

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
имени Н.С. ЕНИКОЛОПОВА РАН

На правах рукописи



ЛУПОНОСОВ ЮРИЙ НИКОЛАЕВИЧ

**ДОНОРНО–АКЦЕПТОРНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ОЛИГОТИОФЕНОВ
ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ**

1.4.7 – высокомолекулярные соединения, химические науки

ДИССЕРТАЦИЯ

в виде научного доклада

на соискание ученой степени доктора химических наук

Москва – 2022

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

Научный консультант:

Пономаренко Сергей Анатольевич
доктор химических наук, чл.-корр. РАН,
директор, заведующий лабораторией
функциональных материалов для
органической электроники и фотоники ИСПМ РАН

Официальные оппоненты:

Вербицкий Егор Владимирович
доктор химических наук, профессор РАН, директор
ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я.
Постовского Уральского отделения Российской
академии наук, г. Екатеринбург

Соловьева Анна Борисовна
доктор химических наук, профессор, главный научный
сотрудник лаборатории модифицированных
полимерных систем ФГБУН Федеральный
исследовательский центр химической физики им. Н.Н.
Семенова Российской академии наук, г. Москва

Годовский Дмитрий Юльевич
доктор физико-математических наук, ведущий
научный сотрудник лаборатории физической химии
полимеров ФГБУН Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии
наук, г. Москва

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук, г. Санкт-Петербург

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСПМ РАН и на сайте института:
<https://ispm.ru/>

Защита диссертации состоится «__» _____ 2022 г. на заседании диссертационного
совета 24.1.116.01 при ИСПМ РАН по адресу г. Москва, ул. Профсоюзная, 70.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01)

доктор химических наук



Борщев О. В.

ОГЛАВЛЕНИЕ	стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ	11
1. Разработка стратегии молекулярного дизайна новых Д–А олигомеров с дициановинильной группой, обладающих повышенной растворимостью и стабильностью	11
2. Разработка универсальной эффективной схемы синтеза новых Д–А олигомеров с дициановинильной группой	12
3. Исследование влияния различных параметров химического строения полученных Д–А олигомеров на их растворимость, оптические, электрохимические и термические свойства	17
3.1. Влияние длины алкильных заместителей при дициановинильной группе на свойства олигомеров	18
3.1.1. Звездообразные олигомеры на основе трифениламина с концевыми алкилдициановинильными группами	18
3.1.2. Линейные олигомеры на основе дитиеносилола с концевыми алкилдициановинильными группами	20
3.2. Влияние типа заместителя при дициановинильной группе на свойства олигомеров ...	23
3.3. Влияние длины сопряжения олиготиофенового π –спейсера на свойства олигомеров ..	26
3.4. Влияние молекулярной топологии на свойства олигомеров	30
3.5. Влияние типа электронодонорного центра на свойства олигомеров	31
3.6. Сравнение свойств полученных Д–А олигомеров с аналогами, имеющими различные электроноакцепторные группы	37
4. Основные области применения разработанных Д–А олигомеров и их аналогов	40
4.1. Донорные фотоактивные материалы в органических солнечных батареях	40
4.1.1. Влияние длины алкильных заместителей при DCV на фотовольтаические свойства олигомеров	41
4.1.2. Влияние типа заместителя при DCV на фотовольтаические свойства олигомеров ..	44
4.1.3. Влияние длины сопряжения олиготиофенового спейсера на фотовольтаические свойства олигомеров	45
4.1.4. Влияние молекулярной топологии на фотовольтаические свойства олигомеров ..	46
4.1.5. Влияние типа электронодонорного центра на фотовольтаические свойства олигомеров	48
4.1.6. Сравнение фотовольтаических свойств полученных олигомеров с аналогами, имеющими различные электроноакцепторные группы	49
4.1.7. Оценка стабильности органических фотоэлементов, возможностей использования «зеленых» растворителей и изготовления полупрозрачных солнечных батарей на основе разработанных Д–А олигомеров	50
4.2. Фотоактивные материалы в однокомпонентных органических фотоэлементах и фотодетекторах	52
4.3. Искусственные фоторецепторы сетчатки глаза человека	54
4.4. Светоизлучающие и светопреобразующие материалы	55
4.4.1. Фотолюминесцентные материалы	55
4.4.2. Светопреобразующие материалы в растениеводстве	58
4.4.3. Электролюминесцентные материалы в перовскитных светодиодах	61
4.5. Дырочно-транспортные слои в перовскитных солнечных батареях	62
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	65
ВЫВОДЫ:	67
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	68
СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ	69
БЛАГОДАРНОСТИ	75

ВВЕДЕНИЕ*

Актуальность темы исследования. Органические сопряженные соединения в последние годы активно исследуются в качестве функциональных материалов в новом поколении устройств оптоэлектроники и фотоники, которые отличаются легкостью, гибкостью и возможностью получать функциональные слои современными методами печати [1–3]. Для успешного применения в этой области органические полупроводниковые материалы должны обладать особыми оптическими и электрическими свойствами в сочетании с высокой стабильностью, простыми масштабируемыми методами их синтеза и перерабатываемостью из растворов. Поэтому разработка и исследование новых классов органических сопряженных соединений, максимально отвечающих данным требованиям, является важной научной задачей.

С другой стороны, для каждого конкретного типа устройств требуются материалы с определенными и желательными тонко настраиваемыми характеристиками, например, максимумами спектров поглощения и излучения, энергией ВЗМО и НСМО уровней, шириной запрещенной зоны, температурами фазовых переходов, диапазоном термической стабильности и т.д. Органические сопряженные соединения донорно-акцепторного (Д–А) типа имеют в своей структуре выраженные электроноакцепторные (ЭА) и электронодонорные (ЭД) фрагменты, связанные друг с другом напрямую или, как правило, через π -сопряженный олигомерный спейсер [4–6]. Вследствие выраженных внутримолекулярных Д–А взаимодействий формируются новые молекулярные орбитали с существенно меньшей разницей в энергии между ВЗМО и НСМО уровнями по сравнению с исходными составляющими их ЭД и ЭА фрагментами. Более того, при поглощении света при переходе в возбужденное состояние в таких системах становится возможен перенос электрона от ЭД части к ЭА, т.е. происходит так называемый внутримолекулярный перенос заряда (ВПЗ), который проявляется на оптических спектрах в виде новой полосы поглощения в более длинноволновом диапазоне. В результате спектры поглощения и излучения таких Д–А молекулярных систем существенно сдвинуты в длинноволновую область по сравнению с аналогичными по молекулярной массе и числу сопряженных фрагментов соединений обычного строения.

Д–А соединения являются отличными кандидатами для применения в самых разных типах устройств органической электроники и фотоники, благодаря возможности тонко настраивать комплекс их свойств в широком диапазоне путем варьирования природы и числа составляющих

* СПИСОК ЧАСТО ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ: Д–А – донорно-акцепторный, ЭД – электронодонорный, ЭА – электроноакцепторный, ВАХ – вольтамперная характеристика, ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь, НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь, ВКЭ – внешняя квантовая эффективность, ГПХ – гель-проникающая хроматография, Д–А – донорно-акцепторный, ДМФА – *N,N*-диметилформамид, NBS – *N*-бромсукцинимид, ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия, *o*-ДХБ – *o*-дихлорбензол, ОФЭ – органический фотоэлемент, ТГА – термогравиметрический анализ, ТГФ – тетрагидрофуран, ТРА – трифениламин, ЦВА – циклическая вольтамперометрия, ЯМР – ядерный магнитный резонанс, *n*-BuLi – *n*-бутиллитий, DCV – дициановинил, дициановинильный, Alk-DCV – алкилдициановинил, алкилдициановинильный, Ph-DCV – фенилдициановинил, фенилдициановинильный, FPh-DCV – *n*-фторфенилдициановинил, *n*-фторфенилдициановинильный, ОФЭ – органический фотоэлемент, ОСБ – органические солнечные батареи, КПД – коэффициент эффективности преобразования солнечного света в электрический ток, FF – фактор заполнения, $J_{кз}$ – плотность тока короткого замыкания, $V_{хх}$ – напряжение холостого хода, IPTMDOV – 2-изопропоксид-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборалан, ПТО – смешанный оксид индия-олова, Pd(PPh₃)₄ – тетраakis(трифенилфосфин)палладий(0), Ni(dppp)Cl₂ – дихлор[1,3-бис(дифенилфосфино)пропан]никель, РС₇₁ВМ – метиловый эфир фенил-С₇₁-бутановой кислоты, PEDOT:PSS – комплекс поли(3,4-этилендиокситиофен) : полистирол-сульфоокислоты, ВПЗ – внутримолекулярный перенос заряда, АСМ – атомно-силовая микроскопия.

их структурных фрагментов. Однако, несмотря на многообразие сопряженных Д–А молекулярных систем, влияние различных параметров химической структуры на комплекс их свойств и тем более эффективность оптоэлектронных устройств на момент постановки данной работы было недостаточно или даже совсем не исследовано. Систематическое и комплексное изучение закономерностей структура-свойство таких соединений на представительном ряду позволит прогнозировать их свойства и конструировать материалы с заранее заданными параметрами.

Проблема стабильности органических сопряженных материалов, в том числе Д–А строения, пожалуй, является одной из главных в области органической электроники, что тормозит ее коммерциализацию и ограничивает масштаб возможного применения подобных соединений. Поэтому поиск и разработка новых классов органических сопряженных Д–А соединений, обладающих повышенной стабильностью, является актуальной задачей, решение которой позволит как существенно продвинуться в этом направлении, так и открыть новые области применения для таких материалов.

Органические молекулы с дициановинильной (DCV) группой являются одним из наиболее известных и перспективных классов Д–А соединений для применения в органической оптоэлектронике и фотонике, благодаря относительно сильной электроакцепторной способности DCV фрагмента, простой химии, доступности и низкой стоимости исходного малонитрила [7–10]. Однако, поскольку прекурсорами для синтеза конечных функциональных соединений с DCV группой, как правило, служат альдегиды, то в их химической структуре при образующемся DCV фрагменте присутствует активный протон, который обуславливает недостаточно высокую для ряда применений электрохимическую и термическую стабильность. Еще одним существенным недостатком Д–А соединений с DCV группой является их низкая растворимость в органических растворителях. В результате для повышения растворимости приходится использовать солюбилизирующие алкильные группы на ЭД фрагменте и сопряженном спейсере, что приводит к дополнительным стадиям синтеза и, вследствие этого, повышению стоимости конечных материалов и устройств на их основе.

Поэтому разработка новых классов сопряженных олигомеров с DCV группой, обладающих повышенной стабильностью, хорошей растворимостью и более простым способом синтеза, а также исследование их свойств и выявление основных взаимосвязей различных параметров химической структуры на физико-химические характеристики, является нерешенной и важной задачей, как с точки зрения фундаментальной, так и прикладной науки. Успешное решение этой задачи позволит тонко настраивать и прогнозировать свойства подобных Д–А олигомеров, что сделает возможным получать материалы с заранее заданными физико-химическими параметрами и находить им новые области применения.

Степень разработанности темы. К моменту постановки данной работы в литературе был хорошо известен молекулярный дизайн сопряженных Д–А органических молекул с DCV группой и олиготиофеновым π -спейсером, имеющих, как правило, солюбилизирующие алкильные группы в β -положении тиофенового кольца [7–10]. Такие соединения использовались в основном в качестве электронодонорных материалов в органических фотоэлементах (ОФЭ). Однако, целенаправленный молекулярный дизайн для органической электроники и фотоники подобных функциональных соединений с солюбилизирующими заместителями различной природы вместо протона при DCV группе и, тем более, эффективный универсальный способ их синтеза описаны не были. Данный факт во многом можно объяснить сложностью протекания конденсации

Кнёвенагеля между малонитрилом и кетонами, особенно многофункциональными и стерически затрудненными.

Несмотря на многообразие органических сопряженных Д–А соединений, на момент начала работы отсутствовало полное понимание того, как самые различные параметры их молекулярной структуры влияют на комплекс их физико-химических, оптических и электрических свойств и, тем более, выходные параметры оптоэлектронных устройств на их основе. В основном были известны работы, фокусировавшиеся на исследовании ограниченного ряда соединений, каких-то конкретных свойств, а не всего их комплекса, и зачастую без выявления взаимосвязи между физико-химическими параметрами соединений и их эффективностью работы в устройствах [8, 10, 11].

На момент постановки задачи органические Д–А сопряженные соединения активно исследовались в качестве функциональных слоев в ОФЭ [11, 7–11], органических светоизлучающих диодах [12], органических тонкопленочных полевых транзисторах [13] и в качестве материалов с нелинейными оптическими свойствами [14]. Для расширения областей применения органических Д–А соединений необходима была разработка новых материалов с улучшенными и тонко настраиваемыми отдельными параметрами их свойств, что возможно лишь при достаточно полном понимании большинства взаимосвязей структура – свойство для таких молекулярных систем.

Диссертационная работа была выполнена в лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН) с 2009 по 2022 годы. Разработка молекулярного дизайна и исследование свойств новых Д–А олигодиофенов, изложенные в данной работе, являлись основой научно-исследовательских проектов, профинансированных грантами Министерством науки и высшего образования РФ (МК-1567.2011.3, МК-6716.2013.3, МК-5061.2015.3, НШ-3843.2022.1.3), Президиумом РАН, РФФИ (12-03-31225 мол_а, 14-03-00873а, 15-33-20957_мол_вед, 16-33-01123_мол_а, 18-29-17073_мк) и РНФ (14-13-01380, 17-73-10485, 19-73-10198, 19-43-04128), а также в рамках Госзадания ИСПМ РАН.

Цели и задачи. Цель работы заключалась в разработке новых донорно-акцепторных производных олигодиофенов различного химического строения, обладающих повышенной стабильностью, ценным комплексом физико-химических и оптических свойств, изучении взаимосвязи структура – свойство для полученных соединений, оценке потенциала их применения в различных оптоэлектронных устройствах и поиске новых областей их использования.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- 1) разработка эффективной стратегии молекулярного дизайна и универсальной схемы синтеза новых Д–А производных олигодиофенов с DCV группой, обладающих высокой термической и электрохимической стабильностью и повышенной растворимостью в органических растворителях.
- 2) синтез широкого ряда новых Д–А олигодиофенов с DCV группами, отличающихся друг от друга длиной сопряжения олигодиофенового спейсера, типом заместителя при DCV фрагменте, длиной алкильных групп, молекулярной топологией и природой центрального электронодонорного фрагмента.
- 3) исследование влияния различных параметров химического строения полученных олигомеров на их растворимость, оптические, электрохимические и термические свойства.

- 4) синтез аналогов полученных олигомеров с различными ЭА группами, изучение и сравнение их свойств.
- 5) оценка возможности практического использования синтезированных олигомеров в качестве функциональных материалов в различных оптоэлектронных устройствах и поиск новых областей их применения.

Научная новизна полученных результатов.

- 1) Разработана эффективная стратегия молекулярного дизайна и универсальная схема синтеза нового класса органических полупроводников и люминофоров – донорно-акцепторных производных олиготиофенов (Д–А олигомеров) с алкил-, фенил- и *n*-фторфенилдициановинильными ЭА группами и различными ЭД центральными фрагментами, обладающих сочетанием уникального комплекса оптических и электрических свойств с высокой электрохимической и термической стабильностью.
- 2) Получен и исследован широкий ряд новых молекулярных Д-А олигомеров разнообразного химического строения и топологии, перспективных для использования в различных устройствах органической оптоэлектроники и фотоники.
- 3) Впервые продемонстрированы существенные преимущества разработанного класса соединений и выявлены основные взаимосвязи между их свойствами и такими элементами химической структуры как длина алкильного фрагмента и химическая природа концевой заместителя при DCV группе, тип ЭД центра, длина олиготиофенового фрагмента и молекулярная топология.
- 4) Разработана оригинальная упрощенная схема синтеза несимметричных Д-А соединений на основе трифениламина с фенил- и *n*-фторфенилдициановинильными ЭА группами, обладающих уникально большой длиной диффузии экситонов, до 26 нм, и достаточно высокой фотовольтаической эффективностью в ОФЭ, полученных методом вакуумной сублимации.
- 5) Впервые показано, что Д–А олигомеры с алкил-, фенил- и *n*-фторфенилдициановинильными ЭА группами могут быть успешно использованы в качестве донорных фотоактивных материалов в ОФЭ с объемным гетеропереходом в смеси с акцептором PC₇₁BM с выходными характеристиками, заметно превосходящими по своим величинам их аналоги. Впервые выявлено, что наиболее перспективным для этих целей является использование Д–А олигомеров, имеющих фенильный или короткий алкильный заместитель при DCV группе в сочетании с жестким центральным ЭД фрагментом и длиной сопряжения, соответствующей двум или трем олиготиофеновым фрагментам.
- 6) Впервые продемонстрирована перспективность использования Д–А звездообразных олиготиофенов на основе трифениламина в однокомпонентных ОФЭ и фотодетекторах.
- 7) Впервые предложено использование Д–А олигомеров в качестве полноцветных искусственных аналогов фоторецепторов сетчатки глаза человека.
- 8) Впервые продемонстрировано использование Д–А олигомеров в полимерных нетканых светопреобразующих материалах для эффективной фотобиомодуляции роста зеленых и овощных культур растений.
- 9) Впервые предложено использование Д–А олигомеров в качестве электролюминесцентных добавок к галогенидным перовскитным материалам, в результате чего удалось получить гибридные светодиоды, излучающие белый свет.

Теоретическая и практическая значимость работы. Выявленные основные фундаментальные взаимосвязи между различными элементами химической структуры Д–А производных олиготиофенов позволяют в определенной степени предсказывать и настраивать

свойства подобных систем, а также конструировать органические полупроводниковые материалы с заранее заданными параметрами физико-химических свойств. Полученные в ходе исследования широкого ряда Д–А олигомеров знания о взаимосвязи их свойств и эффективности органических фотоэлементов могут быть использованы для направленного молекулярного дизайна новых высокоэффективных материалов для органической фотовольтаики. Практическая значимость заключается в разработке эффективных и универсальных синтетических подходов к получению широкого ряда Д–А соединений, обладающих ценным комплексом свойств для применения в органической и гибридной оптоэлектронике и фотонике. В работе продемонстрирована возможность применения ряда полученных соединений в качестве фотоактивных материалов в ОФЭ и фотодетекторах; в качестве фотолюминесцентных материалов с высоким квантовым выходом, большим Стоксовым сдвигом и излучением как в видимом, так и ближнем инфракрасном диапазонах; в качестве электролюминесцентных и дырочно-транспортных материалов в гибридных устройствах; в медицине в качестве фоторецепторных материалов для восстановления функции сетчатки глаза; в растениеводстве в качестве фотоактивных материалов в полимерном светопробразающем агротекстиле для эффективной фотобиомодуляции роста зеленых и овощных культур растений.

Методология и методы исследования. Методология работы заключалась в разработке эффективной стратегии молекулярного дизайна и универсальной схемы синтеза широкого ряда новых Д–А соединений различного химического строения и выявлении основных закономерностей между ключевыми элементами их химической структуры и растворимостью, термостабильностью, фазовым поведением, оптическими и электрохимическими свойствами, а также выходными параметрами оптоэлектронных устройств на их основе. Для синтеза прекурсоров и целевых Д–А олигомеров использовались различные реакции органического и металлоорганического синтеза [П2]. Заданное химическое строение и высокая чистота целевых Д–А олигомеров и промежуточных соединений подтверждались комплексом современных физико-химических методов анализа: тонкослойная и гель-проникающая хроматография, ЯМР-спектроскопия на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{29}Si , ИК-Фурье спектроскопия, MALDI-TOF масс-спектрометрия и элементный анализ.

