ТГФ. После очистки методом перекристаллизации из толуола, соединение **36a** (2.38 г, выход 95%) было получено в виде оранжевого порошка ($T_{\text{пл}} = 255$ °С). Рассчитано (%) для $\text{C}_{57}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_6$: С, 68.03; Н, 3.91; N, 4.18; S, 19.12.

Найдено: С, 68.13; Н, 3.85; N, 4.15; S, 19.03.

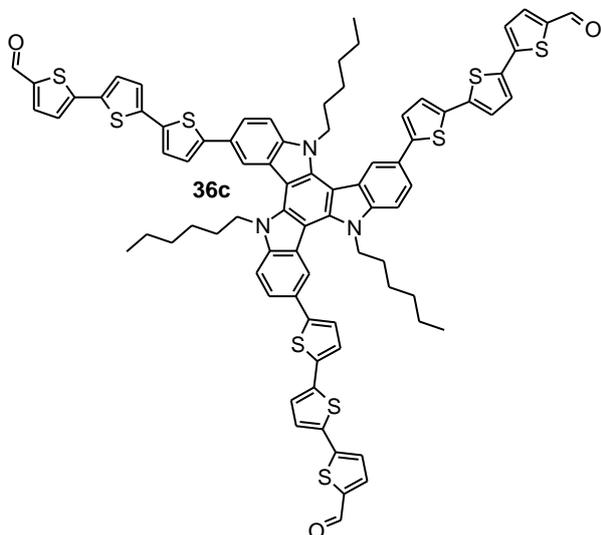
1,1',1''-[(5,10,15-триэтил-10,15-дигидро-5*H*-дииндоло[3,2-*a*:3',2'-*c*]карбазол-3,8,13-триил)трис(2,2'-битиен-5',5-диил)]тригептан-1-он (36b) получали



аналогичным соединению **34a** способом, используя соединение **35b** (2.14 г, 1.4 ммоль), 1 М раствор HCl (4.0 мл, 4.0 ммоль) и 85 мл ТГФ. После очистки методом перекристаллизации из толуола, соединение **36a** (1.74 г, выход 98%) было получено в виде оранжевого порошка ($T_{пл} = 273\text{ }^{\circ}\text{C}$). ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.85 – 0.96

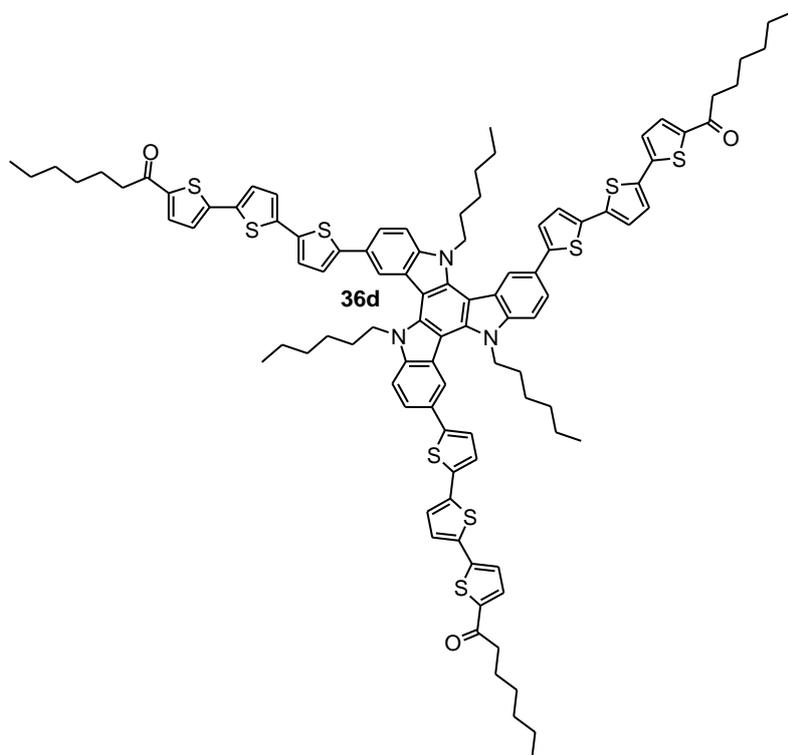
(перекрывающиеся сигналы, 9H); 1.26 – 1.46 (перекрывающиеся сигналы, 18H); 1.66 – 1.85 (перекрывающиеся сигналы, 15H); 2.87 (т, 6H, $J = 7.63$ Гц); 4.88 (перекрывающиеся сигналы, 6H); 7.17 (д, 3H, $J = 3.66$ Гц); 7.23 – 7.26 (перекрывающиеся сигналы, 3H); 7.29 (д, 3H, $J = 3.96$ Гц); 7.53 – 7.69 (перекрывающиеся сигналы, 9H); 8.86 (с, 3H). Рассчитано (%) для $\text{C}_{75}\text{H}_{75}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_6$: С, 71.56; Н, 6.01; N, 3.34; S, 15.28. Найдено: С, 71.79; Н, 6.05; N, 3.31; S, 15.19. MALDI-MS: найдено m/z 1256.9; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 1257.4.

5'',5''',5''''-(5,10,15-тригексил-10,15-дигидро-5*H*-дииндоло[3,2-*a*:3',2'-*c*]карбазол-2,7,12-триил)трис(2,2':5',2''-тертиофен-5-карбальдегид) (36c)



получали аналогичным соединению **34a** способом, используя соединение **35c** (1.56 г, 1.0 ммоль), 1 М раствор HCl (12.0 мл, 12.0 ммоль) и 550 мл ТГФ. После очистки методом перекристаллизации из толуола, соединение **36a** (1.25 г, выход 95%) было получено в виде оранжевого порошка ($T_{пл} = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$).

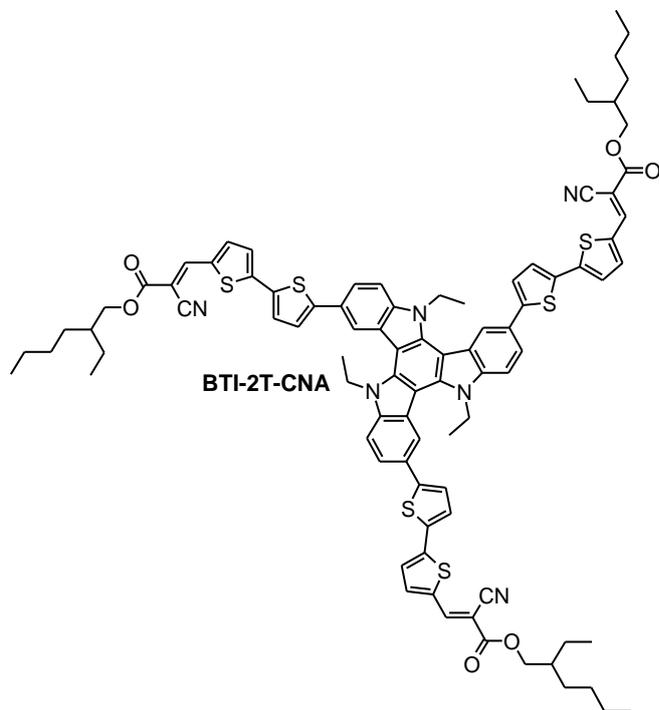
1,1',1''-[(5,10,15-тригексил-10,15-дигидро-5H-дииндоло[3,2-a:3',2'-c]карбазол-2,7,12-триил)трис(2,2':5',2''-тертиен-5'',5-диил)]тригептан-1-он (36d) получали



аналогичным соединению **34a** способом, используя соединение **35d** (2.93 г, 1.5 ммоль), 1 М раствор HCl (5.0 мл, 5.0 ммоль) и 120 мл ТГФ. После очистки методом перекристаллизации из толуола, соединение **36d** (2.21 г, выход 87%) было получено в виде оранжевого порошка ($T_{пл} = 194\text{ }^{\circ}\text{C}$). ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.73

(т, 9H, $J = 6.71$ Гц); 0.90 (т, 9H, $J = 6.71$ Гц); 1.04 – 1.26 (перекрывающиеся сигналы, 18H); 1.27 – 1.44 (перекрывающиеся сигналы, 18H); 1.74 (м, 6H, $m = 5$, $J = 6.41$ Гц); 1.83 (перекрывающиеся сигналы, 6H); 2.85 (т, 6H, $J = 7.63$ Гц); 4.45 – 4.67 (перекрывающиеся сигналы, 6H); 7.01 – 7.20 (перекрывающиеся сигналы, 15H); 7.36 (д, 3H, $J = 8.85$ Гц); 7.51 – 7.61 (перекрывающиеся сигналы, 6H); 8.16 (с, 3H).

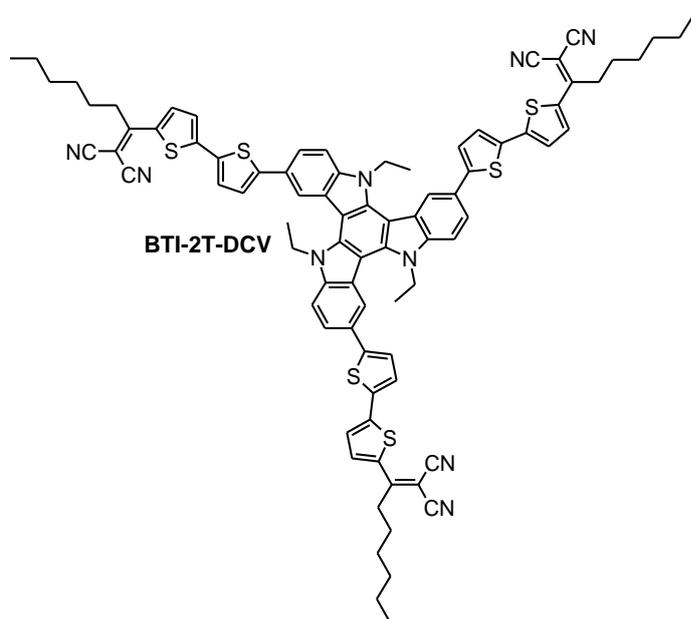
Трис(2-этилгексил)(2*E*,2'*E*,2''*E*)-3,3',3''-[(5,10,15-триэтил-10,15-дигидро-5*H*-дииндоло[3,2-*a*:3',2'-*c*]карбазол-3,8,13-триил)трис(2,2'-битиен-5',5-диил)]трис(2-цианоакрилат) (ВТИ-2Т-СНА) получали аналогичным соединению



5Т-СНА способом, используя соединение **36a** (2.20 г, 2.2 ммоль), 2-этилгексилцианоацетат (1.94 г, 9.8 ммоль) и 110 мл сухого пиридина. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – дихлорметан) и последующего переосаждения из смеси ТГФ:гексан, соединение **ВТИ-2Т-СНА** (2.09 г, выход 62%) было получено в виде черного порошка ($T_{пл} = 231\text{ }^{\circ}\text{C}$). ЯМР ^1H

(250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.90 – 1.01 (перекрывающиеся сигналы, 18H); 1.30 – 1.78 (перекрывающиеся сигналы, 36H); 4.21 (д, 6H, $J = 5.19$ Гц); 4.63 (перекрывающиеся сигналы, 6H); 7.14 (дд, 6H, $J_1 = 1.83$ Гц, $J_2 = 3.97$ Гц); 7.23 – 7.27 (перекрывающиеся сигналы, 3H); 7.39 (д, 3H, $J = 8.55$ Гц); 7.49 – 7.68 (перекрывающиеся сигналы, 6H); 8.11 (с, 3H); 8.17 (с, 3H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 11.04; 13.97; 16.06; 22.98; 23.98; 29.04; 30.53; 30.72; 39.05; 41.80; 68.96; 97.58; 103.18; 110.43; 116.01; 118.88; 121.21; 123.06; 123.36; 123.74; 125.32; 125.56; 127.59; 128.23; 129.04; 133.54; 133.97; 138.96; 140.67; 145.74; 147.80; 148.60; 163.13; 206.22. Рассчитано (%) для $\text{C}_{90}\text{H}_{90}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_6$: С, 70.01; Н, 5.87; N, 5.44; S, 12.46. Найдено: С, 69.98; Н, 5.91; N, 5.41; S, 12.45.

2,2',2''-[(5,10,15-триэтил-10,15-дигидро-5*H*-дииндоло[3,2-*a*:3',2'-*c*]карбазол-3,8,13-триил)трис(2,2'-битиен-5',5-диилгепт-1-ил-1-илиден)]

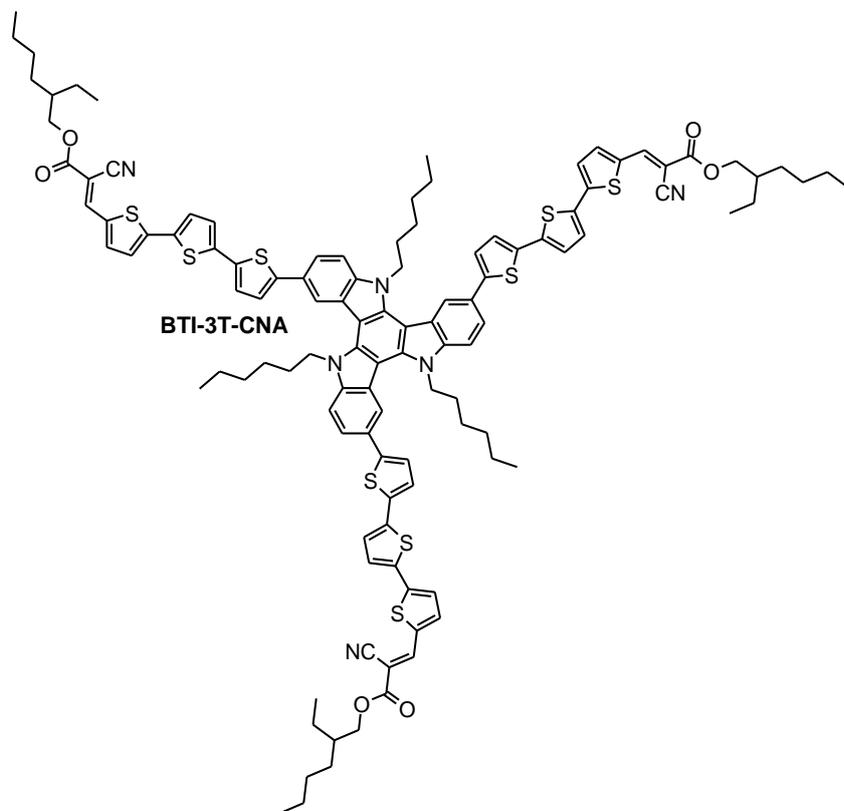


трималонитрил (BTI-2T-DCV)

получали аналогичным соединению **5T-CNA** способом, используя соединение **36b** (1.70 г, 1.4 ммоль), малонитрил (0.80 г, 12.2 ммоль) и 80 мл сухого пиридина. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – хлороформ) и последующего переосаждения из смеси ТГФ:гексан, соединение

BTI-2T-DCV (1.40 г, выход 74%) было получено в виде черного порошка ($T_{\text{пл}} = 231$ °С). ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.85 – 0.96 (перекрывающиеся сигналы, 9H); 1.28 – 1.53 (перекрывающиеся сигналы, 18H); 1.65 – 1.78 (перекрывающиеся сигналы, 15H); 2.89 (т, 6H, $J = 7.02$ Гц); 4.86 (перекрывающиеся сигналы, 6H); 7.19 – 7.26 (перекрывающиеся сигналы, 6H); 7.31 (д, 3H, $J = 3.96$ Гц); 7.51 – 7.68 (перекрывающиеся сигналы, 6H); 7.91 (д, 3H, $J = 4.27$ Гц); 8.34 (с, 3H). Рассчитано (%) для $\text{C}_{84}\text{H}_{75}\text{N}_9\text{S}_6$: С, 71.91; Н, 5.39; N, 8.99; S, 13.71. Найдено: С, 71.80; Н, 5.42; N, 8.92; S, 13.54. MALDI-MS: найдено m/z 1401.9; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 1401.5.

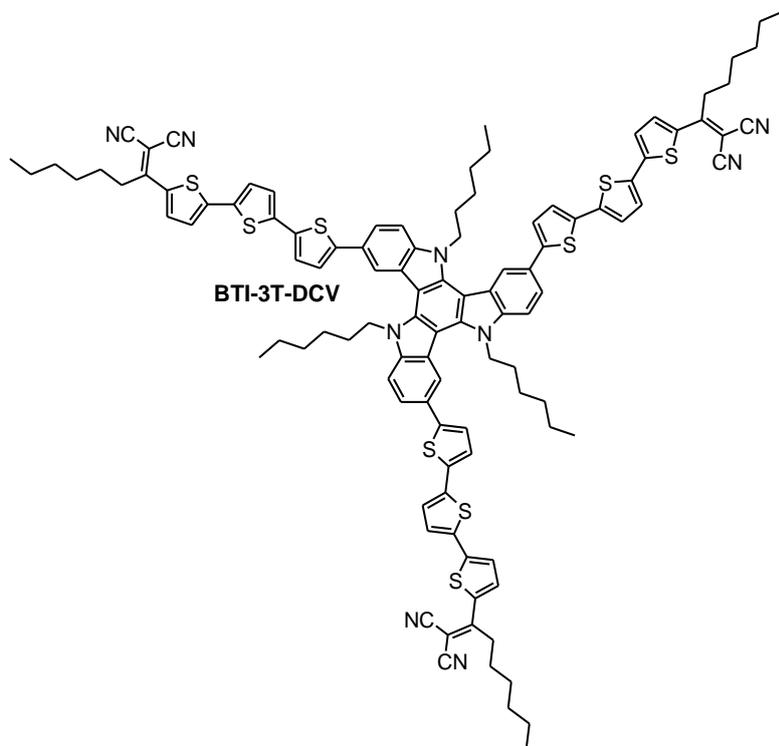
Трис(2-этилгексил)(2*E*,2'*E*,2''*E*)-3,3',3''-[(5,10,15-тригексил-10,15-дигидро-5*H*-дииндоло[3,2-*a*:3',2'-*c*]карбазол-2,7,12-триил)трис(2,2':5',2''-тертиен-5'',5-диил)]трис(2-цианоакрилат) (ВТИ-3Т-СНА) получали аналогичным соединению



5Т-СНА способом, используя соединение **36с** (1.21 г, 0.9 ммоль), 2-этилгексилцианоацетат (0.76 г, 3.8 ммоль) и 70 мл сухого пиридина. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – хлороформ:гексан = 3:1) и последующего пересаживания из смеси ТГФ:гексан, соединение

ВТИ-3Т-СНА (1.12 г, выход 67%) было получено в виде черного порошка ($T_{пл} = 128\text{ }^{\circ}\text{C}$). ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.77 (т, 9H, $J = 5.49$ Гц); 0.89 – 1.01 (перекрывающиеся сигналы, 18H); 1.06 – 1.24 (перекрывающиеся сигналы, 18H); 1.29 – 1.53 (перекрывающиеся сигналы, 24H); 1.66 – 1.88 (перекрывающиеся сигналы, 9H); 4.02 – 4.39 (перекрывающиеся сигналы, 12H); 6.89 (д, 3H, $J = 3.36$ Гц); 6.95 – 7.19 (перекрывающиеся сигналы, 15H); 7.40 (дд, 3H, $J_1 = 3.66$ Гц, $J_2 = 6.11$ Гц); 7.50 (д, 3H, $J = 3.96$ Гц); 7.86 (с, 3H); 8.13 (с, 3H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 11.00; 14.09; 22.77; 22.98; 23.71; 26.80; 28.90; 30.14; 30.27; 31.66; 38.71; 46.73; 68.79; 96.97; 102.21; 109.93; 115.99; 117.67; 120.65; 122.23; 122.75; 123.65; 125.15; 125.24; 127.09; 133.30; 133.82; 133.88; 138.45; 139.37; 139.89; 140.14; 145.69; 145.82; 147.22; 163.01. Рассчитано (%) для $\text{C}_{114}\text{H}_{120}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_9$: С, 69.90; Н, 6.17; N, 4.29; S, 14.73. Найдено: С, 69.93; Н, 6.20; N, 4.27; S, 14.72.

2,2',2''-[(5,10,15-тригексил-10,15-дигидро-5H-дииндоло[3,2-a:3',2'-c]карбазол-2,7,12-триил)трис(2,2':5',2''-тертиен-5'',5-диилгепт-1-ил-1-илиден)]



трималонитрил

(BTI-3T-DCV) получали аналогичным соединению **5T-CNA** способом, используя соединение **36d** (2.06 г, 1.2 ммоль), малонитрил (0.24 г, 3.7 ммоль) и 40 мл сухого пиридина. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – хлороформ) и последующего переосаждения

из смеси ТГФ:гексан, соединение **BTI-3T-DCV** (1.70 г, выход 76%) было получено в виде черного порошка ($T_{пл} = 172\text{ }^{\circ}\text{C}$). ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.65 – 0.80 (перекрывающиеся сигналы, 9H); 0.85 – 0.98 (перекрывающиеся сигналы, 9H); 1.07 – 1.52 (перекрывающиеся сигналы s, 36H); 1.68 (м, 6H, $m = 5$, $J = 5.45$ Гц); 1.94 (перекрывающиеся сигналы, 6H); 2.87 (т, 6H, $J = 6.77$ Гц); 4.63 (перекрывающиеся сигналы, 6H); 7.03 – 7.23 (перекрывающиеся сигналы, 15H); 7.42 (д, 3H, $J = 7.76$ Гц); 7.56 (д, 3H, $J = 5.78$ Гц); 7.87 (д, 3H, $J = 3.63$ Гц); 8.17 (с, 3H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 13.83; 13.86; 22.43; 22.55; 26.67; 29.23; 30.00; 30.43; 31.31; 31.58; 37.52; 47.37; 103.66; 110.88; 113.79; 114.67; 118.99; 121.41; 122.93; 123.79; 124.14; 124.68; 125.63; 125.99; 127.28; 133.36; 134.35; 134.98; 135.40; 139.40; 140.24; 141.13; 146.38; 146.58; 166.09. Рассчитано (%) для $\text{C}_{108}\text{H}_{105}\text{N}_9\text{S}_9$: С, 71.37; Н, 5.82; N, 6.94; S, 15.88. Найдено: С, 71.46; Н, 5.85; N, 6.89; S, 15.78.

2.3. Методы исследования и физико-химического анализа

Ядерно-магнитный резонанс. ЯМР ^1H спектры были записаны с помощью спектрометра “Bruker WP-250 SY”, работающего на частоте 250.13 МГц и используя остаточный сигнал растворителя CDCl_3 (7.25 м.д.) или DMSO-d_6 (2.50 м.д.) в качестве внутреннего стандарта. ЯМР ^{13}C спектры были записаны с помощью спектрометра “Bruker Avance II 300” на частоте 75 МГц. В случае ^1H ЯМР спектроскопии вещества анализировались в 1% растворе дейтерорастворителя. В случае ^{13}C ЯМР спектроскопии вещества анализировались в 5% растворе дейтерорастворителя. Полученные спектры обрабатывались с помощью программного обеспечения “ACD Labs software”.

Гель-проникающая хроматография. Аналитический анализ ГПХ проводили с использованием прибора “Shimadzu” (Япония), оснащенного двумя типами детекторов: рефрактометр RID-10A и диодная матрица SPD-M10AVP; на колонке “Phenomenex” (США) 7.8 x 300 мм, заполненной сорбентом “Phenogel” с размерами пор 500 Å. В качестве элюента использовали ТГФ со скоростью потока растворителя 1 мл/мин.

Масс-спектрометрия. Масс-спектры, полученные с использованием метода матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации с времяпролетным детектором (MALDI-TOF), были записаны с помощью прибора “Autoflex II Bruker (FWHM 18000)”, оснащенного азотным лазером (рабочая длина волны 337 нм) и времяпролетным детектором, работающим в режиме отражения. Образцы наносились на полированную стальную подложку. 2,5-Дигидробензойная кислота (ДНВ) (Acros, 99%) и α -циано-4-гидроксикоричная кислота (НССА) (Acros, 99%) были использованы в качестве матрицы. Ускоряющее напряжение составило 20 кВ. Спектры записывались в режиме положительных ионов. Результирующие спектры представляли собой сумму 300 спектров, полученных в разных точках образца.

Элементный анализ. Содержание углерода, азота и водорода определяли с использованием автоматического анализатора “CE 1106” (Italy). Для анализа

содержания серы применяли титрование по методу осаждения с использованием BaCl_2 .

Микроволновый синтез. Реакции конденсации Кневенагеля проводили с использованием микроволнового реактора “Discovery”, (СЕМ, США), используя стандартный метод “Open Vessel”, мощность микроволнового излучения 30 Вт.

Измерение растворимости. Растворимость целевых соединений изучали в их насыщенных растворах хлороформа (в случае **5T-DCV**, **5T-CNA**, **7T-DCV**, **7T-CNA**, **BDT-2T-DCV**, **BDT-2T-CNA** и **BDT-3T-DCV** олигомеров) или *o*-ДХБ (в случае **BTI-2T-DCV**, **BTI-2T-CNA**, **BTI-3T-DCV** и **BTI-3T-CNA** олигомеров), полученных путем растворения избытка анализируемого материала в 1 мл выбранного растворителя. После чего полученная взвесь отфильтровывалась через шприц-фильтр (мембрана ПТФЭ, диаметр пор 0.25 мкм). Растворитель упаривали при пониженном давлении, после чего сухой остаток сушили в вакууме при 100 °С до постоянного значения массы, которое и принимали за целевое значение растворимости исследуемого олигомера.

Термогравиметрический анализ. Анализ ТГА проводили с использованием прибора “Mettler Toledo TG50”, снабженного МЗ микробалансиром, позволяющим определять вес навесок в интервале масс от 0 до 150 мг с точностью определения веса образца до 1 мкг. Измерение проводилось в динамическом режиме в интервале температур 30 ÷ 700 °С. Скорость нагрева / охлаждения составила 10 °С/мин. Каждое целевое соединение анализировалось дважды: на воздухе и в инертной атмосфере азота (скорость потока 200 мл/мин).

Дифференциально-сканирующая калориметрия. Анализ ДСК проводили с использованием прибора “Mettler Toledo DSC30” в интервале температур 20 °С ÷ 300 °С в инертной атмосфере азота (скорость потока 50 мл/мин) для всех целевых соединений. Скорость нагрева / охлаждения в случае олигомеров **5T-DCV**, **5T-CNA**, **7T-DCV**, **7T-CNA**, **BDT-2T-DCV**, **BDT-2T-CNA** и **BDT-3T-DCV** составила 10 °С/мин; в случае олигомеров **BTI-2T-DCV**, **BTI-2T-CNA**, **BTI-3T-DCV** и **BTI-3T-CNA** – 20 °С/мин.

