

*На правах рукописи*



**Дроздов Фёдор Валерьевич**

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ТИОФЕНСОДЕРЖАЩИХ ЧЕРЕДУЮЩИХСЯ  
СОПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ФОТОВОЛЬТАИКИ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Москва – 2017

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

**Научный руководитель:** **Пономаренко Сергей Анатольевич**  
д.х.н., чл.-корр. РАН, зав. лаб. функциональных материалов для органической электроники и фотоники Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова (ИСПМ РАН), г. Москва

**Официальные оппоненты:** **Никитенко Владимир Роленович**  
д.ф.-м.н., профессор кафедры конденсированных сред Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» (НИЯУ МИФИ), г. Москва

**Бермешев Максим Владимирович**  
к.х.н, зав. лаб. кремнийорганических и углеводородных циклических соединений Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), г. Москва

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), г. Москва

Защита состоится \_\_\_\_\_ 2017 г в 13.00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.085.01 в ФГБУН Института синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН) по адресу: 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБУН Института синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН) и на сайте института: <http://www.ispm.ru/diss-council.html>

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.085.01 кандидат химических наук

Бешенко М.А.



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Одной из важнейших проблем, стоящей перед органической фотовольтаикой, является разработка новых сопряженных полимерных материалов, играющих роль донорного компонента активного слоя фотоэлемента. Такие материалы должны обладать высокой подвижностью носителей зарядов, эффективным поглощением видимого света, узкой запрещенной зоной. Кроме того, необходимо обеспечить их хорошую растворимость в органических растворителях. Значимым прорывом в органической фотовольтаике стало использование в качестве донорных компонентов чередующихся донорно-акцепторных (Д-А) сопряженных сополимеров. Их применение позволило расширить спектр поглощения активного слоя, что, в свою очередь, привело к увеличению КПД в 2-3 раза по сравнению с органическими фотоэлементами на основе хорошо изученного поли(3-гексил)тиофена (РЗНТ), КПД которых обычно не превышает 4-5%. Кроме того, дальнейшая оптимизация энергетических уровней донорного и акцепторного звеньев сополимеров должна позволить в ближайшем будущем еще больше увеличить КПД фотоэлементов на их основе.

**Цель работы.** Синтез и исследование свойств чередующихся донорно-акцепторных сополимеров на основе 4Н-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофена (ЦПДТ) и его аналогов с различными акцепторными блоками, оценка фотовольтаических характеристик и оптимизация фотоэлементов на их основе.

**Научная новизна полученных результатов.** Методом кросс-сочетания в условиях реакции Сузуки получен ряд чередующихся сополимеров **P1-P8** (Рис. 1) на основе ЦПДТ или 4Н-дитиено[3,2-*b*:2',3'-*d*]силольных (ДТС) донорных и 4,4-дифтор-4Н-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофенового (ДФЦПДТ) акцепторного фрагментов с различными разветвленными: 2-этилгексил- (ЕН) и 3,7-диметилоктил- (ДМО) и неразветвленными: *n*-октил- (Окт) и *n*-децил- (Дес) заместителями. С целью увеличения средних молекулярных масс, были проведены поликонденсации в условиях прямого арилирования, что позволило получить сополимеры **P9, P10** на основе ЦПДТ с различными акцепторными блоками: бензо-2,1,3-тиадиазолом (БТ) и 4,7-бис(2-тиенил)бензо-2,1,3-тиадиазолом (ДТБТ). На основе донорных блоков ЦПДТ и его тиофеновых аналогов различной длины с акцепторным блоком изо-пирроло[3,2-*b*]пиррол-2,5-дионом (ИДПП) методом прямого арилирования впервые синтезированы сополимеры **P11-P13**.

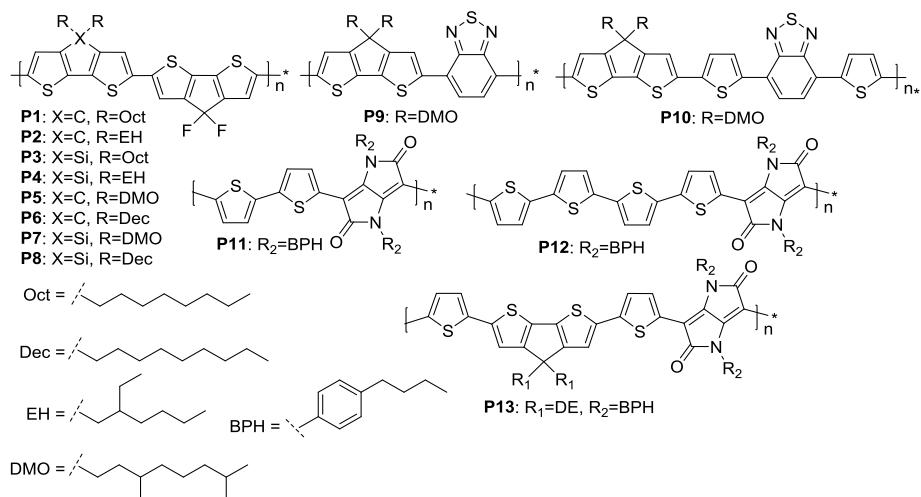


Рис. 1. Структурные формулы полученных сополимеров.

Для полученных сополимеров были изучены их спектральные свойства, фазовое поведение, термическая и термоокислительная стабильность, структурные параметры в зависимости от природы боковой цепи и влияния гетероатома (C, Si), оценены фотовольтаические характеристики изготовленных на их основе фотоэлементов с объемным гетеропереходом в смесях с фуллереновыми акцепторными соединениями - метиловым эфиром [6,6]-фенил-C<sub>61</sub>-бутановой кислоты (PC<sub>61</sub>BM) и метиловым эфиром [6,6]-фенил-C<sub>71</sub>-бутановой кислоты (PC<sub>71</sub>BM). В зависимости от используемого фуллеренового акцепторного компонента и его соотношения с донорными сополимерами найдены их оптимальные сочетания для изготовления активного слоя фотоэлементов с максимальным КПД. Для фотоэлементов на основе сополимеров **P1-P8** и **P10** были значительно улучшены вольтамперные характеристики (ВАХ) за счет оптимизации морфологии активного слоя путем температурного отжига и отжига в парах растворителя, варьирования толщины активного слоя и использования буферного слоя.

**Практическая значимость.** В результате проделанной работы были оптимизированы методики получения исходных мономеров на основе ЦПДТ, позволяющие значительно повысить выходы целевых соединений, а также снизить затраты на их получение. Отработаны методики прямого арилирования с целью получения высокомолекулярных чередующихся сополимеров в более простых реакционных условиях и с использованием доступных каталитических систем.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы были представлены на ведущих всероссийских и международных конференциях: IX Международной конференции по кремнийорганическим полимерам «ISPO 2013» (Москва, 2013); Международной школе-конференции по органической фотовольтаике «Organic photovoltaics - from molecules to solar cells» (Белосток, 2014); I-III Международных осенних школах-конференциях по

органической электронике «IFSOE» (Московская область, 2014-2016); XII Международной конференции по наноструктурированным материалам «NANO 2014» (Москва, 2014); Зимней конференции молодых ученых по органической химии «WSOC 2015» (Московская область, 2015); Международном кластере конференций «DOCC-2016» (Домбай, 2016); VIII Европейской конференции «8th European Silicon Days» (Познань, 2016).

**Личный вклад автора.** Автор диссертационной работы принимал непосредственное участие в постановке задач на всех этапах работы, в синтезе и исследовании всех исходных мономеров и конечных сополимеров, изготовлении фотоэлементов на их основе и их дальнейшей оптимизации, подготовке и написании научных публикаций.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на страницах 196 печатного текста, включает 114 рисунков, 40 таблиц и список цитируемой литературы из 204 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** рассмотрены актуальность выбранной темы, научная новизна и практическая значимость работы, сформулирована основная цель и задачи исследования.

**Литературный обзор** состоит из 5 разделов, в которых обсуждается история разработок органических фотоэлементов, разобраны основные виды архитектур современных фотоэлементов, затем рассмотрены основные принципы работы фотоэлементов, проведен анализ факторов, влияющих на оптимальную работу фотоэлементов, более подробно разобран рациональный дизайн донорных полимерных компонентов для увеличения эффективности основных фотовольтаических параметров и приведены основные методы получения сопряженных полимеров для органической фотовольтаики.

Основные результаты диссертационной работы изложены в главе «**Результаты и их обсуждение**», которая состоит из трех разделов. В первом разделе обсуждается поиск оптимальной стратегии получения производных ЦПДТ и ДТС, излагается оптимизированная методика получения целевых дифункциональных донорных и акцепторных мономеров на их основе, приведен синтез чередующихся сополимеров, содержащих донорные ЦПДТ или ДТС с акцепторнымиДФЦПДТ мономерными звеньями, в условиях реакции Сузуки. Представлены молекулярно-массовые, оптические характеристики, данные термических методов анализа, оценены значения ширины

запрещенной зоны и энергий граничных молекулярных орбиталей полимеров методами оптической спектроскопии и цикловольтамперометрии, обсуждается фазовое поведение и структурные особенности полимерных пленок, исходя из данных рентгеновского рассеяния, обсуждаются вольт-амперные характеристики фотоэлементов на их основе и результаты их дальнейшей оптимизации. Во втором разделе обсуждаются сополимеры на основе донорного ЦПДТ и акцепторных мономерных звеньев БТ и ДТБТ, полученные методом прямого арилирования, а также синтез исходных мономеров. Представлены их молекулярно-массовые характеристики и результаты исследований физико-химическими методами, перечисленными выше. Обсуждаются фотовольтаические свойства фотоэлементов, изготовленных на основе полученных полимеров, и дальнейшие пути их оптимизации. В третьем разделе приведен синтез акцепторного блока ИДПП и сополимеров на его основе, содержащих донорный блок ЦПДТ и его структурные тиофенсодержащие аналоги. Приведены данные исследований физико-химическими методами, проведен анализ зависимости физических свойств (смещения максимумов спектров поглощения и фазовое поведение) от их молекулярной структуры. Обсуждаются их фотовольтаические характеристики. В заключении сформулированы основные выводы о зависимости основных характеристик (положении энергетических уровней и величине запрещенной зоны, спектральных, термических свойств и фазового поведения) полученных сополимеров от их структурных особенностей; перспективах их дальнейшего использования в органической фотовольтаике.