Для исследования свойств новых синтезированных Д–А олигомеров был использован широкий спектр современных физико-химических методов: ТГА, ДСК, абсорбционная и флуоресцентная спектроскопия, ЦВА, измерение подвижности зарядов методом тока, ограниченного пространственным зарядом, рентгеноструктурный анализ, оптическая и атомно-силовая микроскопия, квантово-химические расчеты с использованием теории функционала плотности (DFT) и т.д.

Положения, выносимые на защиту.

1. Молекулярный дизайн и универсальная схема синтеза нового класса Д–А олигомеров с алкил-, фенил- и *n*-фторфенилдициановинильными ЭА группами.
2. Повышенная растворимость в органических растворителях и электрохимическая стабильность нового класса Д–А соединений, а также высокая термическая стабильность олигомеров с фенил- и *n*-фторфенилдициановинильными ЭА группами по сравнению с их аналогами, имеющими стандартные дициановинильные, роданиновые или цианоацетатные группы.
3. Эффективный синтез широкого ряда новых Д–А олигомеров разнообразного химического строения и молекулярной топологии.
4. Упрощенная схема синтеза несимметричных Д–А соединений на основе трифениламина с фенил- и *n*-фторфенилдициановинильными концевыми группами.

6. Научные основы создания Д–А производных олиготиофенов с заданным диапазоном растворимости и отдельных параметров термических, оптических, электрохимических и фотовольтаических свойств.
7. Более высокие, по сравнению с аналогами, выходные параметры органических фуллереновых ОФЭ с объемным гетеропереходом при использовании в качестве донорных материалов синтезированных соединений, имеющих фенильный или короткий алкильный заместитель при DCV группе в сочетании с плоским центральным ЭД фрагментом и длиной сопряжения, соответствующей двум или трем олиготиофеновым звеньям.
8. Оригинальный подход к созданию гибридных электролюминесцентных материалов на основе смеси галогенидных перовскитных соединений и органических Д–А олигомеров.
9. Оригинальный подход к получению искусственных полноцветных прототипов фоторецепторов сетчатки глаза человека на основе Д–А олигомеров.
10. Новые флуоресцентные органические материалы на основе Д–А олигомеров, излучающие свет в видимом и ближнем инфракрасном спектральных диапазонах с высоким квантовым выходом фотолуминесценции.
11. Полимерные нетканые светопреобразующие материалы, содержащие Д–А олигомеры с эффективным излучением в красном диапазоне, могут быть использованы для эффективной фотобиомодуляции роста зеленых и овощных культур растений.
12. Новые перспективные органические полупроводниковые материалы на основе Д–А олигомеров для однокомпонентных органических фотоэлементов и фотодетекторов, а также дырочно-транспортных слоев в перовскитных солнечных фотоэлементах.

Личный вклад соискателя. Автор диссертационной работы самостоятельно выбрал направление исследования, сформулировал научные цели и задачи, разработал молекулярный дизайн и универсальную схему нового класса Д–А олиготиофенов с алкил-, фенил- и *n*-фторфенилдициановинильными ЭА группами, собственноручно синтезировал подавляющее большинство целевых соединений и прекурсоров, координировал изучение свойств полученных соединений, провел анализ и обобщил все экспериментальные результаты, полученные как соискателем лично, так и в соавторстве при выполнении под его непосредственным руководством работ в рамках различных проектов. Все ключевые экспериментальные результаты получены лично автором или при его непосредственном участии.

Степень достоверности и апробация работы. Универсальность схемы синтеза и эффективность новой стратегии молекулярного дизайна новых Д–А производных олиготиофенов подтверждается синтезом широкого ряда новых соединений разнообразного химического строения, обладающих повышенной растворимостью, стабильностью и эффективностью в фотовольтаических устройствах по сравнению с аналогами. Достоверность выявленных знаний и закономерностей структура – свойство обеспечена как большим числом объектов исследования, так и использованием целого комплекса современных научных методов их исследования, а также публикацией основных результатов работы в виде статей в ведущих научных журналах, получением российских и зарубежных патентов.

Основные результаты диссертационной работы были представлены автором лично в виде докладов разного уровня (стендовые, устные, приглашенные, пленарные) на 35 всероссийских и международных конференциях, в том числе: Международной конференции по когерентной и нелинейной оптике / лазерам, применениям и технологиям ICONO/LAT 2013 (Москва, 2013), IV-VII Всероссийских школах-конференциях для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные наноконпозиты» (Мос. обл., 2012, 2015, 2016, 2018); VI, VII, VIII

Всероссийских Каргинских конференциях «Полимеры - 2014», «Полимеры - 2017», «Полимеры - 2020» (Москва, 2014, 2017, 2020); Международных конференциях по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры – 2013» и «Олигомеры - 2017» (Ярославль, 2013; Черноголовка, 2017); Международных осенних школах-конференциях по органической электронике IFSOE (Мос. обл., 2014, 2015, 2016, 2018, 2019, 2020, 2021); Междисциплинарном молодежном научный форуме с международным участием «Новые материалы» (Москва, Россия, 2018); Международных конференциях по органической электронике ICOE-2016, ICOE-2017 (Братислава, Словакия, 2016; Санкт-Петербург, 2017); Первой всероссийской конференции по химии элементоорганических соединений и полимеров «ИНЭОС OPEN 2015» (Москва, 2015), 6-ой Всемирной конференции по преобразованию фотоэлектрической энергии (Киото, Япония, 2014), 13-й Европейской конференции по молекулярной электронике – ECME2015 (Страсбург, Франция, 2015), Симпозиуме по нанотехнологиям энергетических материалов для фотовольтаики (Гонконг, Китай, 2016), Международной конференции по науке и технологиям синтетических металлов ICSM-2018 (Пусан, Корея, 2018), 14-ом Международным симпозиуме по функциональным π -электронным системам F π -14 (Берлин, Германия, 2019), Международной конференции по гибридной и органической фотовольтаике HOPV-2018, HOPV-2020, HOPV-2021 (Бенидорм, Испания, 2018; онлайн, 2020; Черноголовка 2021), Всероссийском конгрессе по химии гетероциклических соединений KOST-2021 (Сочи, 2021), VI Северо-Кавказском симпозиуме по органической химии – NCOCS-2022 (Ставрополь, 2022), Всероссийской Школе-конференции с международным участием по биосовместимой электронике и робототехнике (Нальчик 2022).

Ключевые результаты работы были отмечены Премией Правительства Москвы молодым учёным за 2016 год в номинации "Химия и науки о материалах" (за разработку нового класса донорно-акцепторных молекул для органической электроники – сопряжённых олигомеров с алкилдициановинильными заместителями) и премией имени К.А. Андрианова на «Первом всероссийском открытом конкурсе научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров “ИНЭОС OPEN 2015” (работа «Донорно-акцепторные олигомеры для органической фотовольтаики: дизайн, синтез и свойства»).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы изложено в 62 публикациях: 56 научных статьях в российских и международных журналах, входящих в наукометрические базы данных Web of Science и Scopus, из них 40 статей в журналах из первого квартиля (Q1 – согласно <https://www.scimagojr.com/>) с импакт-факторами (IF) от 3 до 29; 5 международных и российских патентах и 1 заявке на патент РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 75 страницах, содержит 40 рисунков и 13 таблиц, библиография включает 20 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

1. Разработка стратегии молекулярного дизайна новых Д–А олигомеров с дициановинильной группой, обладающих повышенной растворимостью и стабильностью

В данной работе для повышения стабильности и растворимости Д–А соединений с концевыми электроноакцепторными дициановинильными (DCV) группами было предложено использовать вместо стандартных DCV групп со свободным активным протоном (Рисунок 1а), алкилдициановинильные (Alk-DCV) электроноакцепторные группы с алкильным заместителем (Рисунок 1б) [П3–П19, П21–П30, П41–П44, П57, П58]. С одной стороны, такая стратегия позволяет исключить активный протон из химической структуры целевых соединений, что должно повысить химическую и электрохимическую стабильность целевых соединений. С другой стороны, таким образом можно сократить число стадий синтеза, поскольку нет необходимости получать тиофеновые прекурсоры с солубилизирующими алкильными группами в β -положениях, а растворимость новых соединений можно легко регулировать длиной концевых алкильных заместителей при DCV группе.

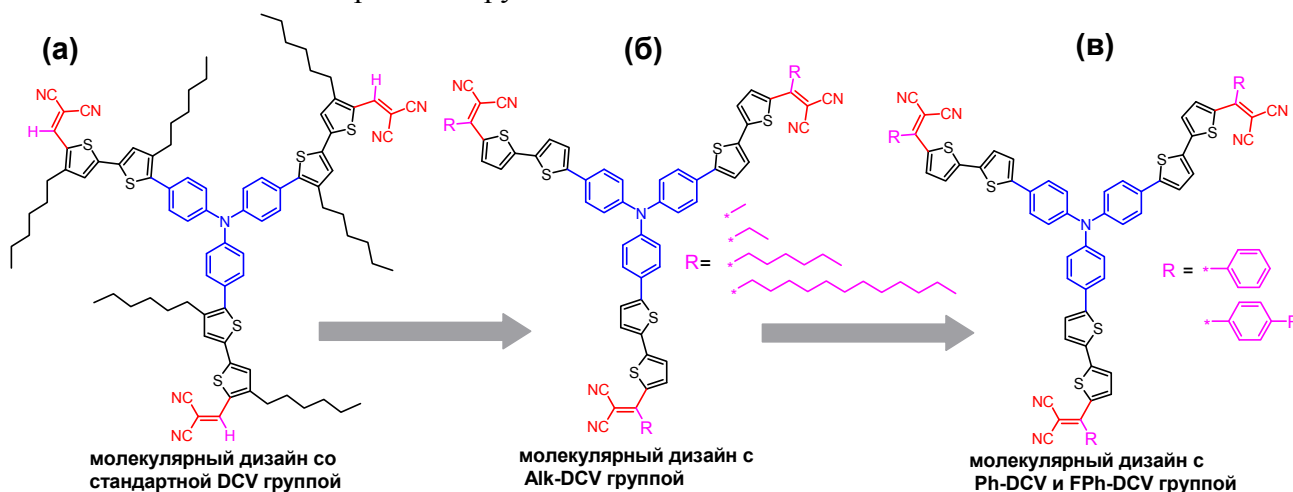


Рисунок 1 – Демонстрация стратегий молекулярного дизайна Д–А производных олиготиофенов с концевыми ЭА DCV группами: (а) стандартный дизайн с обычными DCV группами и новый (б) с Alk-DCV, (в) Ph-DCV и FPh-DCV группами

Следующим этапом развития новой стратегии молекулярного дизайна стало использование фенильных [П31–П34, П38, П42, П59] и *n*-фторфенильных заместителей при DCV группе (Рисунок 1в) [П35, П45, П60]. В этом случае целевые соединения не имеют в своей структуре не только свободных активных протонов, но и каких-либо алифатических фрагментов, что наряду с химической и электрохимической стабильностью должно существенно увеличить также и их термическую стабильность. Достаточная для использования в органической оптоэлектронике растворимость конечных соединений с фенил- (Ph-DCV) и *n*-фторфенилдициановинильными (FPh-DCV) группами будет обеспечиваться за счет объемных фенильных заместителей, которые, как показало компьютерное моделирование, находятся почти перпендикулярно к плоскости DCV фрагмента и не сопряжены с ним (см. Раздел 3.2). Дополнительным инструментом для более тонкой настройки уровня межмолекулярных взаимодействий, и, как следствие этого, растворимости и фазового поведения может служить наличие или отсутствие атома фтора в фенильном заместителе.

2. Разработка универсальной эффективной схемы синтеза новых Д–А олигомеров с дициановинильной группой

Несмотря на кажущуюся простоту предложенного молекулярного дизайна, такая стратегия никем не была целенаправленно реализована на момент начала работы. Данный факт можно во многом объяснить тем, что ключевой стадией синтеза соединений с DCV группами является конденсация Кнёвенагеля между прекурсорами с карбонильной группой и малонитрилом, которая хорошо изучена для альдегидов и протекает в их случае в самых простых реакционных условиях даже при комнатной температуре. Для реализации же предложенной стратегии молекулярного дизайна необходимо при проведении конденсации Кнёвенагеля с малонитрилом использовать кетоны в качестве прекурсоров, причем многофункциональные и в некоторых случаях стерически затрудненные, что является совсем нетривиальной задачей. Поэтому ключевой задачей работы стала разработка эффективной схемы синтеза для самых разнообразных по своему химическому строению новых олигомеров с Alk-DCV, Ph-DCV и FPh-DCV электроноакцепторными группами и поиск оптимальных условий проведения конденсации Кнёвенагеля с малонитрилом для них. Проиллюстрировать разработанную схему синтеза можно на примере звездообразных олиготиофенов на основе трифениламина с Alk-DCV группами (Рисунок 2) [ПЗ, П6, П7, П9, П15]. Условно схему синтеза можно разделить на три основных этапа: синтез борорганических производных олиготиофеновых кеталей (I этап), синтез бромпроизводных ЭД центров (II этап) и синтез целевых Д–А олигомеров (III этап).

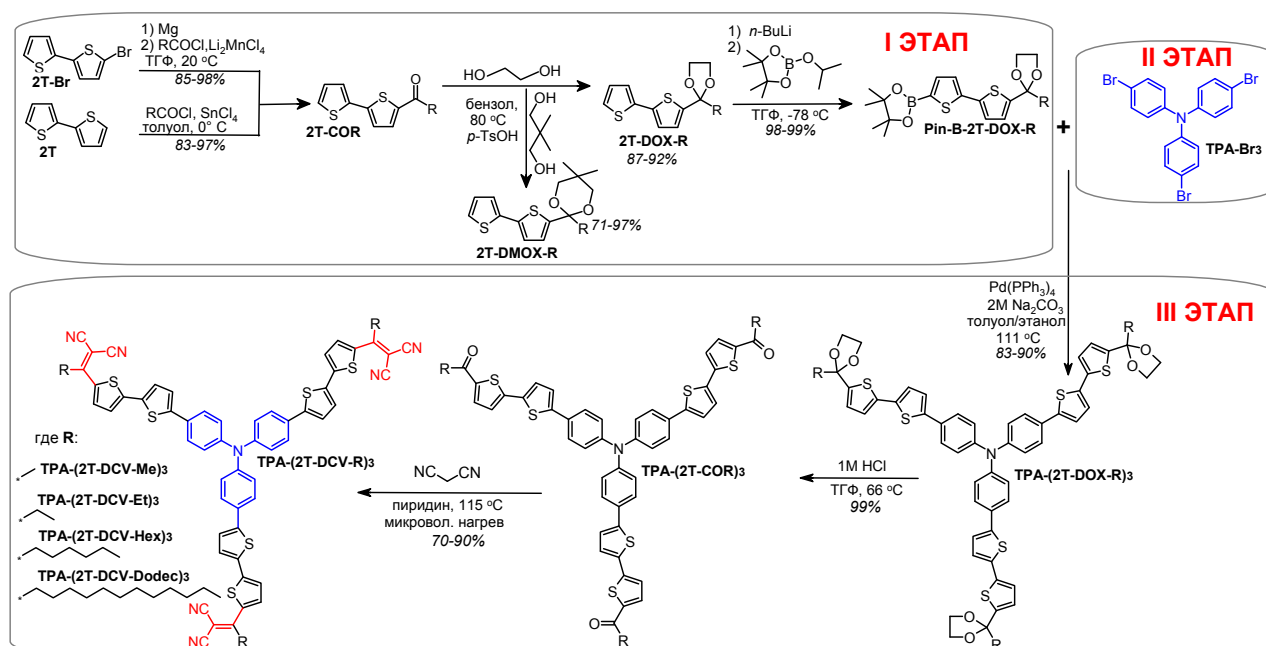


Рисунок 2 – Иллюстрация разработанной схемы синтеза Д–А олиготиофенов с концевыми Alk-DCV группами на примере звездообразных соединений на основе трифениламина

Целью первого этапа является получение борорганических производных тиофенов (Pin-B-2T-DOX-R). На первой стадии проводят реакцию ацилирования между полученным *in-situ* магниепроизводным 5-бром-2,2'-бифтиофена (2T-Br) и различными хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии литий-марганцевого катализатора Li₂MnCl₄. На второй стадии синтеза карбонильную функцию полученных кетонов (2T-C(O)-R) защищают диоксолановой (2T-DOX-R) группой, что делает ее инертной к соединениям нуклеофильного типа, к которым

относятся аклиллитиевые производные. На следующей стадии из полученных кеталей по реакции литирования с последующим взаимодействием с 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксибороланом (IPTMDOB) получают целевые борорганические производные битиофеновых кеталей (**Pin-B-2T-DOX-R**). Аналогичная последовательность реакций используется и для получения монотиофеновых (**Pin-B-T-DOX-R**) кеталей (Рисунок 3а) [П9, П14]. Стоит отметить, что условия проведения первых двух стадий первого этапа могут немного варьироваться в зависимости от активности хлорангидридов / субстратов и стабильности получаемых кеталей. Например, ацилирование битиофена (**2Т**) можно проводить селективно и с высоким выходом также по реакции Фриделя-Крафтса, используя для этого четырёххлористое олово в качестве катализатора (Рисунок 3б). При необходимости получения более стабильных кеталей, может быть использована 5,5-диметил-1,3-диоксановая защитная группа, что позволяет проводить более длинные последовательности реакций. Например, использовать **Pin-B-2T-DOX-R** для наращивания олиготиофеновой цепи до трех тиофенов (**Pin-B-3T-DOX-R**) через последовательность реакций получения борорганических производных и кросс-сочетания Сузуки (Рисунок 3в) [П23, П33]. Следует отметить, что ацилирование тертиофеновых прекурсоров напрямую также проводилось в диссертационной работе, но протекало с крайне низким выходом целевого продукта из-за осмоления реакционной смеси.