Абсорбционная спектроскопия. Спектры поглощения целевых соединений в растворах и пленках были записаны с помощью прибора “Shimadzu UV-2501PC” (Япония), используя стандартные 10 мм фотометрические кварцевые кюветы. В случае олигомеров **5T-DCV**, **5T-CNA**, **7T-DCV**, **7T-CNA**, **BDT-2T-DCV**, **BDT-2T-CNA** и **BDT-3T-DCV** спектры были записаны для растворов хлороформа (концентрация 10^{-5} М); в случае олигомеров **BTI-2T-DCV**, **BTI-2T-CNA**, **BTI-3T-DCV** и **BTI-3T-CNA** спектры были записаны для растворов ТГФ (концентрация 10^{-5} М). Тонкие пленки для регистрации спектров поглощения в пленках были получены из соответствующих растворов хлороформа или ТГФ методом вращающейся подложки на стекле.

Циклическая вольтамперометрия. Анализ ЦВА проводили с использованием потенциостата “IPC-Pro M”. Пленки были подготовлены непосредственно перед экспериментом отдельно для измерений процессов окисления и восстановления путем многократного последовательного погружения стеклоуглеродного электрода в раствор исследуемого материала в чистом *o*-ДХБ. Измерения проводили в растворе ацетонитрила с использованием 0.1 М Bu_4NPF_6 в качестве фонового электролита. Скорость развертки составляла $200 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. В качестве рабочего электрода использовался стеклоуглеродный электрод. Потенциалы измеряли относительно насыщенного каломельного электрода. Уровни энергии ВЗМО и НСМО были рассчитаны с использованием первых формальных потенциалов окисления и восстановления, полученных из экспериментов ЦВА, по следующим формулам:

$$\text{НСМО} = e(\varphi_{\text{red}} + 4.40) \text{ (эВ)} \text{ и } \text{ВЗМО} = -e(\varphi_{\text{ox}} + 4.40) \text{ (эВ)} \text{ [134,135].}$$

Конформационный поиск и оптимизация молекулярных геометрий. Из-за внутренней гибкости, звездообразные структуры олигомеров **BTI-2T-DCV**, **BTI-2T-CNA**, **BTI-3T-DCV** и **BTI-3T-CNA** были первоначально подвергнуты конформационному поиску с помощью программы SCAN из пакета программного обеспечения для молекулярного моделирования Tinker 8.7.1 [136] и силового поля MMFF94 [137–140]. Для каждого олигомера десять низкоэнергетических структур, полученных в результате конформационного поиска на основе силового поля

MMFF94, были дополнительно оптимизированы с помощью функционала GGA PBE метода теории функционала плотности [141] и полноэлектронных двухэкспонентных базисов $\lambda 1$ [142], реализованных в программе PRIRODA 13 [143]. В соответствии с собственными значениями аналитически рассчитанной матрицы Гессiana, все геометрии отвечали минимумам полной электронной энергии. Поступательные, вращательные и колебательные статсуммы для термических поправок необходимых для получения полных свободных энергий Гиббса были вычислены в приближениях идеального газа, жесткого ротора и гармонического осциллятора. Температура, используемая в расчетах термодинамических поправок, была взята равной 298.15 K во всех случаях.

Оценка энергии в одной точке (оптимизированной геометрии). Наиболее стабильные конформеры всех олигомеров согласно полным свободным энергиям Гиббса были использованы для расчета их электронных свойств с помощью гибридного функционала GGA B3LYP DFT [144–146], RIJCOSX-приближения [147] и полноэлектронного трехэкспонентных базисных наборов def2-tzvp, реализованные в пакете программ ORCA 4.2.

2.4. Изготовление и тестирование прототипов нефуллереновых ОСБ

Прототипы нефуллереновых ОСБ были получены согласно следующей процедуре. Вначале стеклянную подложку, покрытую смешанным оксидом индия-титана (ITO) (Xin Yan Technology Limited, Китай), очищали с помощью ультразвука с использованием сурфактанта и изопропанола. Поверхность очищенной подложки дополнительно облучалась с использованием УФ-лампы “Photo Surface Processor PL16-110” (Sen Lights Corporation, 15 мВт/см², 254 нм). Затем на очищенную поверхность ITO из раствора хлороформа наносился слой поли(этилендиокситиофен):полистиролсульфоната (PEDOT:PSS) (CLEVIOS P VP AI 4083, Heraeus GmbH, Германия) толщиной 50 нм с использованием метода вращающейся подложки (3000 об./мин) и последующим термическим отжигом при 140 °С в течение 15 минут. После полного высыхания, на поверхность PEDOT:PSS из раствора хлороформа методом вращающейся подложки (3000 об./мин) наносился активный слой, представленный смесью исследуемого донорного олигомера и IDIC, общей концентрацией 10 г/л, итоговая толщина устройства на текущем этапе составляла 100 ± 10 нм. Нанесенный активный слой, если это требовалось, подвергался дополнительному температурному отжигу (в соответствии с данными ДСК) и/или отжигу в парах растворителя (хлороформа). После чего тонкий слой 2,9-бис[3-(диметиламинооксид)пропил]антра[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']диизохинолин-1,3,8,10(2H,9H)-тетрона (PDINO) наносился поверх активного слоя при непосредственном вращении подложки (3000 об./мин) из раствора изопропилового спирта в концентрации 1 г/л. На финальном этапе Al электрод (толщиной 100 нм) напылялся при пониженном давлении с использованием установки вакуумного напыления “Univex 300” (Leybold) в инертной атмосфере аргона ($H_2O < 0.1$ м.д., $O_2 < 5$ м.д.). Таким образом были получены прототипы, содержащие восемь устройств на каждой подложке площадью 3 мм² каждое.

Все измерения полученных устройств проводились в инертной атмосфере аргона ($H_2O < 0.1$ м.д., $O_2 < 5$ м.д.). Вольтамперные характеристики ОСБ были

измерены с использованием прибора “SourceMeter 2400” (Keithley) в темновой фазе и при облучении симулятором солнечного света “Newport 67005” с интенсивностью излучения 100 мВт/см^2 (AM1.5G).

Спектры внешней квантовой эффективности. Спектры ВКЭ были записаны с использованием лазерного источника света “LDLS EQ-99X” (Energetiq), снабженного монохроматором “CS130-USB-3-MC” (Newport), датчиком мощности “S120UV” (Thorlabs) и источником-измерителем “SourceMeter 2400” (Keithley). С целью избежать более высоких порядков дифракции, дополнительно использовались фильтры KG3, GG400, OG550, RG850 (Newport) для спектральных диапазонов 380–500, 480–620, 600–920 и 900–1000 нм, соответственно.

Атомно-силовая микроскопия. Изучение морфологии поверхности активного слоя проводили с использованием атомно-силового микроскопа “SOLVER NEXT” (NT-MDT) в полуконтактном режиме измерения. Были использованы кантилеверы “HA_FM ETALON” (NT-MDT) с радиусом кривизны острия 10 нм, резонансными частотами 77–114 кГц и силовой постоянной 3.5–6.0 Н/м.

Подвижность носителей заряда. Подвижность носителей заряда определялась с помощью измерений тока, ограниченного пространственным зарядом (SCLC), на униполярных устройствах. Данные униполярные устройства изготавливались аналогично солнечным элементам, рассмотренным выше. Структура устройств для измерения дырочной подвижности была ITO / PEDOT:PSS / Активный Слой / MoO_3 / Ag. Структура устройств для измерения электронной подвижности: ITO / ZnO / Активный Слой / Ca. Слой ZnO наносился на слой ITO следующим образом: 100 мг дигидрата ацетата цинка растворяли в смеси 1 мл 2-метоксиэтанола и 27 мкл моноэтаноламина. Затем этот раствор наносили на слой ITO и отжигали при 140°C в течение 25 минут, в результате чего был получен слой ZnO толщиной 40 нм.

Согласно используемой SCLC модели и с учетом последовательного (R_s) и шунтирующего (R_{sh}) сопротивлений (в качестве нормировочных параметров)

подвижность заряда была рассчитана путем аппроксимации темновых кривых J – V униполярных устройств с использованием следующего уравнения:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu \frac{(V - V_{BI} - JSR_s)^2}{d^3} + \frac{V - JSR_s}{R_{sh}},$$

где $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; ε – диэлектрическая проницаемость (принятая за 3), d – толщина активного слоя (измеренная методом АСМ), V_{BI} – встроенное напряжение (нормировочный параметр).

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Синтез тиофеносодержащих Д–А олигомеров линейного и звездообразного строения

Для получения целевых тиофеносодержащих Д–А олигомеров линейного и звездообразного строения была разработана схема синтеза, которая во многом базируется на ранее предложенных в ИСПМ РАН методиках и подходах получения сопряженных Д–А соединений различного строения [84–86].

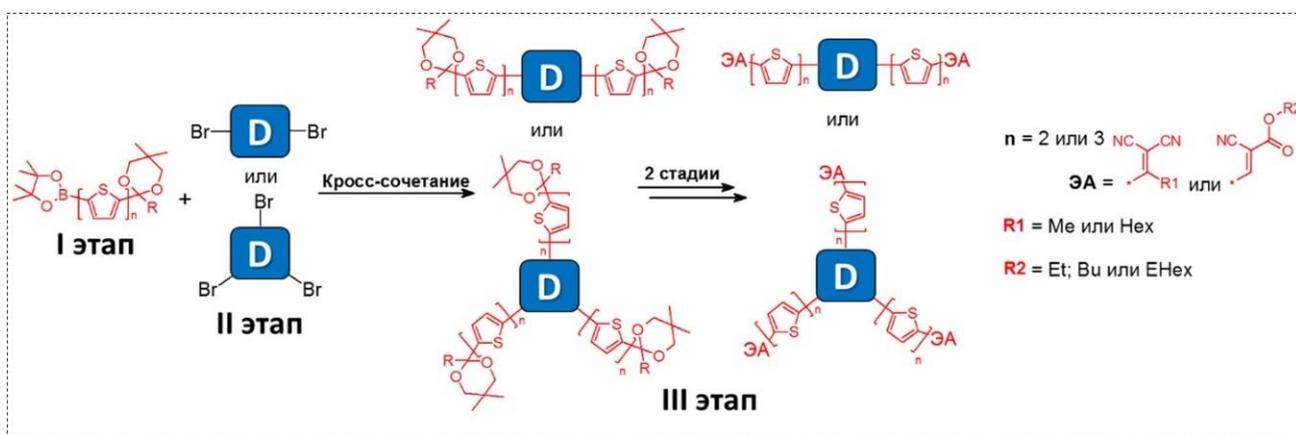


Рисунок 3.1 – Разработанная схема синтеза донорно-акцепторных олигомеров линейного и звездообразного строения

Концептуально, разработанная схема синтеза сводится к получению олиготиофеновых прекурсоров конечных молекул с карбонильными функциями с последующим проведением реакции конденсации Кневенагеля с малонитрилом или алкилцианоацетатом (Рисунок 3.1). Условно схему синтеза можно представить в виде трех основных этапов:

I этап – синтез монофункциональных бороновых эфиров олиготиофеновых ацеталей и кеталей;

II этап – синтез ди- или трибромидов центральных ЭД фрагментов;

III этап – синтез целевых Д–А олигомеров.

Рассмотрим детально каждый из этих этапов.

тиофенового кольца путем его взаимодействия с NBS в смеси хлороформа и ледяной уксусной кислоты с образованием 2-бром-3-октилтиофена (**3**) с высоким выходом (96%). Введение атома брома в положение 2, ближайшее к алкильной солубилизирующей группе, позволило на следующем этапе селективно получить 2-бром-3-октилтиофен-5-карбальдегид (**4a**) или 2-бром-3-октилтиофен-5-метилкетон (**4b**). Для получения тиофенальдегида **4a** использовали комбинацию реакций ненуклеофильного литирования исходного 2-бром-3-октилтиофена (**3**) с последующим формилированием путем взаимодействия его *in situ* образующегося монолитиевого производного с безводным ДМФА при -78°C . Выход реакции составил 91%. Для получения тиофенметилкетона (**4b**) была проведена реакция ацилирования по Фриделю – Крафтсу в присутствии хлорида олова (IV) в качестве кислоты Льюиса в сухом толуоле с выходом 76%. С целью возможности дальнейшего получения целевых бороновых эфиров посредством реакции литирования, как в случае альдегида (**4a**), так и в случае кетона (**4b**), требовалась постановка защитных групп на карбонильные функции. В качестве защитных групп были выбраны диоксановые (DiOX) 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) кислоты с одновременной азеотропной отгонкой образующейся в ходе реакции воды с применением насадки Дина – Старка. Выход **5a** и **5b** составил 98% и 93%, соответственно. Борорганические производные тиофена (**6a** и **6b**) были получены посредством взаимодействия их литиевых производных с 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксобороланом (IPTMDOB) 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, невысокие ввиду процессов осмоления, получение тертиофеновых бороновых эфиров (**12a** и **12c**) осуществляли посредством проведения реакции кросс-сочетания Сузуки между ранее полученными битиофеновыми бороновыми эфирами (**10a** или **10c**) и 2-бромтиофеном с добавлением 2М водного раствора основания карбоната натрия и каталитического количества $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ при кипячении в толуол–этанольной смеси. Таким образом были получены тертиофеновые ацеталь (**11a**) и кеталь (**11c**) с выходом 93% и 89%, соответственно, дальнейшее взаимодействие литиевых производных которых с IPTMDOV приводило к получению целевых тертиофеновых бороновых эфиров (**12a** и **12c**) с выходом 94% и 85%.

3.1.2. Синтез ди- или трибромидов центральных ЭД фрагментов

Целью второго этапа было получение функциональных бром-производных центральных ЭД фрагментов (Рисунок 3.3).

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 Кумады и последующего бромирования. Взаимодействие *in situ* полученного из 2-бром-3-октилтиофена реактива Гриньяра (**3**) с коммерчески доступным бифункциональным 2,5-дибромтиофеном в присутствии каталитического количества Ni(dppp)Cl₂ приводило к получению нефункционального линейного тертиофенового прекурсора (**13**) с высоким 94% выходом. 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 Кумады 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**), который 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 99% выходом. Последующее взаимодействие Соединения **18** с *N,N*-диэтиламино 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%.

II этап

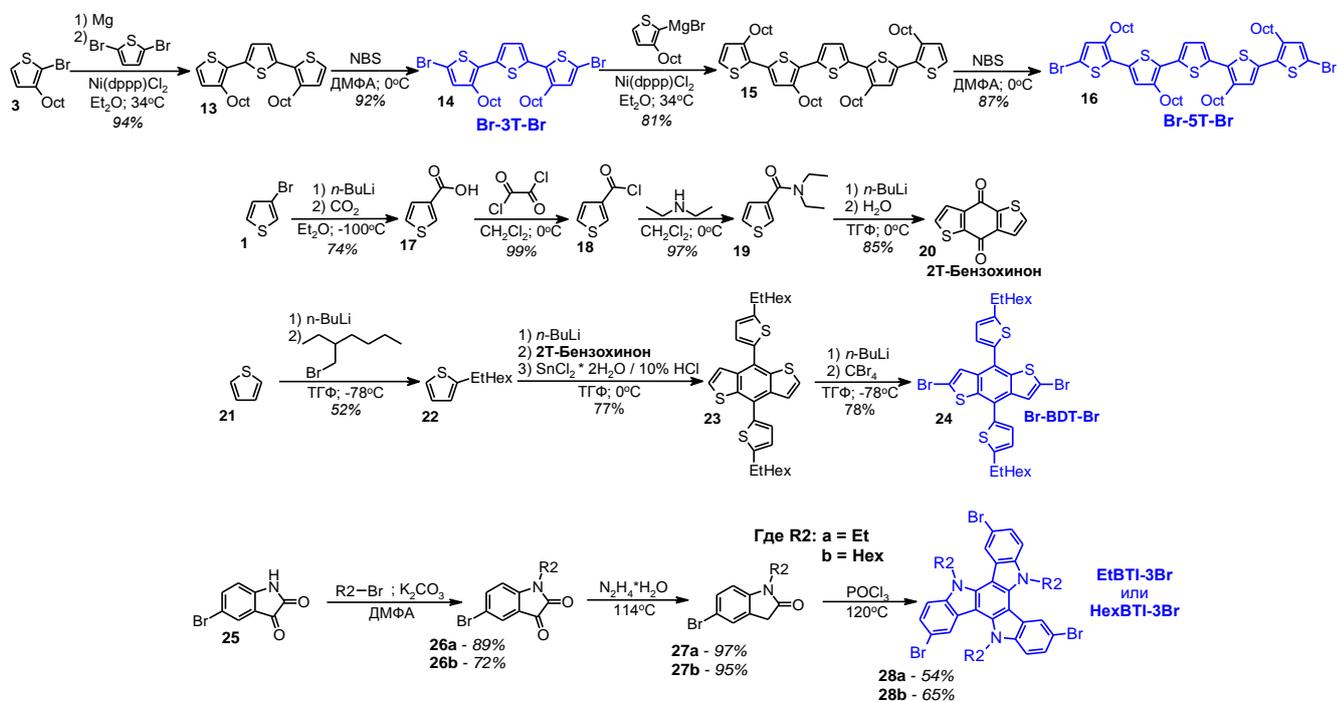


Рисунок 3.3 – Схема синтеза ди- или трибромидов центральных ЭД фрагментов

Следующим шагом получения целевого дибромид 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 окислительным 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 карбоната калия в качестве основания. Таким образом, были получены 5-бром-*N*-этилизатин (**26a**) и 5-бром-*N*-гексизатин (**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 [148]. Выход целевых бромидов *N*-этил- и *N*-гексилбензотрииндола (**28a** и **28b**) составил 54% и 65%, соответственно.

3.1.3. Синтез целевых Д–А олигомеров

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. Рассмотрим этот этап детально на примере получения целевых линейных Д–А олиготиофенов (**5T-CNA**, **5T-DCV**, **7T-CNA** и **7T-DCV**), схема синтеза которых приведена на Рисунке 3.4.

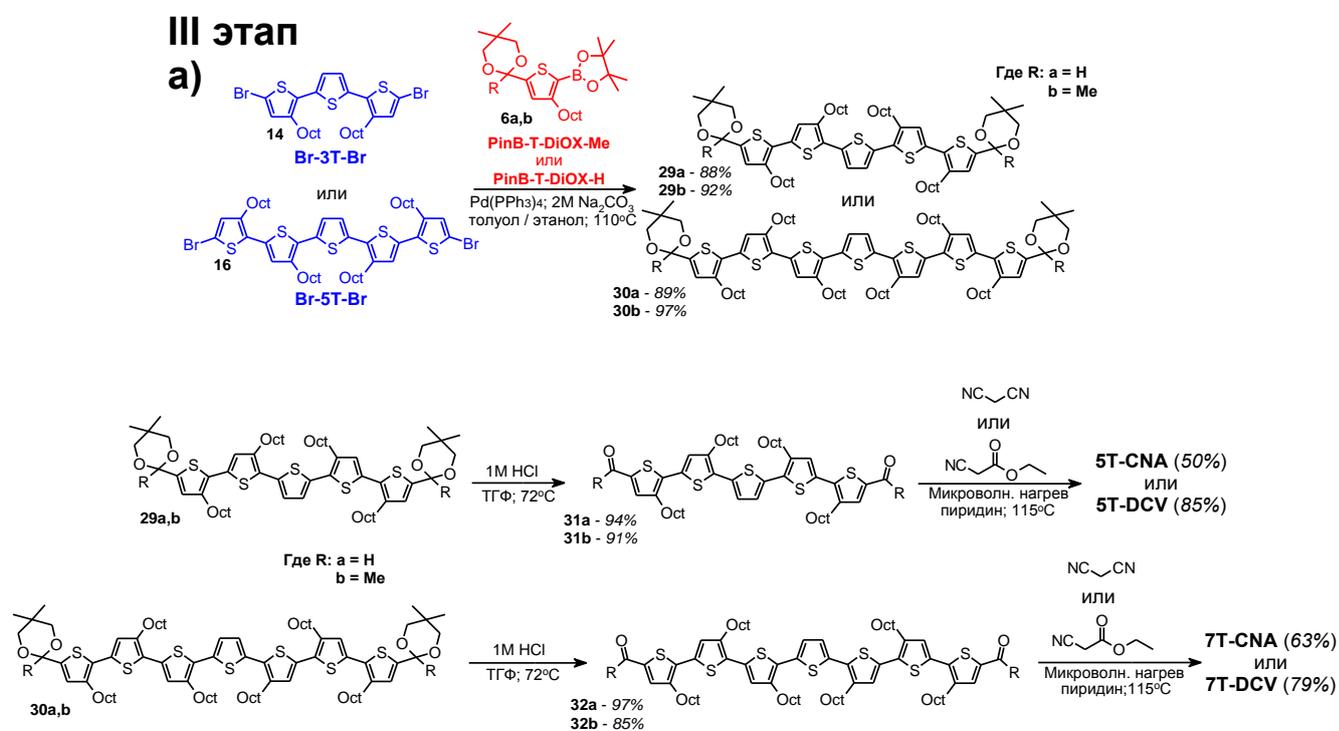


Рисунок 3.4 – Схема синтеза целевых линейных донорно-акцепторных олиготиофенов

Квинкетиофеновые (**29a** и **29b**) и септителиофеновые (**30a** и **30b**) ацетали и кетали были получены кросс-сочетанием в условиях Сузуки между тертиофеновым (**14**) или квинкетиофеновым (**16**) дибромидами и тиофеновыми борорганическими прекурсорами (**6a** или **6b**) с высокими выходами в интервале 88-97%.

Как отмечалось ранее (см. Экспериментальная часть), контроль прохождения реакций осуществляли комбинацией методов тонкослойной хроматографии (ТСХ), гель-проникающей хроматографии (ГПХ) и ^1H ЯМР спектроскопии. Отдельно в этом ряду стоит отметить метод ГПХ. Поскольку хроматограф оснащен диодным матричным детектором, работающим в интервале поглощения волн света от 200 до 800 нм, то данный метод позволяет не только количественно, но и, в ряде случаев, качественно оценивать реакционный состав во времени.

В качестве примера рассмотрим ГПХ хроматограммы, зарегистрированные при анализе реакции получения септитофенового дикетала **30b** (Рисунок 3.5). Данная реакция кросс-сочетания подразумевает как увеличение гидродинамического радиуса образуемых в ходе реакции продуктов, так и увеличение общего сопряжения результирующих молекулярных систем, при этом образование целевого дикетала **30b** идет последовательно, через образование промежуточного монокетала. На представленной хроматограмме (Рисунок 3.5a) видно, что через 6 часов с момента начала химического взаимодействия в реакционной смеси все еще присутствуют как исходный дибромид **16**, так и существенное количество боронового эфира **6b**. При этом целевой продукт **30b** и промежуточный монокеталь представлены в реакционной массе приблизительно в равном соотношении. Спустя 12 часов с момента начала реакции отмечается полное исчезновение пика исходного дибромиды **16**, а содержание промежуточного монокетала снижается до 5%, что соответствует полному прохождению реакции. Помимо этого, отмечается присутствие остатка эфира **6b**, т.к. он берется в небольшом избытке по отношению к исходному дибромиду, а также его предшественника – кетала **5b**. Наличие последнего может быть обусловлено как побочным процессом частичного деборирования эфира **6b**, так и изначальным присутствием кетала в смеси, т.к. отсутствует необходимость очистки от этих нефункциональных соединений при получении бороновых эфиров как из кетальных, так и ацетальных прекурсоров.

Соотнесение пиков на хроматограммах в данном случае возможно осуществлять как используя наложение исходных хроматограмм прекурсоров, так

и сравнивая спектры поглощения, параллельно регистрируемые диодно-матричным детектором. На Рисунке 3.5б видно, что целевой дикеталь **30b** характеризуется спектром с более длинноволновым поглощением по сравнению с монозамещенным продуктом, что согласуется с представлением об увеличении общего сопряжения молекулярной системы.