В **экспериментальной части** приведены методики синтеза и очистки промежуточных соединений и мономеров на их основе, основные методики получения сопряженных сополимеров по реакциям кросс-сочетания; описаны использованные физико-химические методы исследования.

## **1. Синтез и свойства сополимеров на основе производных ЦПДТ и ДТС**

### ***1.1. Синтез донорных мономеров на основе ЦПДТ***

Ранее в ИСПМ РАН было показано<sup>\*</sup>, что производные ЦПДТ и его аналоги являются перспективными как донорными, так и акцепторными звеньями при использовании в чередующихся полимерах для органической фотовольтаики. Полимеры на их основе

---

<sup>\*</sup> Myshkovskaya E.N., Ponomarenko S.A., Troshin P.A., Susarova D.K., Surin N.M., Muzafarov A.M. // Mendeleev Commun. - 2011. - V.21. - P.38-40.

обладают хорошими спектральными характеристиками и оптимальными энергетическими уровнями высшей занятой и нижней свободной молекулярных орбиталей (ВЗМО и НСМО). Кроме того, простота введения алкильных групп в структуру ЦПДТ дает возможность получать полимеры с различными боковыми заместителями, что оказывает влияние на их растворимость и фазовое поведение.

Ключевым соединением для получения производных ЦПДТ является 4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен-4-он (**4**) (Рис. 2). Однако его получение по описанной ранее методике проходит с низкими реакционными выходами (суммарный выход равен 24%), что связано с неустойчивостью промежуточных соединений **1** и **2**<sup>†</sup>.

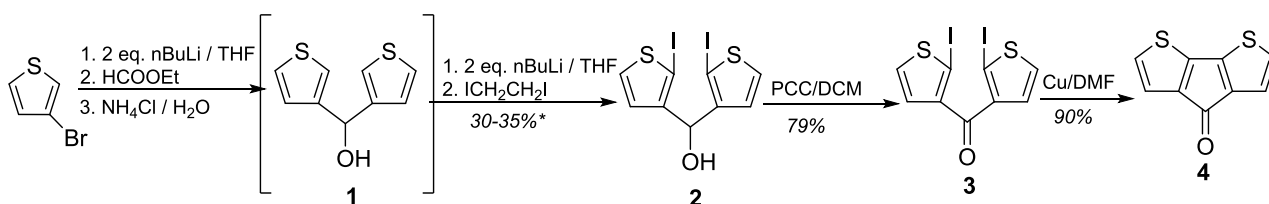


Рис. 2. Схема получения 4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен-4-она из 3-бромтиофена.

В связи с этим, в данной работе была предложена альтернативная методика получения синтетического аналога **4** – 2,6-бис(триметилсилил)-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен-4-она **8** исходя из более доступного 2-бромтиофена (Рис. 3).

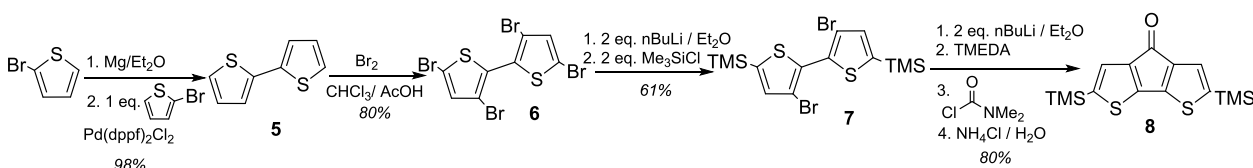


Рис. 3. Схема синтеза **8** из 2-бромтиофена.

По данной схеме, полученный практически с количественным выходом битиофен **5**, бромировали избытком брома в среде  $\text{CHCl}_3$ -AcOH с образованием тетрабромпроизводного **6** с выходом 80%. Дальнейшее введение триметилсилильных защитных групп в положения 2 и 2' битиофенового фрагмента позволило получить соединение **7** с выходом 61%. Циклизация дилитиевого производного **7** при помощи *N,N'*-диметилкарбомойлхлорида позволила получить целевое соединение **8** с выходом 80%. Суммарный выход соединения **8** с учетом 4-х стадий составил 38%. Таким образом, получение синтетического эквивалента соединения **4** по оптимизированной методике привело к увеличению выхода целевого продукта практически в 2 раза. Кроме того, для его получения требуется недорогой 2-бромтиофен.

<sup>†</sup> Указан общий выход продукта 2 без выделения 1.

Дифункциональные бороланы **12a-d** (Рис. 4) были получены, исходя из производного **8**. Выходы конечных продуктов составили 94-96%.

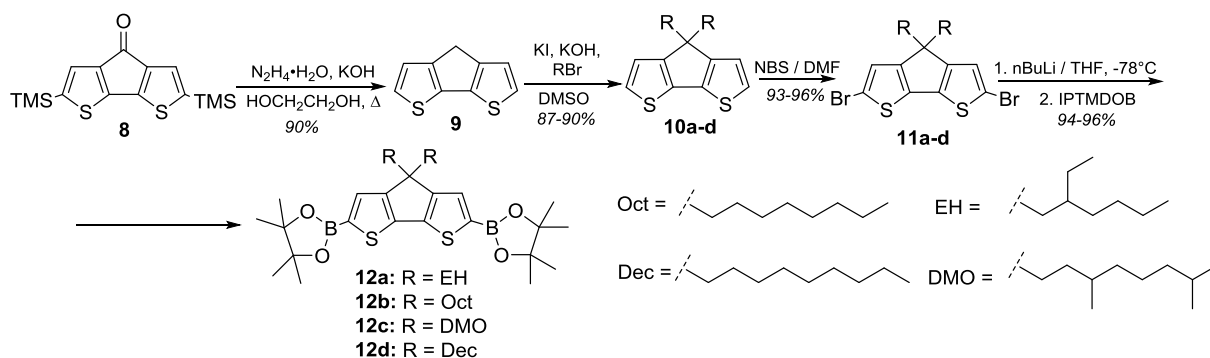


Рис. 4. Схема получения дифункциональных борорганических производных ЦПДТ.

Ввиду низкой доступности 3,7-диметилоктилбромида, был осуществлен его синтез с выходом 65% и чистотой 95% из доступного природного терпеноида - цитронеллола **13** (Рис. 5) путем последовательного каталитического гидрирования и бромирования образующегося 3,7-диметилпентанола-1 (**14**) с помощью NBS-PPh<sub>3</sub>.

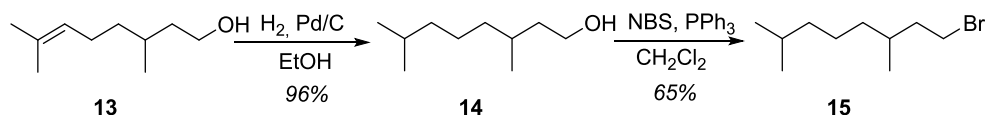


Рис. 5. Схема получения 3,7-диметилоктилбромида-1 из цитронеллола.

## 1.2. Синтез акцепторного 2,6-дибром-4,4-дифтор-циклопента[2,1-b:3,4-b']дитиофенового мономера и его нефункционального производного

Введение в положение 4 фрагмента ЦПДТ сильных электроотрицательных групп приводит к изменению характера всего фрагмента с донорного на акцепторный, что и было использовано для получения чередующихся донорно-акцепторных сополимеров. Синтез дибромпроизводного ДФЦПДТ **17** и его нефункционального аналога **18** проводили по схеме, представленной на Рис. 6.

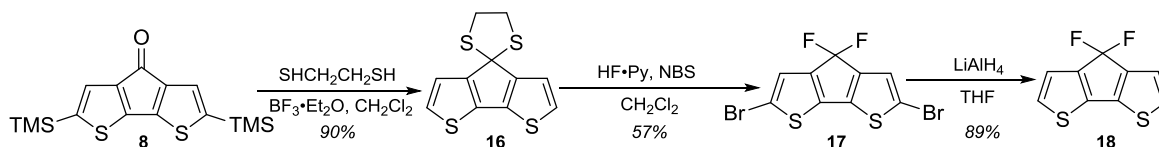


Рис. 6. Схема синтеза 2,6-дибromo-4,4-дифтор-циклопента[2,1-b:3,4-b']дитиофена и его нефункционального производного.