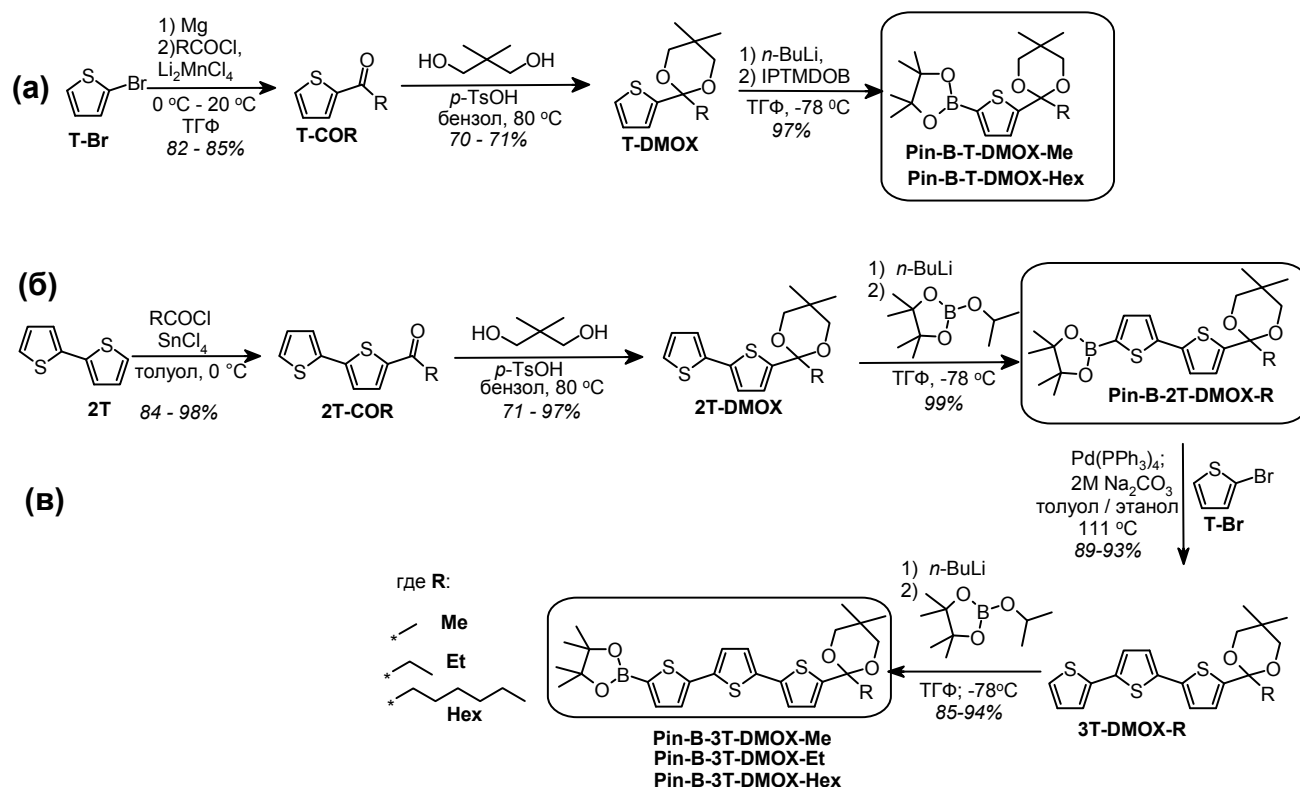


Рисунок 3 – Синтез борорганических производных олиготиофеновых кеталей (**Pin-B-nT-DOX-R**)

Целью второго этапа синтеза Д–А олигомеров является получение бромфункциональных центральных ЭД фрагментов (Рисунок 2). Например, *трис*(4-бромфенил)амин (**ТРА-Br**)₃ получали путем бромирования трифениламина тремя мольными эквивалентами брома (Рисунок 4). Полученные ЭД центры можно классифицировать по числу функциональных атомов брома. Для синтеза звездообразных соединений использовались трифункциональные центры, а ди- и монофункциональные ЭД центры

применялись для синтеза олигомеров линейного симметричного или несимметричного строения, соответственно (Рисунок 4).

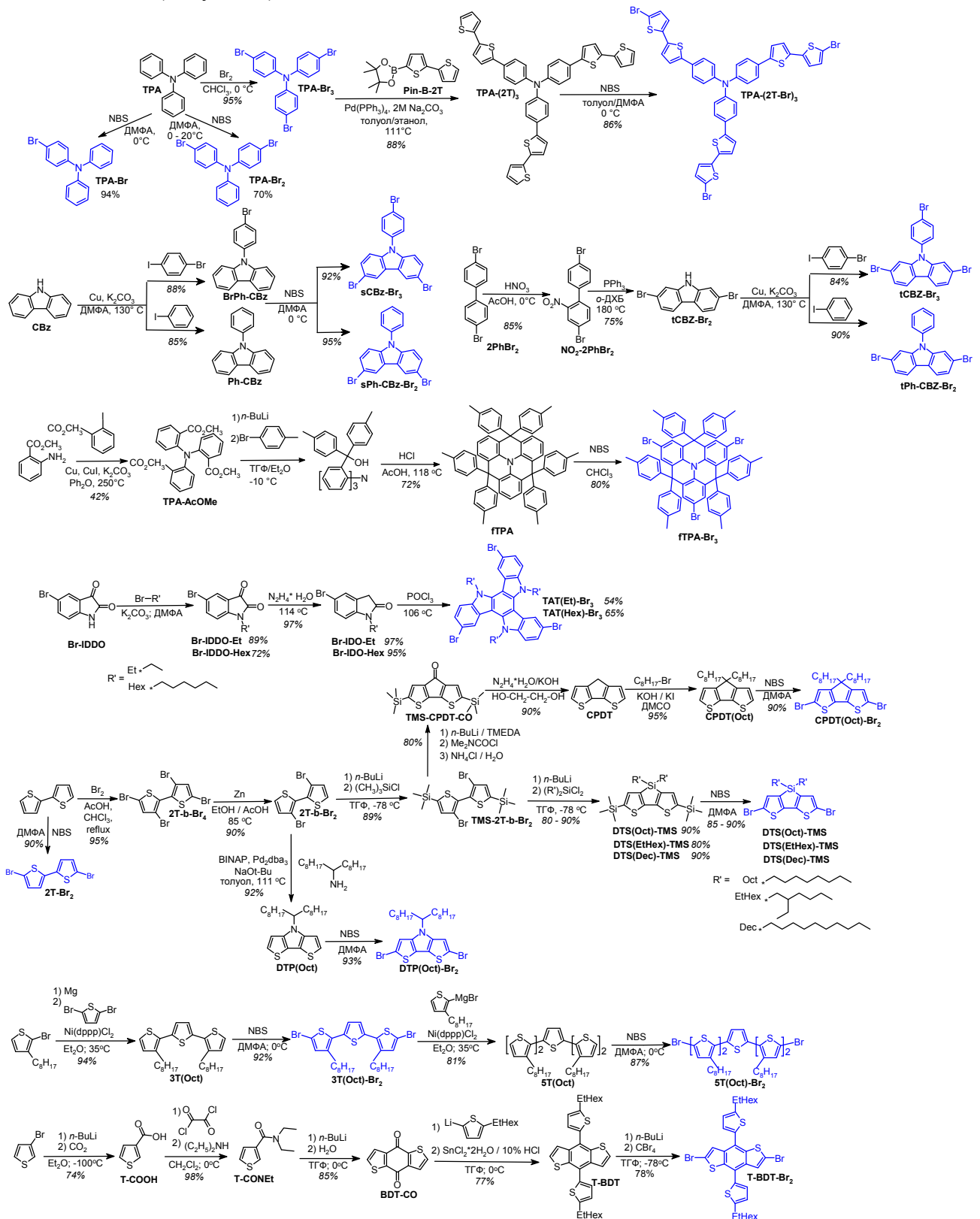


Рисунок 4 – Синтез бромпроизводных ЭД центров, используемых в данной работе

В качестве ЭД центров для синтеза звездообразных олигомеров были выбраны бромпроизводные пропеллерообразного трифениламина (TPA-Br_3 , TPA-(2T-Br)_3) [П3, П4, П6, П7, П51] и его аналоги с ЭД метокси-заместителями (mTPA-Br) [П8, П15, П22, П23, П25, П50],

со связанным *n*-толильными группами трифениламино (**fTPA-Br₃**) [П44, П50], а также центры на основе карбазола, имеющего атомы брома в положениях 3 и 6 (**sCBZ-Br₃**) или 2 и 7 (**tCBZ-Br₃**), что придает ему звездообразную или Т-образную молекулярную архитектуру [П26, П28, П50]. Для сравнения с вышеперечисленными ЭД центрами, имеющими разную, но неплоскую молекулярную геометрию, были синтезированы **TAT(Et)-Br₃** и **TAT(Hex)-Br₃**, имеющие π-сопряженную планарную молекулярную геометрию и являющиеся аналогами труксена, но с тремя атомами азота вместо атомов углерода в 5,10,15-положениях, что позволяет вводить различные солубилизирующие алкильные группы по NH функциям [П43, П50].

В качестве центральных ЭД фрагментов для синтеза симметричных линейных Д–А олигомеров были использованы как аналогичные звездообразным соединениям центры (трифениламин (**TPA-Br₂**) [П34], производные карбазола с различным положением ветвей **tPh-Cbz-Br₂** и **sPh-CBZ-Br₂**, но с двумя функциональными атомами брома [П36]), так и новые, среди которых: производные циклопентадитиофена (**CPDT(Oct)-Br₂**) [П18], дитиеносилола (**DTS(R')-Br₂**) [П5, П15–П18, П30, П37, П58], дитиенопиррола (**DTP(Oct)-Br₂**) [П30], бензодитиофена (**T-BDT-Br₂**) [П41, П55] и олиготиофенов (**2T-Br₂**, **3T(Oct)-Br₂**, **5T(Oct)-Br₂**) [П40, П49]. Для получения несимметричных линейных олигомеров бромированием трифениламина одним эквивалентом N-бромсукцинимид (NBS) при пониженной температуре было синтезировано монофункциональное производное трифениламина – (4-бромфенил)дифениламин (**TPA-Br**) [П27, П32–П34, П39].

Целью третьего этапа синтеза, состоящего из трех последовательных реакций, является получение целевых Д–А олигомеров (Рисунок 2). Для этого сначала проводят реакцию кросс-сочетания в условиях Сузуки [П2] между синтезированными на первых двух этапах прекурсорами, **Pin-B-2T-DOX-R** и **TPA-Br₃**, получая таким образом трифункциональные кетали (**TPA-(2T-DOX-R)₃**) [П3, П6, П7, П9, П15]. Затем, кипячением растворов полученных кеталей в ТГФ в присутствии каталитических количеств 1М HCl, проводят снятие защитных групп с выходом кетонов близким к 100%. На финальной стадии проводят конденсацию Кнёвенагеля между полученными моно-, ди- или трифункциональными (в случае синтеза звездообразных соединений) кетонами и малонитрилом (Рисунок 2). Для успешного проведения данной реакции были опробованы несколько десятков разных методик и оптимизированы различные параметры реакции. Оптимальные условия были найдены при использовании пиридина, выполняющего одновременно роль растворителя и катализатора, микроволнового излучения вместо обычно нагрева и от полутора- до трехкратного мольного избытка малонитрила. Выход Д–А звездообразных олигомеров после всех процедур очистки на данной стадии и при таких условиях варьируется от 70% до 90%, а время реакции в среднем составляет около восьми часов.

Общая схема синтеза олигомеров с концевыми Ph-DCV и FPh-DCV группами аналогична и может быть также проиллюстрирована примерами получения звездообразных олигомеров на основе трифениламина, **TPA-(2T-DCV-Ph)₃** и **TPA-(2T-DCV-PhF)₃** (Рисунок 5) [П31, П35, П59, П60]. Из основных отличий при синтезе олигомеров с концевыми Ph-DCV и FPh-DCV группами можно отметить более длительное время проведения реакции постановки защитных групп (20 – 30 часов) и конденсации Кнёвенагеля (до 30 часов), что в основном связано с наличием более объемного по сравнению с алкильными группами фенильного заместителя и вызванным этим стерическими затруднениями.

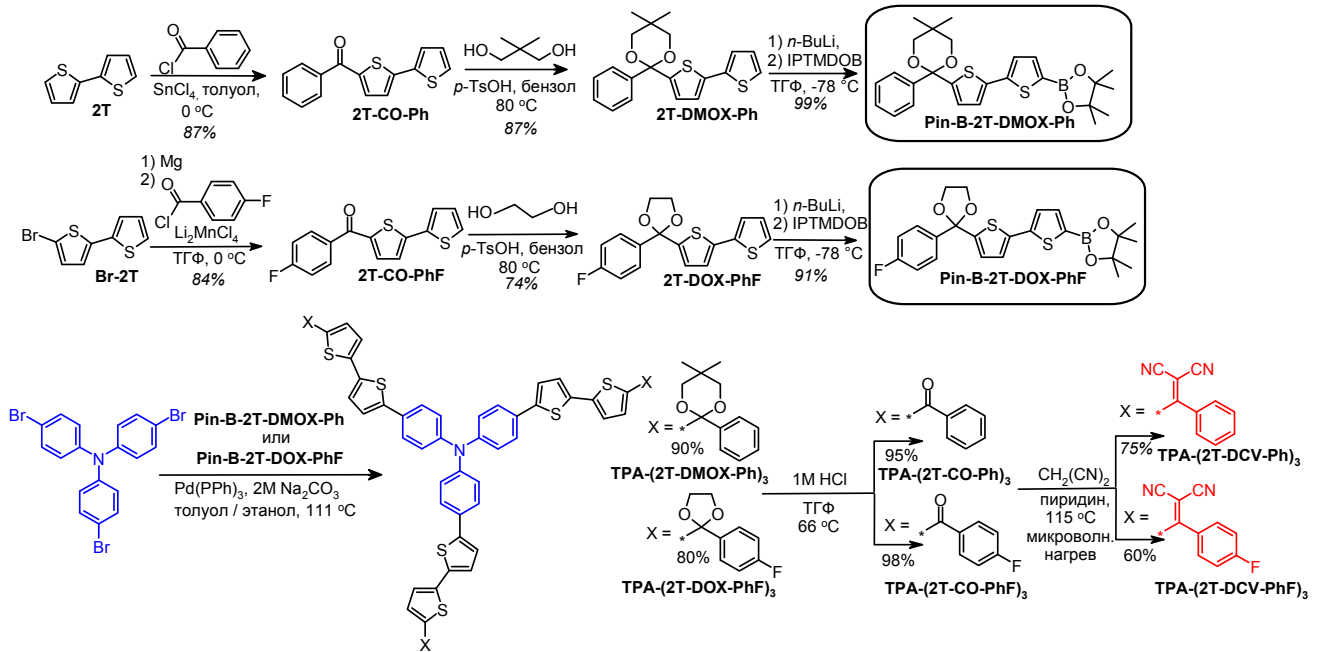


Рисунок 5 – Схема синтеза Д–А олиготиофенов с Ph-DCV и FPh-DCV на примере звездообразных соединений на основе трифениламина

Универсальность разработанной схемы синтеза подтверждается синтезом широкого ряда Д–А производных олиготиофенов звездообразного и линейного строения с концевыми Alk-DCV, Ph-DCV и FPh-DCV группами, отличающихся друг от друга различными параметрами химического строения (Рисунок 6).

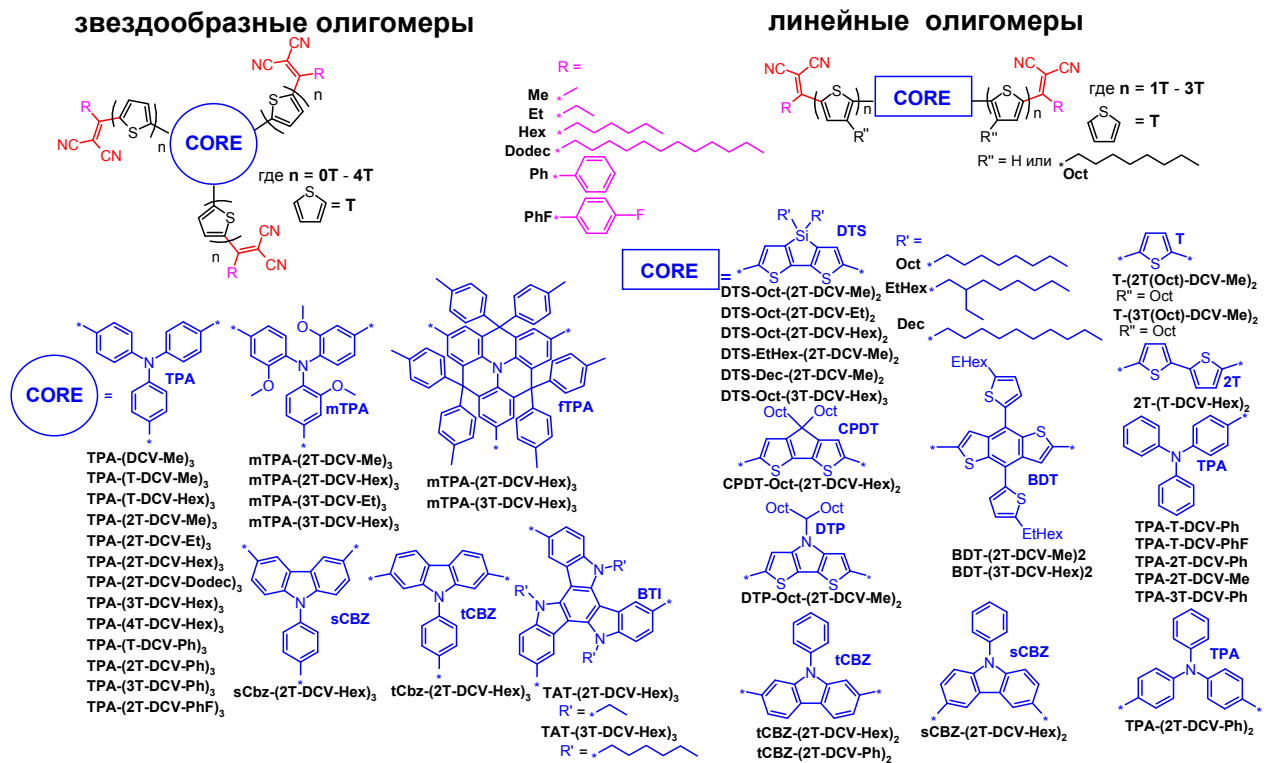


Рисунок 6 – Схематическое изображение химических структур синтезированных звездообразных и линейных олиготиофенов с концевыми Alk-DCV, Ph-DCV и FPh-DCV электроноакцепторными группами

Следует отметить, что важным отличием несимметричных соединений с трифениламиноном в качестве ЭД центра является возможность их получения как по универсальной [П33], так и по более простой [П32, П45] схемам синтеза. В качестве примера ниже представлен синтез **ТРА-Т-DCV-Ph** обоими способами (Рисунок 7).

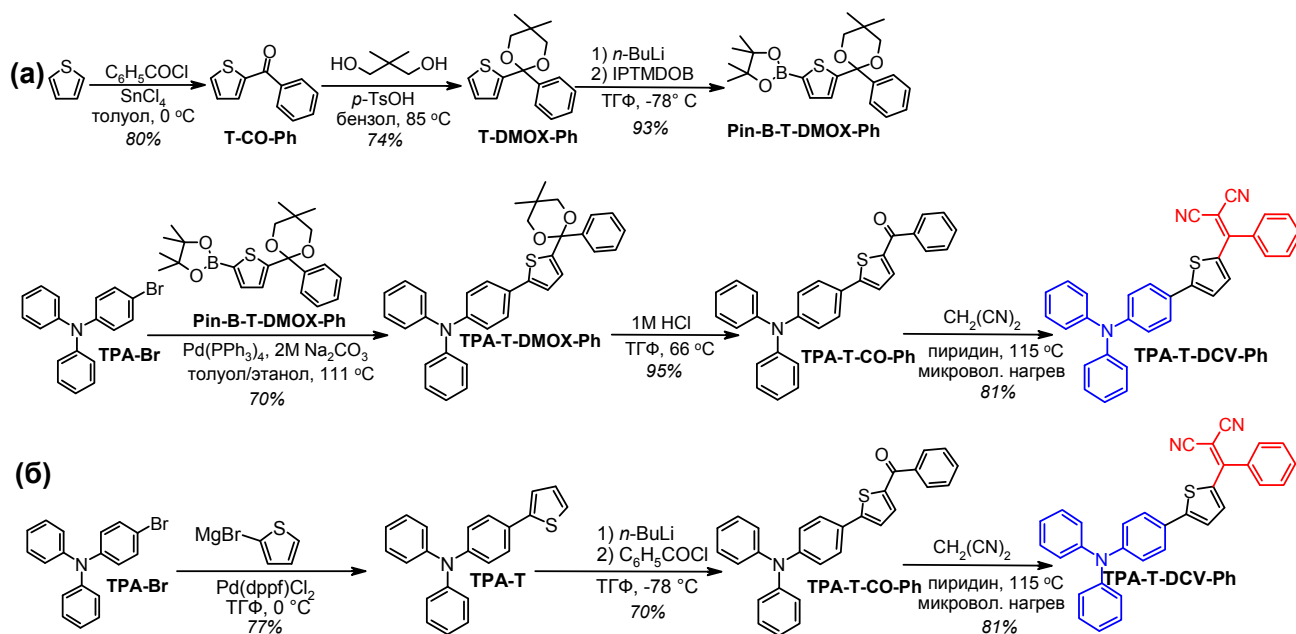


Рисунок 7 – Получение несимметричного Д–А соединения, **TPA-T-DCV-Ph**, по (а) универсальной и (б) упрощенной схемам синтеза

По сравнению с универсальной (Рисунок 7а), упрощенная схема синтеза включает три реакции вместо шести (Рисунок 7б). На первой стадии получают дифенил[4-(2-тиенил)фенил]амин (**TPA-T**), используя реакцию кросс-сочетания Кумадэ [П2] между (4-бромфенил)дифениламиноном (**TPA-T-Br**) и полученным *in-situ* магнийбромпроизводным тиофена. Далее проводят реакцию ацилирования **TPA-T** путем взаимодействия его литийпроизводного с бензоилхлоридом. Последняя стадия одинакова для обеих схем – конденсация Кнёвенагеля между кетоном и малононитрилом. Общий выход **TPA-T-DCV-Ph** по универсальной схеме составил 30%, а по упрощенной - 44%.