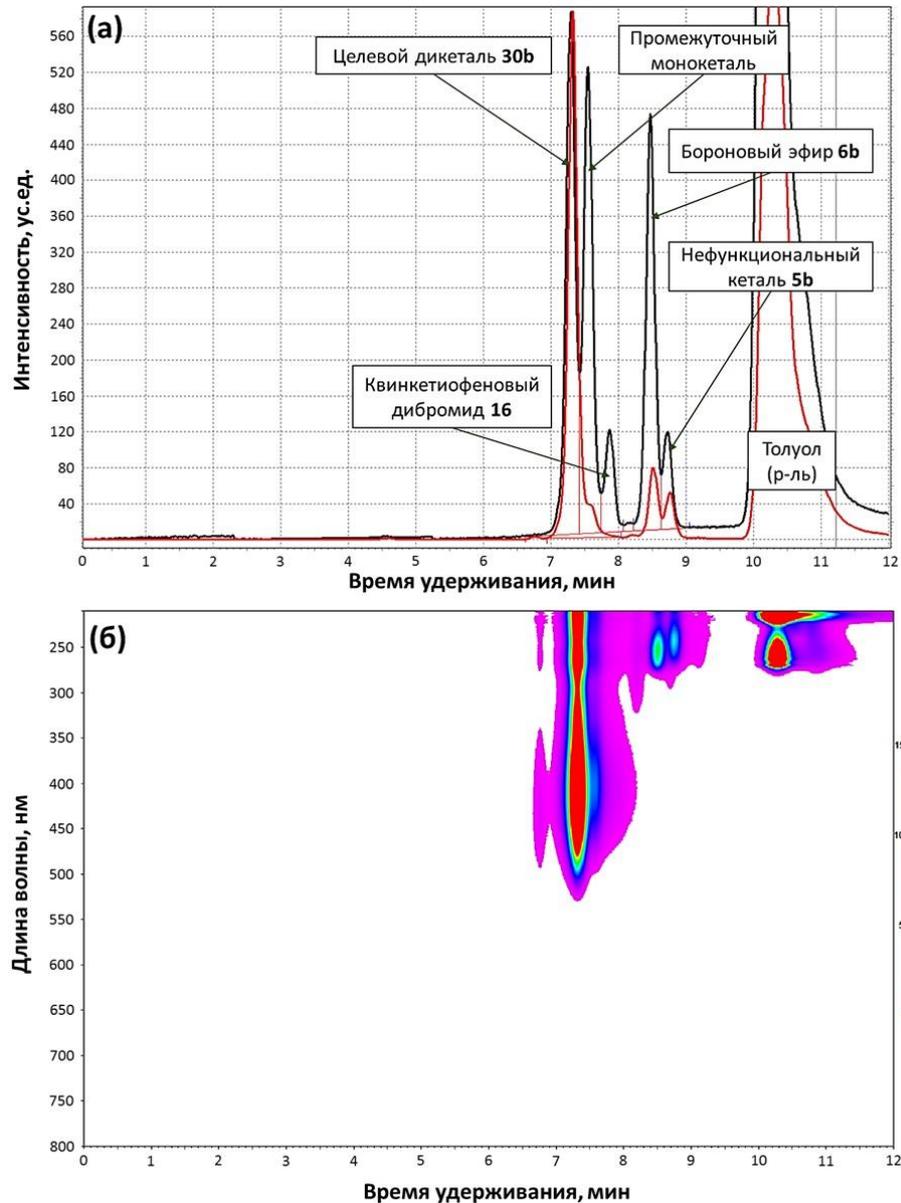
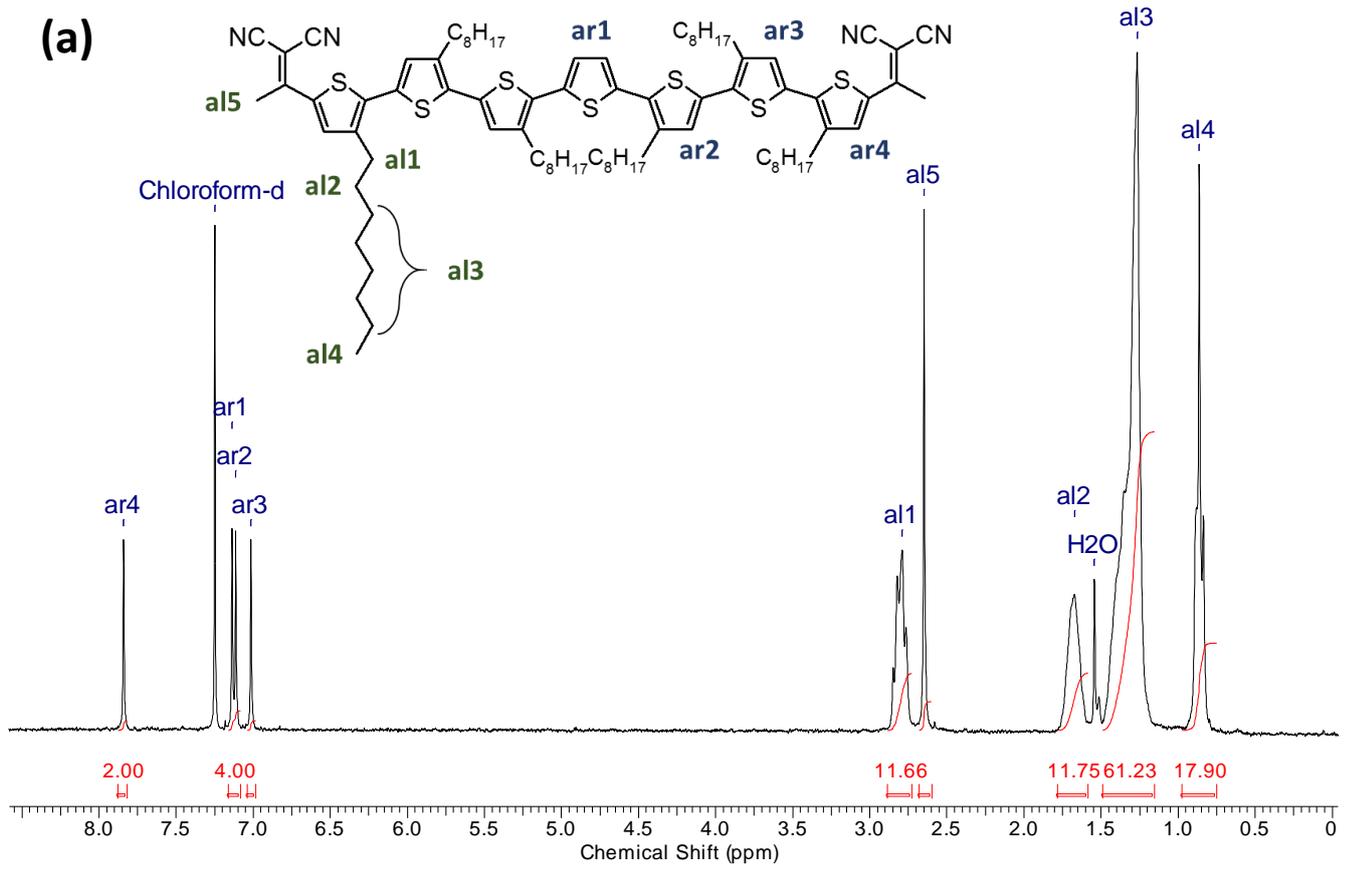


Рисунок 3.5 – (а) ГПХ-кривые реакционной смеси септителиофенового дикетала **30b** по реакции Сузуки: через 6 (черная линия) и 12 (красная линия) часов после начала реакции; (б) 3D ГПХ-кривые в координатах время удерживания – спектр поглощения, соответствующие реакционной смеси через 12 часов после начала реакции

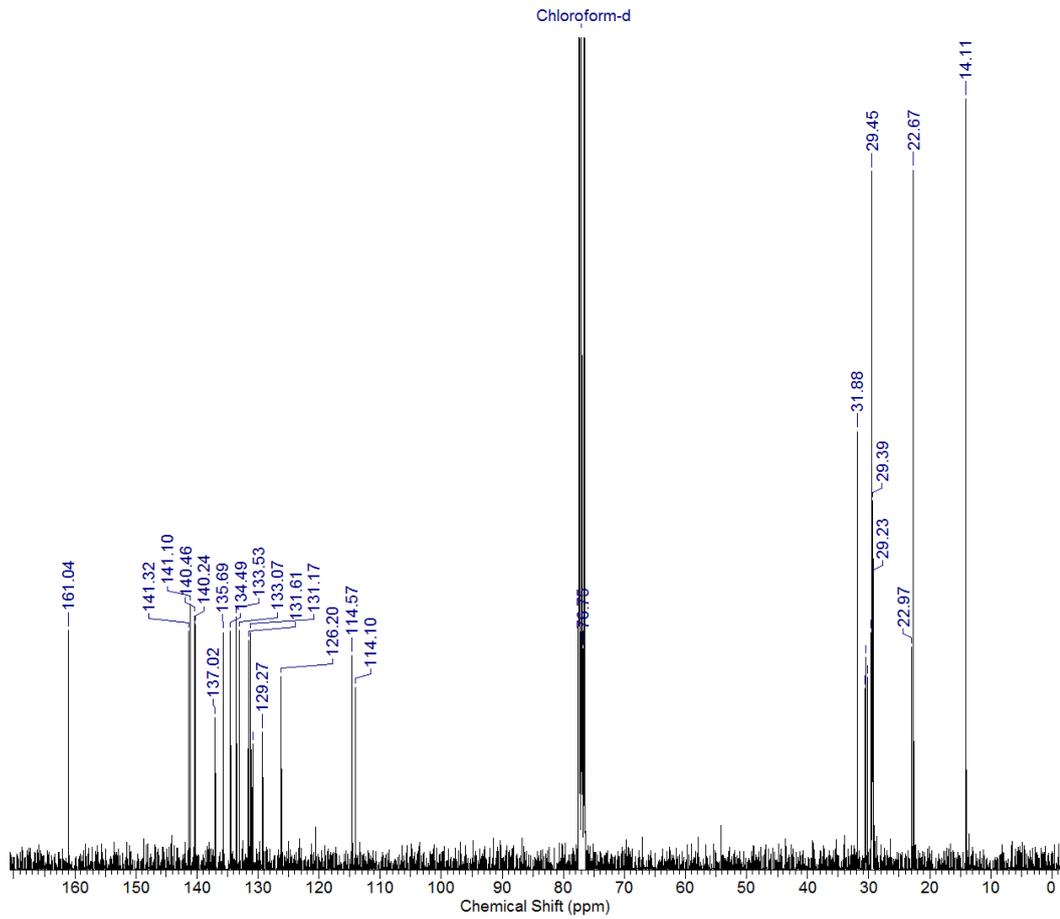
На следующей стадии защитные DiOX группы снимали путем кипячения соответствующих ацеталей (**29a** и **30a**) и кеталей (**29b** и **30b**) в их растворах ТГФ с добавлением 1М раствора HCl. Выход квинкетиофеновых альдегида (**31a**) и кетона (**31b**) составил 94% и 91%. В случае септителиофеновых молекул (**32a** и **32b**) выход составил 97% и 85%, соответственно.

Финальной стадией этапа III было проведение реакции конденсации Кневенагеля. В случае линейных альдегидов (**31a** и **32a**) конденсацию проводили с этилцианоацетатом, в случае кетонов (**31b** и **32b**) – 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. Подобный подход, как было показано ранее [84–86], сокращает время протекания реакции конденсации, увеличивает выход продукта и позволяет проводить реакцию конденсации с малонитрилом даже на многофункциональных и стерически затрудненных кетоновых субстратах. Таким образом, были получены линейные олиготииофены **5T-DCV**; **5T-CNA**; **7T-DCV** и **7T-CNA** – квинке- или септителиофены с метилдициановинильными или этилцианоацетатными электроноакцепторными группами.

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-хроматография. На Рисунке 3.6 представлены в качестве примера спектры ЯМР ^1H и ^{13}C целевого олиготииофена **7T-DCV**. На ЯМР-спектрах присутствуют только характерные для этого олигомера сигналы, при этом интегральные интенсивности сигналов в случае ^1H ЯМР соответствуют теоретически рассчитанным значениям.



(b)

Рисунок 3.6 – Спектры ЯМР (а) ^1H и (б) ^{13}C олиготиофена 7T-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 (Рисунок 3.7). 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 солюбилизирующих 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.

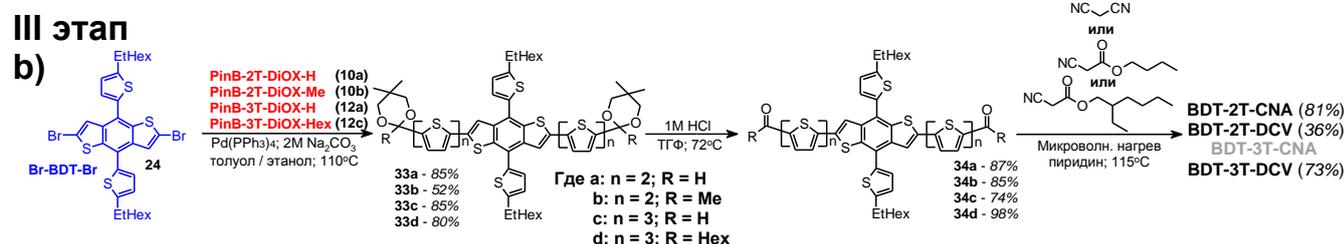


Рисунок 3.7 – Схема синтеза целевых линейных донорно-акцепторных олигомеров на основе бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофена

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 бензодитиофена 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 бензодитиофена: **BDT-2T-DCV**; **BDT-2T-CNA** и **BDT-3T-DCV**.

Отдельно следует отметить, что несмотря на выбор относительно объемных и потенциально наиболее сильных солюбилизирующих 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 в хлороформе). В связи с этим, физико-химические свойства, а также обсуждение эффективности фотовольтаических устройств на основе данного материала в дальнейшем рассматриваться не будут.

Финальный этап получения молекул на основе бензотрииндольного центрального фрагмента также начинали с проведения описанной ранее реакции кросс-сочетания Сузуки между полученными центральными бромидами бензотрииндола (**28a** и **28b**), и соответствующими бороновыми эфирами (**10a,c** и **12a,c**) (Рисунок 3.8). 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 **BTI-2T-CNA** и **BTI-3T-CNA** с выходами 62% и 67%, соответственно.

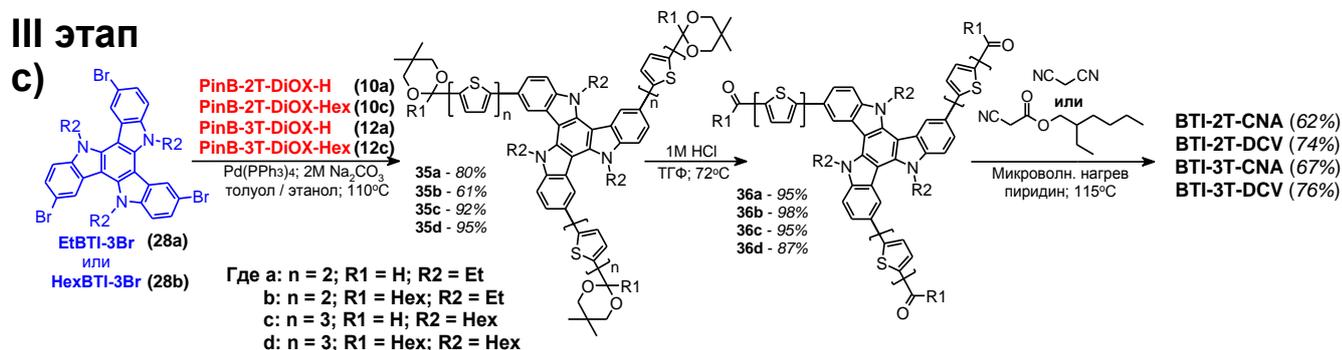


Рисунок 3.8 – Схема синтеза целевых звездообразных донорно-акцепторных олигомеров на основе 10,15-дигидро-5*H*-дииндоло[3,2-*a*:3',2'-*c*]карбазола

Конденсация между звездообразными кетонами (**36b** и **36d**) и малононитрилом позволила получить олигомеры с гексилдициановинильными электроноакцепторными заместителями: **VTI-2T-DCV** и **VTI-3T-DCV**. Реакционные выходы реакций конденсации Кневенагеля в случае звездообразных олигомеров составили 74 и 76%, соответственно.

3.2. Сравнительный анализ физико-химических и фотовольтаических свойств тиофенсодержащих Д–А олигомеров

Исследование и сравнение термических, оптических, электрохимических и фотовольтаических свойств новых тиофенсодержащих донорно-акцепторных олигомеров различного строения позволили выявить фундаментальные взаимосвязи между строением синтезированных олигомеров и их свойствами. Ниже будет приведено краткое обоснование выбранных методов исследования.

Поскольку, с одной стороны, эксплуатационные условия ОСБ подразумевают работу при повышенных температурах, а, с другой стороны, методы постобработки активного слоя ОСБ предполагают применение высокотемпературного отжига, к ДМ предъявляются высокие требования к термической и термоокислительной стабильности. С этой целью стабильность полученных Д–А олигомеров при повышенных температурах была исследована с помощью метода термогравиметрического анализа (ТГА) как на воздухе, так и инертной атмосфере азота. Основной характеристикой для сравнения олигомеров друг с другом была выбрана температура деструкции (T_d), определяемая как потеря 5% от первоначальной массы исследуемого образца.

Фазовое поведение полученных Д–А олиготиофенов исследовали с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), который позволяет определить диапазон и природу фазовых переходов, а также оценить перспективность применения и выбрать температурные интервалы последующего температурного отжига при формировании фотоактивного слоя ОСБ. В отличие от метода ДСК, который позволяет лишь косвенно говорить о кристалличности исследуемых материалов, методы рентгеноструктурного анализа позволяют однозначно ответить на этот вопрос. Поэтому все полученные Д–А олигомеры были охарактеризованы с помощью метода порошковой рентгенодифрактометрии в области малых и больших углов.

Оптические свойства всех Д–А олигомеров были исследованы методом абсорбционной спектроскопии как в разбавленных растворах ($C_m = 10^{-5}$ М), так и в

тонких пленках, полученных методом вращающейся подложки. Данный метод позволил зарегистрировать спектры поглощения света, оценить эффективность поглощения света и определить значения максимумов и краев спектров поглощения олигомеров. Данные оптические характеристики важны не только для исследования и сравнения полученных ДМ, но и являются определяющими для последующего подбора комплементарных им нефуллереновых АМ.

Поскольку вся концепция гетероперехода базируется на получении материалов с контролируемым положением граничных орбиталей, установление значений их энергии представляется крайне важной задачей. Для этого с использованием электрохимического метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) были определены значения формальных потенциалов окисления (φ_{ox}) и восстановления (φ_{red}) полученных олигомеров, с использованием которых были рассчитаны значения их ВЗМО и НСМО уровней и результирующие значения ширины запрещенной зоны (E_g).

Достаточная растворимость ДМ в таких классических растворителях как ТГФ, хлороформ, *o*-дихлорбензол и т.п. является необходимым условием для приготовления и исследования свойств их тонких пленок и смесей с выбранным АМ. Кроме того, достаточно высокие значения растворимости открывают перспективы использования современных высокотехнологичных печатных методов формирования фотоактивного слоя ОСБ, что важно с позиции дальнейшей коммерциализации подобных соединений. Поэтому в работе растворимость всех синтезированных ДМ была количественно оценена.

Фотовольтаические свойства были протестированы в прототипах нефуллереновых ОСБ, где полученные олигомеры использовались в качестве ДМ в смеси с нефуллереновым акцептором IDIC. Выбор АМ в данном случае был обусловлен рядом существенных факторов. Во-первых, IDIC полностью комплементарен полученным ДМ как с позиции их спектрального перекрытия, так и с точки зрения энергий уровней ВЗМО и НСМО. Во-вторых, ранее косвенно отмечалось, что в случае нефуллереновых ОСБ на основе олигомеров с позиции взаимного смешения и более благоприятной результирующей морфологии

активного слоя лучше себя проявляют более кристаллические АМ, к которым как раз относится IDIC [149]. И наконец, в-третьих, данный АМ выгодно отличается от своих аналогов относительно более простой химической структурой и менее комплексным синтезом, что потенциально делает его более перспективным для дальнейшей коммерциализации.

Архитектура используемых в исследовании устройств, а также химическая структура IDIC представлены на Рисунке 3.9.

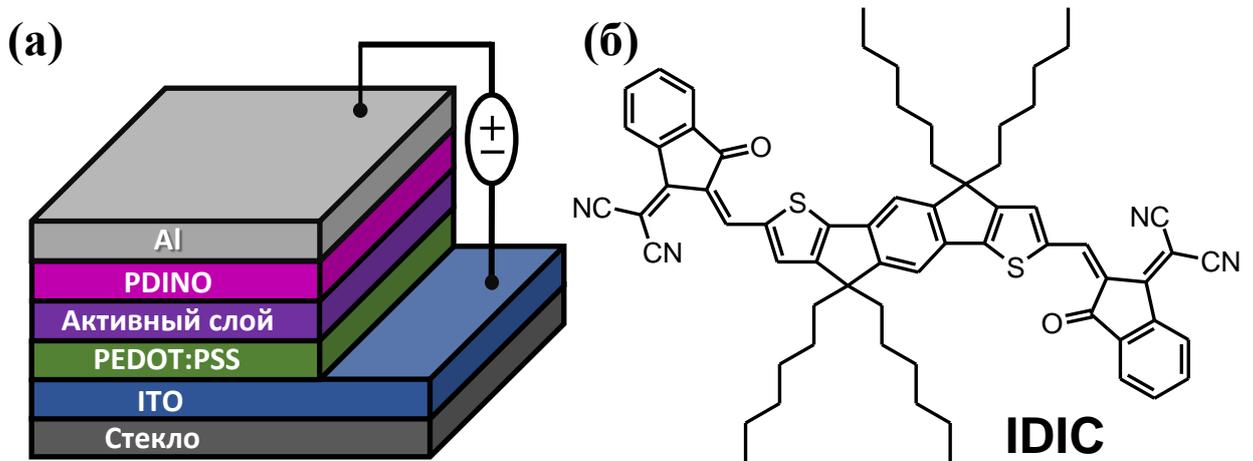


Рисунок 3.9 – (а) Архитектура используемых в исследовании нефуллереновых ОСБ, где: Al – алюминиевый катод; PDINO – перилендиимид-*N*-оксид, используемый в качестве электрон-транспортного слоя; активный слой представлен смесью конкретного полученного в данной работе олигомера – ДМ и коммерческого IDIC – АМ; PEDOT:PSS – поли(3,4-этилендиокситиофен) полистиролсульфонат, используемый в качестве дырочно-транспортного слоя; ITO – прозрачный катод, представленный смешанным оксидом индия-олова; (б) химическая структура IDIC

Выбранная архитектура нефуллереновых ОСБ подразумевает освещение фотовольтаического модуля со стороны анодного материала. Таким образом, сам анод, а также вспомогательный дырочно-транспортный слой (ДТС) должны быть оптически прозрачными в области поглощения фотоактивного слоя. Для этого в

качестве материала анода использовали широко применимый для этого смешанный оксид индия-олова (ITO), а в качестве ДТС – поли(3,4-этилендиокситиофен)полистиролсульфонат (PEDOT:PSS), характеризующийся как высокими значениями дырочной подвижности носителей заряда, так и оптической прозрачностью, обусловленной низким молярным коэффициентом экстинкции. В качестве электрон-транспортного слоя нефуллереновых ОСБ, как правило, используют различные производные периленовых красителей, поскольку они характеризуются как высокими значениями электронной подвижности носителей заряда, так и высокой термической и электрохимической стабильностью. В рамках данной работы в качестве ЭТС был выбран перилендиимид-*N*-оксид (PDINO). Данный выбор был обусловлен растворимостью PDINO в этаноле, что в существенной мере облегчало задачу формирования ЭТС поверх уже сформированного фотоактивного слоя. Использование таких растворителей, как хлороформ или ТГФ для нанесения ЭТС приводило бы к нарушению целостности активного слоя, в отличие от этанола, в котором используемые ДМ и АМ нерастворимы. В качестве катодного материала был использован алюминий (Al).

Оптимизация фотовольтаических устройств включала в себя как первичный поиск оптимальных массовых соотношений выбранного донорного и акцепторного (IDIC) компонентов активного слоя, так и последующее применение техник постобработки активного слоя – температурного отжига или отжига в парах растворителя. Интервал температурного отжига выбирался с учетом полученных данных ДСК. Данные методы хорошо себя зарекомендовали при оптимизации фотовольтаических устройств на основе кристаллических компонентов, поскольку они помогают улучшить наноморфологию активных смесей и, как следствие, результирующие выходные параметры устройств. Для дальнейшего сравнения и анализа выявленных закономерностей были выбраны лучшие по значениям КПД прототипы ОСБ на основе рассматриваемых Д-А олигомеров.

Немаловажной характеристикой ОСБ является подвижность носителей заряда в активном слое. Дырочная и электронная подвижность носителей заряда

была оценена для уже оптимизированных ОСБ в униполярных устройствах с помощью измерений тока, ограниченного пространственным зарядом. Сравнение полученных значений также является хорошим инструментом анализа и интерпретации фотовольтаических параметров, поскольку как различия в морфологии активного слоя в частности, так и неоптимальная морфология в целом, в полной мере приводят к существенным различиям в значениях подвижности зарядов.

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

Детальный анализ свойств для новых олигомеров представляется логичным разделить на группы в зависимости от природы центрального электронодонорного фрагмента. Первой исследуемой группой олигомеров являются линейные Д–А олиготиофены **5T-DCV**, **5T-CNA**, **7T-DCV** и **7T-CNA**, содержащие пять или семь тиофеновых фрагментов, сопряженных с метилдициановинильными (DCV) или этилцианоацетатными (CNA) концевыми ЭА заместителями, структурные формулы которых представлены на Рисунке 3.10.

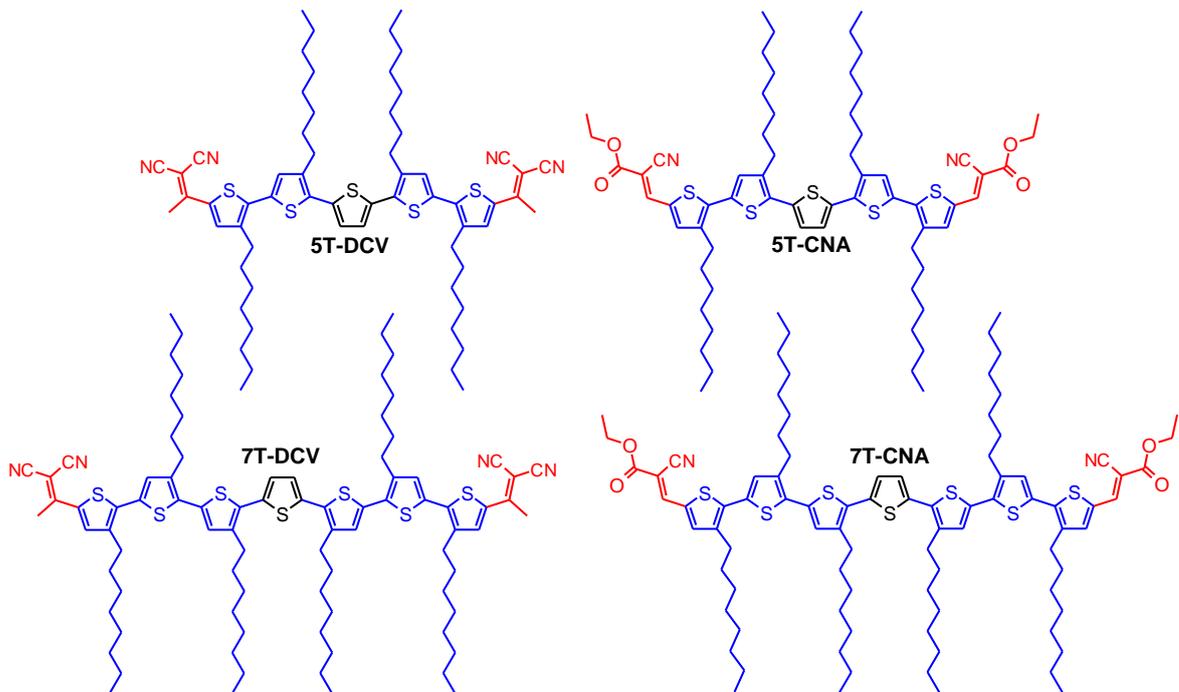


Рисунок 3.10 – Структурные формулы Д–А олиготиофенов **5T-DCV**; **5T-CNA**; **7T-DCV** и **7T-CNA**

Кривые ТГА для олиготиофенового ряда приведены на Рисунке 3.11, а все данные суммированы в Таблице 3.1. Анализ данных ТГА показал, что все полученные Д–А олиготиофены характеризуются высокой термической и термоокислительной стабильностью. Влияние длины π -сопряженного спейсера не оказывает заметного влияния на термическую стабильность (Рисунок 3.11).