На первой стадии кетогруппу полученного ранее производного **8** защищали дитиолановой защитой с помощью этандитиола в присутствии BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O. Дальнейшая обработка **16** смесью плавиковой кислоты с NBS в сухом хлористом метиле приводила к целевому производному **17**. Нефункциональное производное **18** было получено путем



восстановления дибромида **17** алюмогидридом лития в среде безводного ТГФ. Соединения **16-18** были очищены методом колоночной хроматографии на силикагеле.

### 1.3. Синтез донорных мономеров на основе ДТС

Структурные кремниевые аналоги ЦПДТ – дитиеносилолы с различными алкильными заместителями были получены по отработанной ранее в ИСПМ РАН методике. Для получения производных ДТС, сначала были получены соответствующие диалкилдихлорсиланы (Рис. 7) **19a-d** с препаративными выходами 43-58% и чистотой 95-98% по данным ГЖХ.

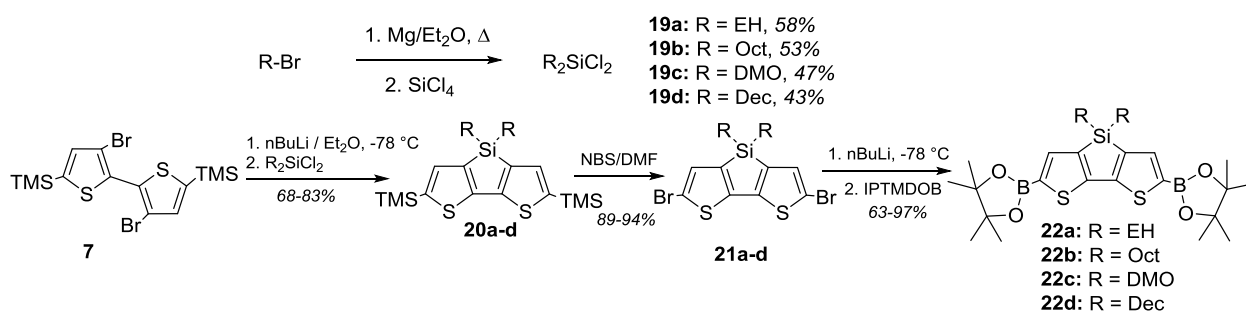


Рис. 7. Схема синтеза 4,4'-диалкил-дитиено[3,2-b:2',3'-d]силольных производных.

Затем в полученном ранее (Рис. 3) производном **7** селективно замещали атомы брома на литий с последующей циклизацией *in situ* полученных дилитиевых производных в производные дитиеносилола **20a-d** с выходами 68-83% по данным ВЭЖХ после очистки колоночной хроматографией. Дибромфункциональные производные **21a-d** и целевые диборолановые производные **22a-d** были получены по аналогичным методикам, указанным выше в случае производных ЦПДТ (Рис. 4).

### 1.4. Синтез сополимеров на основе донорных и акцепторных производных ЦПДТ и ДТС

Чередующиеся сополимеры получали по реакции кросс-сочетания Сузуки из донорных диборолановых производных ЦПДТ **12a-d** или ДТС **22a-d** и акцепторного дибромфункционального производного ЦПДТ **17** (Рис. 8). Реакцию проводили в среде диметоксиэтана в условиях микроволнового синтеза. Полноту прохождения реакции контролировали методом ГПХ.

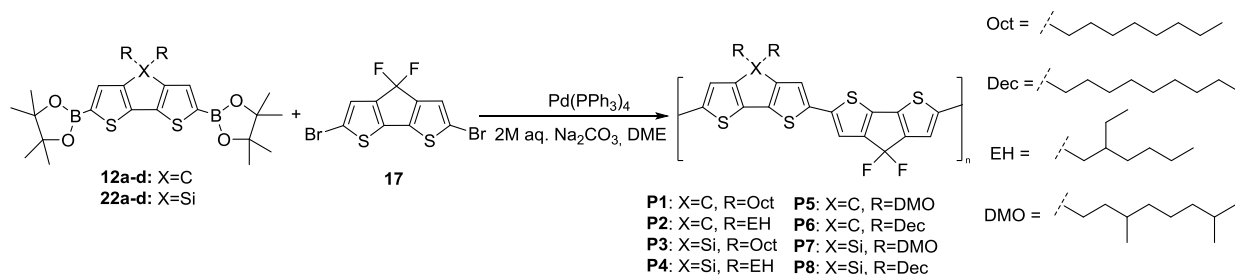


Рис. 8. Схема синтеза сополимеров на основе производных ЦПДТ и ДТС.

Очистку и фракционирование полученных сополимеров проводили по стандартным методикам. Выходы сополимеров **P1-P8** составили 47-62%.

### 1.5. Исследование физических свойств полученных сополимеров на основе донорных и акцепторных производных ЦПДТ и ДТС

Молекулярно-массовые характеристики полученных сополимеров **P1-P8** изучали с помощью метода ГПХ, используя полистирольные стандарты. Результаты представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики, оптические свойства и данные цикловольтамперометрии для сополимеров P1-P8.

	Молекулярно-массовые характеристики			Оптические характеристики					Энергетические уровни по данным цикловольтамперометрии	
	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	λ <sub>max</sub> p-p [нм]	λ <sub>кр</sub> p-p [нм]	λ <sub>max</sub> пл [нм]	λ <sub>кр</sub> пл [нм]	E <sub>g</sub> опт [эВ]	E <sub>взмо</sub> [эВ]	E <sub>нсмо</sub> [эВ]
P1	4500	7800	1,7	530	670	600	730	1,69	-5,40	-3,67
P2	10200	15500	1,5	470	680	560	740	1,67	-5,34	-3,66
P3	8900	15700	1,7	580	680	610	740	1,67	-5,73	-4,04
P4	4900	8100	1,6	560	665	570	730	1,69	-5,66	-3,96
P5	21500	68800	3,2	417	655	450	675	1,83	-5,42	-3,59
P6	27400	62600	2,3	480	602	485	660	1,87	-5,39	-3,56
P7	13800	14200	1,1	487	595	509	670	1,85	-5,61	-3,76
P8	15800	37800	2,4	493	660	526	703	1,76	-5,57	-3,81

Среднечисловые молекулярные массы (M<sub>n</sub>) в случае изначально полученных полимеров **P1-P4**, содержащих n-октильные и 2-этилгексильные алкильные заместители в боковой цепи, оказались достаточно низкими, что объясняется плохой растворимостью сополимеров и препятствует увеличению M<sub>n</sub> в процессе реакции поликонденсации. Для следующей серии **P5-P8** введение более длинных n-децильного и 3,7-диметилоктильного боковых заместителей привело к значительному росту M<sub>n</sub> сополимеров. Оптические свойства<sup>‡</sup> **P1-P8** исследовали в разбавленных растворах ТГФ с концентрацией 10<sup>-6</sup> М и в

<sup>‡</sup> Оптические свойства всех полимеров изучались в ИСПМ РАН Суриным Н.М., за что автор выражает ему искреннюю благодарность.

тонких пленках, полученных из растворов полимеров методом вращающейся подложки (Таблица 1). Из приведенных данных видно, что полученные сополимеры поглощают свет в широком диапазоне видимого света 400-700 нм. Для кремнийсодержащих сополимеров по сравнению с их углеродными аналогами с одинаковыми алкильными заместителями в боковой цепи в разбавленных растворах наблюдается батохромный сдвиг максимумов в спектрах поглощения на 50 нм для пары **P3** и **P1**, на 70 нм для пары **P7** и **P5**, на 13 нм для пары **P8** и **P6**. Данный эффект может быть связан с  $\pi$ -d перекрыванием сопряженной системы ДТС с d-орбиталями атома кремния. Кроме того, для пар сополимеров как с ЦПДТ, так и с ДТС, в случае звеньев с неразветвленными заместителями наблюдается батохромный сдвиг  $\lambda_{\max}$  в спектрах тонких пленок относительно их аналогов с разветвленными группами: на 40 нм для обеих пар **P1**, **P2** и **P3**, **P4**, а также на 35 нм для пары **P5**, **P6** и 17 нм для **P7**, **P8**. Оптические величины запрещенной зоны ( $E_{g, \text{опт}}$ ) были рассчитаны, исходя из значений края спектров поглощения полимеров в тонких пленках. Значения  $E_{g, \text{опт}}$  для полимеров **P1-P8** находятся в диапазоне 1,67 ... 1,87 эВ. Для тонких пленок сополимеров **P1-P8** было характерно наличие только пиков окисления ( $E_{\text{ок}}$ ) на соответствующих кривых ЦВА<sup>§</sup>. Из полученных данных были оценены\*\* энергии граничных орбиталей  $E_{\text{ВЗМО}}$ . Значения  $E_{\text{НСМО}}$  для **P1-P8** оценивались по разнице между  $E_{\text{ВЗМО}}$  и  $E_{g, \text{опт}}$ . Термическую и термоокислительную стабильность<sup>††</sup> полимеров **P1-P8** исследовали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрическим анализом (ТГА). Методом ТГА было показано, что потеря 5% массы при нагревании в атмосфере азота полученных полимеров происходит при температуре 278-330 °С (Таблица 2). Для образцов **P5-P8** также проводились исследования ТГА на воздухе, которые показали близкие результаты. Исследования ДСК при нагревании показали для **P1** эндотермический пик с максимумом при  $T=245$  °С, соответствующий плавлению упорядоченной фазы. При охлаждении и повторном нагреве этот пик исчезал, что, возможно, связано с частичной деструкцией. Для **P2** и **P4** были обнаружены только скачки теплоемкости, характерные для температуры стеклования, лежащие в области 100 °С и 28 °С, соответственно. В случае **P3** на кривой ДСК при 120 °С наблюдался небольшой тепловой эффект ( $\Delta H = 3,69$  Дж/г), который может соответствовать переходу из более упорядоченной фазы в менее упорядоченную.