Высокая чистота (>99.9%) и заданное химическое строение всех полученных в ходе выполнения диссертационной работы Д–А олиготиофенов, представленных как в этом, так и других разделах, была доказана комплексом современных физико-химических методов анализа: тонкослойная и гель-проникающая хроматография, ЯМР-спектроскопия на ядрах 1H , ^{13}C и ^{29}Si , ИК-Фурье спектроскопия [П3–П62].

3. Исследование влияния различных параметров химического строения полученных Д–А олигомеров на их растворимость, оптические, электрохимические и термические свойства

Для выявления фундаментальных взаимосвязей структура–свойство для полученного нового класса Д–А олигомеров было изучено влияние различных параметров химической структуры (длина алкильных групп, тип заместителя при DCV фрагменте, длина сопряжения олиготиофенового π -спейсера между ЭД и ЭА фрагментами, молекулярная топология и природа центрального ЭД фрагмента) на их растворимость, термические, оптические и электрохимические свойства. Рассмотрим влияние каждого из этих параметров химической структуры подробно.

3.1. Влияние длины алкильных заместителей при дициановинильной группе на свойства олигомеров

Влияние длины алкильного фрагмента при DCV группе в работе было изучено на представительных рядах Д–А олигодиофенов разнообразного строения. Наиболее наглядно выявленные взаимосвязи структура–свойства можно продемонстрировать на примере серии звездообразных олигомеров на основе трифениламина (ТРА) и линейных олигомеров на основе дитиеносилола (DTS).

3.1.1. Звездообразные олигомеры на основе трифениламина с концевыми алкилдициановинильными группами

Рассмотрим влияние длины алкильного фрагмента на комплекс свойств полученных олигомеров на примере серии звездообразных соединений на основе ТРА (ТРА-(2Т-DCV-Алк)₃), имеющих метильный, этильный, гексильный или додецильный заместитель при DCV группе (Рисунок 8а), в сравнении с модельным соединением с обычной DCV группой (ТРА-(2Т-DCV)₃) [П3, П4, П6, П7, П15, П48, П57].

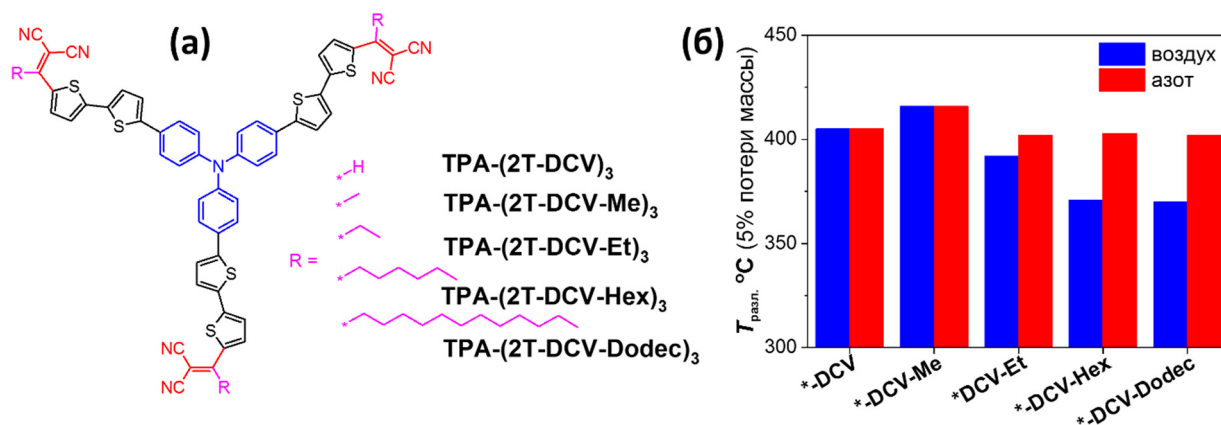


Рисунок 8 – (а) Химические структуры серии звездообразных Д–А олигодиофенов на основе трифениламина ТРА-(2Т-DCV-Алк)₃, отличающихся длиной алкильного фрагмента, и модельного соединения ТРА-(2Т-DCV)₃; (б) Рассчитанные из данных ТГА $T_{\text{разл}}$ (5% потери массы) для данной серии олигомеров

Термостабильность всех полученных олигомеров была изучена методом ТГА на воздухе и в атмосфере азота (Рисунок 8б). Сравнение температур разложения ($T_{\text{разл}}$), рассчитанных для 5% потери массы образца, показывает, что при переходе от модельного олигомера с обычной DCV группой к его ближайшему аналогу с метилдициановинильной (Me-DCV) группой происходит небольшое возрастание как термоокислительной, так и термической стабильности [П6, П7, П15]. Однако с увеличением длины алкильного фрагмента при DCV группе $T_{\text{разл}}$ имеет тренд к снижению с 416 °C до 370 °C. Данный факт можно объяснить увеличением массовой доли алифатических фрагментов в химической структуре таких соединений, которые, как известно, обладают более низкой термической стабильностью по сравнению с ароматическими фрагментами.

Фазовое поведение олигомеров было изучено методом ДСК со скоростью нагрева и охлаждения образца 20 °C в минуту [П6, П7, П15]. В рассматриваемой серии соединений изначально лишь олигомер с самым коротким алкильным фрагментом ТРА-(2Т-DCV-Me)₃ и модельное соединение ТРА-(2Т-DCV)₃ являются кристаллическими материалами с температурами ($T_{\text{пл}}$) и энтальпиями плавления ($\Delta H_{\text{пл}}$) 270 °C / 82 Дж·г⁻¹ и 276 °C / 28 Дж·г⁻¹, соответственно (Рисунок 9а,б). Однако кристаллизация из расплава для всех рассматриваемых

соединений затруднена и на ДСК термограммах второго нагрева видны лишь перегибы базовой линии, соответствующие фазовым переходам второго рода, отвечающим за расстекловывание материалов (Рисунок 9в).

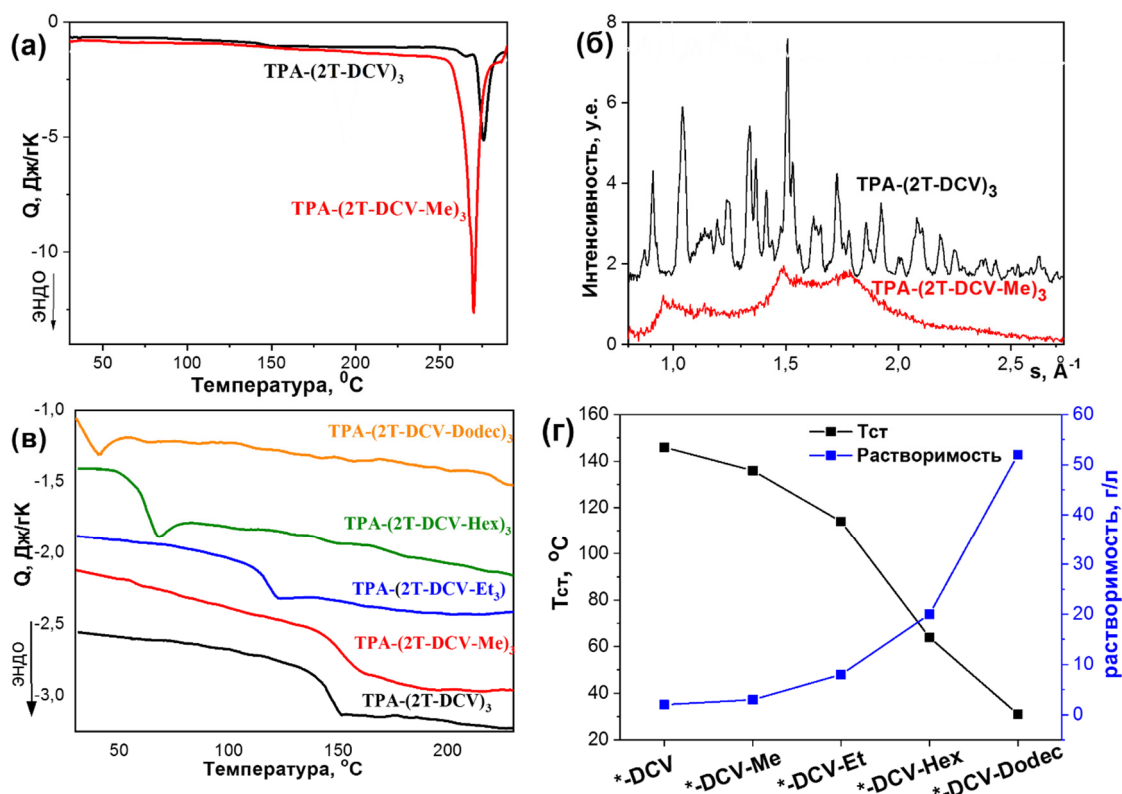


Рисунок 9 – (а) ДСК сканы первого нагрева и (б) дифрактограммы порошков для TPA-(2T-DCV)_3 и TPA-(2T-DCV-Me)_3 ; (в) ДСК сканы второго нагрева и (г) зависимость $T_{\text{ст}}$ и растворимости в *o*-ДХБ для $\text{TPA-(2T-DCV-Alk)}_3$ и TPA-(2T-DCV)_3

Температура стеклования ($T_{\text{ст}}$) олигомеров закономерно уменьшается как с появлением алкильного фрагмента при DCV группе, так и при его дальнейшем удлинении, что можно объяснить снижением межмолекулярных взаимодействий за счет пластифицирующего эффекта от алифатического фрагмента [П6, П7, П15]. Интересно отметить, что при сравнении зависимости $T_{\text{ст}}$ и значений растворимости этих соединений в *o*-ДХБ от длины алкильных фрагментов наблюдаются выраженные противоположные тренды (Рисунок 9г). С одной стороны, при переходе от TPA-(2T-DCV)_3 к $\text{TPA-(2T-DCV-Dodec)}_3$ происходит возрастание растворимости с 2 г/л до 52 г/л, а с другой, заметное снижение $T_{\text{ст}}$ с 146 °С до 31 °С. Монотонный характер зависимости данных параметров позволяет в определенной степени прогнозировать и тонко настраивать $T_{\text{ст}}$ и растворимость подобных соединений за счет варьирования длины алкильного заместителя при DCV группе.

Спектры поглощения серии данных олигомеров в разбавленных растворах имеют одинаковую форму и максимумы (Рисунок 10а) вне зависимости от длины алкильного заместителя [П6, П7, П15]. По сравнению с растворами, спектры поглощения в пленках для всех соединений немного уширены и смещены в длинноволновую область (Рисунок 10б). При этом следует отметить сильный сдвиг максимумов поглощения для соединения с самой короткой алкильной группой (TPA-(2T-DCV-Me)_3), что можно во многом объяснить большим уровнем межмолекулярных взаимодействий в блоке в этом случае, что хорошо согласуется с данными выше (высокие $T_{\text{пл}}$, $\Delta H_{\text{пл}}$ и $T_{\text{ст}}$). По сравнению с модельным соединением TPA-(2T-DCV)_3 ,

максимумы спектров поглощения олигомеров с Alk-DCV группами смещены в коротковолновую область как для растворов, так и для тонких пленок [П7, П15]. Данный факт хорошо согласуется со значениями ширины запрещенной зоны (E_g^{EC}) и энергий уровней ВЗМО и НСМО, рассчитанных из экспериментально измеренных методом ЦВА потенциалов окисления и восстановления (Рисунок 10в). Меньшее значение E_g^{EC} для олигомеров ТРА-(2Т-DCV-Аlk)₃ можно прежде всего связать с положительным индуктивным эффектом алкильных фрагментов на DCV группу, в результате чего понижается ее электроноакцепторная сила и, как следствие этого, повышается (на ≈ 0.05 эВ) энергия НСМО уровня [П7, П31]. Другим более важным изменением в электрохимических свойствах олигомеров с Alk-DCV группой является повышение электрохимической стабильности, что будет подробно рассмотрено в Разделе 3.2.

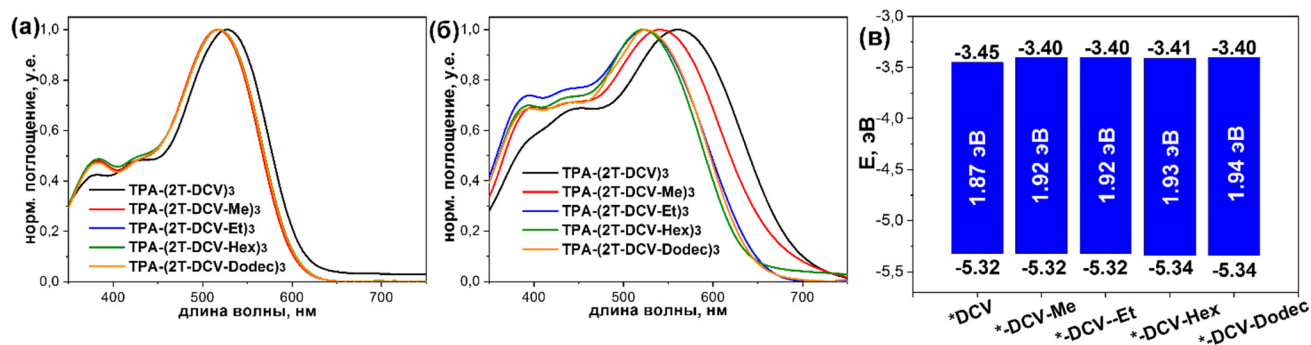


Рисунок 10 – Спектры поглощения (а) в разбавленных растворах *o*-ДХБ, (б) в тонких пленках и (в) значения энергий ВЗМО и НСМО уровней для ТРА-(2Т-DCV-Аlk)₃ и ТРА-(2Т-DCV)₃, рассчитанные из измеренных методом ЦВА потенциалов окисления (ϕ_{ox}) и восстановления (ϕ_{red}) относительно каломельного электрода по формуле ВЗМО = $e(\phi_{red}+4.40)$ (эВ) и НОМО = $-e(\phi_{ox}+4.40)$ (эВ) [П6, П7]

3.1.2. Линейные олигомеры на основе дитиеносилола с концевыми алкилдициановинильными группами

Влияние длины алкильного заместителя при DCV группе на комплекс свойств линейных олигомеров было подробно изучено также для серии линейных олигодиофенов на основе дитиеносилола (DTS-Oct-(2Т-DCV-Me)₂, DTS-Oct-(2Т-DCV-Et)₂ и DTS-Oct-(2Т-DCV-Hex)₂), в сравнении с модельным соединением с обычной DCV группой – DTS-Oct-(2Т-DCV)₂ (Рисунок 11) [П5, П15–П18]. Химическое строение таких молекулярных систем позволяет варьировать еще один параметр – длину и разветвленность центральных алкильных групп на DTS фрагменте, что стало дополнительным предметом исследования и было изучено на примере молекул с одинаковыми концевыми (метильными) и разными центральными алкильными фрагментами: октильными (DTS-Oct-(2Т-DCV-Me)₂), 2-этилгексильными (DTS-EtHex-(2Т-DCV-Me)₂) и децильными (DTS-Dec-(2Т-DCV-Me)₂) [П15, П17].

По аналогии со звездообразными аналогами на основе ТРА, все полученные олигомеры демонстрируют высокую термическую и термоокислительную стабильность и в целом наблюдается схожий тренд изменения $T_{разл}$: сначала она немного повышается при переходе от модельного соединения DTS-Oct-(2Т-DCV)₂ к олигомерам с наиболее короткими алкильными заместителями при DCV группе, а затем снижается при переходе к соединениям с более длинными алкильными фрагментами (Таблица 1) [П15, П17].