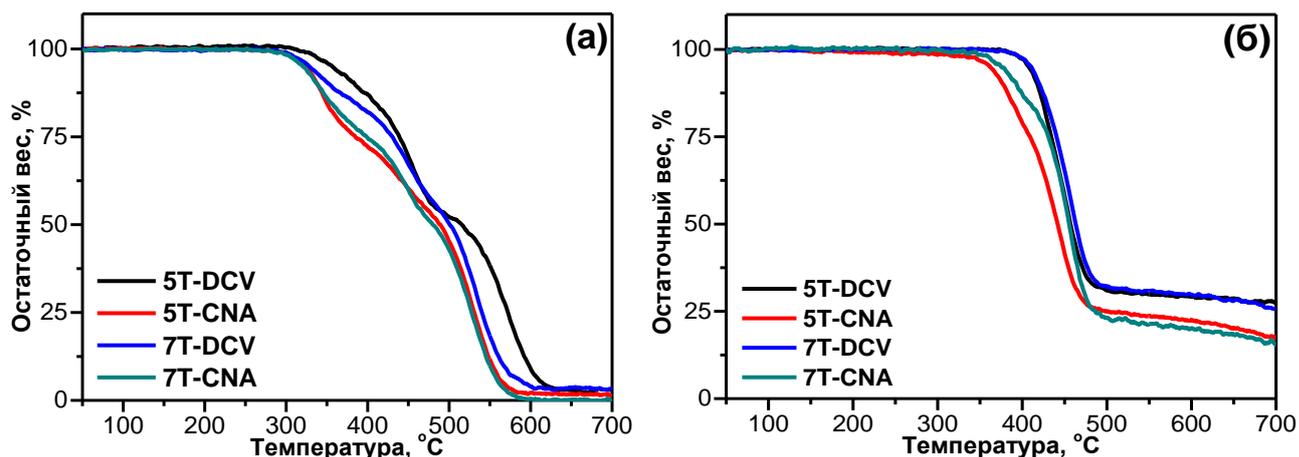


Рисунок 3.11 – Кривые ТГА олиготиофенового ряда, снятые: (а) на воздухе и (б) в инертной атмосфере азота

Сравнивая влияние электроноакцепторных заместителей на термическую стабильность полученных олиготиофенов, следует отметить, что замена концевых алкилцианоацетатных (CNA) концевых заместителей на алкилдициановинильные (DCV) влечет за собой существенное повышение значений T_d как на воздухе, так и в инертной атмосфере, что можно объяснить меньшей термической стабильностью сложноэфирного фрагмента цианоацетатных групп. Таким образом, олигомеры **5T-DCV** и **7T-DCV** с DCV электроноакцепторными заместителями обладают более высокой термической и термоокислительной стабильностью по сравнению с аналогами, имеющими алкилцианоацетатные ЭА фрагменты (**5T-CNA** и **7T-CNA**) [150].

Таблица 3.1 – Термические свойства и фазовое поведение олиготиофеновой серии

| Олигомер | Растворимость*, г·л ⁻¹ | $T_{пл}$, °С | $\Delta H_{пл}$, Дж·г ⁻¹ | $T_{д\text{ воздух}}$, °С | $T_{д\text{ N}_2}$, °С |
|---------------|--------------------------------------|------------------|---|-------------------------------|----------------------------|
| 5T-DCV | >100 | 131 | 54 | 357 | 408 |
| 5T-CNA | >100 | 134 | 44 | 324 | 362 |
| 7T-DCV | >100 | 137 | 40 | 328 | 410 |
| 7T-CNA | >100 | 154 | 47 | 320 | 375 |

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

На термограммах ДСК олиготиофенов **5T-CNA**, **5T-DCV**, **7T-CNA** и **7T-DCV** присутствуют выраженные эндотермические пики, отвечающие за фазовые переходы первого рода, что косвенно указывает на кристаллическую природу всех полученных линейных олиготиофенов (Рисунок 3.12а; Таблица 3.1).

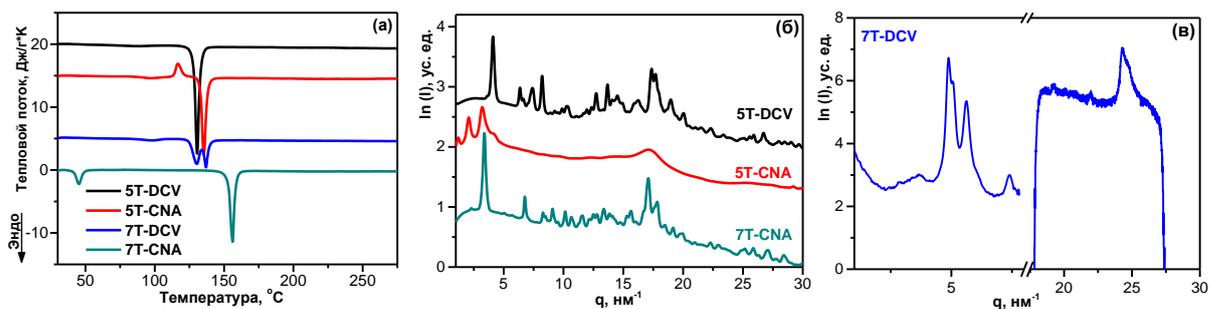


Рисунок 3.12 – (а) Кривые ДСК олиготиофенового ряда; (б) Дифрактограммы образцов порошков олиготиофенов **5T-DCV**, **5T-DCV** и **5T-DCV** ($q = 1\text{--}30 \text{ nm}^{-1}$) и (в) **7T-DCV** ($q = 1\text{--}8 \text{ nm}^{-1}$ и $19\text{--}27 \text{ nm}^{-1}$)

В этой серии олиготиофенов **5T-CNA** отличается от аналогов затрудненной кристаллизацией из раствора, т.к. на кривой ДСК первого нагрева для данного олигомера присутствует экзотермический пик при $116 \text{ }^\circ\text{C}$, соответствующий холодной кристаллизации (Рисунок 3.12а). Олиготиофен **7T-DCV** характеризуется более комплексным фазовым поведением, поскольку на его кривых ДСК видно присутствие нескольких близко лежащих эндотермических пиков со значением температур плавления $130 \text{ }^\circ\text{C}$ и $137 \text{ }^\circ\text{C}$, соответственно. Для олигомера **7T-CNA** помимо пика плавления при $154 \text{ }^\circ\text{C}$ отмечается наличие низкотемпературного эндотермического перехода при $45 \text{ }^\circ\text{C}$ со значением $\Delta H_{\text{пл}} = 11 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$, вероятно обусловленного плавлением фазы, образованной алкильными фрагментами молекулы. Стоит отметить общую для данного ряда олигомеров закономерность увеличения значений $T_{\text{пл}}$ с увеличением длины сопряжения в случае септителиофеновых олигомеров **7T-DCV** и **7T-CNA** по сравнению с их квинкетиофеновыми аналогами **5T-DCV** и **5T-CNA**. Аналогичный эффект увеличения $T_{\text{пл}}$ отмечается и при анализе влияния природы электроноакцепторных

заместителей. Так, олиготиофены **5T-DCV** и **7T-DCV** с алкилдициановинильными группами характеризуются меньшими $T_{пл}$ по сравнению с их аналогами **5T-CNA** и **7T-CNA** с алкилцианоацетатными группами.

Все полученные олиготиофены были исследованы методом порошковой рентгеновской дифракции в области малых и больших углов. Дифрактограммы для образцов рассматриваемых олиготиофенов приведены на Рисунке 3.12б,в. Из полученных данных видно, что 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 (Таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Кристаллографические параметры олиготиофеновой серии

| Олигомер | Сингония | Параметры элементарной ячейки |
|---------------|--------------------|-------------------------------|
| 5T-DCV | Тетрагональная | $a = b = 22.76; c = 44.06$ |
| 5T-CNA | Орторомбическая 2D | $a = 51.24; b = 30.19$ |
| 7T-DCV | – | – |
| 7T-CNA | Орторомбическая 3D | $a = 77.2; b = 37.1; c = 5.9$ |

Отдельно стоит отметить и отличительную особенность данной серии линейных олигомеров, которая заключается в комбинации их крайне высоких значений растворимости в органических растворителях, которые превышают 100 г/л для их растворов в хлороформе (Таблица 3.1), с их кристаллической природой.

Спектры поглощения олиготиофенового ряда представлены на Рисунке 3.13, а все данные суммированы в Таблице 3.3. Как видно из представленных данных, все рассматриваемые Д–А олиготиофены демонстрируют поглощение света в широком спектральном диапазоне.

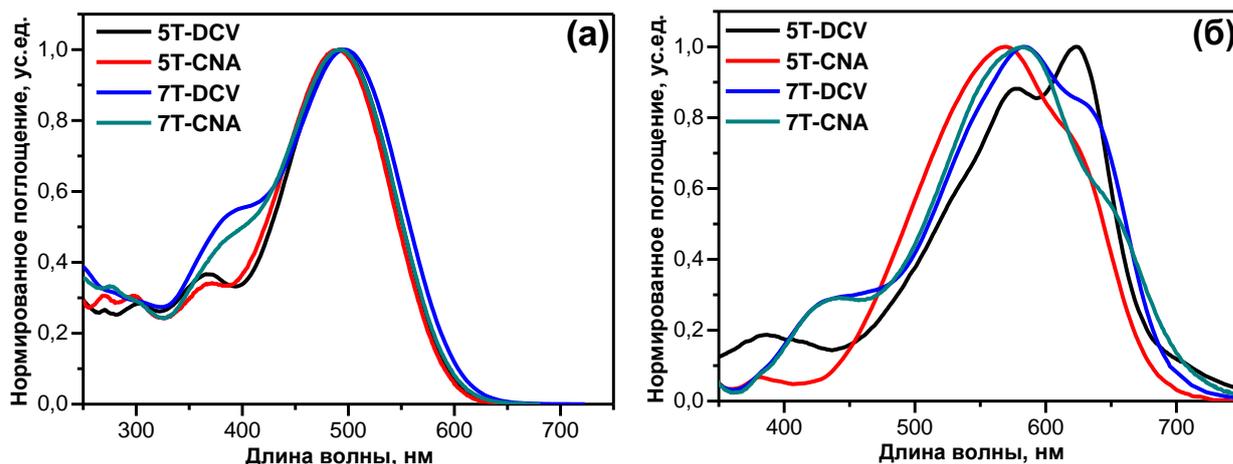


Рисунок 3.13 – Нормированные спектры поглощения олиготиофенового ряда: (а) в разбавленных растворах хлороформа ($C_m = 10^{-5}$ М); (б) в тонких пленках, полученных методом вращающейся подложки из раствора хлороформа

Анализируя данные абсорбционной спектроскопии в растворе, можно отметить присутствие как коротковолновых полос поглощения низкой интенсивности в интервале 250–400 нм, так и более интенсивные полосы поглощения, лежащие в интервале 400–600 нм и определяющие значение максимумов поглощения (λ_{abs}) (Рисунок 3.13а). 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, что детально было рассмотрено в рамках Литературного обзора. Существенное превалирование интенсивности ICT над π – π^* полосами в спектрах поглощения может свидетельствовать об эффективном внутримолекулярном сопряжении донорного и акцепторных фрагментов молекул, которое свойственно всем рассматриваемым Д–А олиготиофенам.

Таблица 3.3 – Оптические и электрохимические свойства олиготиофеновой серии

| 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, НСМО, эВ | $E_{\text{g}}^{\text{эX}}$, 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 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; $E_{\text{g}}^{\text{эX}}$ – значения электрохимической ширины запрещенной зоны.

Анализируя влияние длины сопряжения олиготиофенового центра и природы электроноакцепторных групп на оптические свойства, можно отметить, что с увеличением числа тиофеновых фрагментов с пяти до семи структурных блоков отмечается наличие небольшого батохромного сдвига спектров поглощения в растворе, что можно объяснить с позиции усиления электронодонорных свойств результирующих септителиофеновых молекул по сравнению с их квинкетиофеновыми аналогами и что будет детально рассмотрено ниже при обсуждении электрохимических свойств полученных олигомеров. 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 алкилдициановинильных электроноакцепторных групп на алкилцианоацетатные, наоборот, приводит к возникновению небольшого гипсохромного сдвига спектров поглощения и уменьшению значений λ_{abs} , что можно объяснить чуть меньшей электроноакцепторной силой алкилцианоацетатных групп по сравнению с алкилдициановинильными [150], что также будет рассмотрено ниже. Близкие значения ε в этом случае говорят об отсутствии значимого влияния типа выбранных электроноакцепторных групп на эффективность поглощения солнечного света.

Анализ оптических данных в тонких поликристаллических пленках позволяет сделать вывод, что спектры поглощения для всех соединений существенно сдвинуты в длинноволновую часть спектра и значительно уширены по сравнению со спектрами в растворах (Рисунок 3.13б), что, как минимум, говорит о достаточно сильных межмолекулярных взаимодействиях в блоке. Более того, спектры всех олиготиофенов в пленках характеризуются возникновением новых дополнительных длинноволновых полос поглощения, значения λ_{abs} для которых также приведены в Таблице 3.3. Такие феномены хорошо известны в литературе для линейных олигомерных молекулярных систем [151]. Как правило, возникновение таких новых полос связывают с дополнительным упорядочением молекул в блоке [152]. 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.

Из значений края спектров поглощения ($\lambda_{\text{край}}$) в пленке были рассчитаны значения оптической ширины запрещенной зоны ($E_g^{\text{опт}}$). Как видно из представленных данных, с увеличением длины сопряжения в парах **5T-DCV / 7T-DCV** и **5T-CNA / 7T-CNA** наблюдается общая тенденция к небольшому сужению $E_g^{\text{опт}}$ с 1.80 эВ до 1.79 эВ и с 1.81 эВ до 1.75 эВ, соответственно.

Анализ данных ЦВА (Рисунок 3.14; Таблица 3.3) показал, что процесс окисления для олиготиофенов **5T-DCV**, **7T-DCV**, **5T-CNA** и **7T-CNA** в пленке протекает квазиобратимо со значениями первых потенциалов окисления +1.03 В; +0.88 В; +1.02 В; +0.86 В, соответственно. С одной стороны, близкие значения потенциалов окисления для пар **5T-DCV / 5T-CNA** и **7T-DCV / 7T-CNA** указывают на то, что тип электроноакцепторной группы практически не влияет на процесс окисления. 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 электроноакцепторные фрагменты молекулы.

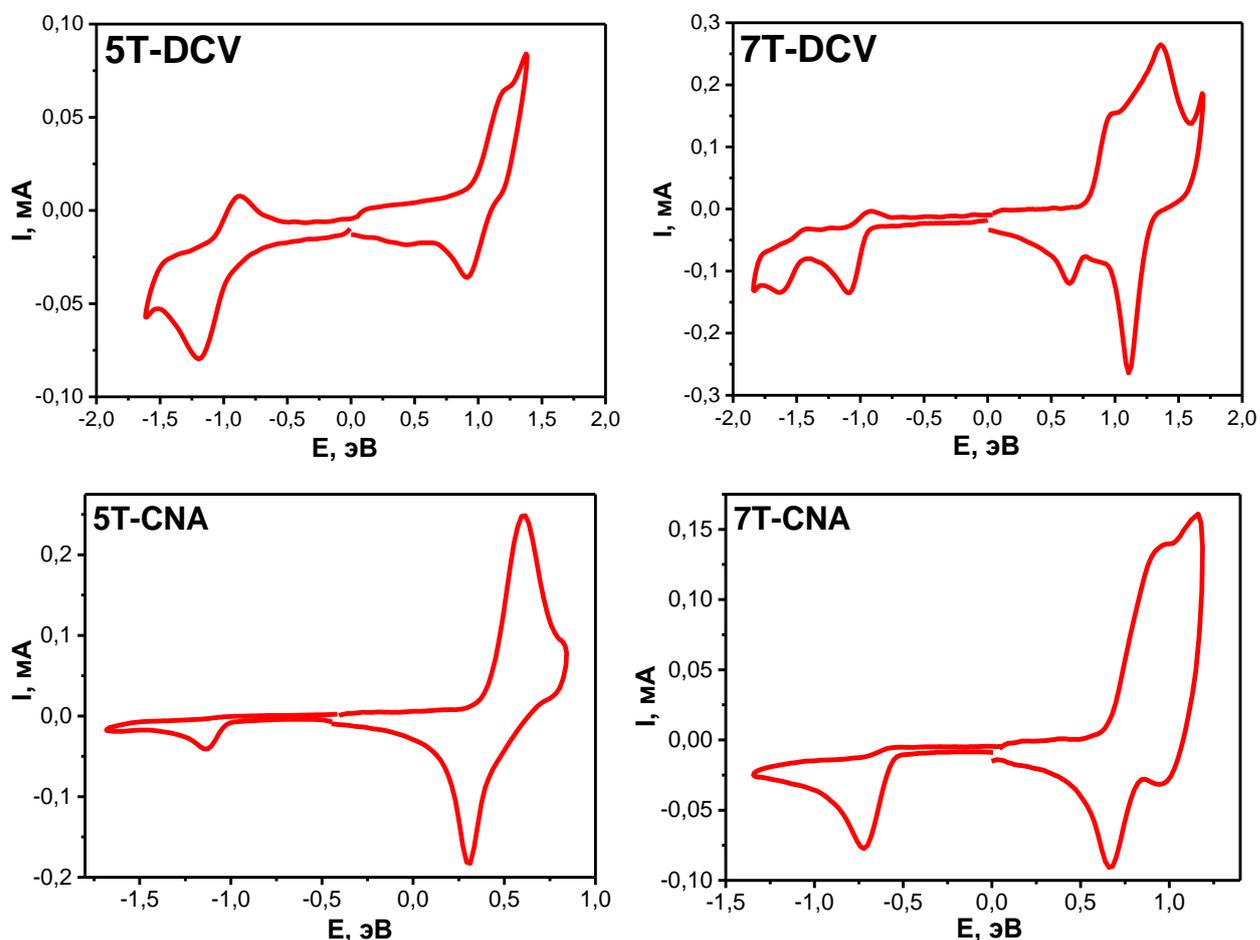


Рисунок 3.14 – Циклические вольтамперограммы олиготиофенового ряда

Как было показано ранее в работах ученых из ИСПИМ РАН [84,86], наличие алкильного фрагмента при дициановинильных ЭА заместителях дополнительно стабилизирует образующийся анион-радикал и приводит к возможной обратимости процесса восстановления, что в целом говорит о большей электрохимической стабильности DCV концевых ЭА заместителей. Напротив, наличие активного атома водорода при ЭА заместителе приводит к необратимому характеру восстановления Д–А олигомеров. Таким образом, 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-CNA** и **7T-CNA**, 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 (-1.05 В; -1.06 В; -1.07 В; -1.10 В, соответственно), можно сделать вывод, что длина олиготиофенового фрагмента практически не влияет на потенциал процесса восстановления и процесс восстановления в целом.

Значение энергии граничных орбиталей ВЗМО и НСМО были рассчитаны из соответствующих значений первых потенциалов окисления и восстановления. Значения электрохимической ширины запрещенной зоны (E_g^{EX}) были рассчитаны используя полученные значения энергии ВЗМО и НСМО уровней (Рисунок 3.15; Таблица 3.3).

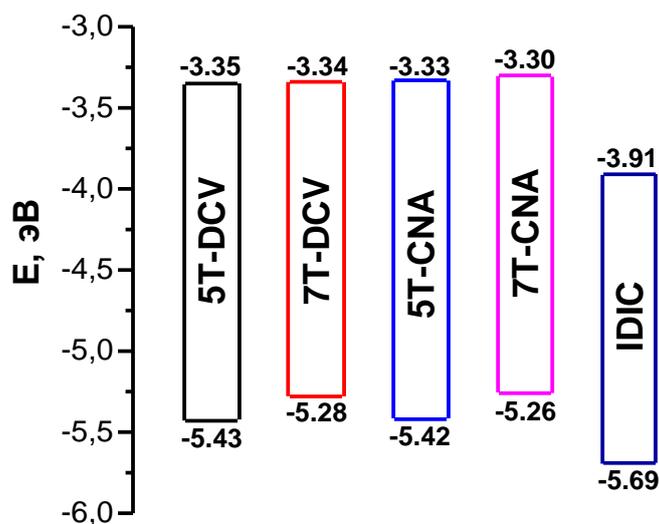


Рисунок 3.15 – Диаграмма энергетических уровней олиготиофеновой серии в сравнении с энергией граничных орбиталей для акцепторного материала IDIC

Как видно из диаграммы (Рисунок 3.15), олиготиофены **5T-DCV**, **7T-DCV**, **5T-CNA** и **7T-CNA** характеризуются относительно близкими значениями НСМО уровней (-3.35 эВ; -3.33 эВ; -3.34 эВ; -3.30 эВ, соответственно). Однако значения энергии НСМО уровня для олигомеров **5T-DCV** и **7T-DCV** с алкилдициановинильными 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 алкилцианоацетатные группы, что обуславливается меньшей электроноакцепторной 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 электронодонорных свойств 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**, что хорошо согласуется с рассмотренными выше данными абсорбционной оптической спектроскопии. При этом следует отметить, что с точки зрения значений граничных орбиталей все новые олиготиофены полностью комплементарны выбранному в качестве нефуллеренового акцептора IDIC, значения энергий ВЗМО и НСМО для которого также приведены на Рисунке 3.15.

Все полученные Д–А олигомеры были протестированы в прототипах нефуллереновых ОСБ в качестве ДМ в смеси с АМ IDIC. На Рисунке 3.16 приведены вольт–амперные характеристики (ВАХ) и спектры внешней квантовой эффективности (ВКЭ) для фотовольтаических ячеек на основе смесей олиготиофенов **5T-DCV**, **7T-DCV**, **5T-CNA** или **7T-CNA** с IDIC, а все данные суммированы в Таблице 3.4. Оптимальные массовые соотношения ДМ:АМ активного слоя для устройств на основе квинкетиофенов **5T-DCV** или **5T-CNA** и IDIC составили 1:1, тогда как для септетиофенов **7T-DCV** или **7T-CNA** и IDIC – 2:1. Стоит отметить, что термический отжиг активного слоя дал положительный эффект и позволил повысить значения КПД в случае всех рассматриваемых устройств на основе олиготиофеновой серии.

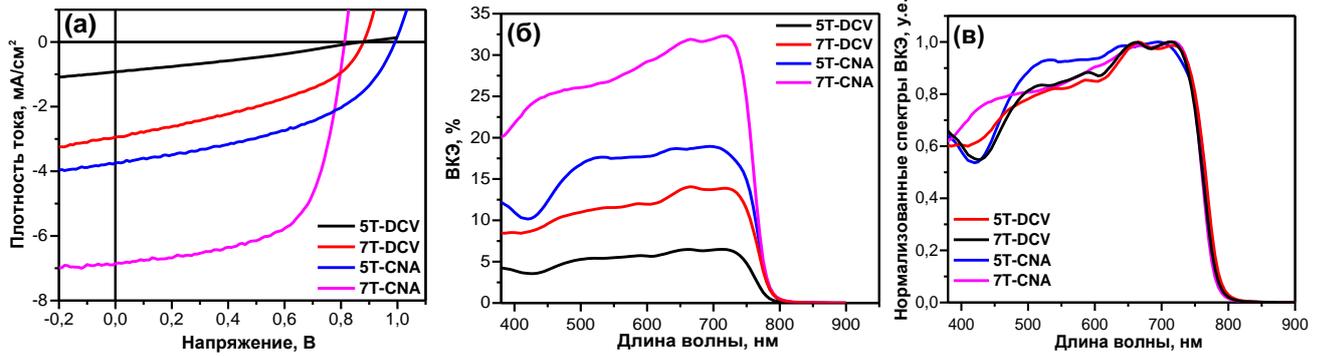


Рисунок 3.16 – (а) ВАХ кривые прототипов нефуллереновых ОСБ на основе смеси олиготиофены:IDIC под облучением AM1.5G (100 мВт/см²); (б) спектры ВКЭ и (в) нормированные спектры ВКЭ для ОСБ на основе смеси олиготиофены:IDIC

Таблица 3.4 – 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 | $V_{хх}$, В | FF , % | ВКЭ, % | КПД, % |
|--------------------|--|--|-----------------------------------|-----------------|-------------|-----------|-----------|
| 5T-DCV:IDIC | 4.6 | 11.7 | 0.93 | 0.87 | 30 | 6 | 0.24 |
| 5T-CNA:IDIC | 0.75 | 3.8 | 3.75 | 0.99 | 46 | 19 | 1.72 |
| 7T-DCV:IDIC | 1.11 | 3.4 | 2.95 | 0.88 | 40 | 14 | 1.04 |
| 7T-CNA:IDIC | 1.8 | 2.1 | 6.86 | 0.81 | 63 | 32 | 3.50 |

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

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 септетиофеновым (**7T-DCV** и **7T-CNA**) олигомерам, так и при переходе от олигомеров с алкилдициановинильными (**5T-DCV** и **7T-DCV**) ЭА заместителями к их аналогам с алкилцианоацетатными (**5T-CNA** и **7T-CNA**) группами. 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. Как видно из представленных спектров ВКЭ (Рисунок 3.16б и Рисунок 3.16в), наибольшие значения ВКЭ всех рассматриваемых устройств достигаются в длинноволновой части спектра, где в целом преобладает

поглощение IDIC, что свидетельствует о преобладающей генерации экситонов в фазе акцептора IDIC. При этом меньшая интенсивность ВКЭ в коротковолновой части спектра для олигомеров **5T-DCV** и **7T-DCV** по сравнению с их аналогами **5T-CNA** и **7T-CNA** во многом обуславливает меньшие значения $J_{\text{КЭ}}$ для устройств на основе олигомеров с DCV ЭА заместителями.

Помимо этого, существенные различия в значениях как $J_{\text{КЭ}}$, так и фактора заполнения (FF) для всех рассматриваемых фотоэлементов на основе олигодиофенов могут указывать на существенное отличие морфологии их активных слоев в смеси с IDIC. Действительно, согласно данным атомной силовой микроскопии (АСМ) видны определенные различия в морфологии активных слоев, обусловленные различным фазовым поведением рассматриваемых олигодиофенов (Рисунок 3.17). Так, значения среднеквадратичной шероховатости (RMS) 3.44 нм для поверхности пленки на основе смеси **5T-DCV:IDIC** существенно выше, чем для аналогичной пленки на основе смеси **7T-DCV:IDIC** (1.14 нм).