---

<sup>§</sup> Исследования методом цикловольтамперометрии проводились Перегудовой С.М., за что автор выражает ей искреннюю благодарность.

<sup>\*\*</sup> Оценка уровней проводилась по уравнениям:  $E_{\text{ВЗМО}} = -e(\phi_{\text{ок}} - 4,4)$ ;  $E_{\text{НСМО}} = -e(\phi_{\text{ред}} - 4,4)$  (эВ)

<sup>††</sup> Термические исследования проводились Дмитрияковым П.В., за что автор выражает ему искреннюю благодарность.

Таблица 2. Термические характеристики и данные рентгеновского рассеяния для сополимеров P1-P8.

№	Td <sup>5%††</sup> [°C]	Tg [°C]	T <sub>пл</sub> [°C] (ΔH <sub>пл</sub> Дж/г)	T <sub>изо</sub> [°C] (ΔH <sub>изо</sub> Дж/г)	d, Å
P1	297	-	245 (24,1)	-	14,7; 3,65
P2	301	100	-	-	-
P3	304	-	-	120 (3,69)	22,1; 18,6; 15,0; 13,8; 11,1; 10,2; 9,3; 8,5
P4	278	28	-	-	-
P5	330 (330)	-	-	-	26
P6	322 (313)	93	-	-	92,3; 14,3; 3,66; 3,5
P7	289 (287)	-	-	-	27,8
P8	313 (305)	80	-	-	14,3

Исследования рентгеновского рассеяния в широких и малых углах (ШУРР и МУРР) образцов **P1-P8** показал наличие рефлексов, соответствующих присутствию в случае **P1** и **P3** упорядоченной фазы. Полимеры **P5**, **P7** образовывали слабоупорядоченные мезофазы с характерными расстояниями d=26Å и 27,8Å соответственно, которые исчезают при нагревании выше 250 °C. На основе сополимеров **P1-P4** были изготовлены фотоэлементы<sup>§§</sup> с объемным гетеропереходом состава ITO/PEDOT:PSS/активный слой/LiF/Al, в которых активный слой получали смешением соответствующего полимера в качестве донорного компонента и растворимого фуллеренового акцепторного производного PC<sub>61</sub>BM в соотношении 1:1. Данные фотовольтаических измерений приведены в Таблице 3.

Таблица 3. Данные фотовольтаических измерений фотоэлементов на основе P1-P4

полимер	J <sub>кз</sub> [мА/см <sup>2</sup> ]	V <sub>хх</sub> [В]	FF [%]	КПД [%]
Без оптимизаций				
P1	2,50	0,525	37	0,50
P2	2,10	0,516	37	0,41
P3	2,57	0,720	39	0,73
P4	1,57	0,631	33	0,33
После оптимизации толщины активного слоя				
P1 (120 нм)	3,10	0,510	37	0,58
P1 (100 нм)	5,27	0,550	43	1,24
P1 (90 нм)	5,35	0,535	38	1,10
После оптимизации температурным отжигом				
P4 (110 °C)	7,33	0,645	44	2,10
P4 (120 °C)	8,51	0,620	45	2,40
P4 (130 °C)	6,20	0,630	47	1,84

Начальные измерения фотовольтаических характеристик показали, что для фотоэлементов на основе **P1-P4** свойственны низкие значения КПД 0,33-0,73%, что объясняется низкими

†† в скобках указаны температуры, соответствующие 5% потери массы образцов при проведении исследований ТГА на воздухе

§§ Фотовольтаические измерения проводились лично автором в Ecole Polytechnique, Palaiseau, France. Автор благодарит J. Choi, D. Tondelier, A. Yassar за помощь.

значениями  $J_{кз}$  из-за малого поглощения света активным слоем и больших утечек тока. Однако, дальнейшая оптимизация толщины активного слоя позволила увеличить  $J_{кз}$  практически в 2 раза, что привело к повышению КПД ячеек до 1,24%. Дальнейшая оптимизация фотоэлементов на основе **P4** путем температурного отжига активного слоя позволила добиться увеличения  $J_{кз}$  более чем в 5 раз, что привело к росту КПД до 2,4%. Изучение морфологии активных слоев фотоэлементов при температурном отжиге методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) (Рис. 9) выявило изменения размеров доменной структуры фаз донорного и акцепторного компонентов, которые при 120 °С составили 10 нм, что близко к длине диффузии экситонов в подобных материалах и приводит к увеличению тока короткого замыкания и в целом эффективности фотоэлемента.

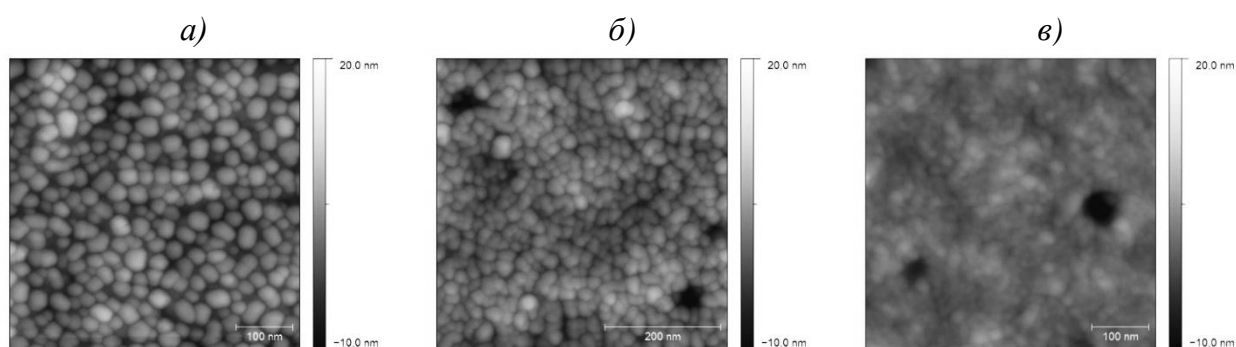


Рис. 9. АСМ изображения активного слоя P4:PC<sub>61</sub>BM фотоэлементов после температурного отжига при а) 110 °С, б) 120 °С и в) 130 °С.

Измерения ВАХ фотоэлементов с объемным гетеропереходом на основе второй серии полимеров **P5-P8** представлены в Таблице 4.

Таблица 4. Основные характеристики органических фотоэлементов на основе P5-P8.

образец	$V_{хх}$ [мВ]	$J_{кз}$ [мА/см <sup>2</sup> ]	FF [%]	КПД [%]
P5: PC <sub>61</sub> BM = 1:1	0,456	1,64	36	0,27
P5: PC <sub>61</sub> BM = 1:1 с отжигом	0,328	6,40	27	0,58
P6: PC <sub>61</sub> BM = 1:1	0,486	5,34	31	0,81
P6: PC <sub>61</sub> BM = 1:1 с отжигом	0,464	6,16	32	0,92
P7: PC <sub>61</sub> BM = 1:1	0,516	2,16	36	0,41
P7: PC <sub>61</sub> BM = 1:1 с отжигом	0,380	4,78	31	0,57
P8: PC <sub>61</sub> BM = 1:1	0,522	5,71	31	0,93
P8: PC <sub>61</sub> BM = 1:1 с отжигом	0,509	7,87	29	1,16

В данном случае были предприняты попытки оптимизации фотоэлементов за счет температурного отжига активного слоя. Анализируя полученные результаты, можно сделать следующие выводы: на элементах после отжига в случае сополимеров **P5** и **P7** (рис. 10а, в) наблюдается уменьшение  $V_{хх}$ , что в совокупности с более крутыми ВАХ отожженных образцов говорит об увеличении последовательного сопротивления

фотоэлементов. С другой стороны, значения  $J_{кз}$  увеличиваются, что является следствием более оптимальной упорядоченности активного слоя.