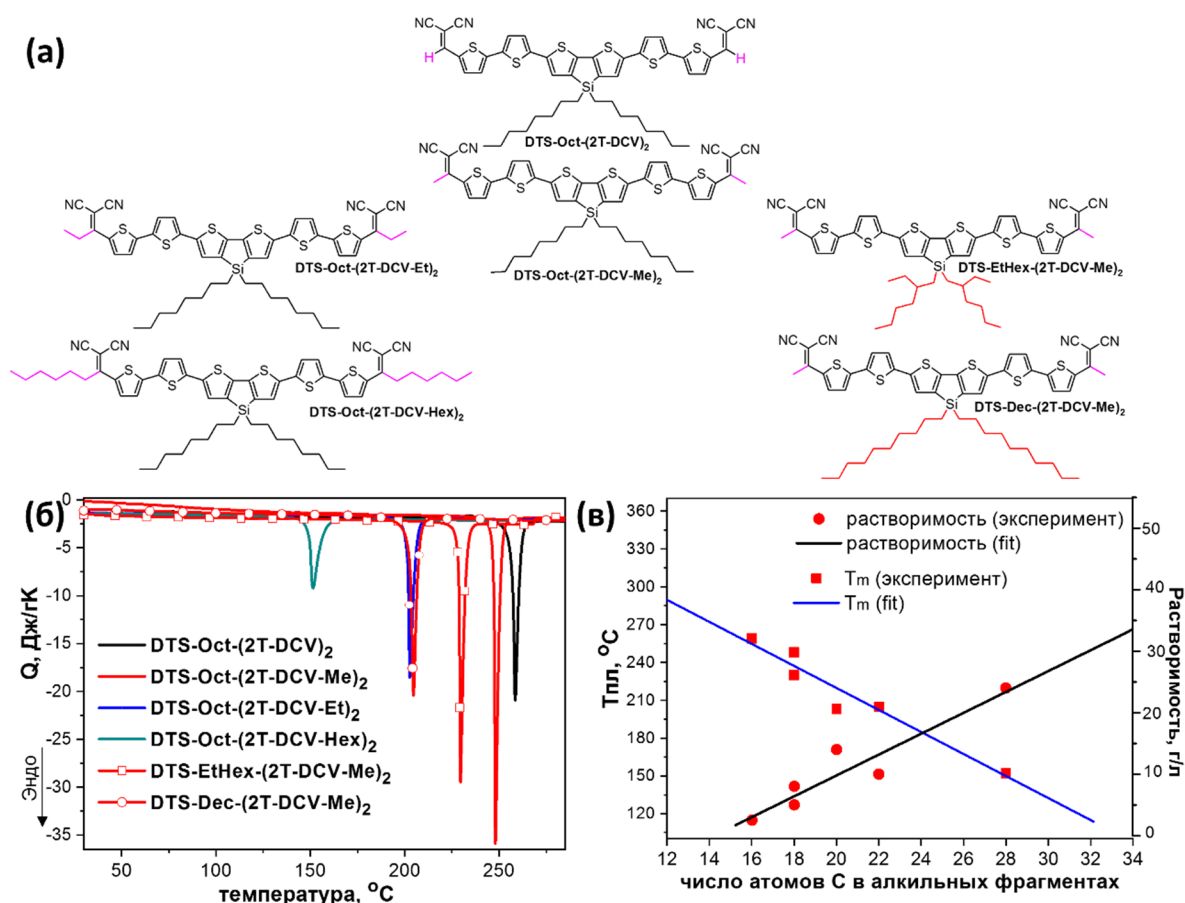


Рисунок 11 –(а) Химические структуры, (б) ДСК термограммы первого нагрева и (в) график зависимости $T_{пл}$ и растворимости в хлороформе от общего числа атомов углерода во всех алифатических фрагментах для серии олигомеров на основе DTS, отличающихся длиной и разветвленностью концевых и центральных алкильных фрагментов

Таблица 1 – Растворимость и термические свойства модельного соединения **DTS-Oct-(2T-DCV)₂** и олигомеров на основе DTS с различной длиной алкильных фрагментов

олигомер	χ , г/л	п атомов С в алкильных фрагментах	$T_{пл}$, °С	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	$\Delta S_{пл}$, Дж/К×г	$T_{разл}$ (air), °С	$T_{разл}$ (N ₂), °С
DTS-Oct-(2T-DCV) ₂	2.5	16	259	69	0.130	378	390
DTS-Oct-(2T-DCV-Me) ₂	5	18	248	90	0.173	390	399
DTS-Oct-(2T-DCV-Et) ₂	14	20	203	58	0.122	409	410
DTS-Oct-(2T-DCV-Hex) ₂	24	28	152	47	0.111	360	395
DTS-EtHex-(2T-DCV-Me) ₂	8	18	230	76	0.151	374	390
DTS-Dec-(2T-DCV-Me) ₂	10	22	205	73	0.153	401	402

Примечания: χ – растворимость олигомеров в хлороформе; $T_{пл}$ – температура плавления; $\Delta H_{пл}$ – энтальпия плавления; $\Delta S_{пл}$ – энтропия плавления; $T_{разл}$ – измерена для 5% потери массы образца по данным ТГА

Отличия между линейными Д–А олигодиофенами по сравнению с ранее рассмотренными звездообразными на основе ТРА хорошо заметны при изучении их фазового поведения методом ДСК. Все рассматриваемые олигомеры на основе DTS на ДСК термограммах нагрева демонстрируют только эндотермические пики, соответствующие фазовым переходам первого рода (Рисунок 11б) и отвечающим за плавление, причем характер кривых воспроизводится и на

втором цикле нагрева (не представлено), что указывает на их высокую склонность к кристаллизации [П15, П17].

Модельный олигомер **DTS-Oct-(2T-DCV)₂** имеет самую высокую $T_{пл}$ (259 °С) в этой серии соединений (Таблица 1). Его ближайший аналог с концевыми Me-DCV группами (**DTS-Oct-(2T-DCV-Me)₂**) имеет немного меньшую $T_{пл}$ (248 °С против 259 °С), но заметно большую $\Delta H_{пл}$, 90 Дж/г против 69 Дж/г. Сравнение рассчитанных значений энтропии плавления ($\Delta S_{пл}$) (Таблица 1) между ними позволяет предположить, что молекулы **DTS-Oct-(2T-DCV-Me)₂** более плотно упакованы в кристалле [П15–П17]. Увеличение длины концевых алкильных заместителей при DCV группе приводит к постепенному снижению как $T_{пл}$, так и $\Delta H_{пл}$. В результате **DTS-Oct-(2T-DCV-Hex)₂** имеет почти на 100 °С меньше $T_{пл}$ и более чем в два раза меньше $\Delta H_{пл}$ по сравнению с **DTS-Oct-(2T-DCV-Me)₂**, что косвенно указывает на уменьшение кристалличности [П16]. Аналогичные тенденции в изменении температур и теплот плавления наблюдаются при разветвлении и увеличении длины центральных алкильных групп. Интересно отметить почти линейную зависимость $T_{пл}$ и значений растворимости от общего числа атомов углерода во всех алкильных фрагментах молекулы (Рисунок 11в) [П17]. Таким образом, варьируя длину концевых или центральных алкильных групп, можно в определенной степени прогнозировать и тонко настраивать фазовое поведение и растворимость таких соединений.

По сравнению со звездообразными олигомерами на основе ТРА, являющимися в большинстве своем аморфными материалами, длина алкильных заместителей оказывает более существенное влияние на форму и максимумы спектров поглощения в тонких пленках линейных олигомеров на основе DTS (Рисунок 12а,б). Чем короче длина концевых и центральных алкильных групп, тем более сильны межмолекулярные взаимодействия в блоке и более уширен и смещен спектр поглощения в длинноволновую область [П15–П17]. Например, для соединения с самыми короткими алкильными фрагментами (**DTS-Oct-(2T-DCV-Me)₂**) разница между краем спектра поглощения (λ_{edge}) в растворе и тонкой пленке составляет 166 нм, тогда как для соединения с самыми длинными алкильными фрагментами (**DTS-Oct-(2T-DCV-Hex)₂**) разница всего 100 нм. Следует отметить также появление длинноволнового плеча в спектрах поглощения тонких плёнок по сравнению с растворами, что может быть связано с процессами агрегации и кристаллизации молекул в блоке.

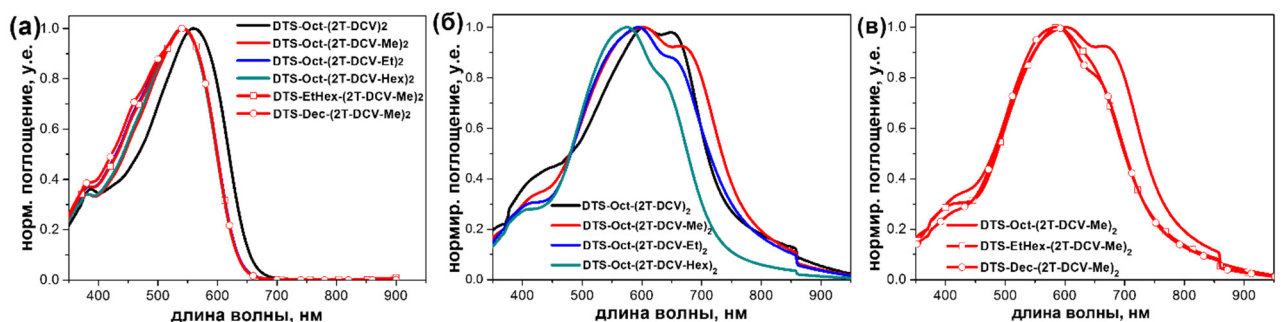


Рисунок 12 – Спектры поглощения модельного **DTS-Oct-(2T-DCV)₂** и серии линейных олигомеров на основе DTS в (а) разбавленных растворах хлороформа и тонких пленках для ряда, отличающегося только (б) длиной концевых или (в) центральных алкильных групп

Исследования электрохимических свойств этой серии олигомеров позволяет сделать аналогичные выводы, что и для звездообразных олигомеров на основе ТРА [П15, П17]. Все соединения имеют близкие значения энергий ВЗМО уровней, при этом, по сравнению с модельным **DTS-Oct-(2T-DCV)₂**, олигомеры с Alk-DCV группами имеют несколько меньшие энергии НСМО уровней и значение ширины запрещенной зоны (Таблица 2).

Таблица 2 – Оптические и электрохимические свойства олигомеров на основе DTS

олигомер	$\lambda_{\text{abs}},^a$ нм	$\lambda_{\text{abs}},^b$ нм	$\lambda_{\text{edge}},^b$ нм	$E_g^{\text{opt}},^c$ эВ	$\varphi_{\text{ox}}/\text{ВЗМО}^2,$ В/эВ	$\varphi_{\text{red}}/\text{НСМО}^2,$ В/эВ	$E_g^{\text{EC}},$ эВ
DTS-Oct-(2T-DCV)₂	560	606	753	1.65	0.92/–5.32	–0.95/–3.45	1.87
DTS-Oct-(2T-DCV-Me)₂	542	604	777	1.60	0.86/–5.26	–1.06/–3.34	1.92
DTS-Oct-(2T-DCV-Et)₂	542	594	766	1.62	0.92/–5.32	–1.01/–3.39	1.93
DTS-Oct-(2T-DCV-Hex)₂	542	575	726	1.71	0.90/–5.30	–1.05/–3.35	1.95
DTS-EtHex-(2T-DCV-Me)₂	542	588	758	1.64	0.92/–5.32	–1.01/–3.39	1.93
DTS-Dec-(2T-DCV-Me)₂	542	585	758	1.64	0.92/–5.32	–1.03/–3.37	1.95

Примечания: λ_{abs} – максимум спектра поглощения; ^a измерено в разбавленных растворах хлороформа; ^b измерено для тонких пленок, полученных из растворов хлороформа; ^c ширина запрещенной зоны (E_g^{opt}) рассчитана из края (λ_{edge}) спектров поглощения в пленках по формуле: $E_g^{\text{opt}} = 1240 / \lambda_{\text{edge}}$; ² потенциалы окисления (φ_{ox}) и восстановления (φ_{red}) относительно насыщенного каломельного электрода, полученные методом ЦВА, и рассчитанные из них значения энергий ВЗМО и НСМО; E_g^{EC} – электрохимическая ширина запрещенной зоны, рассчитанная по формуле $E_g^{\text{EC}} = E(\text{НСМО}) - E(\text{ВЗМО})$

Таким образом, впервые было показано, что изменение длины алкильного заместителя при DCV группе в Д-А олигомерах существенно влияет на их свойства: увеличение длины приводит к возрастанию растворимости, снижению температур стеклования и плавления, уменьшению батохромного сдвига спектров поглощения в тонких пленках по сравнению с растворами.

3.2. Влияние типа заместителя при дициановинильной группе на свойства олигомеров

Влияние типа заместителя при DCV группе на термические, оптические и электрохимические свойства олигомеров можно продемонстрировать на примере из четырех олигомеров, имеющих ЭД трифениламинный центр, связанный через битиофеновый спейсер с разными производными дициановинильных групп: DCV, Alk-DCV, Ph-DCV и FPh-DCV, (Рисунок 13а) [ПЗ1, ПЗ5]. В качестве объекта сравнения среди соединений с Alk-DCV группами был выбран олигомер с гексильным заместителем (**ТРА-(2Т-DCV-Hex)₃**), поскольку, с одной стороны, такая длина является некой средней, а, с другой стороны, в таком случае число атомов углерода в алифатическом заместителе совпадает с фенильными и *n*-фторфенильными заместителями, делая данное сравнение более корректным.

Исследования данной серии соединений методом ТГА показало, что тип заместителя при DCV группе оказывает существенное влияние на термическую и термоокислительную стабильность олигомеров (Рисунок 13б-г) [ПЗ1, ПЗ5]. Как уже обсуждалось выше (Раздел 3.1.1), использование относительно длинных алкильных заместителей при DCV группе в случае **ТРА-(2Т-DCV-Hex)₃** немного снижает $T_{\text{разл}}$ на воздухе по сравнению с модельным **ТРА-(2Т-DCV)₃**, имеющим протон в качестве заместителя при DCV группе и практически не влияет на $T_{\text{разл}}$ в инертной атмосфере. Существенное возрастание (около 100 °С) как термической, так и термоокислительной стабильности происходит при переходе к олигомерам, имеющим фенильные и *n*-фторфенильные заместители. Наиболее стабильным в этой серии является олигомер с FPh-DCV группой, для которого $T_{\text{разл}}$ на воздухе и инертной атмосфере достигает 470 °С и 510 °С, соответственно, что является рекордом среди известных в литературе соединений подобных классов.

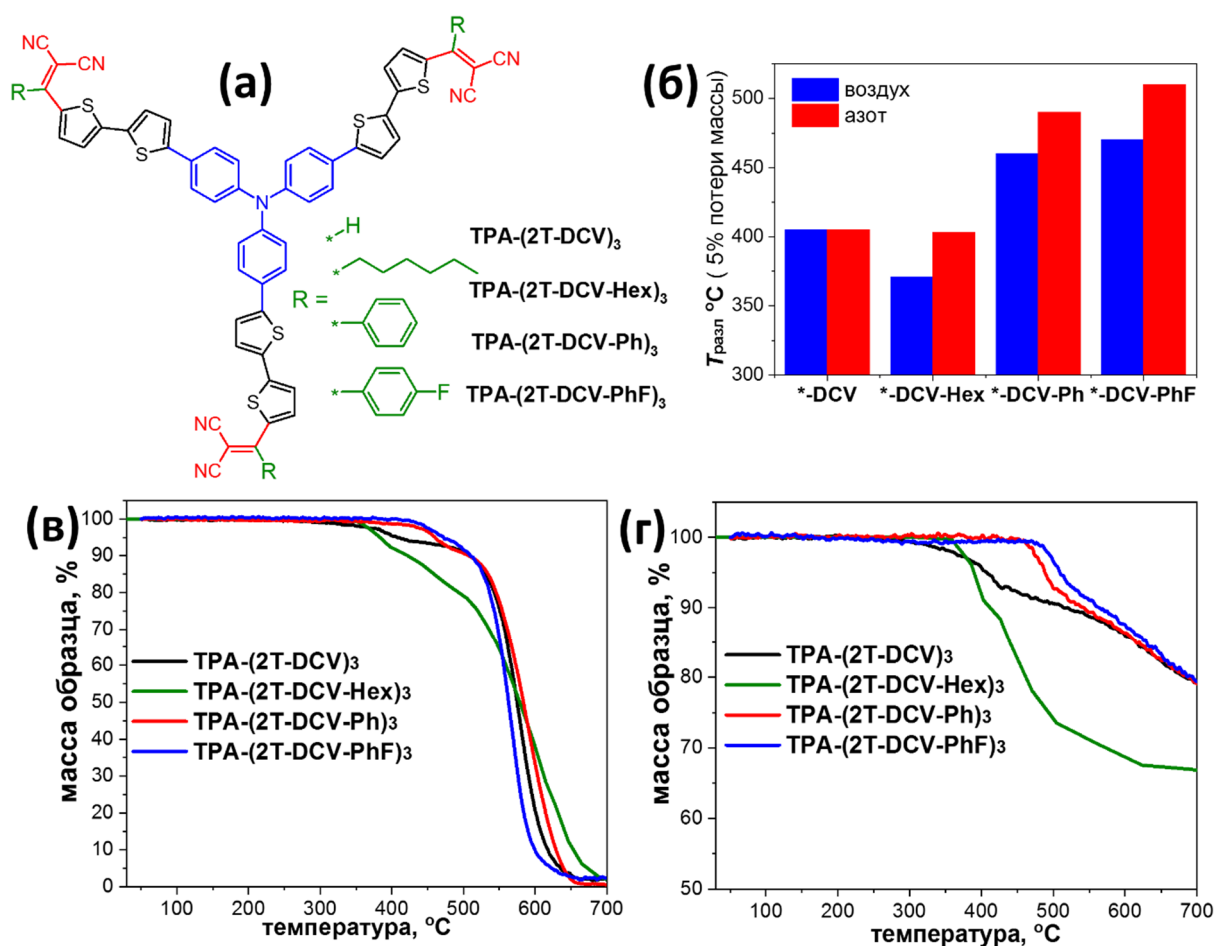


Рисунок 13 – (а) Химические структуры олигомеров на основе ТРА, отличающихся типом заместителя при DCV группе, (б) $T_{разл}$ (5% потери массы) и ТГА кривые на (в) воздухе и (г) в атмосфере азота

Анализ термограмм ДСК первого нагрева для данной серии олигомеров показал, что замена протона при DCV группе на гексильный фрагмент приводит к тому, что материал из кристаллического становится аморфным (Рисунок 14а,б) [П31]. Однако при переходе от ТРА-(2Т-DCV-Нex)₃ к аналогу с фенильным заместителем при DCV группе – ТРА-(2Т-DCV-Ph)₃ появляется способность к образованию кристаллических фаз при температурах выше $T_{ст}$. Предварительный отжиг ТРА-(2Т-DCV-Ph)₃ при температуре 230 °С позволяет получить высококристаллический материал (Рисунок 14б) с $T_{пл}$ 285 °С и $\Delta H_{пл}$ 74 Дж/г (Таблица 3), что в 2.6 раза больше чем у модельного ТРА-(2Т-DCV)₃. Добавление к фенильному заместителю всего одного атома фтора приводит к тому, что ТРА-(2Т-DCV-PhF)₃ теряет способность к образованию кристаллических фаз (Рисунок 14а) [П35], что можно связать со снижением межмолекулярных взаимодействий. Кристаллизация из расплава для всех соединений затруднена и при последующем нагреве все соединения на ДСК термограммах показывают лишь фазовые переходы второго рода с близкими температурами стеклования. Исключением является лишь олигомер ТРА-(2Т-DCV-Нex)₃, $T_{ст}$ которого более чем на 80 °С ниже за счет пластифицирующего действия алифатических заместителей.

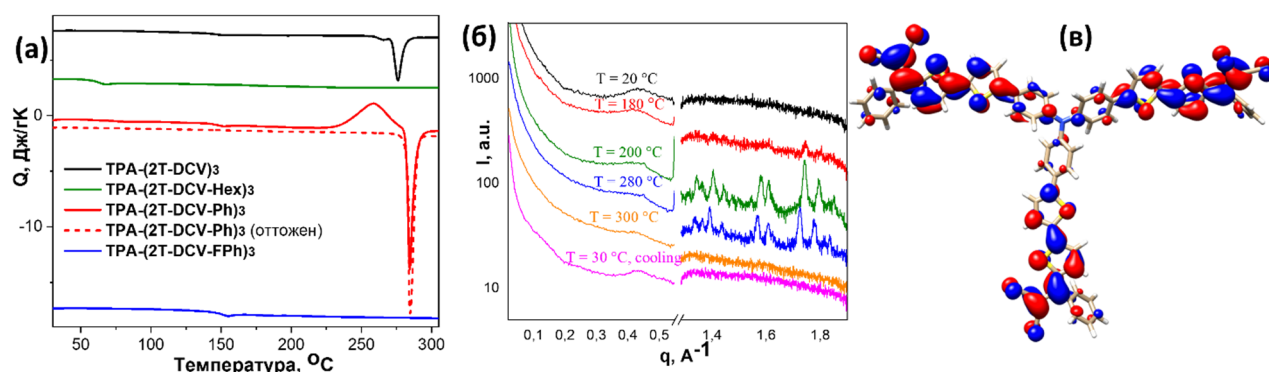


Рисунок 14 – (а) ДСК термограммы первого нагрева для олигомеров на основе ТРА с разным типом заместителя при DCV группе; (б) Дифрактограммы порошков **ТРА-(2Т-DCV-Ph)₃** при разных температурах; (в) Рассчитанная методом DFT (B3LYP) молекулярная орбиталь LUMO+1 для соединения **ТРА-(2Т-DCV-Ph)₃**, изо-значения контуров ±0.015.