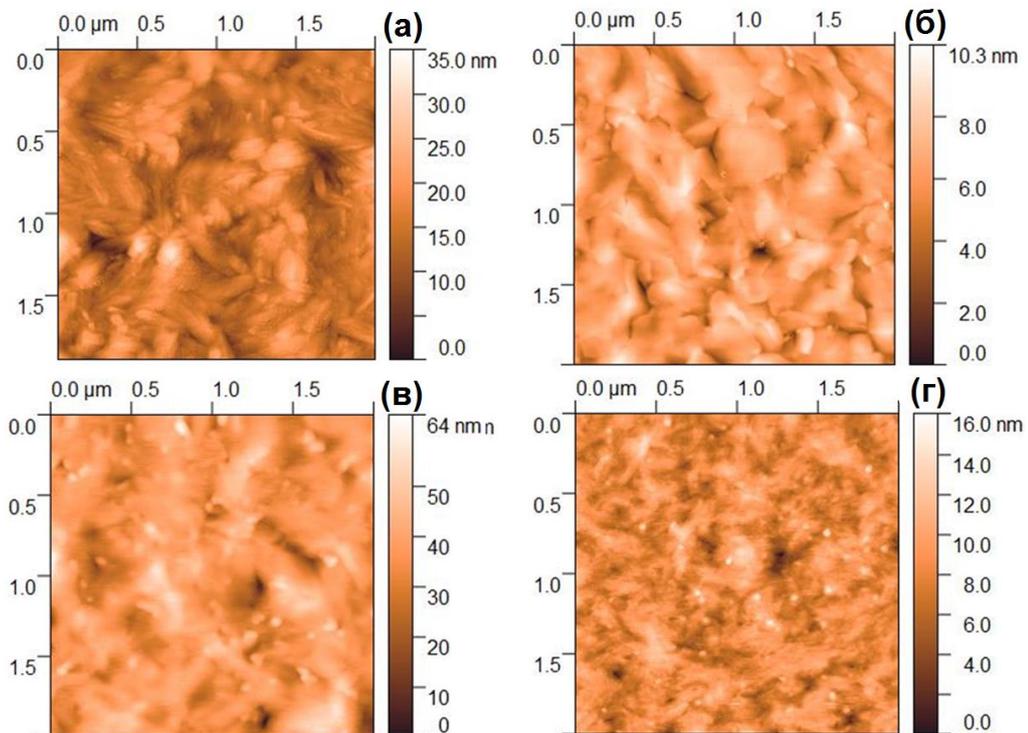


Рисунок 3.17 – Морфология поверхности активного слоя согласно данным АСМ для смеси: (а) **5T-DCV:IDIC**, RMS = 3.44 нм; (б) **7T-DCV:IDIC**, RMS = 1.14 нм; (в) **5T-CNA:IDIC**, RMS = 6.57 нм; (г) **7T-CNA:IDIC**, RMS = 1.58 нм.

Это различие может косвенно указывать на более высокую степень кристалличности смеси **5T-DCV:IDIC**. Наибольшее значение RMS (6.57 нм) было обнаружено для смеси **5T-CNA:IDIC**, что может быть связано с дополнительным эффектом температурного отжига и согласуется с данными ДСК. Несмотря на столь существенные различия в морфологии активных слоев согласно данным АСМ, было обнаружено, что все устройства на основе олиготиофенового ряда характеризуются близкими порядками значений дырочной и электронной подвижности носителей заряда (Таблица 3.4).

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** с CNA ЭА заместителями, несмотря на почти одинаковые значения ВЗМО для рассматриваемых олигомеров (−5.43 эВ и −5.42 эВ, соответственно). Сравнивая между собой устройства на основе квинке- и септителиофеновых олиготиофенов **5T-CNA:IDIC** и **7T-CNA:IDIC**, ожидалось, что, поскольку разница значений ВЗМО для данных олигомеров составляет 0.16 эВ (−5.42 эВ и −5.26 эВ, соответственно), разница V_{xx} при сравнении данных смесей не будет превышать аналогичное значение 0.16 эВ. Однако бóльшая экспериментальная разница значений V_{xx} (0.18 В) 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 и 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 строение алкилцианоацетатные ЭА заместители – 1.72% и 3.52%, соответственно [150].

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

Следующей рассматриваемой группой олигомеров являются линейные Д–А олигомеры на основе BDT, структурные формулы которых приведены на Рисунке 3.18.

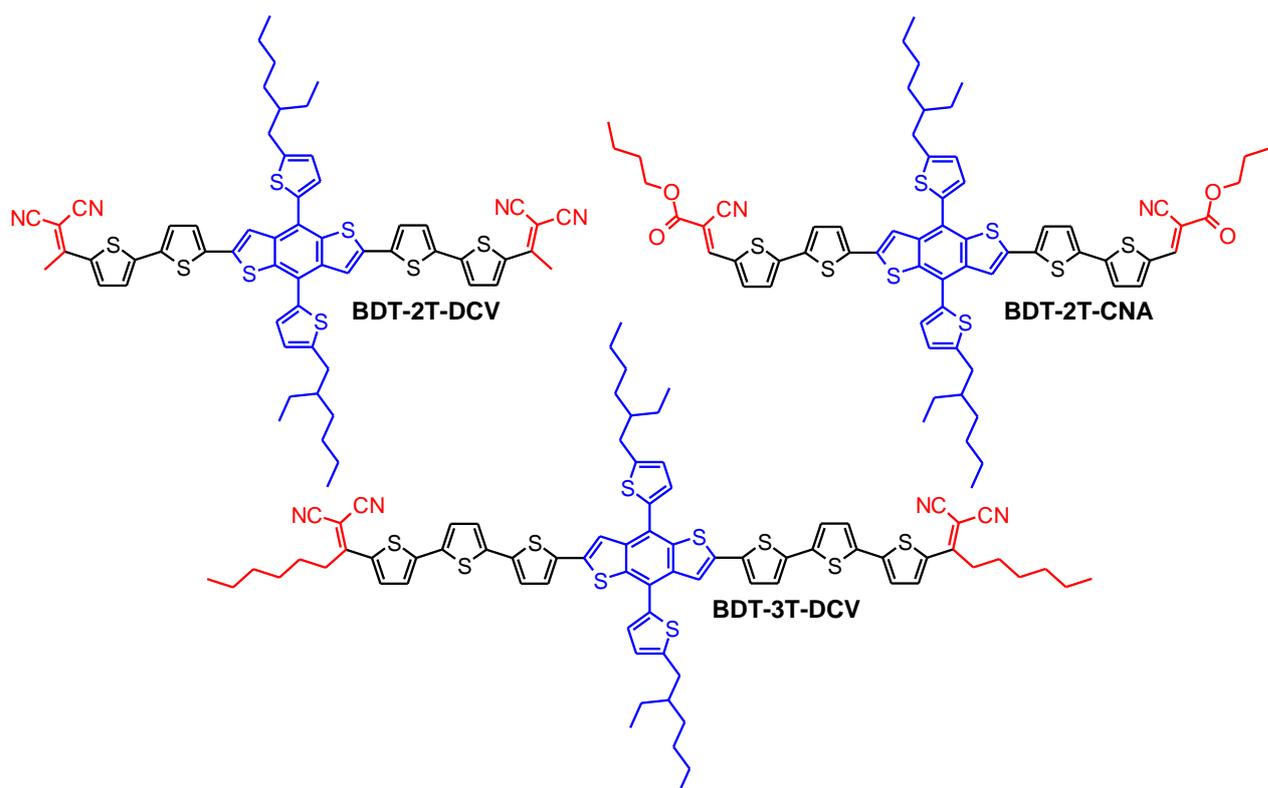


Рисунок 3.18 – Структурные формулы олигомеров на основе бензодитиофена

Кривые ТГА линейных донорно-акцепторных олигодиофенов на основе BDT приведены на Рисунке 3.19, а данные по термическим свойствам суммированы в Таблице 3.5. Было установлено, что аналогично рассмотренным выше олигодиофенам, линейные олигомеры на основе бензодитиофена характеризуются высокой термической и термоокислительной стабильностью, поскольку значения T_d также, как и для олигодиофеновой серии, превышают 330 °С как на воздухе, так и в инертной атмосфере [153].

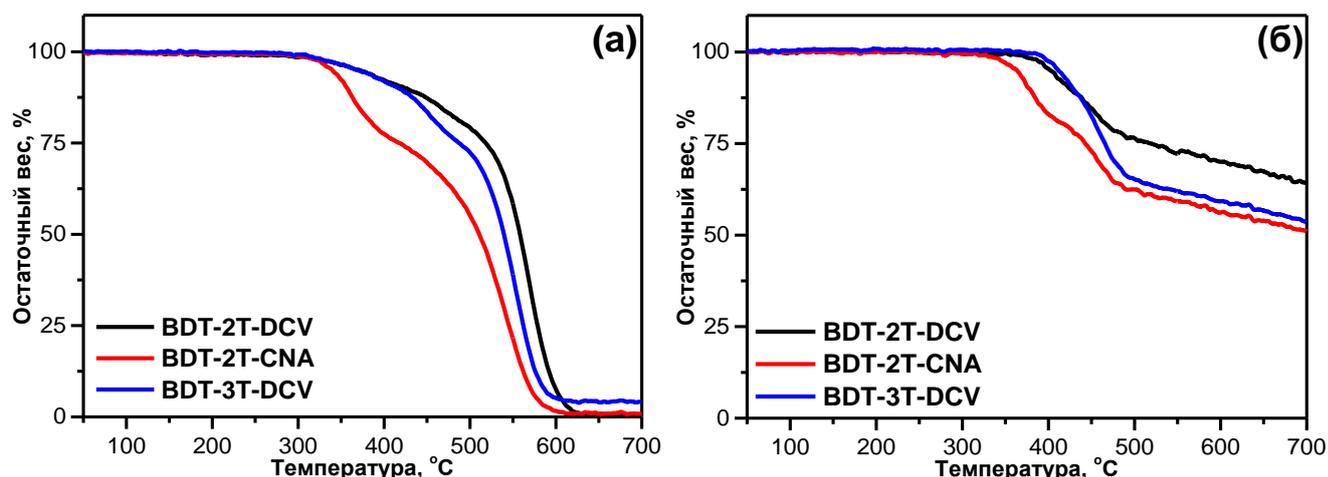


Рисунок 3.19 – Кривые ТГА олигомеров на основе бензодитиофена, снятые: (а) на воздухе и (б) в инертной атмосфере

Таблица 3.5 – Термические свойства и фазовое поведение олигомеров на основе бензодитиофена

| Олигомер | Растворимость*, г·л ⁻¹ | $T_{\text{пл}}$, °C | $\Delta H_{\text{пл}}$, Дж·г ⁻¹ | $T_{\text{д}}^{\text{воздух}}$, °C | $T_{\text{д}}^{\text{N}_2}$, °C |
|-------------------|--------------------------------------|-------------------------|--|--|-------------------------------------|
| BDT-2T-DCV | 2 | 247 | 37 | 370 | 402 |
| BDT-2T-CNA | 8 | 237 | 35 | 339 | 363 |
| BDT-3T-DCV | 3 | 217 | 53 | 367 | 411 |

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

Сравнивая между собой олигомеры **BDT-2T-DCV** и **BDT-2T-CNA**, отличающиеся природой ЭА заместителей, можно, как и в случае олиготиофенов, также отметить чуть меньшую термическую стабильность олигомера **BDT-2T-CNA** с алкилцианоацетатными группами по сравнению с его прямым аналогом **BDT-2T-DCV** на основе алкилдициановинильных заместителей. Олигомер **BDT-2T-DCV** с битиофеновым спейсерным фрагментом и его тертиофеновый аналог **BDT-3T-DCV** в целом характеризуются близкими значениями $T_{\text{д}}$, что говорит об отсутствии существенного влияния увеличения длины олиготиофенового спейсерного фрагмента на термическую стабильность молекул и для серии олигомеров на основе BDT.

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 (Рисунок 3.20; Таблица 3.5).

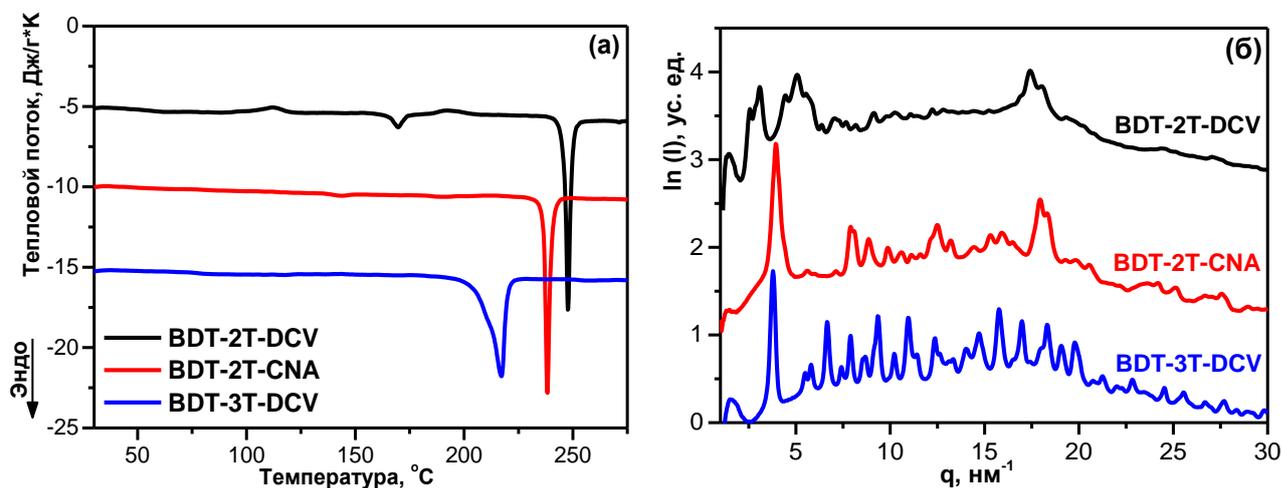


Рисунок 3.20 – Кривые ДСК олигомеров на основе бензодитиофена;
(б) Картины рентгеновского рассеяния для образцов олигомеров на основе бензодитиофена ($q = 1\text{--}30 \text{ нм}^{-1}$)

Анализируя фазовое поведение олигомера **BDT-2T-DCV**, на кривых ДСК можно отметить присутствие экзотермического перехода при $120 \text{ }^\circ\text{C}$, что говорит о затрудненной кристаллизации из раствора молекул данного соединения по сравнению с **BDT-2T-CNA** и **BDT-3T-DCV**. Замена DCV электроноакцепторных групп на CNA в случае пары олигомеров **BDT-2T-DCV** и **BDT-2T-CNA** приводит к небольшому снижению как $T_{\text{пл}}$ (на $10 \text{ }^\circ\text{C}$), так и $\Delta H_{\text{пл}}$ (на $2 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$). 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 $\Delta H_{\text{пл}}$ (с $37 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ до $57 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$), что может свидетельствовать о более плотной молекулярной упаковке **BDT-3T-DCV** в кристаллической фазе.

Аналогично олиготиофеновой серии кристалличность полученных олигомеров на основе BDT была подтверждена методом PCA (Рисунок 3.20; Таблица 3.6). 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** (Рисунок 3.20б), что согласуется с данными ДСК.

Таблица 3.6 – Кристаллографические параметры олигомеров на основе бензодитиофена

| Олигомер | Сингония | Параметры элементарной ячейки |
|-------------------|--------------------|--|
| BDT-2T-DCV | Орторомбическая 3D | $a = 43.3; b = 23.5; c = 3.62$ |
| BDT-2T-CNA | Моноклинная 3D | $a = 7.9; b = 15.9; c = 6.5; \beta = 95.3$ |
| BDT-3T-DCV | Орторомбическая 3D | $a = 66.7; b = 11.3; c = 2.68$ |

Стоит отметить, что серия олигомеров на основе BDT имеет, как минимум, на порядок более низкую растворимость по сравнению с рассмотренной ранее серией олиготиофенов (Таблица 3.4), что можно объяснить меньшим числом сольбилизирующих алкильных заместителей в химической структуре таких соединений.

Оптические свойства новых линейных олигомеров на основе бензодитиофена изучались также в разбавленных растворах хлороформа и тонких пленках (Рисунок 3.21; Таблица 3.7). Переходя к изучению оптических свойств новых линейных олигомеров на основе BDT, стоит отметить, что закономерности, найденные для олиготиофеновой серии справедливы и в данном случае. Так, использование более слабых электроноакцепторных алкилцианоацетатных заместителей, в случае олигомера **BDT-2T-CNA**, приводит к возникновению небольшого гипсохромного сдвига спектра поглощения в растворе по сравнению с **BDT-2T-DCV**, его аналогом с алкилдициановинильными группами. Интересно отметить, что увеличение длины тиофенового спейсера не приводит к увеличению значений λ_{abs} в растворе. Напротив, олигомер **BDT-3T-DCV** характеризуется 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 .

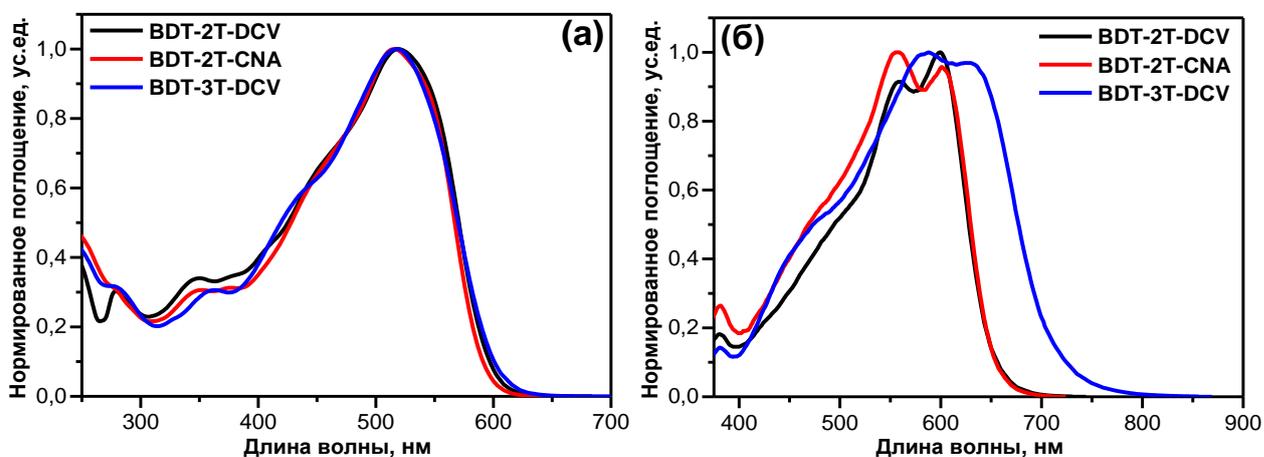


Рисунок 3.21 – Нормированные спектры поглощения олигомеров на основе бензодитиофена: (а) в разбавленных растворах хлороформа ($C_m = 10^{-5}$ М); (б) в тонких пленках, полученных методом вращающейся подложки из раствора хлороформа

Таблица 3.7 – Оптические и электрохимические свойства олигомеров на основе бензодитиофена

| Олигомер | λ_{abs}^a , нм | $\varepsilon \cdot 10^{-3}^a$, $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ | λ_{abs}^b , нм | $\lambda_{\text{край}}^b$, нм | $E_g^{\text{опт}^b}$, эВ | φ_{ox} , В | φ_{red} , В | ВЗМО, НСМО, эВ | $E_g^{\text{эх}}$, эВ | |
|-------------------|----------------------------------|---|----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------|---------------------------|------|
| BDT-2T-DCV | 520 | 84 | 555/600 | 651 | 1.90 | +1.16 | -1.05 | -5.56 | -3.35 | 2.21 |
| BDT-2T-CNA | 516 | 91 | 555/600 | 651 | 1.90 | +1.14 | -1.09 | -5.54 | -3.31 | 2.23 |
| BDT-3T-DCV | 518 | 101 | 588/630 | 713 | 1.74 | +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; 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.

Наличие выраженного уширения и батохромного смещения спектров поглощения в тонких пленках в комбинации с возникновением дополнительных полос поглощения в длинноволновом спектральном диапазоне позволяет сделать

аналогичный для олиготиофенового ряда вывод о наличии сильных межмолекулярных взаимодействий и выраженной агрегации в твердой пленке, свойственных всем рассматриваемым олигомерам на основе BDT (Рисунок 3.2.21б). Причем, несмотря на меньшие значения λ_{abs} в растворе для тертиофенового олигомера **BDT-3T-DCV**, в пленке данный олигомер 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 (**BDT-2T-DCV** и **BDT-2T-CNA**) имеют одинаковые значения λ_{abs} и $\lambda_{\text{край}}$, 555/600 нм и 651 нм, соответственно. Как следствие этого, они характеризуются одинаковыми значениями $E_g^{\text{опт}}$ (1.90 эВ), тогда как увеличение длины сопряжения олиготиофенового спейсера с двух до трех тиофеновых колец приводит к сужению $E_g^{\text{опт}}$ (до 1.74 эВ) для **BDT-3T-DCV**.

Исследование электрохимических свойств выявило, что значения первых формальных потенциалов окисления для олигомеров **BDT-2T-DCV**, **BDT-2T-CNA** и **BDT-3T-DCV** составляют +1.16 В; +1.14 В и +0.98 В, соответственно. Таким образом, можно сделать вывод, что тип выбранной ЭА группы в этой серии олигомеров также практически не влияет на процесс окисления, в отличие от длины олиготиофенового спейсера (Рисунок 3.22).

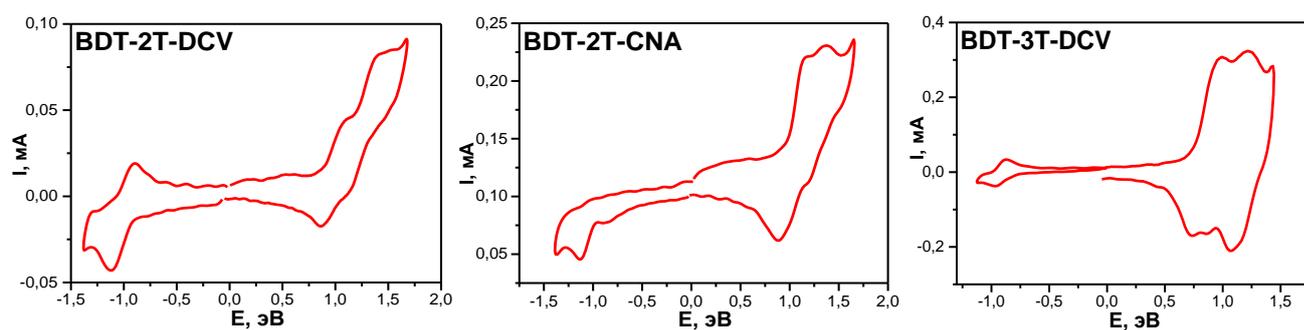


Рисунок 3.22 – Циклические вольтамперограммы для олигомеров на основе бензодитиофена

С увеличением длины олиготиофенового 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 олиготиофеновым фрагментам [153].

При этом значения первых формальных потенциалов восстановления для новых BDT олигомеров **BDT-2T-DCV**, **BDT-2T-CNA** и **BDT-3T-DCV** составили –1.05 В; –1.09 В и –1.08 В, соответственно. 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 электроноакцепторным заместителям, однако частично затрагивает и прилегающие тиофеновые фрагменты.

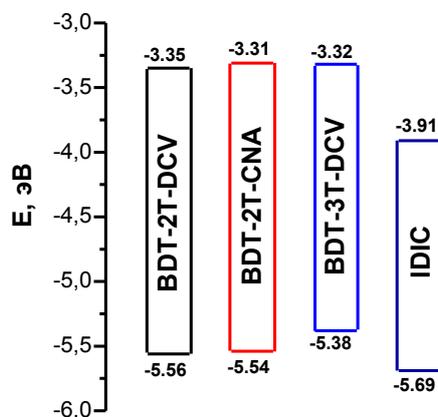


Рисунок 3.23 – Диаграмма энергетических уровней олигомеров на основе бензодитиофена в сравнении с энергией граничных орбиталей для AM IDIC

Сужение ширины запрещенной зоны для олигомера **BDT-3T-DCV** при его сравнении с олигомером **BDT-2T-DCV** справедливо и при рассмотрении электрохимических свойств новых BDT олигомеров (Рисунок 3.23; Таблица 3.7). 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 НСМО на 0.03 эВ. Как следствие, результирующее значение $E_g^{\text{ЭХ}}$ 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 электроноакцепторную силу алкилдициановинильных заместителей по сравнению с алкилцианоацетатными, поскольку **BDT-2T-DCV** характеризуется на 0.04 эВ более вышележащими значениями уровня НСМО по сравнению с **BDT-2T-CNA** (–3.35 эВ и –3.31 эВ, соответственно).

Значения выходных параметров прототипов нефуллереновых ОСБ на основе BDT олигомеров, а также их вольтамперные характеристики и спектры ВКЭ приведены на Рисунке 3.24 и Таблице 3.8. Оптимальные массовые соотношения ДМ : АМ активного слоя для устройств на основе линейных BDT олигомеров составили: для смеси с **BDT-2T-DCV:IDIC** – 1:1; для смеси **BDT-2T-CNA:IDIC** – 2:1; для смеси **BDT-3T-DCV:IDIC** – 1:2. Несмотря на то, что все рассматриваемые донорные олигомеры характеризуются кристаллической природой, было обнаружено, что использование техник температурного отжига и/или отжига в парах растворителя не привело к значимому увеличению эффективности устройств.

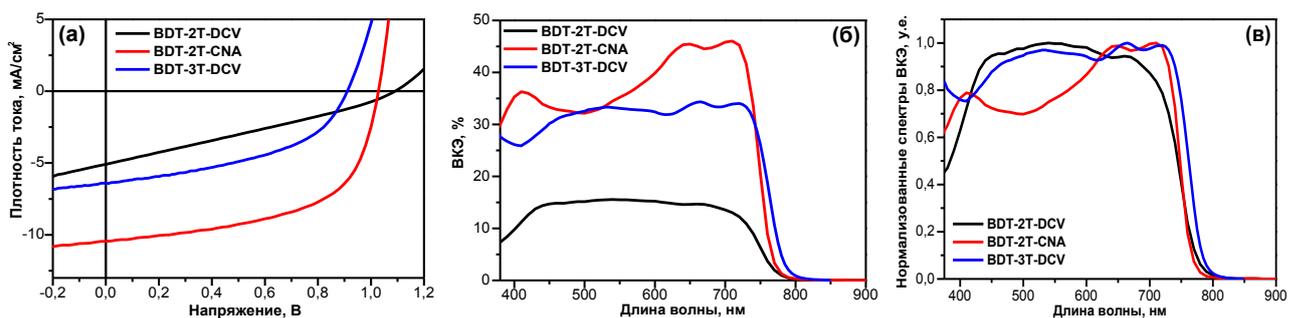


Рисунок 3.24 – (а) ВАХ кривые прототипов нефуллереновых ОСБ на основе смеси BDT олигомеры:IDIC под облучением AM1.5G (100 мВт/см²); (б) спектры ВКЭ и (в) нормированные спектры ВКЭ для ОСБ на основе смеси BDT олигомеры:IDIC

Первое на что стоит обратить внимание при анализе эффективности фотовольтаических устройств на основе BDT олигомеров, это то, что, аналогично устройствам на основе олигодиофенов (Таблица 3.4), увеличение длины сопряжения тиофенового спейсерного фрагмента приводит к увеличению эффективности устройств в случае олигомера **BDT-3T-DCV** по сравнению с **BDT-2T-DCV**. С другой стороны, прототипы нефуллереновых ОСБ на основе олигомера **BDT-2T-CNA**, имеющим CNA ЭА заместители, в существенной мере характеризуются большими значениями КПД по сравнению с его прямым аналогом **BDT-2T-DCV** с DCV ЭА группами.