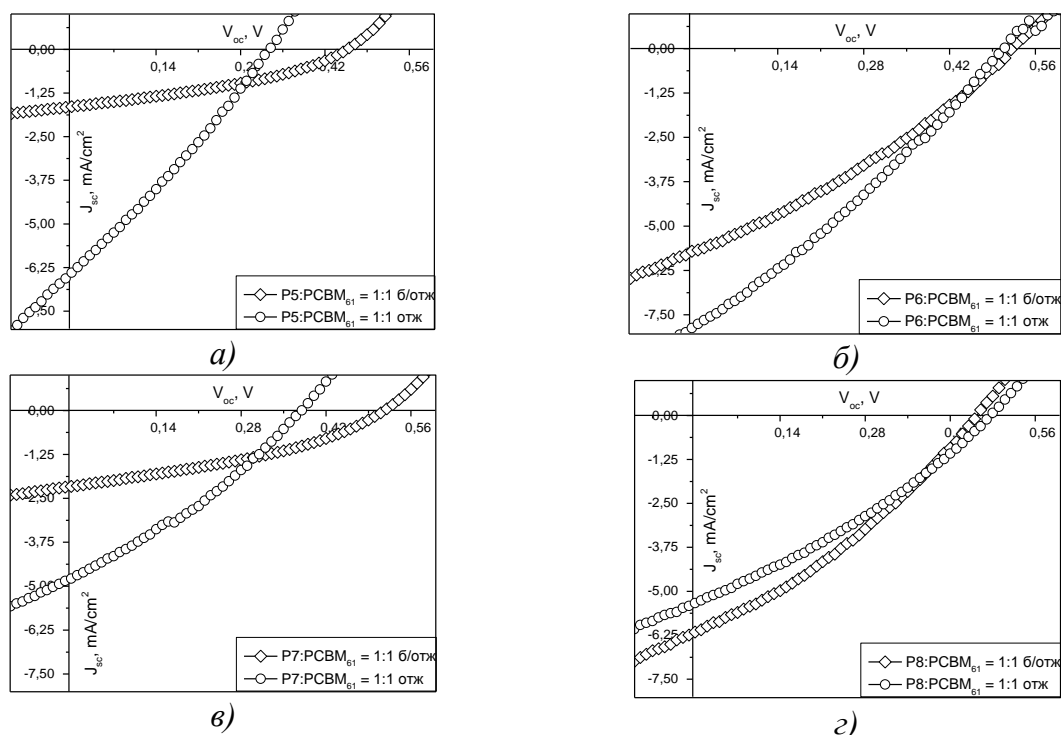


Рис. 10. Вольтамперные характеристики фотоэлементов на основе сополимеров P5-P8 в смеси с  $PC_{61}BM = 1:1$  с отжигом и без отжига.

Для фотоэлементов на основе **P5** и **P7** КПД в случае отжига повысилось, в то время как в случае **P6** и **P8** (рис. 10б, г) практически не изменилось. Данный факт можно объяснить различной степенью упорядоченности полимеров с разными алкильными заместителями при отжиге. Использование в качестве акцепторного компонента  $PC_{71}BM$  вместо  $PC_{61}BM$  позволило добиться существенного улучшения фотовольтаических характеристик фотоэлементов на основе **P5**. Так, в случае фотоэлементов с активным слоем  $P5:PC_{71}BM = 1:1$ ,  $J_{кз}$  увеличилось до  $4,5 \text{ mA/cm}^2$  по сравнению с  $1,64 \text{ mA/cm}^2$  в случае  $P5:PC_{61}BM = 1:1$ , что привело к увеличению КПД практически в 4 раза. Для фотоэлементов с активным слоем  $P5:PC_{71}BM = 1:1$  была проведена дальнейшая оптимизация путем отжига активного слоя в парах растворителя<sup>\*\*\*</sup>. В одинаковых условиях были изготовлены несколько фотоэлементов с активным слоем  $P5:PC_{71}BM = 1:1$ .

Фотоэлементы с нанесенным активным слоем выдерживались в парах хлороформа определенное время: 120, 300 и 420 с. Также был изготовлен контрольный фотоэлемент без отжига. Результаты фотовольтаических измерений представлены в Таблице 5.

\*\*\*. Работы проводились лично автором в Julius-Maximilians Universität Würzburg, Germany. Автор выражает благодарность Гаврику А.Ю. и Дьяконову В.В. за помощь.

Таблица 5. Основные характеристики органических фотоэлементов на основе P5 с отжигом в парах растворителя.

активный слой	время отжига [с]	$V_{xx}$ [мВ]	$J_{кз}$ [мА/см <sup>2</sup> ]	FF [%]	КПД [%]
P5:PC <sub>71</sub> BM = 1:1	0	0,582	4,50	38	1,01
P5:PC <sub>71</sub> BM = 1:1	120	0,825	7,29	49	2,97
P5:PC <sub>71</sub> BM = 1:1	300	0,352	1,68	36	0,21
P5:PC <sub>71</sub> BM = 1:1	420	0,425	0,04	28	0,005

Из полученных данных видно, что отжиг активного слоя в парах растворителя в течение 120 с приводит к росту  $J_{кз}$  с 4,50 до 7,29 мА/см<sup>2</sup>, что увеличивает КПД фотоэлементов практически в 3 раза. Однако дальнейший отжиг активного слоя в парах растворителя резко ухудшает фотовольтаические параметры, снижая КПД фотоэлементов, что может быть связано с увеличением размеров доменной структуры активного слоя до размеров, превышающих длину диффузии экситонов.

## 2. Синтез и свойства сополимеров на основе производных ЦПДТ и акцепторных производных бензотиадиазола

### 2.1 Синтез акцепторных мономеров на основе бензотиадиазола

Для получения полимеров с акцепторными бензотиадиазольным (БТ) и дитиенобензотиадиазольным (ДТБТ) блоками, соответствующие дибромпроизводные были синтезированы по представленной методике (Рис.11). Для этого исходный бензотиадиазол бромировали раствором Br<sub>2</sub> в 48% HBr, что позволило получить соединение **23** с выходом 93%. Тиеноборолановое производное **24** синтезировали из 2-бромтиофена через образование соответствующего магнийорганического производного, которое затем обрабатывали IPTMDOB, что приводило к образованию борорганического производного **24**.

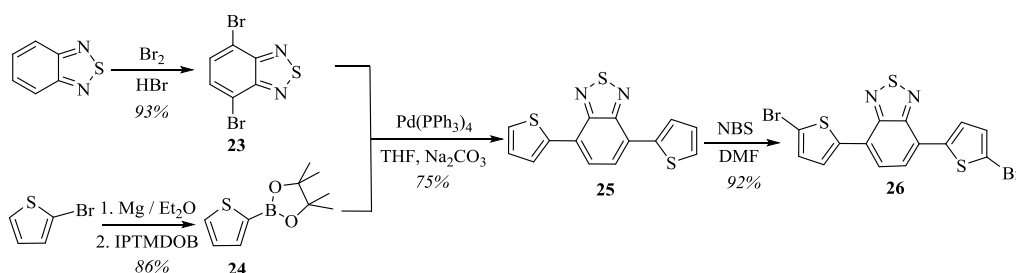


Рис. 11. Схема синтеза производных бензотиадиазола.

Получение дитиенобензотиадиазольного производного **25**, проводили по реакции Сузуки в ТГФ исходя из полученных соединений **23** и **24**. Дальнейшее бромирование **25** N-бромсукцинимидом в среде ДМФА приводило к образованию дибромиды **26** с выходом 92%.

## 2.2 Синтез сополимеров на основе производных бензотиадиазола методом прямого арилирования

С целью увеличения молекулярной массы полимеров, было решено оценить возможности их получения поликонденсацией в условиях прямого С-Н арилирования. Для получения чередующихся сополимеров с бензотиадиазольным (БТ) и дитиенобензотиадиазольным (ДТБТ) акцепторными блоками был выбран полученный ранее (Рис. 4) нефункциональный циклопентадитиофеновый донорный блок **10с**. Лучшие результаты по молекулярным массам были получены при проведении реакции в среде диметилацетамида, который использовался в качестве высококипящего полярного растворителя (Рис. 12).

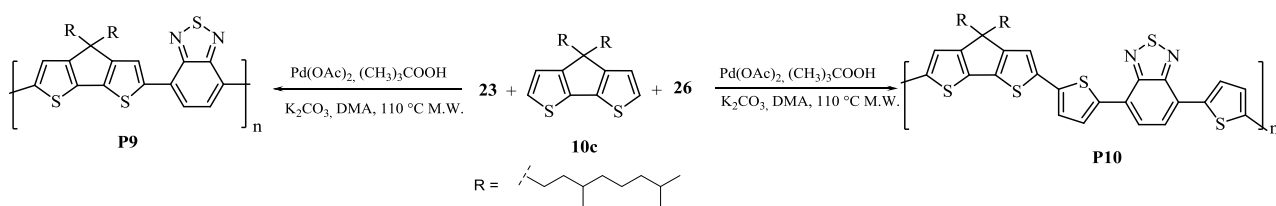


Рис. 12. Схема получения сополимеров на основе производных бензотиадиазола методом прямого арилирования.

Поликонденсацию соответствующих полимеров **P9** и **P10** проводили в условиях микроволнового излучения, контролируя степень завершения реакции методом ГПХ.

## 2.3 Исследование физических свойств сополимеров на основе донорных и акцепторных производных БТ и ДТБТ

Из представленных данных молекулярно-массовых характеристик сополимеров, полученных методом ГПХ (Таблица 6), можно сделать следующие выводы: в случае акцепторного блока БТ, получается более высокомолекулярный полимер, однако высокий индекс полидисперсности указывает на присутствие разветвлений полимерных цепей вследствие низкой региоселективности прямого С-Н арилирования.

Таблица 6. Молекулярно-массовые характеристики, оптические свойства и данные цикловольтамперометрии для полимеров P9, P10.