Таблица 3 – Растворимость и характеристики фазовых переходов (по данным ДСК) для олигомеров с разным типом заместителя при DCV группе

олигомер	χ , г/л	$T_{ст}$, °С	$T_{пл}$, °С	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	$\Delta S_{пл}$, Дж/К г
ТРА-(2Т-DCV)₃	2	145	276	28	0.051
ТРА-(2Т-DCV-Hex)₃	20	64	–	–	–
ТРА-(2Т-DCV-Ph)₃	30	146	285	74	0.133
ТРА-(2Т-DCV-PhF)₃	42	152	–	–	–

Примечания: χ – растворимость олигомеров в *o*-ДХБ; $T_{пл}$ – температура плавления; $\Delta H_{пл}$ – энтальпия плавления; $\Delta S_{пл}$ – энтропия плавления; $T_{ст}$ – температура стеклования.

Весьма интересным представляется сравнение растворимости соединений в зависимости от типа заместителя при DCV группе (Таблица 3) [П31, П35]. Замена протона на гексильный фрагмент при DCV увеличивает растворимость на порядок, с 2 до 20 г/л, что легко объяснить появлением солюбилизирующих гексильных групп. Несколько удивительным является дальнейший рост растворимости в 1.5 – 2 раза при переходе к соединениям с фенил- и *n*-фторфенильными заместителями, поскольку **ТРА-(2Т-DCV-Ph)₃** и **ТРА-(2Т-DCV-PhF)₃** не содержат в своей структуре никаких солюбилизирующих алифатических групп. Возможным объяснением этому может быть тот факт, что фенильный заместитель находится практически перпендикулярно к DCV фрагменту, т.е. не сопряжен с ним эффективно и, по сути, выполняет роль объемного солюбилизирующего заместителя (Рисунок 14в) [П31, П35]. Косвенным подтверждением почти нейтрального эффекта фенильного и *n*-фторфенильного заместителя на π -сопряженную систему олигомеров является близость по своим значениям максимумов спектров поглощения в растворе (Рисунок 15а) и энергий НСМО уровней (Рисунок 15г) между модельным соединением **ТРА-(2Т-DCV)₃** и **ТРА-(2Т-DCV-Ph)₃**, **ТРА-(2Т-DCV-PhF)₃**. Напротив, **ТРА-(2Т-DCV-Hex)₃** отличается от своих аналогов тем, что имеет более высокий уровень НСМО, во многом за счет положительного индуктивного эффекта гексильного заместителя на DCV группу [П31] и, как следствие этого, наименьшую ширину запрещенной зоны и сдвинутый в коротковолновую область спектр поглощения в растворе.

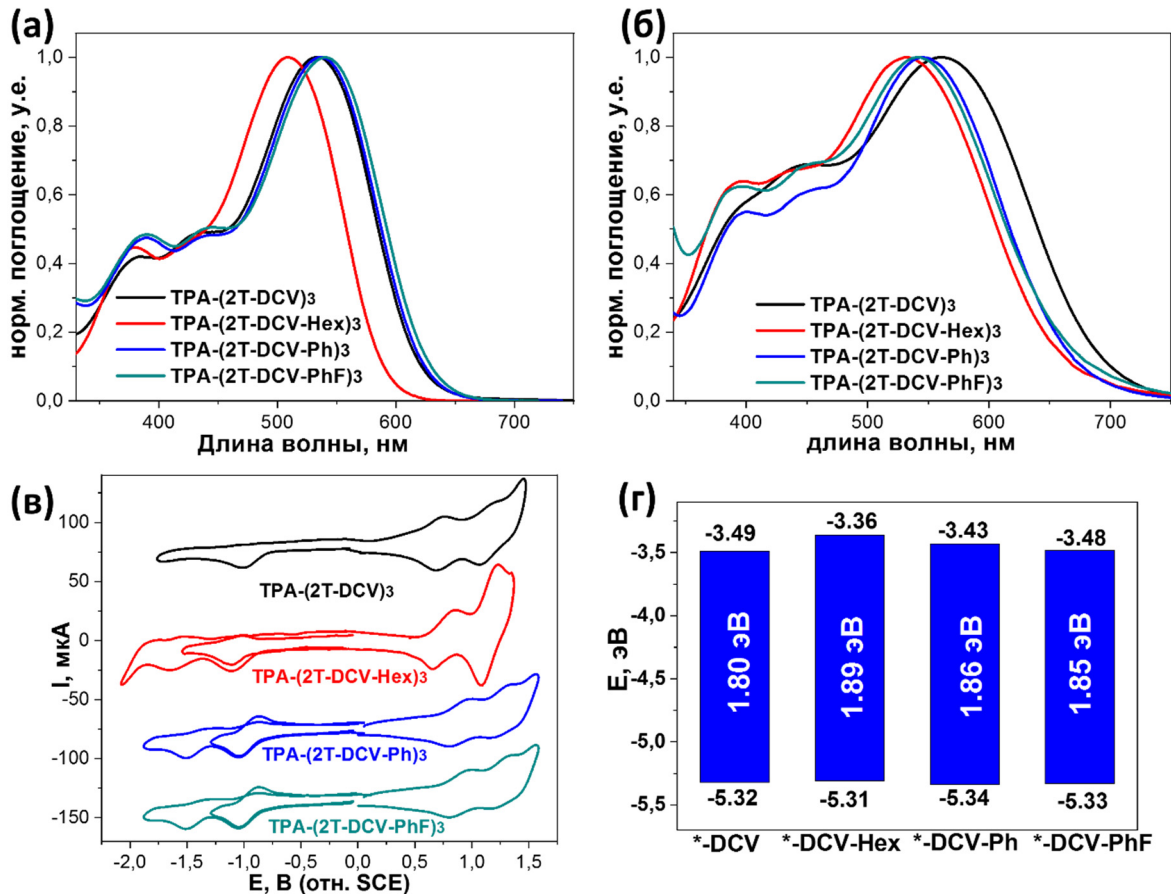


Рисунок 15 – Спектры поглощения (а) в разбавленных растворах *o*-ДХБ и (б) тонких пленках, (в) циклические вольтамперограммы и (г) рассчитанные из них энергии ВЗМО и НСМО уровней олигомеров на основе ТРА с разным типом заместителя при DCV

Спектры поглощения в пленках для всех олигомеров данной серии немного уширены и смещены в красную область, где наибольший сдвиг наблюдается для **TPA-(2T-DCV)₃** и **TPA-(2T-DCV-Ph)₃**, способных образовывать кристаллические фазы [П7, П31]. Важным отличием в электрохимических свойствах модельного олигомера **TPA-(2T-DCV)₃** от **TPA-(2T-DCV-Hex)₃**, **TPA-(2T-DCV-Ph)₃** и **TPA-(2T-DCV-PhF)₃** является необратимый одностадийный процесс электрохимического восстановления (Рисунок 15в) [П31, П35]. Напротив, его аналоги, имеющие алкильный, фенильный или *n*-фторфенильный заместитель при DCV группе, демонстрируют двухстадийный процесс восстановления, где первая стадия является полностью обратимой, а вторая – квазиобратимой. Данный факт говорит о том, что алкильные и фенильные заместители дополнительно стабилизируют анион-радикалы изученных соединений, тем самым повышая их электрохимическую стабильность. Таким образом, по данному разделу можно сделать важный вывод о том, что разработанный класс Д–А олигомеров с замещенными DCV группами имеет более высокую растворимость, а также электрохимическую и термическую (в случае олигомеров с Ph-DCV и FPh-DCV группами) стабильность по сравнению с аналогами, имеющими обычные DCV группы.

3.3. Влияние длины сопряжения олиготиофенового π -спейсера на свойства олигомеров

Эффект длины сопряжения олиготиофенового π -спейсера между ЭД и концевым ЭА фрагментом исследуется в диссертации на большом числе олигомеров разного строения [П7, П9, П12, П13, П18, П15, П19, П22, П23, П33, П49, П51]. Рассмотрим его подробно на примере звездообразных олигомеров на основе ТРА, имеющих длину π -спейсера от 1 до 4 тиофеновых

звеньев (**1Т** – **4Т**), в сравнении с модельным соединением без π -спейсера (**0Т**) (Рисунок 16а) [П7, П9, П15, П51]. Все соединения, за исключением **0Т**, обладают температурами разложения выше 350 °С (Рисунок 16б), как на воздухе, так и в инертной атмосфере. С увеличением числа сопряженных тиофеновых звеньев можно также отметить тренд на возрастание термоокислительной стабильности.

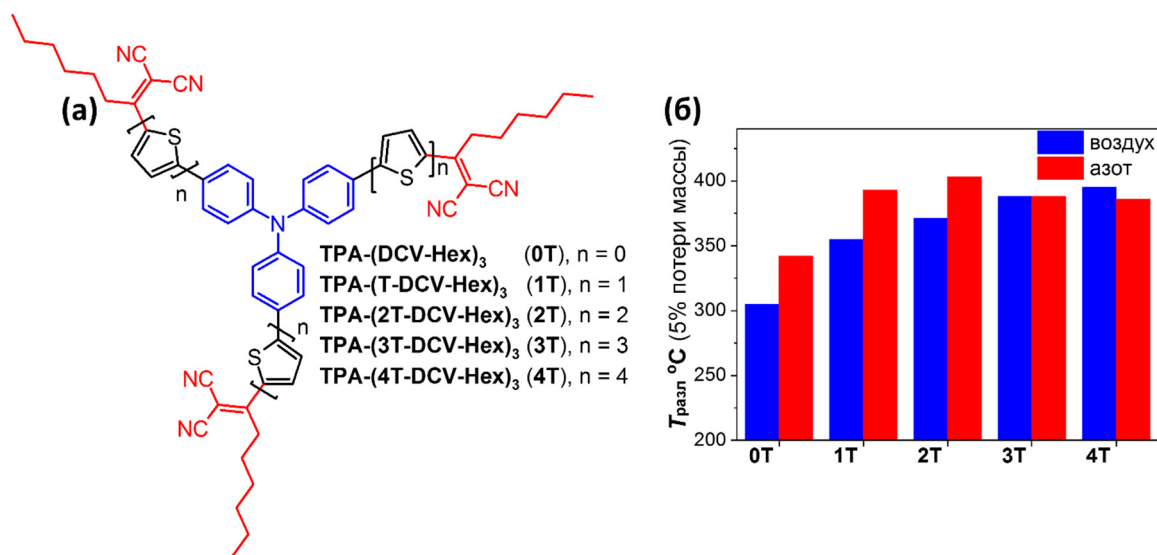


Рисунок 16 – (а) Химические структуры звездообразных олигомеров на основе трифениламина (**0Т** – **4Т**), отличающихся длиной олиготиофенового π -спейсера, и (б) их $T_{\text{разл}}$ (5% потери массы) на воздухе и в атмосфере азота

Анализ термограмм ДСК позволяет предположить, что в этой серии **0Т** и **4Т** являются кристаллическими материалами, с температурами плавления 100 °С и 141°С и теплотами плавления 47 Дж/г и 14 Дж/г, соответственно (Рисунок 17а) [П7, П9, П15, П51]. Наличие эндотермического пика на термограмме первого нагрева при 63 °С для **1Т** связано с молекулярными релаксационными процессами, т.к. $T_{\text{ст}}$ находится в этом же диапазоне. При последующем охлаждении и нагреве на кривых ДСК всех соединений наблюдаются лишь перегибы базовой линии, соответствующие фазовым переходам второго рода, что говорит о затрудненной кристаллизации из расплава, причем $T_{\text{ст}}$ закономерно возрастает с 14 °С до 94 °С при переходе от **0Т** к **4Т** (Рисунок 17б). Повышение $T_{\text{ст}}$ можно объяснить возрастанием как молекулярной массы соединений, так и уровня межмолекулярных взаимодействий с удлинением олиготиофенового спейсера. Последнее также подтверждается снижением на два порядка значений растворимости, с 220 г/л для **0Т** до 1 г/л для **4Т**. Выводы, сделанные по результатам анализа термограмм ДСК, хорошо согласуются с данными рентгеноструктурного анализа (Рисунок 17в). Следует отметить, что в данной серии соединений молекулы олигомера **3Т** способны образовывать гексагональную колончатую мезофазу [П7, П9], что открывает перспективы использования подобных соединений для создания упорядоченного гетероперехода в высокоэффективных ОФЭ.

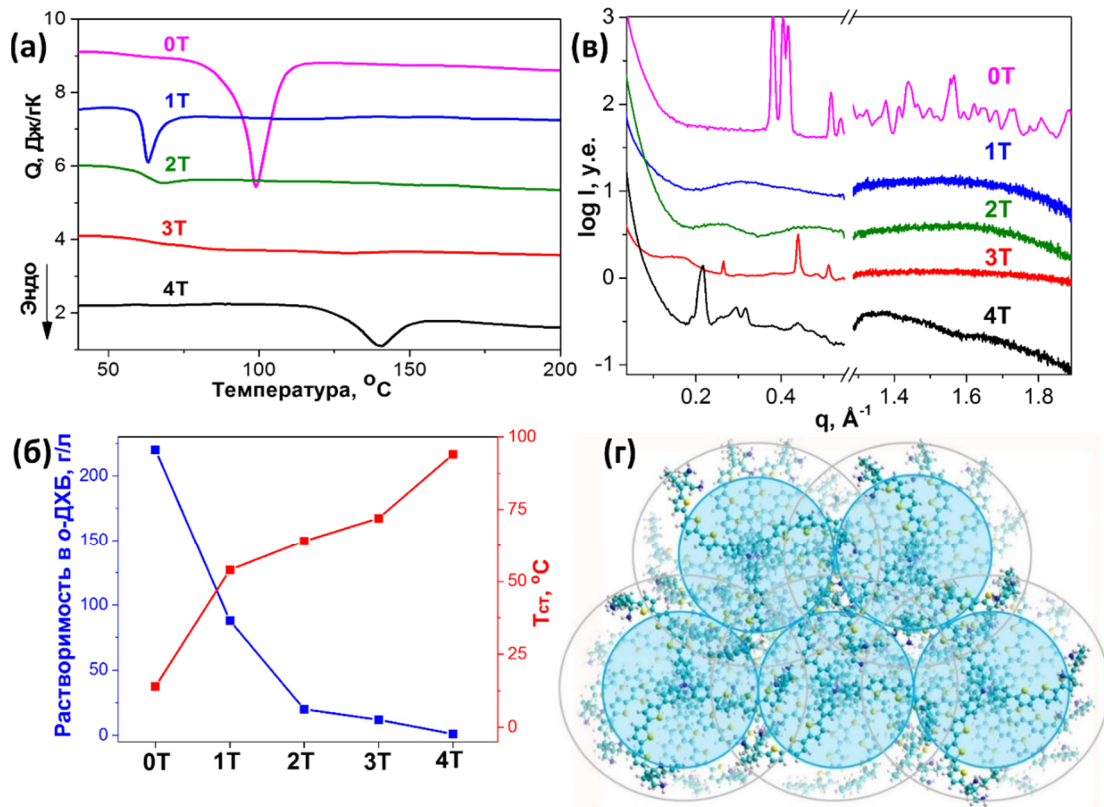


Рисунок 17 – (а) ДСК термограммы первого нагрева, (б) график зависимости $T_{ст}$ и растворимости в *o*-ДХБ от длины сопряжения олиготиофенового спейсера и (в) дифрактограммы для олигомеров **0Т** – **4Т**; (г) молекулярное моделирование упаковки молекул **3Т** в гексагональную колончатую мезофазу (синие круги: соответствуют 2D гексагональной упаковке с диаметром цилиндра $D = 23.7 \text{ \AA}$; серые круги – оболочки молекулярных дисков с диаметром $D = 30.6 \text{ \AA}$)

Длина олиготиофенового фрагмента оказывает заметное влияние на энергию молекулярных орбиталей (Рисунок 18а). Изменения как энергий ВЗМО, так и НСМО особенно заметны в ряду модельное соединение **0Т** – олигомер **2Т** [П51]. При переходе от **2Т** к **3Т** изменения не столь значительные, а при переходе от **3Т** к **4Т** – практически отсутствуют. В результате увеличение длины олиготиофенового спейсера приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны с 2.47 эВ до 1.85 эВ. Данный тренд полностью находит свое отражение и в распределении максимумов спектров поглощения в растворах (Рисунок 18б).

Спектры поглощения **0Т** – **4Т** в растворах имеют схожую форму, на них присутствуют полосы поглощения двух типов: полосы в диапазоне от 3.5 – 3.0 эВ относят к π - π^* переходам в сопряженном фенилтиофеновом фрагменте, а интенсивные полосы в области 3.1 – 2.1 эВ приписываются в основном внутримолекулярному переносу заряда (ВПЗ) между ЭД и ЭА блоком или процессам смешанного характера [П13, П51]. Сдвиг максимумов поглощения в низкоэнергетическую область спектра особенно заметен при переходе от **0Т** к **2Т** и практически не заметен при сравнении **2Т** с **3Т**. Интересно, что при переходе от **3Т** к **4Т** происходит небольшой сдвиг (6 нм) максимума спектра поглощения уже в коротковолновую область спектра. Данный факт можно объяснить следующим образом. С одной стороны, длина сопряжения олиготиофенового фрагмента у олигомера **4Т** является самой большой в этой серии молекул и это приводит к батохромному смещению и возрастанию интенсивности полосы, отвечающий за π - π^* переход – в результате происходит некоторое перекрытие ее с полосами ВПЗ. С другой стороны, с удлинением олиготиофенового спейсера проявляются еще два известных фактора:

увеличивается количество торсионных углов между тиофенами, делая это фрагмент менее плоским и, следовательно, менее сопряженные конформации становятся более вероятными; увеличивается расстояние между центральным ЭД и концевыми ЭА фрагментами. В результате чего снижается эффективность ВПЗ и происходит батохромный сдвиг этих полос. Для поглощения в тонких пленках наблюдается аналогичный тренд, за исключением того, что спектр олигомера **4Т** смещен относительно **2Т** и **3Т** в красную область, что можно связать с агрегацией его молекул в пленке и появлением более плоских молекулярных конформаций (Рисунок 18в).