Таблица 3.8 – Фотовольтаические параметры ОСБ на основе смеси BDT олигомеры:IDIC под облучением AM1.5G (100 мВт/см²)

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

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

Как видно из представленных фотовольтаических данных для пары устройств на основе олигомеров **BDT-2T-DCV** и **BDT-3T-DCV**, отличающихся длиной сопряжения тиофенового спейсерного фрагмента, переход к тертиофеновому спейсерному фрагменту в случае олигомера **BDT-3T-DCV** приводит к существенному повышению как значений FF , так и $J_{кз}$ для смеси **BDT-3T-DCV:IDIC** по сравнению с **BDT-2T-DCV:IDIC**. Последний факт можно связать с существенным повышением значений ВКЭ для смеси **BDT-3T-DCV:IDIC** во всем спектральном диапазоне (Рисунок 3.24б).

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 $J_{кз}$ 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 (Рисунок 3.24в). 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** приблизительно равны 15%, что также обуславливает более низкие значения КПД данных устройств.

Наличие эффективной генерации экситонов и последующего переноса заряда с молекулы донора на молекулу акцептора предполагает отсутствие индивидуальной фотолюминесценции донорной компоненты смеси [35]. Поскольку значения КПД для прототипов устройств **BDT-2T-DCV:IDIC** и **BDT-2T-CNA:IDIC** отличаются в существенной мере (1.56% и 6.17%, соответственно), мы провели дополнительный эксперимент по исследованию тушения фотолюминесценции донорного олигомера в его смеси с AM IDIC, с целью более детального понимания причин лучшей эффективности устройств на основе олигомеров с CNA ЭА заместителями по сравнению с аналогами на основе олигомеров с DCV группами (Рисунок 3.25) [153].

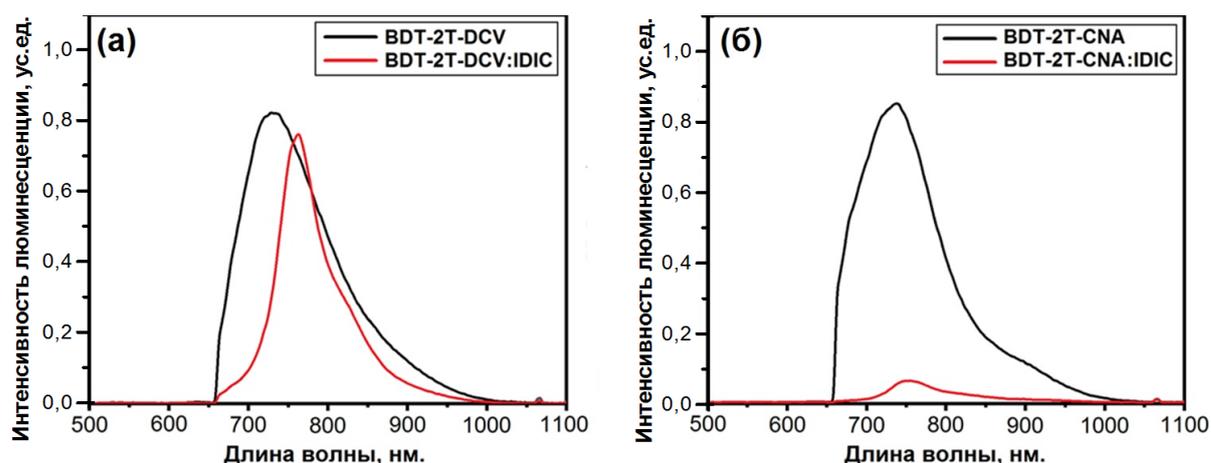


Рисунок 3.25 – Графики фотолюминесценции донорного олигомера в индивидуальном виде (черная кривая) и в смеси с IDIC (красная кривая) для смесей (а) **BDT-2T-DCV:IDIC** и (б) **BDT-2T-CNA:IDIC**

Как видно из представленных графиков, тушение люминесценции в случае смеси **BDT-2T-DCV:IDIC** практически полностью отсутствует. Напротив, для смеси **BDT-2T-CNA:IDIC** отмечается практически полное тушение люминесценции донорного олигомера, что говорит о том, что данная смесь характеризуется эффективным фотоиндуцированным переносом заряда от молекул **BDT-2T-CNA** на молекулы **IDIC** и позволяет объяснить более эффективную генерацию зарядов в случае смеси **BDT-2T-CNA:IDIC**, и, как следствие этого, существенно большие значения КПД данного устройства по сравнению с **BDT-2T-DCV:IDIC**.

С целью объяснить существенные различия значения FF для фотовольтаических устройств на основе ДМ, отличающихся типом концевых ЭА групп, морфология **BDT-2T-DCV:IDIC** и **BDT-2T-CNA:IDIC** фотоактивных слоев была изучена с помощью метода АСМ (Рисунок 3.26).

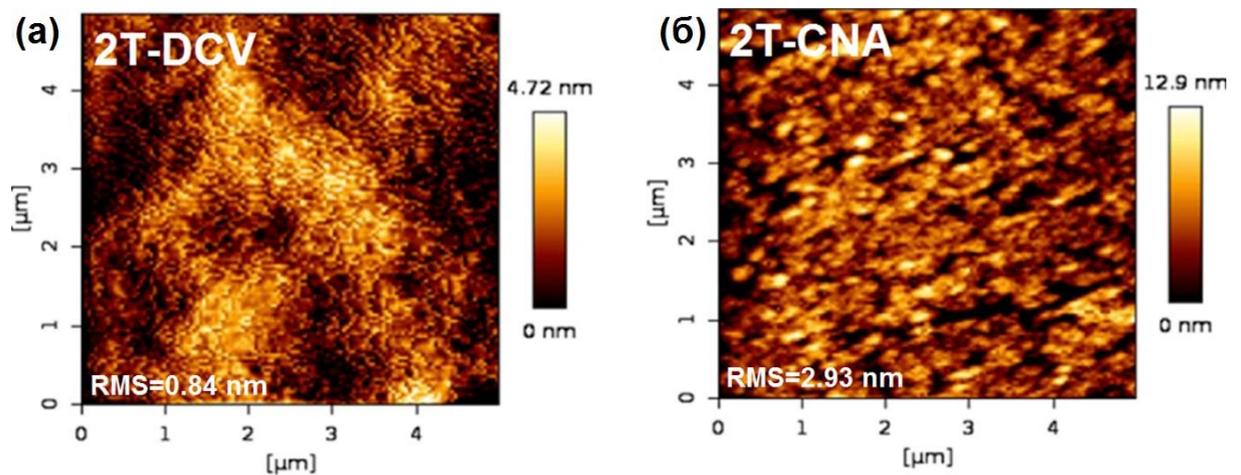


Рисунок 3.26 – Морфология поверхности активного слоя согласно данным АСМ для смесей (а) **BDT-2T-DCV:IDIC** и (б) **BDT-2T-CNA:IDIC**

Несмотря на меньшие значения RMS для смеси **BDT-2T-DCV:IDIC** по сравнению с **BDT-2T-CNA:IDIC** (0.84 нм и 2.93 нм, соответственно), общий профиль поверхности активного слоя в первом случае характеризуется большим размером результирующих доменных структур, что следует из соотношения общей площади темных и светлых участков на изображении (Рисунок 3.26а). Подобная

неоднородная структура может косвенно указывать на частичную сегрегацию донорного и акцепторного компонентов в смеси **BDT-2T-DCV:IDIC** и, как следствие, большое содержание зарядовых ловушек. Напротив, поверхность активного слоя в случае смеси **BDT-2T-CNA:IDIC** представляется более оптимальной, где небольшие по размерам фазы донора и акцептора равномерно распределены в объеме активного слоя (Рисунок 3.26б), что в сумме хорошо объясняет существенно большие значения FF в случае данной смеси по сравнению со смесью **BDT-2T-DCV:IDIC**. При этом оказалось, что устройства на основе смеси **BDT-2T-CNA:IDIC** характеризуются на порядок большими значениями дырочной подвижности по сравнению с устройствами **BDT-2T-DCV:IDIC** ($46.7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $3.5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, соответственно) при сопоставимых значениях электронной подвижности заряда ($8.1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $1.4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, соответственно), что также может объяснить большие значения $J_{\text{кз}}$ для смеси **BDT-2T-CNA:IDIC** (Таблица 3.8).

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 $V_{\text{хх}}$ (1.06 В и 1.04 В) по сравнению с **BDT-3T-DCV:IDIC** (0.91 В), поскольку первые характеризуются более низколежащими уровнями ВЗМО донорных олигомеров относительно уровня НСМО для IDIC. При этом значения $V_{\text{хх}}$ 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% [153].

3.2.3. Сравнительный анализ физико-химических свойств звездообразных Д–А олигомеров на основе 10,15-дигидро-5*H*-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 (ВТІ) ЭД фрагмента, сопряженного также с DCV или CNA концевыми ЭА заместителями через би- или тертиофеновый спейсерный фрагмент (Рисунок 3.27). Стоит отметить, что в этой серии есть еще и небольшие отличия в длине центральных и концевых алкильных групп. Поскольку в ходе работы было выявлено, что олигомеры с длиной спейсера в два тиофеновых кольца (**ВТІ-2Т-DCV** и **ВТІ-2Т-CNA**) характеризовались низкими значениями растворимости, то для олигомеров с более длинным тертиофеновым спейсером **ВТІ-3Т-DCV** и **ВТІ-3Т-CNA** было принято увеличить длину алкильного фрагмента при ВТІ центре с этильного до гексильного. Использование разветвленных 2-этилгексильных заместителей (вместо линейных гексильных) при CNA группе связано также с более низкой растворимостью олигомеров с CNA фрагментами по сравнению с аналогами с DCV группами.

С целью выявления преимуществ и недостатков использования плоского ВТІ центра на различные физико-химические параметры, свойства олигомера **ВТІ-2Т-DCV** были изучены в сравнении с его ранее опубликованным аналогом на основе пропеллорообразного трифениламинового центра – **ТРА-2Т-DCV** [154], который является представителем наиболее известного класса звездообразных органических полупроводниковых материалов р–типа для органической фотовольтаики (Рисунок 3.27).

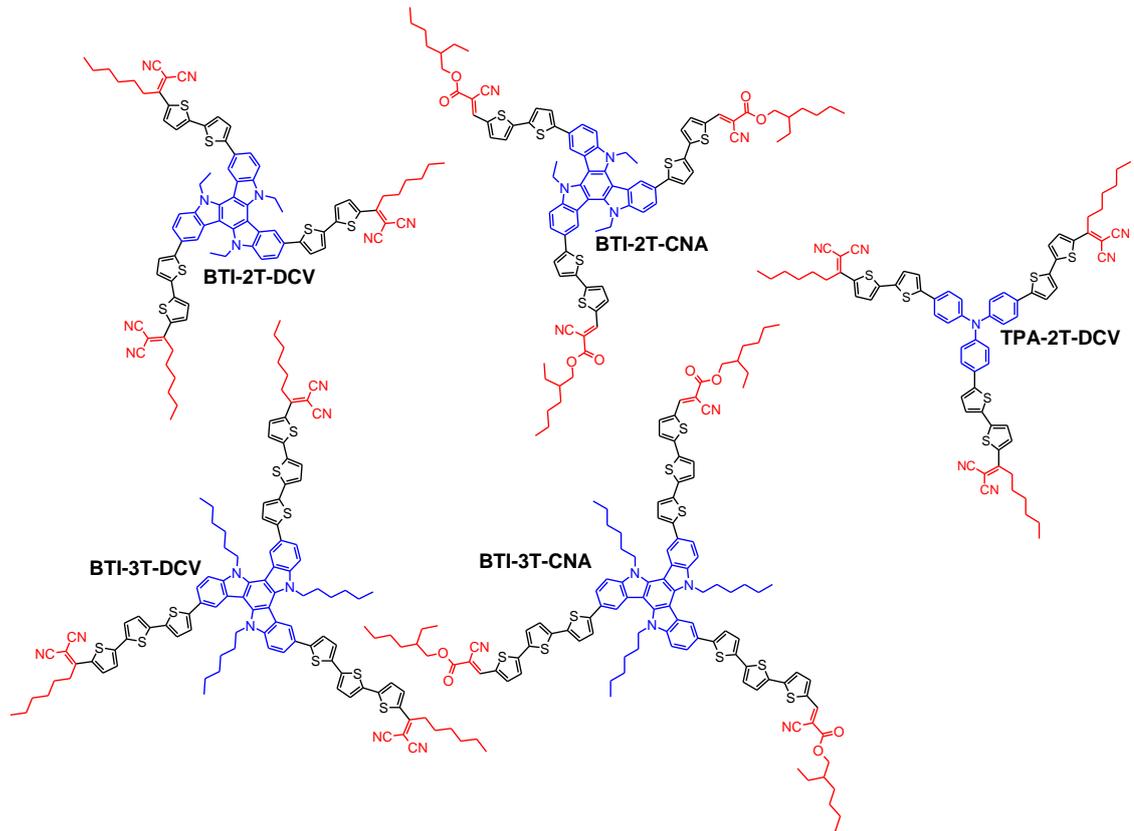


Рисунок 3.27 – Структурные формулы синтезированных олигомеров на основе бензотрииндола, а также аналога на основе трифениламина **TPA-2T-DCV**

Кривые ТГА для серии всех полученных бензотрииндольных олигомеров и **TPA-2T-DCV** приведены на Рисунке 3.28, а температуры разложения суммированы в Таблице 3.9.

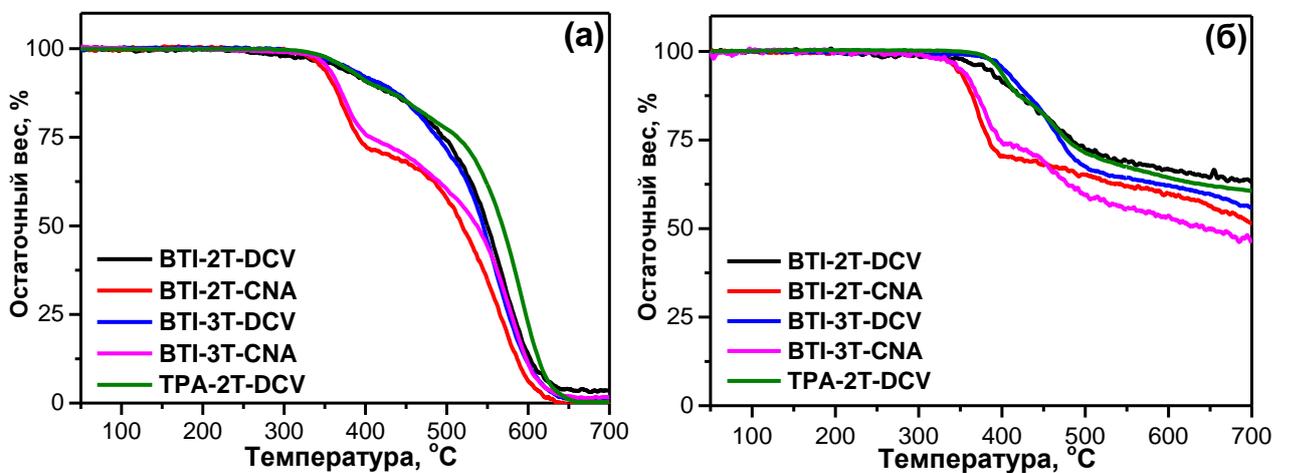


Рисунок 3.28 – Кривые ТГА олигомеров на основе бензотрииндола, а также аналога **TPA-2T-DCV**, снятые: (а) на воздухе и (б) в инертной атмосфере

Как видно из представленных данных, термическая и термоокислительная стабильность новых ВТІ олигомеров в целом сопоставима с ТРА аналогом **ТРА-2Т-DCV**. Однако замена центрального ТРА фрагмента на плоский ВТІ центр приводит к небольшому снижению значений T_d как на воздухе, так и в инертной атмосфере (на 6 °С и 23 °С, соответственно), что следует из сравнения значений в паре олигомеров **ВТІ-2Т-DCV** и **ТРА-2Т-DCV** [155]. Аналогично всем ранее рассмотренным классам олигомеров, олигомеры с алкилдициановинильными электроноакцепторными заместителями **ВТІ-2Т-DCV** и **ВТІ-3Т-DCV** характеризуются бóльшими значениями T_d по сравнению с их аналогами **ВТІ-2Т-CNA** и **ВТІ-3Т-CNA** с алкилцианоацетатными заместителями. При сравнении олигомеров с π -сопряженными би- и тертиофеновыми спейсерными фрагментами, можно сделать вывод о том, что, как и в предыдущих сериях олигомеров, влияние длины сопряжения на T_d не столь существенное, по сравнению с типом концевых ЭА групп.

Таблица 3.9 – Термические свойства и фазовое поведение серии олигомеров на основе бензотрииндола и аналога **ТРА-2Т-DCV**

| Олигомер | Растворимость*, г·л ⁻¹ | $T_{ст}$, °С | $T_{пл}$, °С | $\Delta H_{пл}$, Дж·г ⁻¹ | T_d воздух, °С | T_d N ₂ , °С |
|-------------------|--------------------------------------|------------------|------------------|---|---------------------|------------------------------|
| ВТІ-2Т-DCV | 5 | – | 231 | 42 | 365 | 380 |
| ВТІ-2Т-CNA | 4 | – | 231 | 32 | 345 | 345 |
| ВТІ-3Т-DCV | 4 | – | 173 | 34 | 375 | 402 |
| ВТІ-3Т-CNA | 16 | – | 128 | 13 | 351 | 351 |
| ТРА-2Т-DCV | 20 | 64 | – | – | 371 | 403 |

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

Принципиально важной особенностью новых звездообразных олигомеров на основе ВТІ является их способность образовывать кристаллические фазы, по сравнению с их аналогом на основе ТРА (**ТРА-2Т-DCV**), который является аморфным материалом (Рисунок 3.29; Таблица 3.9 и Таблица 3.10). При рассмотрении кривых ДСК в случае всех ВТІ олигомеров 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.

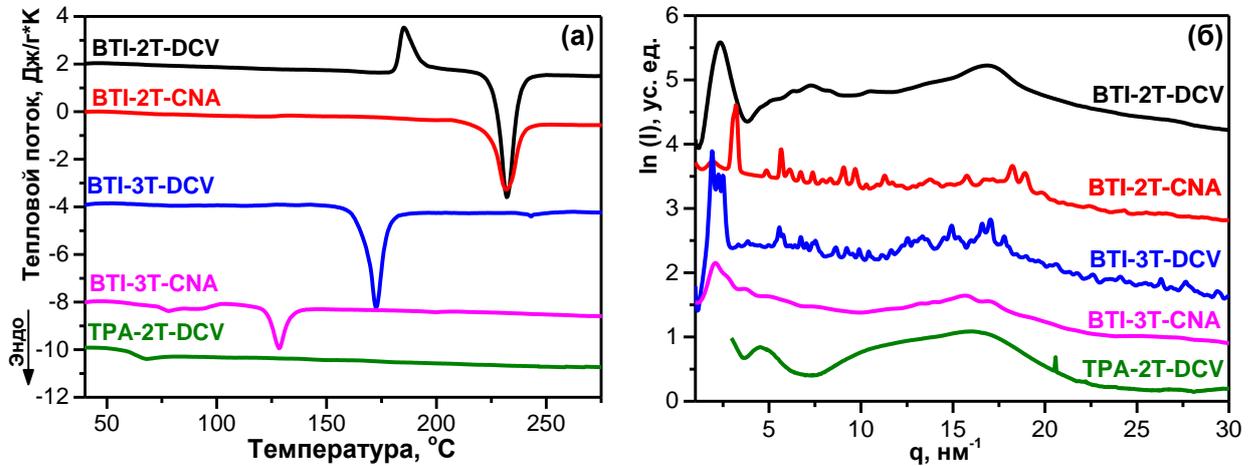


Рисунок 3.29 – (а) Кривые ДСК и (б) картины рентгеновского рассеяния для образцов олигомеров на основе бензотрииндола, а также аналога **ТРА-2Т-DCV** ($q = 1\text{--}30 \text{ nm}^{-1}$)

Таблица 3.10 – Кристаллографические параметры олигомеров на основе бензотрииндола

| Олигомер | Сингония | Параметры элементарной ячейки |
|-------------------|--------------------|--------------------------------|
| BTI-2Т-DCV | Кубическая | $a = 46.17$ |
| BTI-2Т-CNA | Орторомбическая 3D | $a = 44.4; b = 21.4; c = 3.35$ |
| BTI-3Т-DCV | Кубическая | $a = 45.8$ |
| BTI-3Т-CNA | Орторомбическая 3D | $a = 41.0; b = 29.3; c = 3.7$ |

Сравнивая между собой полученные олигомеры на основе ВТИ, стоит отметить затрудненную кристаллизацию из раствора, свойственную олигомеру **BTI-2Т-DCV**, поскольку на его кривых ДСК отмечается наличие выраженного пика холодной кристаллизации при 150 °С перед плавлением при температуре 231 °С с $\Delta H_{пл}$ равной 42 Дж·г⁻¹. Его аналог с алкилцианоацетатной группой, **BTI-2Т-CNA**, напротив, на ДСК термограмме демонстрирует исключительно плавление с такой температурой (231 °С), что и **BTI-2Т-DCV**, но меньшим значением $\Delta H_{пл}$ (32 Дж·г⁻¹).

В отличие от олигомеров с битиофеновым спейсером, **ВТИ-3Т-DCV** и **ВТИ-3Т-CNA** характеризуются существенно меньшими как $T_{пл}$ (до 173 °С и 128 °С, соответственно), так и $\Delta H_{пл}$ (34 Дж·г⁻¹ и 13 Дж·г⁻¹, соответственно). Стоит отметить, что основной вклад в это снижение, скорее всего, вносит использование более длинных (гексильные вместо этильных) солюбилизирующих групп на центральном ВТИ фрагменте олигомеров **ВТИ-3Т-DCV** и **ВТИ-3Т-CNA** по сравнению с **ВТИ-2Т-DCV** и **ВТИ-2Т-CNA**.

Из данных РСА, представленных на Рисунке 3.29б можно сделать вывод, что все олигомеры с ВТИ центром являются кристаллическими материалами при комнатной температуре. Выполненная индексация позволила определить тип решетки для олигомеров на основе бензотрииндола: соединения с DCV группами формируют кубические фазы, а с CNA группами – орторомбические.

Анализируя данные абсорбционной спектроскопии в растворах ТГФ для олигомеров на основе ВТИ, можно отметить, что, несмотря на близкие значения λ_{abs} для всех соединений, как и в случае предыдущих серий рассматриваемых олигомеров, наблюдается bathochromный сдвиг спектров при переходе от молекул с CNA к соединениям с DCV ЭА заместителями (Рисунок 3.30 и Таблица 3.11). В результате значения λ_{abs} для олигомеров **ВТИ-2Т-CNA** и **ВТИ-3Т-CNA** на 4–7 нм меньше по сравнению с **ВТИ-2Т-DCV** и **ВТИ-3Т-DCV**. Меньшее значение λ_{abs} в растворе ТГФ для олигомера **ВТИ-2Т-DCV** по сравнению с **ТРА-2Т-DCV** косвенно свидетельствует о меньшей электронодонорной способности ВТИ центра по сравнению с ТРА, что согласуется с данными ЦВА (см. ниже).

В пленках отличия в максимумах поглощения в зависимости от длины сопряженного спейсера и типа ЭА группы более выражены по сравнению с растворными данными. При этом аморфный олигомер **ТРА-2Т-DCV**, для которого значение λ_{abs} в растворе ТГФ было наибольшим среди всех рассматриваемых молекул, в пленке характеризуется наиболее коротковолновым среди алкилдициановинильных молекул поглощением (522 нм против 542 нм для аналога **ВТИ-2Т-DCV**), свидетельствующим о менее выраженной агрегации молекул в блоке, что свойственно для аморфных материалов.

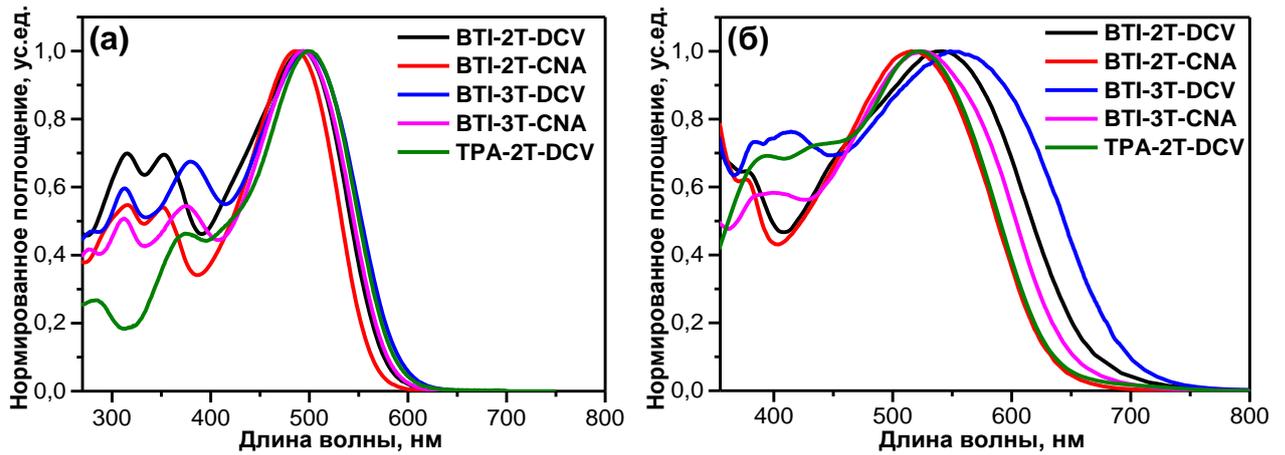


Рисунок 3.30 – Нормированные спектры поглощения олигомеров на основе бензотрииндола, а также аналога **TPA-2T-DCV**: (а) в разбавленных растворах ТГФ ($C_m = 10^{-5}$ М); (б) в тонких пленках, полученных методом вращающейся подложки из раствора ТГФ

Таблица 3.11 – Оптические и электрохимические свойства олигомеров на основе бензотрииндола, а также аналога **TPA-2T-DCV**

| Олигомер | λ_{abs}^a , нм | $\varepsilon \cdot 10^{-3}^a$, $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ | 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 |
|-------------------|----------------------------------|---|----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------|-------------|---------------------------|
| BTI-2T-DCV | 493 | 104 | 542 | 663 | 1.87 | +0.96 | -1.10 | -5.36 | -3.30 | 2.06 |
| BTI-2T-CNA | 486 | 129 | 516 | 631 | 1.97 | +0.90 | -1.15 | -5.30 | -3.25 | 2.05 |
| BTI-3T-DCV | 498 | 143 | 549 | 696 | 1.78 | +0.95 | -1.08 | -5.35 | -3.32 | 2.03 |
| BTI-3T-CNA | 494 | 138 | 525 | 649 | 1.91 | +0.90 | -1.10 | -5.30 | -3.30 | 2.00 |
| TPA-2T-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; $E_g^{\text{опт}}$ – 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.