#	Массовые характеристики			Оптические характеристики					Энергетические уровни по данным цикловольтамперометрии		
	Mn	Mw	Mw/Mn	$\lambda_{\text{max}}$ p-p [нм]	$\lambda_{\text{кр}}$ p-p [нм]	$\lambda_{\text{max}}$ пл [нм]	$\lambda_{\text{кр}}$ пл [нм]	E <sub>g</sub> опт [эВ]	E <sub>взмо</sub> [эВ]	E <sub>нсмо</sub> [эВ]	E <sub>g</sub> цва [эВ]
P9	44000	214000	4,8	590	680	710	730	1,69	-5,40	-3,76	1,64
P10	32000	115000	3,6	495	650	630	710	1,74	-5,34	-3,76	1,58



$M_n$  и  $M_w/M_n$  полимера с акцепторным блоком ДТБТ значительно ниже аналога с акцепторным блоком БТ, что указывает на худшую растворимость **P10** по сравнению с **P9**. Данные оптической спектроскопии показали эффективное поглощение полимерами видимого света видимой области в диапазоне 400-700 нм в растворах и 300-800 нм в тонких пленках.  $\lambda_{max}$  спектров поглощения **P9** сильно смещены в красную область спектра: практически на 100 нм в растворах и 80 нм в пленках относительно **P10**. Так же для **P9** наблюдается смещение краев спектров поглощения на 30 и 20 нм для растворов и пленок соответственно, что приводит к сужению запрещенной зоны до 1,69 эВ для **P9**. Такие особенности спектров поглощения можно объяснить донорным эффектом тиофеновых колец в случае ДТБТ производных. Из полученных методом ЦВА значений потенциалов  $E_{ox}$  и  $E_{red}$  были оценены энергии граничных орбиталей  $E_{ВЗМО}$  и  $E_{НСМО}$ . Для полимера **P9** характерен более низкий уровень  $E_{ВЗМО} = -5,40$  эВ по сравнению с  $E_{ВЗМО} = -5,34$  эВ в случае **P10**, что подтверждает гипотезу о донорном влиянии тиофеновых колец. Термоокислительную стабильность полученных сополимеров изучали методом ТГА в аргоне и на воздухе. Для **P9** и **P10** 5% потеря массы наблюдается при температурах выше 328 и 305 °С в азоте, и 326 и 300 °С на воздухе, соответственно. Для **P9** температуры разложения на 23-26 °С выше, что объясняется большей стабильностью фрагмента БТ по сравнению с ДТБТ в случае **P10**. В целом, достаточно высокие температуры разложения обоих сополимеров говорят об их хорошей стабильности к окислительному действию кислорода воздуха. Изучение фазового поведения полученных сополимеров методом МУРР подтверждает отсутствие кристаллических структур в обоих полимерах, что, вероятно, связано с наличием в боковой цепи полимеров разветвленных 3,7-диметилоктильных заместителей. Наличие одного широкого рефлекса в больших углах с  $d = 12,1\text{Å}$  для **P9** и  $18,2\text{Å}$  для **P10**, скорее всего, связано со слабоупорядоченной упаковкой полимерных цепей. Изучение термического поведения полимеров **P9** и **P10** методом ДСК до 300 °С показало отсутствие каких-либо термических эффектов, что можно объяснить их деструкцией при более низких температурах, чем температуры каких-либо термических эффектов. Для оценки фотовольтаических свойств полученных сополимеров<sup>†††</sup> на основе их смеси с акцепторным фуллереновым производным PC<sub>71</sub>BM в соотношении 1:1 были изготовлены образцы органических фотоэлементов с объемным гетеропереходом общей структуры ITO/PEDOT:PSS/активный слой/Yb/Al. Результаты фотовольтаических

---

\*Изготовление фотоэлементов и изучение фотовольтаических свойств проводилось на Кафедре Нелинейной Оптики, физ. фак. МГУ. Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории Парашука Д.Ю. за оказанную помощь.

измерений представлены в Таблице 7. Значения  $V_{xx}$  для фотоэлементов на основе **P9** и **P10** отличаются не сильно и представляют собой достаточно типичные значения для полимеров такого строения. Однако низкие значения КПД фотоэлементов, очевидно, связаны с большими утечками тока в следствие неоднородностей активного слоя, приводящих к сильному снижению значений  $J_{кз}$  в обоих случаях.

Таблица 7. Основные характеристики органических фотоэлементов на основе полимеров P9 и P10.

образец	$V_{xx}$ [мВ]	$J_{кз}$ [мА/см <sup>2</sup> ]	FF [%]	КПД [%]
P9 : PC <sub>71</sub> BM = 1:1	0,494	1,66	31	0,25
P10 : PC <sub>71</sub> BM = 1:1	0,572	3,44	32	0,63

На основе фотоэлементов с активным слоем **P10:PC<sub>71</sub>BM = 1:1** была проведена оптимизация путем отжига активного слоя фотоэлементов в парах растворителя в условиях, аналогичных **P5** (Таблица 8). В данном случае, как и для фотоэлементов на основе **P5**, лучшие результаты были получены при времени отжига 120 с. С помощью данного метода удалось увеличить КПД фотоэлементов с 0,63% до 1,39%.

Таблица 8. Основные характеристики органических фотоэлементов на основе P10 с отжигом в парах растворителя.

активный слой	время отжига [с]	$V_{xx}$ [мВ]	$J_{кз}$ [мА/см <sup>2</sup> ]	FF [%]	КПД [%]
P10:PC <sub>71</sub> BM = 1:1	0	0,572	3,44	32	0,63
P10:PC <sub>71</sub> BM = 1:1	120	0,780	4,31	41	1,39
P10:PC <sub>71</sub> BM = 1:1	300	0,327	2,13	25	0,17
P10:PC <sub>71</sub> BM = 1:1	420	0,287	0,01	18	≈0

### 3. Синтез и свойства сополимеров на основе производных ЦПДТ и акцепторных производных изопирроло[3,2-b]пиррол-2,5-диона

#### 3.1 Синтез мономеров изопирроло[3,2-b]пиррол-2,5-диона

Изопирроло[3,2-b]пиррол-2,5-дион (ИДПП), как и его аналог дикетопирроло[3,4-c]пиррол (ДПП), широко используется для получения на его основе сополимеров, применяемых в органической фотовольтаике, ввиду его высокой акцепторной способности. Однако, синтез молекулы ИДПП намного проще, чем ДПП, что делает его более привлекательным. Синтез дитиенопирроло[3,2-b]пиррол-2,5(1Н,4Н)-дионового (ДТИДПП) блока включал 4 стадии (Рис. 13). Ключевой стадией синтеза являлась согласованная циклизация имидоилхлорида **28** с 2 экв. этилового эфира тиеноуксусной кислоты **29**, в результате которой в мягких условиях был получен нефункциональный ДТИДПП **30** с выходом 62%, а его бромирование NBS позволило получить дифункциональный бромид **31** с выходом

80%. Таким образом, представленная схема является удобным способом получения дифункционального акцепторного блока ДТИДПП.

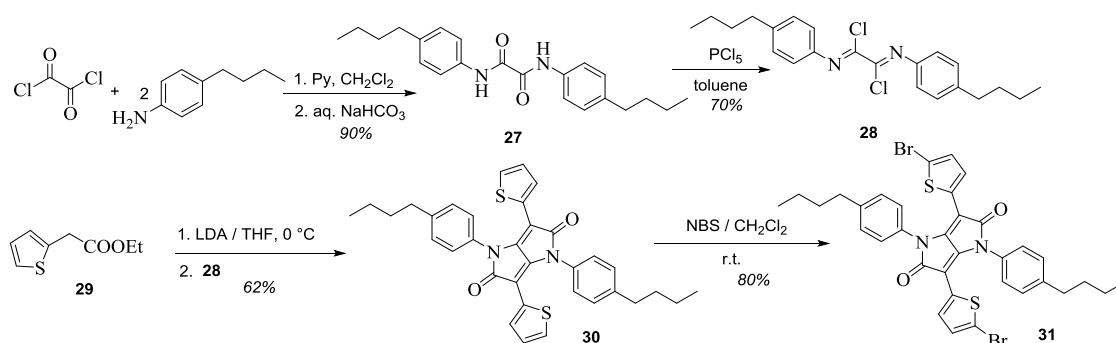


Рис. 13. Схема синтеза акцепторного фрагмента дитиено-изопирроло[3,2-*b*]пиррол-2,5-диона (ДТИДПП).

### 3.2. Синтез сополимеров на основе производных дитиено-изопирроло[3,2-*b*]пиррол-2,5-диона (ДТИДПП) методом прямого арилирования

Получение полимеров на основе акцепторного блока ДТИДПП проводили методом поликонденсации в условиях прямого С-Н арилирования в условиях, аналогичных использованным для синтеза полимеров **P9** и **P10**. Общая схема синтеза полимеров **P11-P13** приведена на Рис. 14.

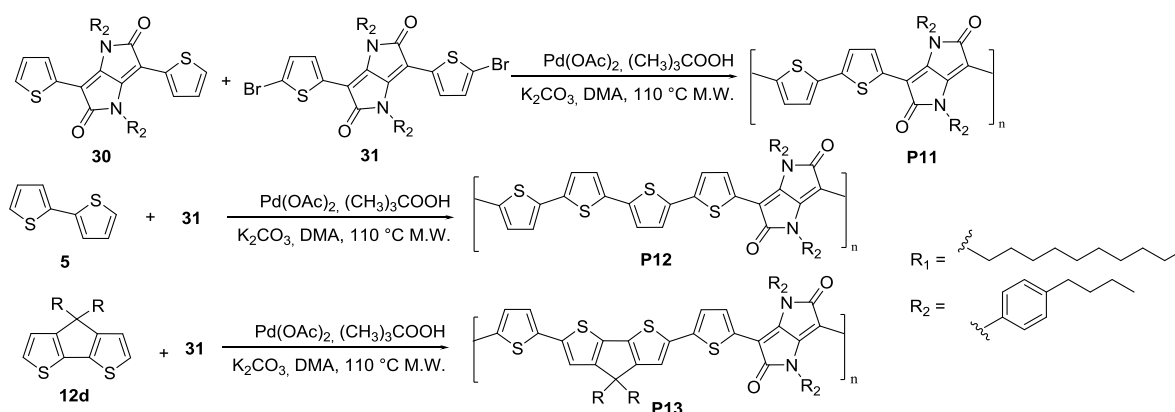


Рис. 14. Синтез сополимеров **P11-P13** в условиях прямого арилирования.