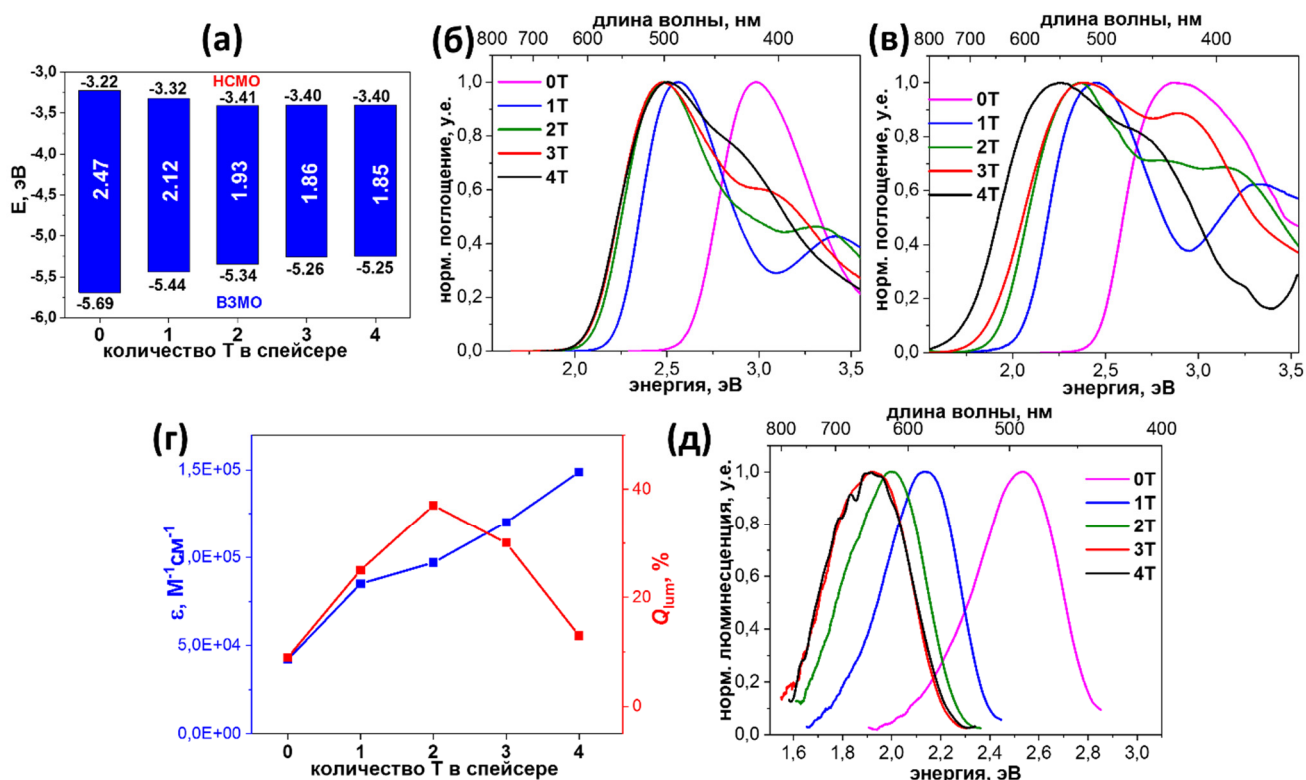


Рисунок 18 – (а) Диаграмма с энергиями ВЗМО и НСМО уровней, рассчитанных из данных ЦВА, (б) спектры поглощения в разбавленных растворах *o*-ДХБ и (в) тонких пленках, полученных из растворов *o*-ДХБ, (г) график зависимости ϵ и Q_{lum} от длины сопряжения олиготиофенового π -спейсера и (д) спектры фотолюминесценции в полимерной матрице (Paraloid™ В72 – сополимер метил- и этилметакрилата) для олигомеров **0Т** – **4Т**

Следует отметить, что длина олиготиофенового спейсера является эффективным инструментом для настройки молярного коэффициента экстинкции (ϵ) (Рисунок 18г), который почти линейно возрастает с 42000 для **0Т** до 149000 $M^{-1}cm^{-1}$ для **4Т** [П51].

Исследование влияния длины олиготиофенового π -спейсера на фотолюминесценцию в полимерной матрице показало аналогичный поглощению тренд и в распределении максимумов спектров излучения, при этом квантовый выход фотолюминесценции (Q_{lum}) также заметно возрастает (с 9 до 37 %) при переходе от **0Т** к **2Т**, а затем начинает снижаться [П51] (Рисунок 18г,д). Последнее можно объяснить повышением доли процессов безызлучательной колебательной релаксации в результате больших изменений конформации с увеличением длины олиготиофеновых фрагментов.

Таким образом, изменение длины олиготиофенового спейсера является эффективным инструментом для настройки растворимости, энергий ВЗМО уровней, ширины запрещенной зоны, фазового поведения, оптических и фотофизических свойств Д-А олигомеров [П7, П8, П13, П15, П17, П18, П22, П23, П49, П51].

3.4. Влияние молекулярной топологии на свойства олигомеров

Влияние молекулярной топологии на свойства олигомеров в работе наиболее наглядно можно продемонстрировать на примере олиготиофенов с трифениламиноновым ЭД центром, имеющим от одной до трех битиофеновых ветвей с концевыми Ph-DCV электроноакцепторными группами (Рисунок 19) [П33, 34].

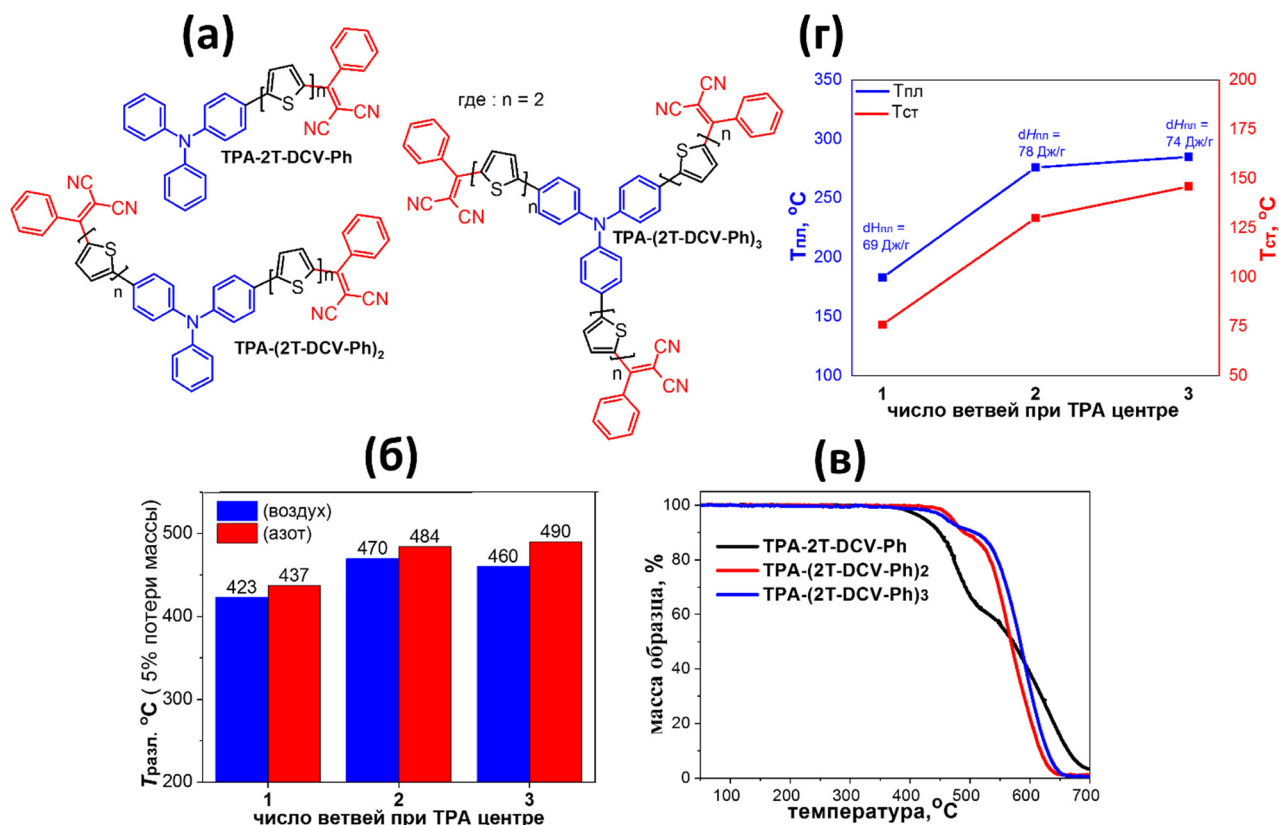


Рисунок 19 – (а) Химические структуры олигомеров на основе ТРА (TPA-2T-DCV-Ph, TPA-(2T-DCV-Ph)₂, TPA-(2T-DCV-Ph)₃), отличающихся молекулярной топологией; (б) диаграмма их T_{разл} (5% потери массы) согласно данным ТГА; (в) кривые ТГА данных образцов на воздухе; (г) график зависимости T_{пл} и T_{ст} от числа ветвей при ТРА

С увеличением числа ветвей при ТРА центре возрастает как термическая, так и термоокислительная стабильность олигомеров (Рисунок 19б,в) [П34]. Причем особенно увеличение T_{разл} (5% потери массы) заметно при переходе от TPA-2T-DCV-Ph к TPA-(2T-DCV-Ph)₂, тогда как при переходе к олигомеру с тремя ветвями возрастание T_{разл} совсем незначительное. Вероятным объяснением более ранней потери массы TPA-2T-DCV-Ph может быть сублимация молекул данного соединения при температурах выше 400 °C, что согласуется с характером потери массы на термограммах (Рисунок 19в). Все соединения в данной серии способны образовывать кристаллические фазы, однако кристаллизация из расплава затруднена, как и для всех других олигомеров на основе ТРА, синтезированных в данной работе. Стоит отметить, что T_{пл} возрастает на 102 °C (с 183 °C до 285 °C) при переходе от TPA-2T-DCV-Ph к TPA-(2T-DCV-Ph)₃, тогда как ΔH_{пл} меняется незначительно (Рисунок 19г). Заметным является и изменение T_{ст}, с 76 °C до 146 °C, т.е. на 70 °C, при переходе от олигомера с одной ветвью к соединению с тремя ветвями, что можно объяснить возрастанием как молекулярной массы олигомеров, так и межмолекулярных взаимодействий за счет увеличения числа полярных ЭА групп. Все три олигомера обладают

хорошей и примерно одинаковой растворимостью в ТГФ со значениями 30, 24 и 30 г/л для **ТРА-2Т-DCV-Ph**, **ТРА-(2Т-DCV-Ph)₂** и **ТРА-(2Т-DCV-Ph)₃**, соответственно.

Как в растворах, так и в тонких пленках можно увидеть небольшое смещение максимумов спектров поглощения в длинноволновую область при переходе от олигомеров с одной к олигомерам с тремя ветвями (Рисунок 20а,б) [П34]. Объяснением этому может служить частичное сопряжение ветвей через ТРА центр [П46] и небольшое уменьшение ширины запрещенной зоны за счет снижения уровня НСМО с увеличением числа ЭА групп на молекулу (Рисунок 20в) [П24, П34]. Следует также отметить сильное, но логичное возрастание молярного коэффициента экстинкции при переходе от несимметричной линейной к звездообразной топологии, с 46000 до 122000 $M^{-1}cm^{-1}$ в максимуме поглощения (Рисунок 20а).

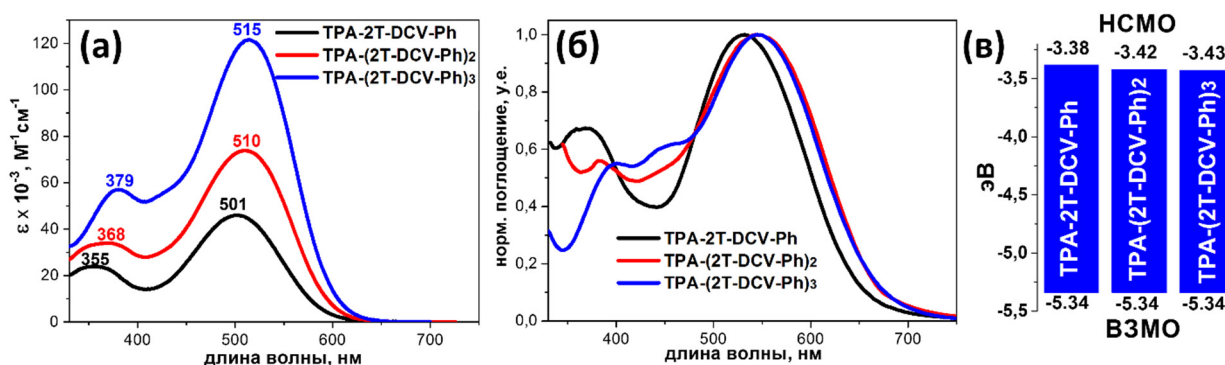


Рисунок 20 – Спектры поглощения (а) в растворе ТГФ и (б) тонких пленках, полученных из растворов ТГФ, и (в) энергии ВЗМО и НСМО уровней, рассчитанные из потенциалов окисления и восстановления (измерены методом ЦВА относительно каломельного электрода), для олигомеров на основе трифениламина (**ТРА-2Т-DCV-Ph**, **ТРА-(2Т-DCV-Ph)₂**, **ТРА-(2Т-DCV-Ph)₃**), отличающихся молекулярной топологией

Важным отличием соединений с одной ветвью от их симметричных аналогов является не только более простой синтез (см. Раздел 2), но и возможность получения из них тонких пленок как растворными методами [П27, П34, П39, П45, П56], так и методом вакуумного напыления (см. Раздел 4.1.4.) [П32, П45], поскольку они обладают меньшей молекулярной массой. Следует также отметить, что для некоторых несимметричных молекул, например, **ТРА-Т-DCV-Ph** [32] и **ТРА-Т-DCV-PhF** [45], удалось оценить длину диффузии их экситонов в тонких пленках, которая составила впечатляющие 17 и 26 нм, соответственно (см. Раздел 4.1.4).

Таким образом, было показано, что использование различной молекулярной топологии может быть использовано для настройки комплекса свойств Д–А олигомеров. Использование симметричной линейной или звездообразной топологии молекул олигомеров позволяет получать материалы с более узкой шириной запрещенной зоны, более высокими температурами фазовых переходов и термической стабильностью. С другой стороны, более простой и масштабируемый синтез несимметричных олигомеров и большая длина диффузии их экситонов в сочетании с возможностью получения функциональных пленок вакуумным напылением делает такой класс соединений весьма перспективным для дальнейшей коммерциализации и применения в различных оптоэлектронных устройствах.

3.5. Влияние типа электронодонорного центра на свойства олигомеров

Влияние типа электронодонорного (ЭД) центра на комплекс свойств в работе изучалось для нескольких десятков полученных Д–А олигомеров [П15, П17, П20, П22, П25, П18, П26, П28, П29, П30, П36, П43, П50, П55]. Наиболее детальным и систематичным можно считать пример

исследования серии из шести звездообразных олигомеров (Рисунок 21), имеющих одинаковые заместители при Alk-DCV группе и длину π -сопряженного спейсера, но отличающихся типом ЭД центра: **TPA-(2T-DCV-Hex)₃** с пропеллерообразным трифениламино (TPA); его аналог **mTPA-(2T-DCV-Hex)₃** с электронодонорными метоксильными заместителями на трифениламине (mTPA); **fTPA-(2T-DCV-Hex)₃** со связанным *n*-толильными группами трифениламино или, по-другому, производным акридина (fTPA); **sCBZ-(2T-DCV-Hex)₃** с карбазолом (sCBZ), имеющим ветви в положениях 3 и 6, что придает ему звездообразную (s) форму; **tCBZ-(2T-DCV-Hex)₃** с карбазолом (tCBZ), имеющим ветви в положениях 2 и 7, что придает ему T-образную форму; **TAT-(2T-DCV-Hex)₃** с плоским триазатруксеновым центром (TAT) [П26, П28, П43, П50]. Для краткости в этом разделе данные олигомеры будут называться по типу используемых ЭД центров: **TPA, mTPA, fTPA, sCBZ, tCBZ** и **TAT**.

Все изученные олигомеры вне зависимости от типа ЭД центра имеют высокую термоокислительную и термическую стабильность с температурами разложения, превышающими 360 °С и 380 °С, соответственно (Таблица 4). Интересно рассмотреть, как меняется растворимость в *o*-ДХБ для этой серии олигомеров (Таблица 4). При появлении метоксильных и *n*-толильных заместителей у трифениламинового центра растворимость возрастает более чем в два раза. По сравнению с TPA, растворимость немного возрастет и при переходе к ЭД центрам на основе карбазола, но заметно снижается при замене TPA на TAT. Последнее можно объяснить плоской молекулярной геометрией триазатруксена, что приводит к сильному возрастанию π - π взаимодействий в блоке, даже несмотря на наличие трех солюбилизирующих этильных групп при TAT фрагменте.

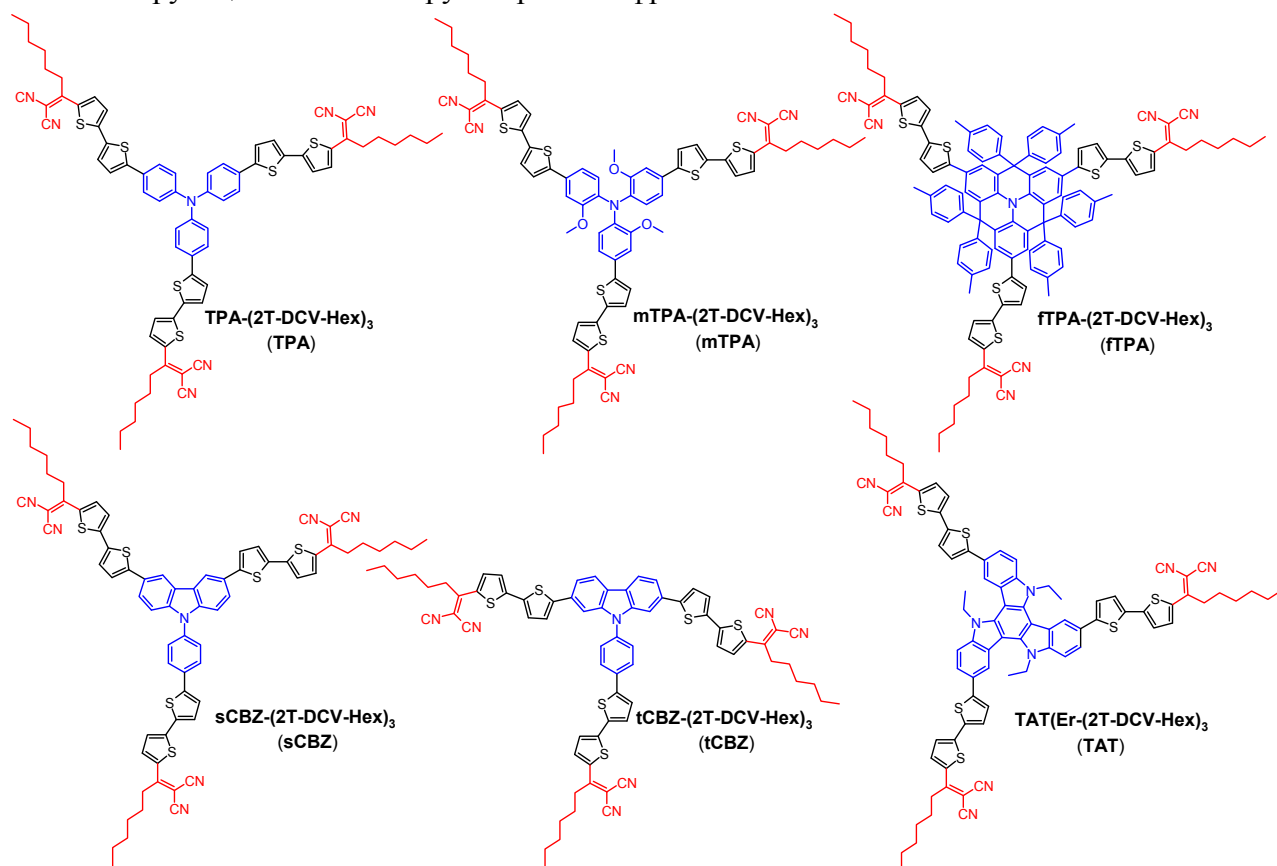


Рисунок 21 – Химические структуры звездообразных олигомеров, отличающихся типом разветвляющего ЭД центра

Таблица 4 – Растворимость и термические свойства звездообразных олигомеров, отличающихся типом разветвляющего ЭД центра

олигомер	χ , г/л	$T_{ст}$, °С	$T_{пл1}$, °С	$\Delta H_{пл1}$, Дж/г	$T_{пл2}$, °С	$\Delta H_{пл2}$, Дж/г	$T_{разл}$ (воздух/N ₂), °С
ТРА	20	64	–	–	–	–	383/390
mТРА	43	71	–	–	–	–	384/389
fТРА	49	137	300	34	–	–	400/406
sCBZ	24	66	–	–	–	–	379/397
tCBZ	30	64	120	7	120	5	379/389
ТАТ	5	–	231	42	223	24	365/380

Примечания: χ – растворимость в *o*-ДХБ; $T_{ст}$ – температура стеклования согласно термограммам ДСК второго нагрева; $T_{пл1}$ / $T_{пл2}$ и $\Delta H_{пл1}$ / $\Delta H_{пл2}$ температуры и теплоты плавления согласно термограммам ДСК первого и второго нагревов, соответственно; $T_{разл}$ – температура разложения (рассчитана как 5% потеря массы образцом).