Наиболее длинноволновым значением λ_{abs} (549 нм) и, как следствие, наибольшим значением $\lambda_{\text{край}}$ среди всех рассматриваемых олигомеров обладает олигомер **BTI-3T-DCV**. При этом можно отметить, что в отличие от ранее рассмотренных классов линейных олиготиофенов и олигомеров на основе BDT, на спектрах поглощения в пленках в случае рассматриваемых звездообразных BTI олигомеров отсутствуют дополнительные длинноволновые полосы поглощения,

что говорит о меньшей степени межмолекулярных взаимодействий в тонких пленках для таких соединений. Расчетные значения $E_g^{\text{опт}}$ для олигомеров **BTI-2T-DCV**, **BTI-2T-CNA**, **BTI-3T-DCV**, **BTI-3T-CNA** и **TPA-2T-DCV** представлены в Таблице 3.11.

Анализ электрохимических свойств новых BTI олигомеров стоит начать с обсуждения того факта, что в отличие от ранее рассмотренных классов олигомеров, а именно – олигоотиофенового ряда и ряда олигомеров на основе BDT, для которых увеличение длины сопряжения приводило к повышению уровня ВЗМО, в случае BTI олигомеров данная закономерность не была установлена (Рисунок 3.31 и Таблица 3.11).

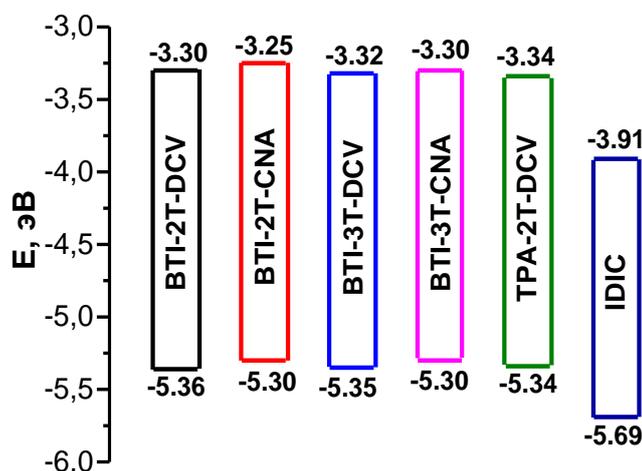


Рисунок 3.31 – Диаграмма энергетических уровней олигомеров на основе бензотрииндола, а также аналога **TPA-2T-DCV** в сравнении с энергией граничных орбиталей для акцепторного материала IDIC

Напротив, увеличение длины сопряжения и переход от битиофеновых олигомеров **BTI-2T-DCV** и **BTI-2T-CNA** к их тертиофеновым аналогам **BTI-3T-DCV** и **BTI-3T-CNA** приводит к существенному понижению энергии уровня НСМО и практически полностью не влияет на энергии их ВЗМО уровней [155]. Тем не менее, результирующие значения $E_g^{\text{ЭХ}}$ для олигомеров **BTI-3T-DCV** и **BTI-3T-CNA** с большей длиной олигоотиофенового спейсера все же

оказываются меньше их битиофеновых аналогов **BTI-2T-DCV** и **BTI-2T-CNA**, как и в случае ранее описанных серий линейных олигомеров.

С целью объяснить данный факт с помощью расчетных методов теории функционала плотности (DFT) были получены графические отображения молекулярного распределения электронной плотности для олигомеров на основе BTI (Рисунок 3.32), а также аналога с трифениламиновым центром **TPA-2T-DCV**. Граничные орбитали олигомеров на основе BTI распределены более неравномерно по всей структуре молекул по сравнению с **TPA-2T-DCV**. Для олигомеров на основе BTI отмечается локализация ВЗМО в основном на BTI центре и одном из олиготиофеновых лучей звездообразной молекулы. Последнее связано с отсутствием эффективного сопряжения при лучах в *para*-положении по отношению к атомам азота BTI центра. Как следствие этого, можно предположить, что увеличение длины спейсера на одно тиофеновое кольцо лишь в одном из лучей молекулы на основе BTI не должно приводить к заметному изменению энергии ВЗМО, как это происходит в случае с ранее рассмотренными Д–А линейными олиготиофенами и олигомерами на основе BDT, где общее сопряжение увеличивается не на один, а сразу на два-три тиофеновых фрагмента. Как следствие, увеличение длины сопряжения в случае BTI олигомеров приводит, в первую очередь, к изменению энергии НСМО [155].

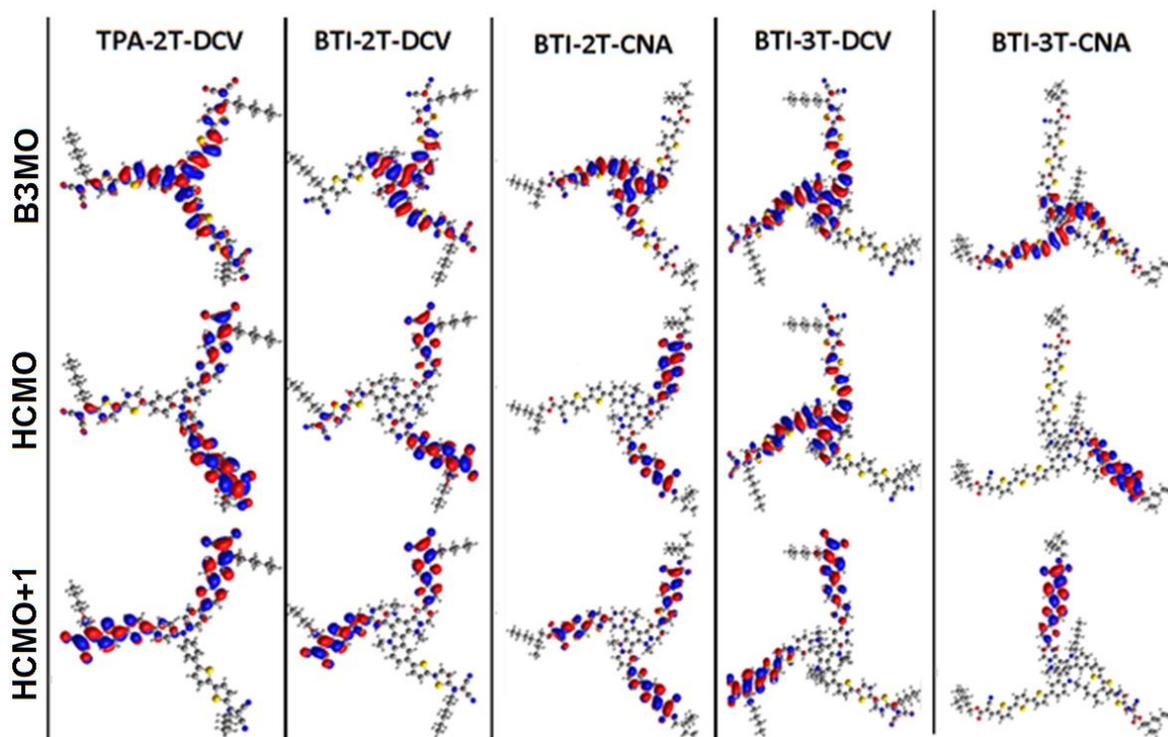


Рисунок 3.32 – Распределение граничных молекулярных орбиталей (B3LYP / def2-tzvp C-PCM); Атомы углерода обозначены темно-серым цветом, водород – светло-серым, азот – синим, а сера – желтым

Значения фотовольтаических параметров прототипов нефуллереновых ОСБ на основе ВТІ олигомеров и IDIC, а также их вольтамперные характеристики и спектры ВКЭ приведены на Рисунке 3.33 и Таблице 3.12. Оптимальные массовые соотношения ДМ:АМ активного слоя для устройств на основе всех звездообразных олигомеров на основе ВТІ составили 1:1, за исключением **ВТІ-3Т-СНА**, для которого оптимальное массовое соотношение равнялось 1:2. Поскольку звездообразные олигомеры на основе ВТІ являются кристаллическими материалами, то для оптимизации морфологии их активного слоя в смеси с IDIC использовался термический отжиг.

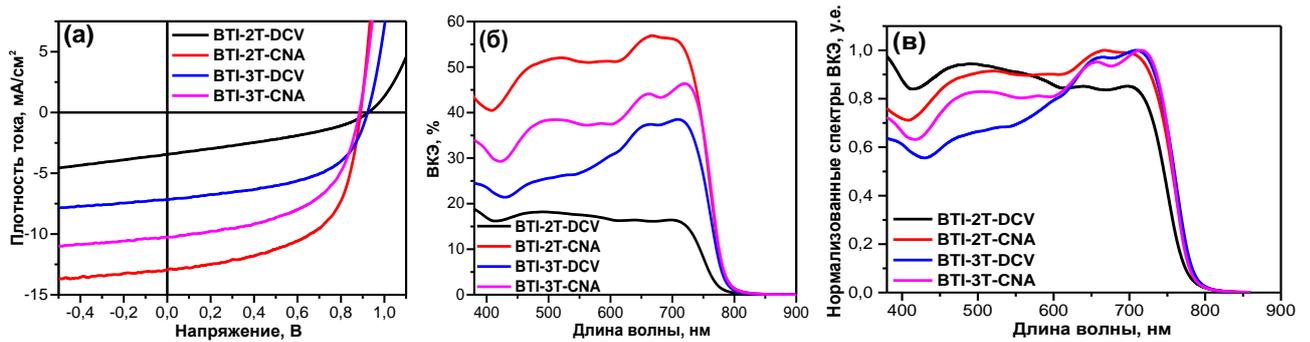


Рисунок 3.33 – (а) ВАХ кривые прототипов ОСБ на основе смеси ВТИ олигомеры:IDIC под облучением AM1.5G (100 мВт/см²); (б) спектры ВКЭ и (в) нормированные спектры ВКЭ для ОСБ на основе смеси ВТИ олигомеры:IDIC

Таблица 3.12 – Фотовольтаические параметры наилучших ОСБ на основе смеси ВТИ олигомеры:IDIC под облучением AM1.5G (100 мВт/см²)

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

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

Анализируя выходные параметры фотовольтаических ячеек, стоит отметить в существенной мере превосходящие значения КПД устройств на основе олигомеров с алкилцианоацетатными заместителями **BTI-2T-CNA** и **BTI-3T-CNA** по сравнению с их прямыми аналогами на основе алкилдициановинильных электроноакцепторных групп, **BTI-2T-DCV** и **BTI-3T-DCV** (Рисунок 3.33 и Таблица 3.12). Таким образом, обнаруженная ранее для двух серий линейных олигомеров закономерность наблюдается и в случае звездообразных олигомеров на основе бензотрииндола, что позволяет сделать вывод о большей перспективности использования CNA ЭА групп для дизайна ДМ для нефуллереновых ОСБ.

В отличие от ранее рассмотренных серий линейных олигомеров, увеличение длины сопряжения олигофенового 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-CNA/ВТИ-3Т-CNA** незначительного снижения значений V_{xx} порядка 0.01 В, обусловленного одинаковым значением энергии ВЗМО уровней олигомеров с би- и тертиофеновыми спейсерными фрагментами. С другой стороны, замена ЭА групп с CNA на DCV приводит к общему для обеих пар олигомеров **ВТИ-2Т-DCV/ВТИ-2Т-CNA** и **ВТИ-3Т-DCV/ВТИ-3Т-CNA** 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 ВТИ олигомеров, как и в случае олиготиофеновой серии, наибольшие значения ВКЭ достигаются в длинноволновой области спектра (Рисунок 3.33). Исключением является лишь смесь **ВТИ-2Т-DCV:IDIC**, для которой максимум ВКЭ составил приibl. 500 нм, однако в целом низкие значения ВКЭ для данной смеси (максимальное значение 18%) свидетельствуют о крайне плохой генерации экситонов как в фазе донора, так и в фазе акцептора. Разница спектров ВКЭ для смесей **ВТИ-2Т-CNA:IDIC**, **ВТИ-3Т-DCV:IDIC** и **ВТИ-3Т-CNA:IDIC** заключается в основном в интенсивности коротковолновой части спектра (400 – 600 нм), где наибольшими значениями ВКЭ характеризовалась смесь **ВТИ-2Т-CNA: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-CNA:IDIC**.

Одновременно меньшие значения как $J_{кз}$, так и FF для смеси **ВТИ-2Т-DCV:IDIC** по сравнению с **ВТИ-2Т-CNA:IDIC** также могут быть связаны с различной морфологией их активных слоев. Исследование методом АСМ поверхности фотоактивного слоя позволяет сделать вывод, что рассматриваемые

смеси в значительной мере отличаются морфологией поверхности и размеров доменов фаз (Рисунок 3.34).

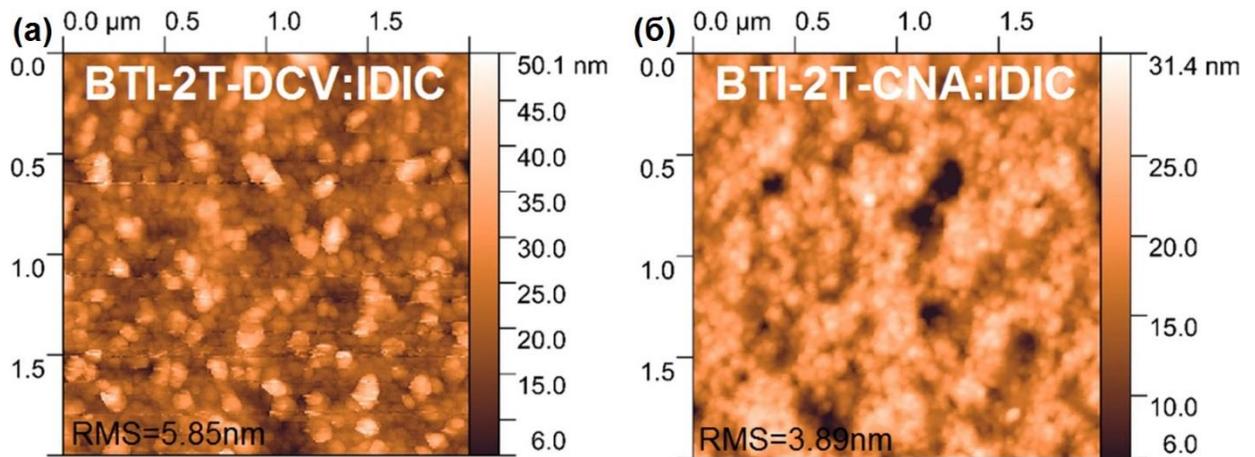


Рисунок 3.34 – Морфология поверхности активного слоя согласно данным АСМ для смеси: (а) **BTI-2T-DCV:IDIC**, $RMS = 5.85 \text{ нм}$; (б) **BTI-2T-CNA:IDIC**, $RMS = 3.89 \text{ нм}$

Значения RMS для смесей **BTI-2T-DCV:IDIC** и **BTI-2T-CNA:IDIC** составили 5.85 нм и 3.89 нм, соответственно. При этом большая результирующая шероховатость поверхности активного слоя для смеси **BTI-2T-DCV:IDIC**, скорее всего, частично может быть объяснена применением техники термического отжига фотоактивного слоя, что позволяет увеличить кристалличность **BTI-2T-DCV** и хорошо согласуется с данными ДСК. Обе смеси **BTI-2T-DCV:IDIC** и **BTI-2T-CNA:IDIC** характеризуются сопоставимыми значениями дырочной подвижности носителей заряда ($1.49 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $1.70 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, соответственно), тогда как значения электронного транспорта приibl. в 2 раза выше в случае **BTI-2T-CNA:IDIC** по сравнению с **BTI-2T-DCV:IDIC** ($1.10 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $0.51 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, соответственно) (Таблица 3.12).

В целом, большие значения дырочной и электронной подвижности, которыми характеризуется смесь **BTI-2T-CNA:IDIC**, а также более сбалансированный характер подвижностей носителей зарядов могут объяснять столь существенные различия в значениях КПД для данного устройства по

сравнению с **BTI-2T-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 СNA 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%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

-
- [1] Lewis N. S., Nocera D. G. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2006. – Т. 103. – №. 43. – С. 15729-15735; DOI: 10.1073/pnas.0603395103.
- [2] Solomon S. et al. Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions //Proceedings of the national academy of sciences. – 2009. – Т. 106. – №. 6. – С. 1704-1709; DOI: 10.1073/pnas.0812721106.
- [3] Lewis N. S. et al. Basic research needs for solar energy utilization. report of the basic energy sciences workshop on solar energy utilization, april 18-21, 2005. – DOESC (USDOE Office of Science (SC)), 2005; DOI: 10.2172/899136.
- [4] Smalley R. E. Future global energy prosperity: the terawatt challenge //Mrs Bulletin. – 2005. – Т. 30. – №. 6. – С. 412-417; DOI: 10.1557/mrs2005.124.
- [5] Lewis N. S. Toward cost-effective solar energy use //science. – 2007. – Т. 315. – №. 5813. – С. 798-801; DOI: 10.1126/science.1137014.
- [6] Morton O. Solar energy: A new day dawning?: Silicon Valley sunrise //Nature. – 2006. – Т. 443. – №. 7107. – С. 19-23; DOI: 10.1038/443019a.
- [7] Anderson W. W., Chai Y. G. Becquerel effect solar cell //Energy Conversion. – 1976. – Т. 15. – №. 3-4. – С. 85-94; DOI: 10.1016/0013-7480(76)90020-6.
- [8] Knupfer M. Exciton binding energies in organic semiconductors //Applied Physics A. – 2003. – Т. 77. – №. 5. – С. 623-626; DOI: 10.1007/s00339-003-2182-9.
- [9] Macfarlane G. G. et al. Exciton and phonon effects in the absorption spectra of germanium and silicon //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1959. – Т. 8. – С. 388-392; DOI: 10.1016/0022-3697(59)90372-5.
- [10] Gregg B. A., Hanna M. C. Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation //Journal of Applied Physics. – 2003. – Т. 93. – №. 6. – С. 3605-3614; DOI: 10.1063/1.1544413.

-
- [11] Brabec C. J., Sariciftci N. S., Hummelen J. C. Plastic solar cells //Advanced functional materials. – 2001. – T. 11. – №. 1. – C. 15-26; DOI: 10.1002/1616-3028(200102)11:1<15::AID-ADFM15>3.0.CO;2-A.
- [12] Deibel C. et al. Energetics of excited states in the conjugated polymer poly (3-hexylthiophene) //Physical Review B. – 2010. – T. 81. – №. 8. – C. 085202; DOI: /10.1103/PhysRevB.81.085202.
- [13] Wadsworth A. et al. Critical review of the molecular design progress in non-fullerene electron acceptors towards commercially viable organic solar cells //Chemical Society Reviews. – 2019. – T. 48. – №. 6. – C. 1596-1625; DOI: 10.1039/C7CS00892A.
- [14] Gregg B. A. Excitonic solar cells //The Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – T. 107. – №. 20. – C. 4688-4698; DOI: 10.1021/jp022507x.
- [15] Vandewal K. et al. On the origin of the open-circuit voltage of polymer–fullerene solar cells //Nature materials. – 2009. – T. 8. – №. 11. – C. 904-909; DOI: 10.1038/nmat2548.
- [16] Proctor C. M., Kuik M., Nguyen T. Q. Charge carrier recombination in organic solar cells //Progress in Polymer Science. – 2013. – T. 38. – №. 12. – C. 1941-1960; DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.08.008.
- [17] Göhler C., Wagenpfahl A., Deibel C. Nongeminate recombination in organic solar cells //Advanced Electronic Materials. – 2018. – T. 4. – №. 10. – C. 1700505; DOI: 10.1002/aelm.201700505.
- [18] Shockley W., Queisser H.J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells //Journal of applied physics. – 1961. – T. 32. – №. 3. – C. 510-519; DOI: 10.1063/1.1736034.
- [19] Cowan S. R. et al. Charge formation, recombination, and sweep-out dynamics in organic solar cells //Advanced Functional Materials. – 2012. – T. 22. – №. 6. – C. 1116-1128; DOI: 10.1002/adfm.201101632.
- [20] Heumueller T. et al. Disorder-Induced Open-Circuit Voltage Losses in Organic Solar Cells During Photoinduced Burn-In //Advanced Energy Materials. – 2015. – T. 5. – №. 14. – C. 1500111; DOI: 10.1002/aenm.201500111.

-
- [21] Sworakowski J., Lipiński J., Janus K. On the reliability of determination of energies of HOMO and LUMO levels in organic semiconductors from electrochemical measurements. A simple picture based on the electrostatic model //Organic Electronics. – 2016. – T. 33. – C. 300-310; DOI: 10.1016/j.orgel.2016.03.031.
- [22] Smith K. A. et al. Molecular origin of photovoltaic performance in donor-block-acceptor all-conjugated block copolymers //Macromolecules. – 2015. – T. 48. – №. 22. – C. 8346-8353; DOI: 10.1021/acs.macromol.5b01383.
- [23] Mok J. W. et al. Linking Group Influences Charge Separation and Recombination in All-Conjugated Block Copolymer Photovoltaics //Advanced Functional Materials. – 2015. – T. 25. – №. 35. – C. 5578-5585; DOI: 10.1002/adfm.201502623.
- [24] Mannanov A. L. et al. Charge photogeneration and recombination in single-material organic solar cells and photodetectors based on conjugated star-shaped donor-acceptor oligomers //Organic Electronics. – 2020. – T. 78. – C. 105588; DOI: 10.1016/j.orgel.2019.105588.
- [25] Dong Y. et al. Orientation dependent molecular electrostatics drives efficient charge generation in homojunction organic solar cells //Nature communications. – 2020. – T. 11. – №. 1. – C. 1-9; DOI: 10.1038/s41467-020-18439-z.
- [26] Tang C. W. Two-layer organic photovoltaic cell //Applied physics letters. – 1986. – T. 48. – №. 2. – C. 183-185; DOI: 10.1063/1.96937.
- [27] Halls J. J. M. et al. Exciton diffusion and dissociation in a poly (p-phenylenevinylene)/C60 heterojunction photovoltaic cell //Applied Physics Letters. – 1996. – T. 68. – №. 22. – C. 3120-3122; DOI: 10.1063/1.115797.
- [28] Markov D. E. et al. Accurate measurement of the exciton diffusion length in a conjugated polymer using a heterostructure with a side-chain cross-linked fullerene layer //The Journal of Physical Chemistry A. – 2005. – T. 109. – №. 24. – C. 5266-5274; DOI: 10.1021/jp0509663.
- [29] Yu G. et al. Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions //Science. – 1995. – T. 270. – №. 5243. – C. 1789-1791; DOI: 10.1126/science.270.5243.1789.

-
- [30] Hoppe H., Sariciftci N. S. Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells //Journal of Materials Chemistry. – 2006. – T. 16. – №. 1. – C. 45-61; DOI: 10.1039/B510618B.
- [31] Yang X., Loos J. Toward high-performance polymer solar cells: The importance of morphology control //Macromolecules. – 2007. – T. 40. – №. 5. – C. 1353-1362; DOI: 10.1021/ma0618732.
- [32] Dennler G., Scharber M. C., Brabec C. J. Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells //Advanced materials. – 2009. – T. 21. – №. 13. – C. 1323-1338; DOI: 10.1002/adma.200801283.
- [33] Po R., Maggini M., Camaioni N. Polymer solar cells: recent approaches and achievements //The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – T. 114. – №. 2. – C. 695-706; DOI: 10.1021/jp9061362.
- [34] Sariciftci N. S. et al. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene //Science. – 1992. – T. 258. – №. 5087. – C. 1474-1476; DOI: 10.1126/science.258.5087.1474.
- [35] Morita S., Zakhidov A. A., Yoshino K. Doping effect of buckminsterfullerene in conducting polymer: Change of absorption spectrum and quenching of luminescence //Solid state communications. – 1992. – T. 82. – №. 4. – C. 249-252; DOI: 10.1016/0038-1098(92)90636-N.
- [36] Allemand P. M. et al. Two different fullerenes have the same cyclic voltammetry //Journal of the American Chemical Society. – 1991. – T. 113. – №. 3. – C. 1050-1051; DOI: 10.1021/ja00003a053.
- [37] Martín N. et al. C-60-based electroactive organofullerenes //Chemical reviews. – 1998. – T. 98. – №. 7. – C. 2527-2547; DOI: 10.1021/cr9701039.
- [38] Singh T. B. et al. High-mobility n-channel organic field-effect transistors based on epitaxially grown C60 films //Organic Electronics. – 2005. – T. 6. – №. 3. – C. 105-110; DOI: 10.1016/j.orgel.2005.03.006.
- [39] He Z. et al. Single-junction polymer solar cells with high efficiency and photovoltage //Nature Photonics. – 2015. – T. 9. – №. 3. – C. 174-179; DOI: 10.1038/nphoton.2015.6.

-
- [40] Zhao J. et al. Efficient organic solar cells processed from hydrocarbon solvents //Nature Energy. – 2016. – T. 1. – №. 2. – C. 1-7; DOI: 10.1038/nenergy.2015.27.
- [41] Kan B. et al. A series of simple oligomer-like small molecules based on oligothiophenes for solution-processed solar cells with high efficiency //Journal of the American Chemical Society. – 2015. – T. 137. – №. 11. – C. 3886-3893; DOI: 10.1021/jacs.5b00305.
- [42] Hare J. P., Kroto H. W., Taylor R. Preparation and UV/visible spectra of fullerenes C₆₀ and C₇₀ //Chemical physics letters. – 1991. – T. 177. – №. 4-5. – C. 394-398; DOI: 10.1016/j.cplett.2013.08.068.
- [43] Wong H. C. et al. Morphological stability and performance of polymer–fullerene solar cells under thermal stress: the impact of photoinduced PC60BM oligomerization //ACS nano. – 2014. – T. 8. – №. 2. – C. 1297-1308; DOI: 10.1021/nn404687s.
- [44] Heumueller T. et al. Morphological and electrical control of fullerene dimerization determines organic photovoltaic stability //Energy & Environmental Science. – 2016. – T. 9. – №. 1. – C. 247-256; DOI: 10.1039/C5EE02912K.
- [45] Liu Q. et al. 18% Efficiency organic solar cells //Science Bulletin. – 2020. – T. 65. – №. 4. – C. 272-275; DOI: 10.1016/j.scib.2020.01.001.
- [46] Cui Y. et al. Single-junction organic photovoltaic cells with approaching 18% efficiency //Advanced Materials. – 2020. – T. 32. – №. 19. – C. 1908205; DOI: 10.1002/adma.201908205.
- [47] Meier H. Conjugated oligomers with terminal donor–acceptor substitution //Angewandte Chemie International Edition. – 2005. – T. 44. – №. 17. – C. 2482-2506; DOI: 10.1002/anie.200461146.
- [48] Nagakura S. Intramolecular Charge Transfer Spectra Observed with Some Compounds Containing the Nitro or the Carbonyl Group //The Journal of Chemical Physics. – 1955. – T. 23. – №. 8. – C. 1441-1445; DOI: 10.1063/1.1742324.
- [49] Oevering H. et al. Charge-transfer absorption and emission resulting from long-range through-bond interaction; exploring the relation between electronic coupling and electron-transfer in bridged donor-acceptor systems //Tetrahedron. – 1989. – T. 45. – №. 15. – C. 4751-4766; DOI: 10.1016/S0040-4020(01)85150-4.