### 3.3. Исследование физических свойств полимеров на основе акцепторного блока ДТИДПП

Молекулярно-массовые характеристики, оптические свойства и данные ЦВА сополимеров **P11-P13** представлены в Таблице 9. Полученные полимеры обладают достаточно высокими значениями  $M_n$ , которые находятся в диапазоне 44000-117000 с  $M_w/M_n = 2,9-3,5$ , что соответствует типичным значениям для поликонденсационных полимеров, полученных методом прямого арилирования.

Таблица 9. Молекулярно-массовые характеристики, оптические свойства и данные цикловольтамперометрии для сополимеров **P11-P13**.

#	Массовые характеристики			Оптические характеристики					Энергетические уровни по данным цикловольтамперометрии		
	Mn	Mw	Mw/Mn	$\lambda_{\max}$ p-p [нм]	$\lambda_{\text{кр}}$ p-p [нм]	$\lambda_{\max}$ пл [нм]	$\lambda_{\text{кр}}$ пл [нм]	$E_g$ опт [эВ]	$E_{\text{ВЗМО}}$ [эВ]	$E_{\text{НСМО}}$ [эВ]	$E_g$ цва [эВ]
P11	44000	127600	2,9	420	640	440	650	1,90	-5,66	-3,31	2,35
P12	58500	175500	3,0	540	730	550	720	1,72	-5,38	-3,35	2,03
P13	117000	409500	3,5	600	820	620	850	1,46	-5,22	-3,37	1,85

Интерес представляют сопоставление структурных закономерностей полученных сополимеров и их спектров поглощения (Рис. 15). Так, в ряду **P11-P12-P13** наблюдается закономерное смещение максимумов спектров поглощения как в разбавленных растворах, так и тонких пленках за счет увеличения длины сопряжения донорного тиофенового фрагмента.

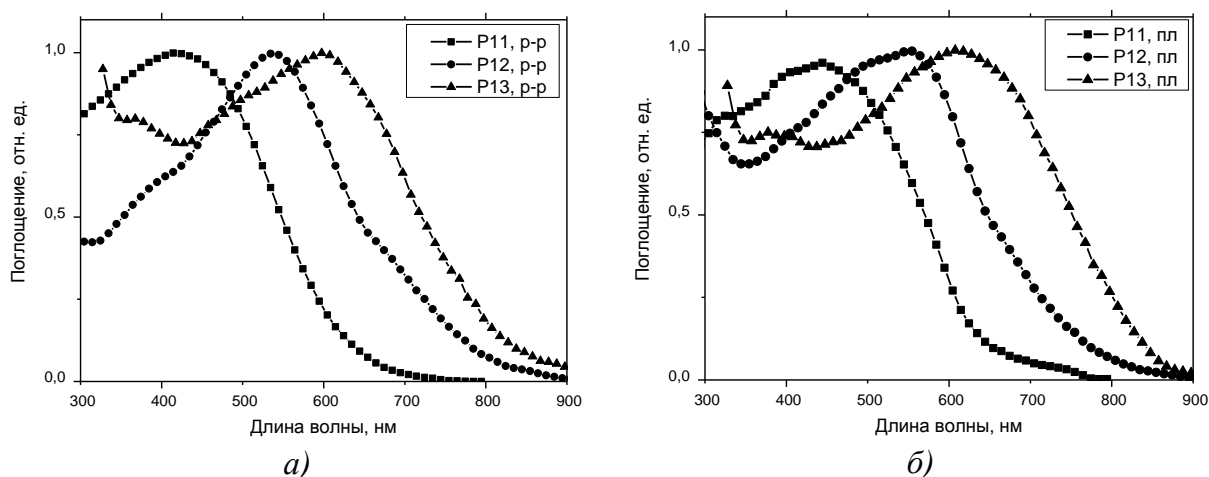


Рис. 15. Спектры поглощения **P11-P13** в растворах (а) и тонких пленках (б).

Также в ряду **P11-P12-P13** заметны сдвиги краев спектров поглощения в красную область, как в растворах, так и в пленках, что приводит к закономерному сужению оптической запрещенной зоны, равной 1,90; 1,72 и 1,46 эВ соответственно. Данные ЦВА, полученные для **P11-P13** показывают наличие необратимых пиков окисления и обратимых пиков восстановления для всех этих сополимеров. Для **P11**, **P12** и **P13** из данных ЦВА были рассчитаны значения ширины запрещенной зоны, равные 2,35; 2,03 и 1,85 эВ, соответственно. Изучение термической и термоокислительной стабильности **P11-P13** проводилось методом ТГА в атмосфере азота и на воздухе. Показано, что 5% потеря массы наблюдается при температурах, больше 290 °С. Так, для **P11**  $T_d(5\%)$  равна 400 °С в азоте и 340 °С на воздухе, а в случае **P12** – 350 °С и 320 °С соответственно. Снижение температур разложения для **P12** обусловлено увеличением числа тиофеновых звеньев в цепи полимера. Методом рентгеновского рассеяния установлено, что **P11** образует слабоупорядоченную мезофазу с характерным расстоянием  $d=15,3 \text{ \AA}$ , которая исчезает при температурах выше

300 °С. В случае **P12** так же образуется мезофаза, но нагревание не приводит к заметным изменениям фазового поведения. Измерения фотовольтаических характеристик проводились на сконструированных фотоэлементах структуры ИТО/PEDOT:PSS/активный слой/Yb/Al с активным слоем из смеси полимер:фуллереновый акцептор в разных соотношениях. В качестве фуллереновых акцепторов использовались PC<sub>61</sub>BM и PC<sub>71</sub>BM. Измерения ВАХ фотоэлементов на основе сополимеров **P11-P13** (Таблица 10) показали ожидаемые значения  $V_{xx}$ , однако значения  $J_{кз}$  и FF были очень низкими в связи с плохой растворимостью полимеров достаточно высокой молекулярной массы в о-дихорбензоле, что в свою очередь привело к ухудшению морфологии пленок активного слоя.

Таблица 10. Основные характеристики органических фотоэлементов на основе сополимеров **P11-P13**.

образец	$V_{xx}$ [мВ]	$J_{кз}$ [мА/см <sup>2</sup> ]	FF [%]	КПД [%]
P11 : PC <sub>61</sub> BM = 1:1	0,466	-1,34	38	0,24
P12 : PC <sub>61</sub> BM = 1:1	0,507	-1,94	43	0,43
P13 : PC <sub>61</sub> BM = 1:1	0,510	-4,49	45	1,03
ОПТИМИЗАЦИЯ				
P13 : PC <sub>61</sub> BM = 2:1	0,600	-4,89	58	1,72
P13 : PC <sub>71</sub> BM = 1:1	0,576	-5,68	62	2,03
P13 : PC <sub>71</sub> BM = 2:1	0,567	-6,63	63	2,37

Из данных Таблицы 10 и полученных ВАХ (Рис. 16а) видно, что несмотря на близкие величины  $V_{xx}$ , значения  $J_{кз}$ , равно как и КПД, увеличиваются при переходе от фотоэлементов на основе **P11** к **P13**, что связано с батохромным смещением максимумов спектров поглощения в ряду **P11-P13**. На основе наиболее эффективного сополимера **P13** была произведена оптимизация соотношения донорного и акцепторного компонентов в активном слое фотоэлементов. Так, при изменении соотношения **P13**: PC<sub>61</sub>BM от 1:1 до 2:1, как  $V_{xx}$ , так и  $J_{кз}$  ощутимо увеличились, что привело к увеличению КПД с 1,03 до 1,72% (Рис. 16б).

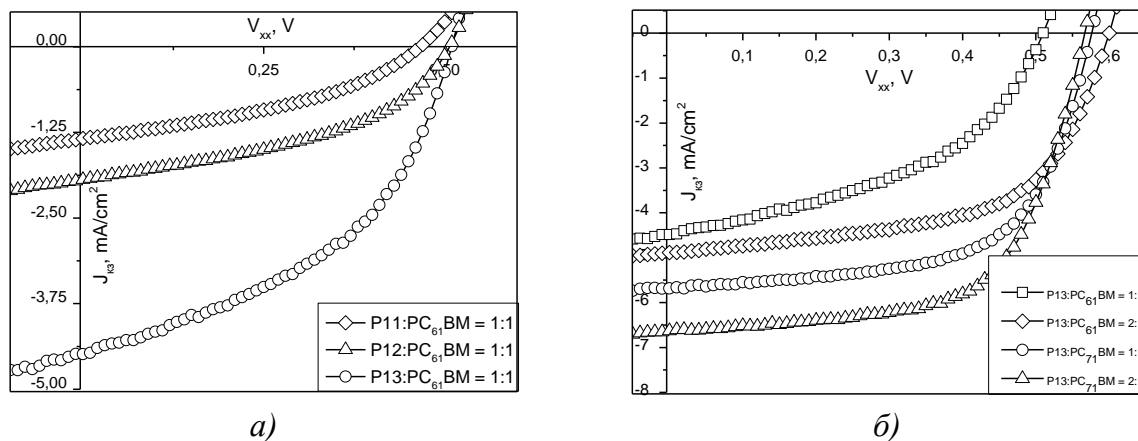


Рис. 16. Вольтамперные характеристики фотоэлементов с активным слоем из сополимеров **P11-P13** в смеси с PC<sub>61</sub>BM = 1:1 (а) и **P13** в смеси с PC<sub>61</sub>BM и PC<sub>71</sub>BM в разных соотношениях (б).