-
- [50] Bureš F. Fundamental aspects of property tuning in push–pull molecules //RSC advances. – 2014. – T. 4. – №. 102. – C. 58826-58851; DOI: 10.1039/C4RA11264D.
- [51] Vivas M. G. et al. Molecular structure–optical property relationships for a series of non-centrosymmetric two-photon absorbing push-pull triarylamine molecules //Scientific reports. – 2014. – T. 4. – №. 1. – C. 1-11; DOI: 10.1038/srep04447.
- [52] Fitzner R. et al. Dicyanovinyl–Substituted Oligothiophenes: Structure-Property Relationships and Application in Vacuum-Processed Small Molecule Organic Solar Cells //Advanced Functional Materials. – 2011. – T. 21. – №. 5. – C. 897-910; DOI: 10.1002/adfm.201001639.
- [53] Weidelener M. et al. Dithienopyrrole-based oligothiophenes for solution-processed organic solar cells //Chemical Communications. – 2013. – T. 49. – №. 92. – C. 10865-10867; DOI: 10.1039/C3CC46066E.
- [54] Roquet S. et al. Triphenylamine– thienylenevinylene hybrid systems with internal charge transfer as donor materials for heterojunction solar cells //Journal of the American Chemical Society. – 2006. – T. 128. – №. 10. – C. 3459-3466; DOI: 10.1021/ja058178e.
- [55] Wang K. et al. π -Bridge-independent 2-(benzo[*c*][1,2,5] thiadiazol-4-ylmethylene) malononitrile-substituted nonfullerene acceptors for efficient bulk heterojunction solar cells //Chemistry of Materials. – 2016. – T. 28. – №. 7. – C. 2200-2208; DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b00131.
- [56] Lin Y. et al. A star-shaped oligothiophene end-capped with alkyl cyanoacetate groups for solution-processed organic solar cells //Chemical Communications. – 2012. – T. 48. – №. 77. – C. 9655-9657; DOI: 10.1039/C2CC35333D.
- [57] Patra D. et al. Enhanced Organic Solar Cell Performance by Lateral Side Chain Engineering on Benzodithiophene-Based Small Molecules //ACS Applied Energy Materials. – 2018. – T. 1. – №. 8. – C. 3684-3692; DOI: 10.1021/acsaem.8b00415.
- [58] Zhou J. et al. Small molecules based on benzo [1, 2-b: 4, 5-b'] dithiophene unit for high-performance solution-processed organic solar cells //Journal of the American Chemical Society. – 2012. – T. 134. – №. 39. – C. 16345-16351; DOI: 10.1021/ja306865z.

-
- [59] Ouchi H. et al. Hydrogen-bonded oligothiophene rosettes with a benzodithiophene terminal unit: self-assembly and application to bulk heterojunction solar cells //Chemical Communications. – 2016. – T. 52. – №. 50. – C. 7874-7877; DOI: 10.1039/c6cc03430f.
- [60] Tan C. H. et al. Barbiturate end-capped non-fullerene acceptors for organic solar cells: tuning acceptor energetics to suppress geminate recombination losses //Chemical Communications. – 2018. – T. 54. – №. 24. – C. 2966-2969; DOI: 10.1039/C7CC09123K.
- [61] Bin H. et al. High-efficiency all-small-molecule organic solar cells based on an organic molecule donor with alkylsilyl-thienyl conjugated side chains //Advanced Materials. – 2018. – T. 30. – №. 27. – C. 1706361; DOI: 10.1002/adma.201706361.
- [62] Holliday S. et al. High-efficiency and air-stable P3HT-based polymer solar cells with a new non-fullerene acceptor //Nature communications. – 2016. – T. 7. – №. 1. – C. 1-11; DOI: 10.1038/ncomms11585.
- [63] Lin Y. et al. An electron acceptor challenging fullerenes for efficient polymer solar cells //Advanced materials. – 2015. – T. 27. – №. 7. – C. 1170-1174; DOI: 10.1002/adma.201404317.
- [64] Lin Y. et al. A facile planar fused-ring electron acceptor for as-cast polymer solar cells with 8.71% efficiency //Journal of the American Chemical Society. – 2016. – T. 138. – №. 9. – C. 2973-2976; DOI: 10.1021/jacs.6b00853.
- [65] Yuan J. et al. Single-junction organic solar cell with over 15% efficiency using fused-ring acceptor with electron-deficient core //Joule. – 2019. – T. 3. – №. 4. – C. 1140-1151; DOI: 10.1016/j.joule.2019.01.004.
- [66] Burlingame Q. et al. Intrinsically stable organic solar cells under high-intensity illumination //Nature. – 2019. – T. 573. – №. 7774. – C. 394-397; DOI: 10.1038/s41586-019-1544-1.
- [67] Duan L., Uddin A. Progress in stability of organic solar cells //Advanced Science. – 2020. – T. 7. – №. 11. – C. 1903259; DOI: 10.1002/advs.201903259.
- [68] Perepichka I. F., Perepichka D. F. (ed.). Handbook of Thiophene-Based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics, 2 Volume Set. – John Wiley & Sons, 2009.

-
- [69] Guo X., Baumgarten M., Müllen K. Designing π -conjugated polymers for organic electronics //Progress in Polymer Science. – 2013. – T. 38. – №. 12. – C. 1832-1908; DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.09.005.
- [70] Barbarella G., Melucci M., Sotgiu G. The versatile thiophene: an overview of recent research on thiophene-based materials //Advanced Materials. – 2005. – T. 17. – №. 13. – C. 1581-1593; DOI: 10.1002/adma.200402020.
- [71] Mishra A., Bäuerle P. Small molecule organic semiconductors on the move: promises for future solar energy technology //Angewandte Chemie International Edition. – 2012. – T. 51. – №. 9. – C. 2020-2067; DOI: 10.1002/anie.201102326.
- [72] Roncali J., Leriche P., Blanchard P. Molecular materials for organic photovoltaics: small is beautiful //Advanced Materials. – 2014. – T. 26. – №. 23. – C. 3821-3838; DOI: 10.1002/adma.201305999.
- [73] Miyaura N., Buchwald S. L. (ed.). Cross-coupling reactions: a practical guide. – Berlin : Springer, 2002. – T. 219.
- [74] Bolm C., Beller M. Transition metals for organic synthesis. – Wiley-VCH: Weinheim, 2004. – T. 1.
- [75] Li J. J., Gribble G. W. (ed.). Palladium in heterocyclic chemistry: a guide for the synthetic chemist. – Elsevier, 2006.
- [76] Casado A. L., Espinet P. On the configuration resulting from oxidative addition of RX to Pd(PPh₃)₄ and the mechanism of the *cis-to-trans* isomerization of [PdRX(PPh₃)₂] complexes (R = aryl, X = halide) //Organometallics. – 1998. – T. 17. – №. 5. – C. 954-959; DOI: 10.1021/om9709502.
- [77] Thomas A. A., Denmark S. E. Pre-transmetalation intermediates in the Suzuki-Miyaura reaction revealed: The missing link //Science. – 2016. – T. 352. – №. 6283. – C. 329-332; DOI: 10.1126/science.aad6981.
- [78] Lehnert W., Knoevenagel-Kondensationen mit TiCl₄/Base - V1. 3-Alkyliden- und 3-Aryliden-2,4-pentandione aus Aldehyden und Acetylaceton //Tetrahedron Letters. – 1970. – T. 11. – №. 54. – C. 4723-4724; DOI: 10.1055/s-1974-23400.

-
- [79] Rao P. S., Venkataratnam R. V. Zinc chloride as a new catalyst for Knoevenagel condensation //Tetrahedron letters. – 1991. – T. 32. – №. 41. – C. 5821-5822; DOI: 10.1016/S0040-4039(00)93564-0.
- [80] Prajapati D., Sandhu J. S. Cadmium iodide as a new catalyst for Knoevenagel condensations //Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1. – 1993. – №. 6. – C. 739-740; DOI: 10.1039/P19930000739.
- [81] van Beurden K. et al. The Knoevenagel reaction: a review of the unfinished treasure map to forming carbon–carbon bonds //Green Chemistry Letters and Reviews. – 2020. – T. 13. – №. 4. – C. 349-364; DOI: 10.1080/17518253.2020.1851398.
- [82] Prout F. S., Abdel-Latif A. A., Kamal M. R. Catalyst Study of the Knoevenagel Condensation //Journal of Chemical and Engineering Data. – 1963. – T. 8. – №. 4. – C. 597-599; DOI: 10.1021/jc60019a037.
- [83] McNulty J., Steere J. A., Wolf S. The ultrasound promoted Knoevenagel condensation of aromatic aldehydes //Tetrahedron Letters. – 1998. – T. 39. – №. 44. – C. 8013-8016; DOI: 10.1016/S0040-4039(98)01789-4.
- [84] Min J. et al. A solution-processable star-shaped molecule for high-performance organic solar cells via alkyl chain engineering and solvent additive //Organic electronics. – 2013. – T. 14. – №. 1. – C. 219-229; DOI: 10.1016/j.orgel.2012.11.002.
- [85] Ponomarenko S. A. et al. Design of donor–acceptor star-shaped oligomers for efficient solution-processible organic photovoltaics //Faraday discussions. – 2014. – T. 174. – C. 313-339; DOI: 10.1039/C4FD00142G.
- [86] Luponosov Y. N. et al. A new dithienosilole-based oligothiophene with methyldicyanovinyl groups for high performance solution-processed organic solar cells //Organic Electronics. – 2014. – T. 15. – №. 12. – C. 3800-3804; DOI: 10.1016/j.orgel.2014.09.006.
- [87] Malyskiy V. et al. Thiophene-based push–pull chromophores for small molecule organic solar cells (SMOSCs) //RSC Advances. – 2015. – T. 5. – №. 1. – C. 354-397; DOI: 10.1039/b000000x.
- [88] Bureš F. Fundamental aspects of property tuning in push–pull molecules //RSC advances. – 2014. – T. 4. – №. 102. – C. 58826-58851; DOI: 10.1039/C4RA11264D.

-
- [89] Ramírez M. A. et al. Donor-(π -bridge)-azinium as D- π -A+ one-dimensional and D- π -A+- π -D multidimensional V-shaped chromophores //Organic & biomolecular chemistry. – 2012. – T. 10. – №. 8. – C. 1659-1669; DOI: 10.1039/C2OB06427H.
- [90] Kulhánek J., Bureš F. Imidazole as a parent π -conjugated backbone in charge-transfer chromophores //Beilstein journal of organic chemistry. – 2012. – T. 8. – №. 1. – C. 25-49; DOI: 10.3762/bjoc.8.4.
- [91] Zhu J. et al. Two-photon resonant hyperpolarizability of an H-shaped molecule studied by wavelength-tunable hyper-Rayleigh scattering //The Journal of chemical physics. – 2010. – T. 133. – №. 24. – C. 244503; DOI: 10.1063/1.3506421.
- [92] Lauer M. G. et al. Synthesis, Spectroscopy, and Theoretical Calculations for a Series of Push– Pull [14]-Pyridoannulenes //The Journal of organic chemistry. – 2008. – T. 73. – №. 2. – C. 474-484; DOI: 10.1021/jo7019724.
- [93] Markina A. et al. Chemical Design Rules for Non-Fullerene Acceptors in Organic Solar Cells //Advanced Energy Materials. – 2021. – T. 11. – №. 44. – C. 2102363; DOI: 10.1002/aenm.202102363.
- [94] Li Z. et al. Solution processable Rhodanine-based small molecule organic photovoltaic cells with a power conversion efficiency of 6.1% //Advanced Energy Materials. – 2012. – T. 2. – №. 1. – C. 74-77; DOI: 10.1002/aenm.201100572.
- [95] Kan B. et al. A series of simple oligomer-like small molecules based on oligothiophenes for solution-processed solar cells with high efficiency //Journal of the American Chemical Society. – 2015. – T. 137. – №. 11. – C. 3886-3893; DOI: 10.1021/jacs.5b00305.
- [96] Wang Y. et al. All-small-molecule organic solar cells based on pentathiophene donor and alkylated indacenodithiophene-based acceptors with efficiency over 8% //ACS Applied Energy Materials. – 2018. – T. 1. – №. 5. – C. 2150-2156; DOI: 10.1021/acsaem.8b00205.
- [97] Wang Y. et al. High-performance all-small-molecule solar cells based on a new type of small molecule acceptors with chlorinated end groups //Advanced Energy Materials. – 2018. – T. 8. – №. 32. – C. 1802021; DOI: 10.1002/aenm.201802021.

-
- [98] Duan T. et al. Difluorinated Oligothiophenes for High-Efficiency All-Small-Molecule Organic Solar Cells: Positional Isomeric Effect of Fluorine Substitution on Performance Variations //Solar RRL. – 2020. – T. 4. – №. 3. – C. 1900472; DOI: 10.1002/solr.201900472.
- [99] Duan T. et al. Simple organic donors based on halogenated oligothiophenes for all small molecule solar cells with efficiency over 11% //Journal of Materials Chemistry A. – 2020. – T. 8. – №. 12. – C. 5843-5847; DOI: 10.1039/D0TA00159G.
- [100] Li Z. et al. Solution-Processable All-Small-Molecules for High-Performance Nonfullerene Organic Solar Cells with High Crystallinity Acceptor //The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – T. 123. – №. 46. – C. 28021-28026; DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b06773.
- [101] Qin J. et al. 15.3% efficiency all-small-molecule organic solar cells enabled by symmetric phenyl substitution //Science China Materials. – 2020. – T. 63. – №. 7. – C. 1142-1150; DOI: 10.1007/s40843-020-1269-9.
- [102] Zhou J. et al. Solution-processed and high-performance organic solar cells using small molecules with a benzodithiophene unit //Journal of the American Chemical Society. – 2013. – T. 135. – №. 23. – C. 8484-8487; DOI: 10.1021/ja403318y.
- [103] Li M. et al. Subtle balance between length scale of phase separation and domain purification in small-molecule bulk-heterojunction blends under solvent vapor treatment //Advanced Materials. – 2015. – T. 27. – №. 40. – C. 6296-6302; DOI: 10.1002/adma.201502645.
- [104] Liang R. Z. et al. Carrier transport and recombination in efficient “all-small-molecule” solar cells with the nonfullerene acceptor IDTBR //Advanced Energy Materials. – 2018. – T. 8. – №. 19. – C. 1800264; DOI: 10.1002/aenm.201800264.
- [105] Liang R. Z. et al. Higher mobility and carrier lifetimes in solution-processable small-molecule ternary solar cells with 11% efficiency //Advanced Energy Materials. – 2019. – T. 9. – №. 7. – C. 1802836; DOI: 10.1002/aenm.201802836.
- [106] Badgujar S. et al. High-performance small molecule via tailoring intermolecular interactions and its application in large-area organic photovoltaic modules //Advanced Energy Materials. – 2016. – T. 6. – №. 12. – C. 1600228; DOI: 10.1002/aenm.201600228.

-
- [107] Badgujar S. et al. Highly efficient and thermally stable fullerene-free organic solar cells based on a small molecule donor and acceptor //Journal of Materials Chemistry A. – 2016. – T. 4. – №. 42. – C. 16335-16340; DOI: 10.1039/C6TA06367E.
- [108] Yang L. et al. New wide band gap donor for efficient fullerene-free all-small-molecule organic solar cells //Journal of the American Chemical Society. – 2017. – T. 139. – №. 5. – C. 1958-1966; DOI: 10.1021/jacs.6b11612.
- [109] Li X. et al. A small molecule donor containing a non-fused ring core for all-small-molecule organic solar cells with high efficiency over 11% //Journal of Materials Chemistry A. – 2019. – T. 7. – №. 8. – C. 3682-3690; DOI: 10.1039/C8TA11441B.
- [110] Cheng X. et al. “Twisted” conjugated molecules as donor materials for efficient all-small-molecule organic solar cells processed with tetrahydrofuran //Journal of Materials Chemistry A. – 2019. – T. 7. – №. 40. – C. 23008-23018; DOI: 10.1039/C9TA07760J.
- [111] Sun R. et al. High-efficiency all-small-molecule organic solar cells based on an organic molecule donor with an asymmetric thieno[2,3-*f*]benzofuran unit //Science China Chemistry. – 2020. – T. 63. – C. 1246-1255; DOI: 10.1007/s11426-020-9753-x.
- [112] Zhou R. et al. All-small-molecule organic solar cells with over 14% efficiency by optimizing hierarchical morphologies //Nature communications. – 2019. – T. 10. – №. 1. – C. 1-9; DOI: 10.1038/s41467-019-13292-1.
- [113] Ye L. et al. Molecular design toward highly efficient photovoltaic polymers based on two-dimensional conjugated benzodithiophene //Accounts of chemical research. – 2014. – T. 47. – №. 5. – C. 1595-1603; DOI: 10.1021/ar5000743.
- [114] Li M. et al. Subtle balance between length scale of phase separation and domain purification in small-molecule bulk-heterojunction blends under solvent vapor treatment //Advanced Materials. – 2015. – T. 27. – №. 40. – C. 6296-6302; DOI: 10.1002/adma.201502645.
- [115] Bin H. et al. 9.73% efficiency nonfullerene all organic small molecule solar cells with absorption-complementary donor and acceptor //Journal of the American Chemical Society. – 2017. – T. 139. – №. 14. – C. 5085-5094; DOI: 10.1021/jacs.6b12826.

-
- [116] Guo J. et al. All-small molecule solar cells based on donor molecule optimization with highly enhanced efficiency and stability //Journal of Materials Chemistry A. – 2018. – T. 6. – №. 32. – C. 15675-15683; DOI: 10.1039/C8TA02778A.
- [117] Ge J. et al. 13.34% efficiency non-fullerene all-small-molecule organic solar cells enabled by modulating the crystallinity of donors via a fluorination strategy //Angewandte Chemie International Edition. – 2020. – T. 59. – №. 7. – C. 2808-2815; DOI: 10.1002/anie.201910297.
- [118] Qiu B. et al. Highly Efficient All-Small-Molecule Organic Solar Cells with Appropriate Active Layer Morphology by Side Chain Engineering of Donor Molecules and Thermal Annealing //Advanced Materials. – 2020. – T. 32. – №. 21. – C. 1908373; DOI: 10.1002/adma.201908373.
- [119] Sun K. et al. A molecular nematic liquid crystalline material for high-performance organic photovoltaics //Nature communications. – 2015. – T. 6. – №. 1. – C. 1-9; DOI: 10.1038/ncomms7013.
- [120] Zhou Z. et al. High-efficiency small-molecule ternary solar cells with a hierarchical morphology enabled by synergizing fullerene and non-fullerene acceptors //Nature Energy. – 2018. – T. 3. – №. 11. – C. 952-959; DOI: 10.1038/s41560-018-0234-9.
- [121] Chen H. et al. All-small-molecule organic solar cells with an ordered liquid crystalline donor //Joule. – 2019. – T. 3. – №. 12. – C. 3034-3047; DOI: 10.1016/j.joule.2019.09.009.
- [122] Tang H. et al. Delicate morphology control triggers 14.7% efficiency all-small-molecule organic solar cells //Advanced Energy Materials. – 2020. – T. 10. – №. 27. – C. 2001076; DOI: 10.1002/aenm.202001076.
- [123] Yang L. et al. Modulating molecular orientation enables efficient nonfullerene small-molecule organic solar cells //Chemistry of Materials. – 2018. – T. 30. – №. 6. – C. 2129-2134; DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b00287.
- [124] Wu Q. et al. Modulation of donor alkyl terminal chains with the shifting branching point leads to the optimized morphology and efficient all-small-molecule organic solar cells //ACS applied materials & interfaces. – 2020. – T. 12. – №. 22. – C. 25100-25107; DOI: 10.1021/acsami.0c03977.

-
- [125] Dong X. et al. Improving Molecular Planarity by Changing Alky Chain Position Enables 12.3% Efficiency All-Small-Molecule Organic Solar Cells with Enhanced Carrier Lifetime and Reduced Recombination //Solar Rrl. – 2020. – T. 4. – №. 1. – C. 1900326; DOI: 10.1002/solr.201900326.
- [126] Qiu B. et al. Effects of alkoxy and fluorine atom substitution of donor molecules on the morphology and photovoltaic performance of all small molecule organic solar cells //Frontiers in chemistry. – 2018. – T. 6. – C. 413; DOI: 10.3389/fchem.2018.00413.
- [127] Huo Y. et al. Dual-accepting-unit design of donor material for all-small-molecule organic solar cells with efficiency approaching 11% //Chemistry of Materials. – 2018. – T. 30. – №. 23. – C. 8661-8668; DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b03980.
- [128] Wang Y. et al. A novel wide-bandgap small molecule donor for high efficiency all-small-molecule organic solar cells with small non-radiative energy losses //Energy & Environmental Science. – 2020. – T. 13. – №. 5. – C. 1309-1317; DOI: 10.1039/C9EE04199K.
- [129] Shirota Y. Organic materials for electronic and optoelectronic devices //Journal of Materials Chemistry. – 2000. – T. 10. – №. 1. – C. 1-25; DOI: 10.1039/A908130E.
- [130] Agarwala P., Kabra D. A review on triphenylamine (TPA) based organic hole transport materials (HTMs) for dye sensitized solar cells (DSSCs) and perovskite solar cells (PSCs): evolution and molecular engineering //Journal of Materials Chemistry A. – 2017. – T. 5. – №. 4. – C. 1348-1373; DOI: 10.1039/C6TA08449D.
- [131] Labrunie A. et al. A triazatruxene-based molecular dyad for single-component organic solar cells //Chem. Squared. – 2018. – T. 2. – №. 3; DOI: 10.28954/2018.csq.10.001.
- [132] Bura T. et al. Absorption tuning of monosubstituted triazatruxenes for bulk heterojunction solar cells //Organic letters. – 2011. – T. 13. – №. 22. – C. 6030-6033; DOI: 10.1021/ol202443g.
- [133] Lu Z. et al. Triindole-cored star-shaped molecules for organic solar cells //Journal of Materials Chemistry A. – 2013. – T. 1. – №. 26. – C. 7657-7665; DOI: 10.1039/C3TA11182B.

-
- [134] Cardona C. M. et al. Electrochemical considerations for determining absolute frontier orbital energy levels of conjugated polymers for solar cell applications // *Advanced Materials*. – 2011. – T. 23. – №. 20. – C. 2367-2371; DOI: 10.1002/adma.201004554.
- [135] Ponomarenko S. A. et al. Bithiophenesilane-based dendronized polymers: facile synthesis and properties of novel highly branched organosilicon macromolecular structures // *Macromolecules*. – 2012. – T. 45. – №. 4. – C. 2014-2024; DOI: 10.1021/ma2024045.
- [136] Rackers J. A. et al. TINKER 8: a modular software package for molecular design and simulation // *J. Chem. Theory Comput.* – 2018. – T. 14. – C. 5273-5289; DOI: 10.1021/acs.jctc.8b00529.
- [137] Halgren T. A. Merck molecular force field. I. Basis, form, scope, parameterization, and performance of MMFF94 // *Journal of computational chemistry*. – 1996. – T. 17. – №. 5-6. – C. 490-519.
- [138] Halgren T. A. Merck molecular force field. II. MMFF94 van der Waals and electrostatic parameters for intermolecular interactions // *Journal of Computational Chemistry*. – 1996. – T. 17. – №. 5-6. – C. 520-552.
- [139] Halgren T. A. Merck molecular force field. III. Molecular geometries and vibrational frequencies for MMFF94 // *Journal of computational chemistry*. – 1996. – T. 17. – №. 5-6. – C. 553-586.
- [140] Halgren T. A. Merck molecular force field. V. Extension of MMFF94 using experimental data, additional computational data, and empirical rules // *Journal of Computational Chemistry*. – 1996. – T. 17. – №. 5-6. – C. 616-641.
- [141] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Physical review letters*. – 1996. – T. 77. – №. 18. – C. 3865; DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [142] Laikov D. N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules // *Chemical Physics Letters*. – 2005. – T. 416. – №. 1-3. – C. 116-120; DOI: 10.1016/j.cplett.2005.09.046.

-
- [143] Laikov D. N., Ustynyuk Y. A. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing //Russian chemical bulletin. – 2005. – T. 54. – №. 3. – C. 820-826.
- [144] Becke A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior //Physical review A. – 1988. – T. 38. – №. 6. – C. 3098; DOI: 10.1103/PhysRevA.38.3098.
- [145] Miehlich B. et al. Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr //Chemical Physics Letters. – 1989. – T. 157. – №. 3. – C. 200-206; DOI: 10.1016/0009-2614(89)87234-3.
- [146] Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density //Physical review B. – 1988. – T. 37. – №. 2. – C. 785; DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785.
- [147] Kossmann S., Neese F. Efficient structure optimization with second-order many-body perturbation theory: The RIJCOSX-MP2 method //Journal of chemical theory and computation. – 2010. – T. 6. – №. 8. – C. 2325-2338; DOI: 10.1021/ct100199k.
- [148] Franceschin M. et al. Study of a convenient method for the preparation of hydrosoluble fluorescent triazatruxene derivatives //European Journal of Organic Chemistry. – 2010. – T. 1. – C. 134-141; DOI: 10.1002/ejoc.200900869.
- [149] Li H. et al. Improve the performance of the all-small-molecule nonfullerene organic solar cells through enhancing the crystallinity of acceptors //Advanced Energy Materials. – 2018. – T. 8. – №. 11. – C. 1702377; DOI: 10.1002/aenm.201702377.
- [150] 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. – T. 194. – C. 109592; DOI: 10.1016/j.dyepig.2021.109592.
- [151] Zhou J. et al. A planar small molecule with dithienosilole core for high efficiency solution-processed organic photovoltaic cells //Chemistry of Materials. – 2011. – T. 23. – №. 21. – C. 4666-4668; DOI: 10.1021/cm202588h.

-
- [152] Cornil J. et al. Influence of interchain interactions on the absorption and luminescence of conjugated oligomers and polymers: a quantum-chemical characterization // *Journal of the American chemical society*. – 1998. – T. 120. – №. 6. – C. 1289-1299; DOI: 10.1021/ja973761j.
- [153] 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. – T. 175. – C. 108078; DOI: 10.1016/j.dyepig.2019.108078.
- [154] Min J. et al. Alkyl Chain Engineering of Solution-Processable Star-Shaped Molecules for High-Performance Organic Solar Cells // *Advanced Energy Materials*. – 2014. – T. 4. – №. 5. – C. 1301234; DOI: 10.1002/aenm.201301234.
- [155] 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. – T. 181. – C. 108523; DOI: 10.1016/j.dyepig.2020.108523.