Замена PC<sub>61</sub>BM на PC<sub>71</sub>BM позволила удвоить значение КПД относительно фотоэлементов с тем же соотношением PC<sub>61</sub>BM. Для фотоэлементов с активным слоем **P13**:PC<sub>71</sub>BM = 2:1  $J_{кз}$  увеличилось до 6,63 мА/см<sup>2</sup> по сравнению с 4,89 мА/см<sup>2</sup> для фотоэлементов с активным слоем **P13**:PC<sub>61</sub>BM. Таким образом, варьируя природу фуллеренового акцепторного компонента и его соотношение с сополимером **P13**, удалось увеличить КПД фотоэлементов более чем в 2 раза. Такое влияние природы фуллеренового производного PC<sub>71</sub>BM связано с лучшим поглощением света в видимой области и лучшей способностью разделения экситонов, что связано с более низколежащим уровнем НСМО (-3,9 эВ по сравнению с -3,7 эВ в случае PC<sub>61</sub>BM).

## ВЫВОДЫ

1. Разработан эффективный метод получения производных циклопентадитиофена (ЦПДТ) на основе недорогого коммерчески доступного 2-бромтиофена, который позволил получить ключевой прекурсор – *бис*(триметилсилил)циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен-4-он с суммарным выходом 38%.
2. На примере полученных 8 сополимеров P1-P8 с акцепторными дифтор-ЦПДТ мономерными звеньями и донорными ЦПДТ или дитиеносилольными (ДТС) мономерными звеньями с линейными (октильными и децильными) и разветвленными (2-этилгексильными и 3,7-диметилоктильными) боковыми заместителями обнаружено, что увеличение длины последних приводит к увеличению молекулярных масс сополимеров, полученных в условиях реакции Сузуки, ввиду их лучшей растворимости.
3. Показано, что максимумы спектров поглощения ДТС сополимеров сдвинуты bathochromно относительно спектров их углеродных аналогов на основе ЦПДТ. В случае сополимеров обоих типов с разветвленными алкильными заместителями наблюдается гипсохромный сдвиг максимума спектров поглощения в тонких пленках относительно их аналогов с линейными заместителями, что объясняется снижением степени упорядоченности сополимеров в блоке и подтверждается данными рентгеновского рассеяния.
4. Оптимизация изготовленных на основе полученных сополимеров органических фотоэлементов с объемным гетеропереходом путем температурного отжига, отжига в парах растворителя, варьирования толщины активного слоя и соотношения донор:акцептор позволили повысить их КПД в 3-8 раз.

5. Методом прямого арилирования получены новые сополимеры P9-P10 на основе донорного ЦПДТ мономерного звена с разветвленными 3,7-диметилоктильными боковыми заместителями и бензотиадиазольными или дитиенобензотиадиазольными акцепторными мономерными звеньями. Показано, что введение дополнительных тиофеновых фрагментов в структуру макромолекул приводит к значительному батохромному сдвигу спектров поглощения. Оптимизация путем отжига активного слоя в парах растворителя позволила повысить КПД органических фотоэлементов на их основе в 2 раза.
6. Методом прямого арилирования получены 3 новых высокомолекулярных сополимера P11 – P13, на основе акцепторного изопирролопирролдиона и битиофенового, кватротиофенового или дитиено-ЦПДТ донорных мономерных звеньев. Найдено, что увеличение числа сопряженных тиофеновых колец в донорном мономерном звене сополимера от 2 до 4, равно как и замена кватротиофенового звена на дитиено-ЦПДТ, приводит к батохромному сдвигу максимума спектров поглощения сополимеров. Оптимизация органических фотоэлементов путем подбора акцепторных фуллереновых производных в различных соотношениях с полученными сополимерами, позволила добиться увеличения КПД более чем в 2 раза.

## ПУБЛИКАЦИИ

1. F.V. Drozdov, E.N. Myshkovskaya, D.K. Susarova, P.A. Troshin, O.D. Fominykh, M. Yu. Balakina, A.V. Bakirov, M.A. Shcherbina, J. Choi, D. Tondelier, M.I. Buzin, S.N. Chvalun, A.Yassar, S.A. Ponomarenko. Novel Cyclopentadithiophene-Based D–A Copolymers for Organic Photovoltaic Cell Applications. // *Macromol. Chem. Phys.* – 2013. - V.214. – No.19. - P.2129–2249.
2. J. Min, Yu. N. Luponosov, N. Gasparini, L. Xue, F. V. Drozdov, S. M. Peregudova, P. V. Dmitryakov, K. L. Gerasimov, D. V. Anokhin, Zh-G. Zhang, T. Ameri, S. N. Chvalun, D. A. Ivanov, Y. Li, S. A. Ponomarenko, C. J. Brabec. Integrated Molecular, Morphological and Interfacial Engineering towards Highly Efficient and Stable Solution-processed Small Molecule Organic Solar Cells // *J. Mater. Chem. A.* – 2015. V.3. – P.22695-22707.
3. Дроздов Ф.В., Пономаренко С.А. Органические солнечные батареи — легкие, гибкие, полупрозрачные. // *Природа* - 2016. - №4. - С.3.

4. Пономаренко С.А., Паращук Д.Ю., Борщев О.В., Мелешко М.С., Труханов В.А., Бруевич В.В., Сурин Н.М., Дроздов Ф.В., Полинская М.С., Yassar A. Фотолюминесцентный полимерный солнечный фотоэлемент. // Патент РФ № 2528052
5. Дроздов Ф.В., Мышковская Е.Н., Полинская М.С., Сурин Н.М., Сусарова Д.К., Трошин П.А., А. Yassar, Пономаренко С.А. «Новые сопряженные сополимеры на основе 4,4-дифторциклопентадитиофена». Всероссийская Научная Конференция «Современные проблемы и инновационные перспективы развития химии высокомолекулярных соединений», г. Уфа, 31 мая – 2 июня 2012 г
6. F.V. Drozdov, E.N. Myshkovskaya, P.A. Susarova, M.A.Troshin, A.V. Shcherbina, Bakirov, M.Yu. Balakina, S.N. Chvalun, A. Yassar, S.A. Ponomarenko «Novel conjugated 4,4'-difluorocyclopentadithiophene-based polymers for organic photovoltaics», Международная конференция ICONO/LAT, Москва, 18-22 июня 2013 г., Программа конференции, стр. 69.
7. F.V. Drozdov, O.V. Borschev, N.M. Surin, V.A. Truhanov, D.Yu. Paraschuk, A. Yassar, S.A. Ponomarenko. Cyclopentadithiophene and dithienosilol based conjugated copolymers for organic photovoltaic applications // Устный доклад. Материалы XXIII Украинской Конференции по Органической Химии, Украина, Черновцы, Черновецкий Государственный Университет, 16-20 сентября 2013 г., Д-25
8. F.V. Drozdov, E.N. Myshkovskaya, P.A. Susarova, M.A.Troshin, A.V. Shcherbina, Bakirov, M.Yu. Balakina, S.N. Chvalun, A. Yassar, S.A. Ponomarenko. «Novel conjugated 4,4'-difluorocyclopentadithiophene-based polymers for organic photovoltaics», 9th International Workshop on Silicon-based Polymers (ISPO-2013), Book of abstracts, September 22-25, 2013, Moscow, p.57
9. F. Drozdov, N. Surin, V. Trukhanov, D. Paraschuk, S.Ponomarenko, “Cyclopentadithiophene-based copolymers for organic photovoltaic applications”, The photovoltaic summer school "Organic photovoltaics - from molecules to solar cells" Abstracts from poster session, July 1-3, Bialystok, Poland, 2014
10. F. Drozdov, N. Surin, S. Ponomarenko, “Low bandgap copolymers based on cyclopentadithiophene for organic photovoltaics applications”, XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), July 13-18, 2014 — Moscow, Russia, book of abstracts, p. 198
11. Ф. В. Дроздов, Н. М. Сурин, С. М. Перегудова, С. А. Пономаренко. «Синтез новых производных пирроло[3,2-b]пиррол-2,5(1H,4H)-диона и сопряженных тиофенсодержащих сополимеров на их основе», Зимняя Конференция Молодых Ученых по Органической Химии (WSOC-2015), Сборник тезисов, стр. 43, Красновидово, 18-21 января 2015



12. Drozdov F. V., Luponosov Yu. N., Surin N. M., Ponomarenko S. A. “Synthesis of the new alternating copolymers with dithienodicyanovinyl acceptor units” Dombay Organic Conference Cluster DOCC-2016, Book of Abstracts, P. 175, Dombay, Russia, 29 May – 4 June, 2016
13. F. Drozdov, N. Surin, A. Bakirov, S. Peregudova, S. Chvalun, S. Ponomarenko. “Dithienosilol and cyclopentadithiophene based copolymers for organic photovoltaics”, 8<sup>th</sup> European Silicon Days, Proceedings, P.139, 28-31 August 2016, Poznan, Poland.