Согласно рентгеноструктурному анализу в этой серии соединений лишь материал на основе олигомера с Т-образным карбазольным центром (**tCBZ**) обладает кристалличностью, тогда как все остальные материалы являются аморфными при комнатной температуре (Рисунок 22а) [П50]. Однако молекулы олигомеров **fТРА** и **ТАТ**, со «сшитым» трифениламиновым и плоским триазатруксеновым центрами, способны упорядочиваться при нагревании с образованием кристаллических фаз, что хорошо видно на ДСК термограммах первого нагрева (Рисунок 22б). Предварительный термический отжиг позволяет получить из них полностью кристаллические материалы (Рисунок 22а). Как и следовало ожидать, кристаллизация из расплава для большинства олигомеров затруднена, и на ДСК термограммах второго нагрева видны лишь фазовые переходы, соответствующие стеклованию (Рисунок 22в). Исключение составляют лишь олигомеры с Т-образным карбазольным (**tCBZ**) и плоским триазатруксеновым (**ТАТ**) центрами, для которых наблюдается холодная кристаллизация с последующим плавлением. Следует отметить, что $T_{ст}$ практически одинакова для олигомеров с трифениламиновым (ТРА) и карбазольными (**sCBZ** и **tCBZ**) центрами, но немного возрастает при переходе к **mТРА** с полярными метоксильными группами, и увеличивается более чем на 70 °С в случае **fТРА**. Последнее можно объяснить как возрастанием молекулярной массы, так и уменьшением подвижности фрагментов молекул за счет «сшивки» и появления объемных *n*-толильных заместителей.

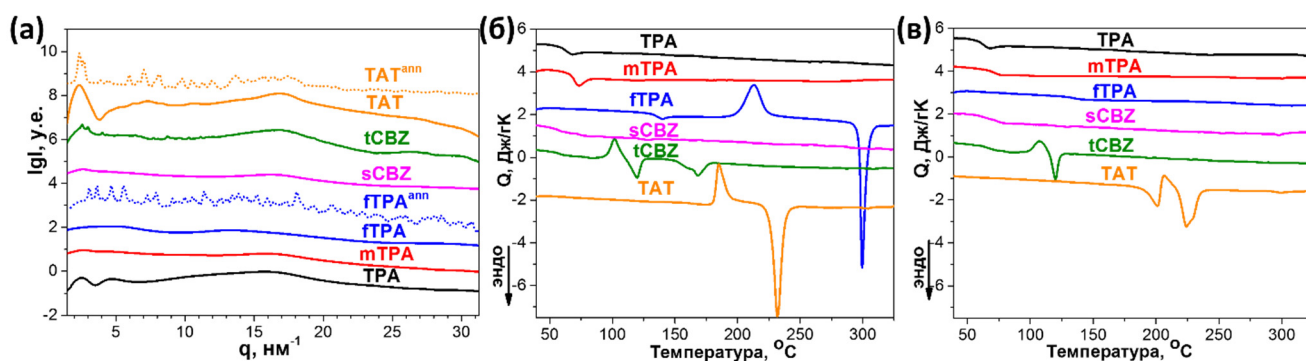


Рисунок 22 – (а) Дифрактограммы (кривые сдвинуты по оси интенсивности; пунктирные линии соответствуют предварительно отожжённным образцам) и термограммы ДСК (б) первого и (в) второго нагревов для звездообразных олигомеров, отличающихся типом ЭД центра

Природа ЭД центра оказывает заметное влияние на максимумы и край спектров поглощения как в растворе, так и в тонких пленках (Рисунок 23а,б). Сравнение энергий ВЗМО и НСМО уровней (Рисунок 23в), рассчитанных из потенциалов окисления и восстановления, соответственно, позволяет во многом понять причину данных различий. Поскольку окисление осуществляется преимущественно по ЭД фрагментам, а восстановление по концевым ЭА группам, то основное влияние типа ЭД центра на энергетические уровни проявляется в изменении энергии ВЗМО уровней, тогда как энергия НСМО уровней меняется незначительно (Рисунок 23в) [П26, П43, П50]. Чем сильнее ЭД способность центра, тем выше энергия ВЗМО уровня и меньше результирующая ширина запрещенной зоны и, как следствие этого, тем сильнее сдвинуты спектры поглощения в длинноволновую область. Сравнение полученных данных показывает, что наиболее слабыми ЭД центрами являются производные карбазола (**sCBZ**, **tCBZ**) и в результате олигомеры на их основе поглощают свет в более коротковолновой области спектра. Наиболее сильным ЭД центром является трифениламин с метоксильными группами (**mTPA**), которые за счет положительного индуктивного эффекта повышают его электронодонорную способность и спектр такого соединения наиболее сдвинут в красную область. По сравнению с растворами, в пленках спектры олигомеров уширены и смещены в длинноволновую область (Рисунок 23б). В этой серии выделяется своим наибольшим батохромным смещением спектр поглощения олигомера с плоским ТАТ центром, что можно связать со способностью его молекул кристаллизоваться и агрегировать в тонких пленках.

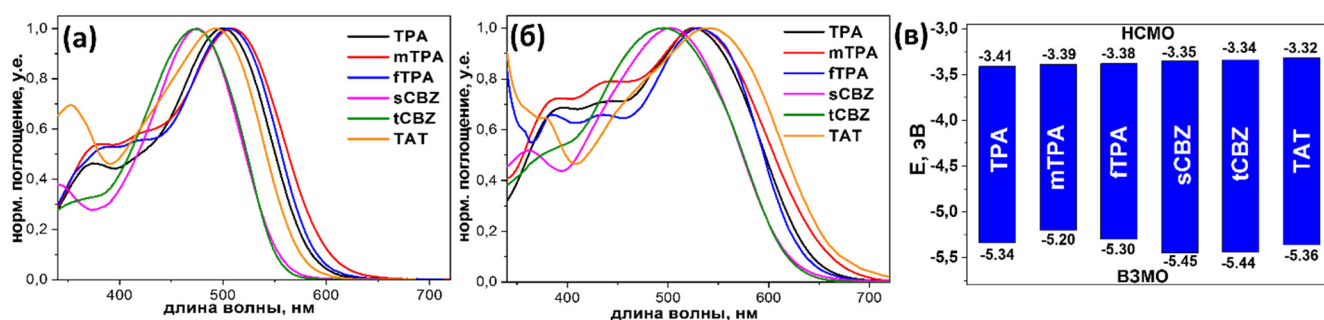


Рисунок 23 – Спектры поглощения (а) в разбавленных растворах *o*-ДХБ и (б) пленках, полученных из растворов *o*-ДХБ, и (в) энергии ВЗМО и НСМО уровней, рассчитанные из данных ЦВА, для звездообразных олигомеров, отличающихся типом ЭД центра

Подобные тенденции в изменении свойств можно проследить и в линейных Д–А олигомерах (Рисунок 6) [П14, П15, П17, П18, П29, П30, П36, П40, П55]. Ниже для некоторых из них суммированы параметры оптических свойств и значения энергий ВЗМО и НСМО уровней, рассчитанных из данных ЦВА (Таблица 5). Например, анализ данных позволяет сделать вывод о том, что используемые в данной работе для молекулярного дизайна линейных олигомеров ЭД центры можно также ранжировать по ЭД способности в порядке, представленном сверху вниз в Таблице 5. Наиболее высокий уровень ВЗМО (–5.65 эВ) имеет олигомер **2Т-(Т-DCV-Нex)₂**, который, с одной стороны, можно условно классифицировать как олигомер с битиофеновым ЭД центром и длиной сопряжения в один тиофеновый (Т) фрагмент [П40]. Последнее в значительной степени объясняет его более высокий уровень ВЗМО по сравнению с другими олигомерами, имеющими π -спейсер длиной в два тиофеновых (2Т) звена (см. Раздел 3.3). С другой стороны, его можно классифицировать как модельное соединение – кватротиофен с ЭА концевыми группами и без какого-либо дополнительного центрального ЭД фрагмента, что тоже хорошо объясняет его высоколежащий уровень ВЗМО.

Таблица 5 – Оптические и электрохимические свойства линейных олигомеров, отличающихся типом ЭД центра

олигомер	χ , г/л	λ_{\max}^a , нм	λ_{\max}^b , нм	λ_{edge}^b , нм	$E_g^{\text{opt}, c}$, эВ	ВЗМО ^c , эВ	НСМО ^c , эВ	E_g^{EC} , эВ
2Т-(Т-DCV-Hex)₂	8	498	514	660	1.88	-5.65	-3.35	2.30
BDT-(2Т-DCV-Me)₂	2	520	555/600	651	1.90	-5.56	-3.35	2.21
tCBZ-(2Т-DCV-Hex)₂	28	488	518	662	1.87	-5.49	-3.30	2.19
Т-(2Т(Oct)-DCV-Me)₂	>100	492	578/624	689	1.80	-5.43	-3.35	2.08
sCBZ-(2Т-DCV-Hex)₂	32	477	511	647	1.92	-5.34	-3.30	2.04
ТРА-(2Т-DCV-Ph)₂	24	510	543	684	1.81	-5.34	-3.42	1.92
DTS-Oct-(2Т-DCV-Hex)₂	24	564*	584/678*	790	1.57	-5.30	-3.35	1.95
CPDT-Oct-(2Т-DCV-Hex)₂	30	582*	596*	775	1.60	-5.29	-3.34	1.95
DTS-Oct-(2Т-DCV-Me)₂	5	562	622/705	805	1.54	-5.26	-3.33	1.93
DTP-Oct-(2Т-DCV-Me)₂	8	581	660	825	1.50	-5.20	-3.37	1.83
BDT-(3Т-DCV-Hex)₂	3	518	588/630	713	1.74	-5.38	-3.32	2.06
Т-(3Т(Oct)-DCV-Me)₂	>100	497	584/631	689	1.80	-5.28	-3.34	1.94
DTS-Oct-(3Т-DCV-Hex)₂	15	552*	587*	752	1.65	-5.16	-3.27	1.89

Примечания: λ_{\max} – максимум спектра поглощения; χ – растворимость в хлороформе; ^a измерено в разбавленных растворах хлороформа, * в растворах *o*-ДХБ; ^b измерено для тонких пленок, полученных из растворов хлороформа, * *o*-ДХБ; ^c ширина запрещенной зоны (E_g^{opt}) рассчитана из края поглощения (λ_{edge}) спектров поглощения в пленках по формуле: $E_g^{\text{opt}} = 1240 / \lambda_{\text{edge}}$; ^c значения энергий ВЗМО и НСМО, рассчитанные из потенциалов окисления (φ_{ox}) и восстановления (φ_{red}), измеренных методом ЦВА относительно насыщенного каломельного электрода; E_g^{EC} – электрохимическая ширина запрещенной зоны, рассчитанная по формуле $E_g^{\text{EC}} = E(\text{НСМО}) - E(\text{ВЗМО})$

При появлении в структуре подобного кватротиофена дополнительных центральных ЭД фрагментов, таких как бензодитиофен (**BDT-(2Т-DCV-Me)₂**), карбазол (**tCBZ-(2Т-DCV-Hex)₂**) или дальнейшем увеличении числа сопряженных звеньев с четырех до пяти тиофенов (**Т-(2Т(Oct)-DCV-Me)₂**), наблюдается заметное возрастание энергии ВЗМО уровней (до -5.43 эВ) и уменьшение ширины электрохимической запрещенной зоны с 2.29 эВ до 2.08 эВ. При использовании в качестве ЭД фрагмента трифениламина (**ТРА-(2Т-DCV-Ph)₂**), его карбазольного аналога (**sCBZ-(2Т-DCV-Hex)₂**), а также циклопентадитиофена (**CPDT-Oct-(2Т-DCV-Hex)₂**) или его ближайших аналогов, дитиеносилола (**DTS-Oct-(2Т-DCV-Hex)₂**) и дитиенопиррола (**DTP-Oct-(2Т-DCV-Me)₂**), значения энергии ВЗМО и E_g^{EC} олигомеров можно постепенно изменить вплоть до -5.2 эВ и до 1.82 эВ, соответственно. Это, в свою очередь, приводит и к уменьшению ширины оптической щели и сдвигу максимумов спектров поглощения олигомеров в длинноволновую область. Аналогичный тренд в изменении вышеперечисленных параметров наблюдается и при сравнении олигомеров **BDT-(3Т-DCV-Hex)₂** [П155], **Т-(3Т(Oct)-DCV-Me)₂** [П149] и **DTS-Oct-(3Т-DCV-Hex)₂** [П18]), отличающихся типом ЭД центра, но имеющих длину сопряжения в три (3Т), а не два (2Т), тиофеновых звена (Таблица 5).

Сравнение отдельных пар Д–А олигомеров линейного строения позволило выявить влияние не столько ЭД фрагментов, сколько, по сути, эффект отдельных атомов на комплекс

свойств таких молекулярных систем. Например, сравнение пары олигомеров **CPDT-Oct-(2T-DCV-Hex)₂** и **DTS-Oct-(2T-DCV-Hex)₂** (Таблица 5, Рисунок 24а) показало, что при замене в структуре таких соединений всего одного центрального атома, углерода на кремний, значения энергии молекулярных орбиталей почти не изменяются, а спектры поглощения близки в разбавленных растворах, но при этом существенно отличаются в тонких пленках (Рисунок 24б) [П18]. По сравнению с **CPDT-Oct-(2T-DCV-Hex)₂**, в случае олигомера **DTS-Oct-(2T-DCV-Hex)₂** в спектрах поглощения в виде плеча появляется дополнительная полоса поглощения в более длинноволновом диапазоне. Причина таких различий между двумя олигомерами во многом становится ясна при сравнении их ДСК–термограмм (Рисунок 24в) и морфологии тонких пленок (Рисунок 24г,д): **DTS-Oct-(2T-DCV-Hex)₂** имеет на 26 °С более высокую $T_{пл}$ при близких значениях $\Delta H_{пл}$, что косвенно указывает на его способность образовывать более упорядоченные кристаллические фазы и хорошо согласуется с данными атомно-силовой микроскопии для их тонких пленок, где, в отличие от гладкой однородной поверхности для **CPDT-Oct-(2T-DCV-Hex)₂**, в случае **DTS-Oct-(2T-DCV-Hex)₂**, наблюдается образование упорядоченных кристаллических агрегатов. Таким образом, появление дополнительной полосы поглощения в длинноволновом диапазоне спектра для **DTS-Oct-(2T-DCV-Hex)₂** может быть связано с процессами кристаллизации и агрегации молекул в блоке.

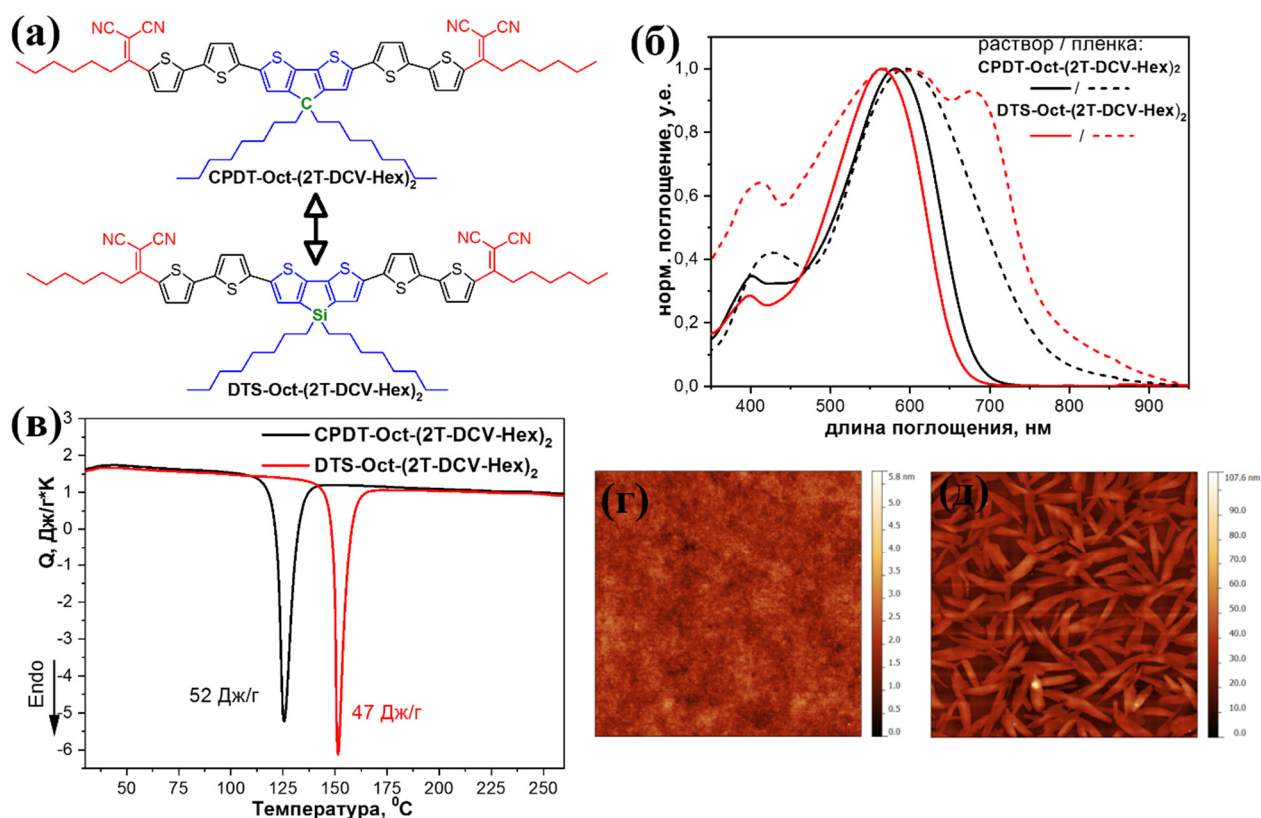


Рисунок 24 – (а) Химические структуры олигомеров **CPDT-Oct-(2T-DCV-Hex)₂** и **DTS-Oct-(2T-DCV-Hex)₂**, отличающихся природой центрального атома, их (б) спектры поглощения, (в) термограммы ДСК первого нагрева, (г) и (д) сканы (20×20 мкм) топографии поверхности АСМ тонких пленок, соответственно

Сравнение пары олигомеров **DTS-Oct-(2T-DCV-Me)₂** и **DTP-Oct-(2T-DCV-Me)₂** на основе дитиеносилольного и дитиенопиррольного ЭД центра позволило выявить, к каким изменениям в свойствах приводит замена центрального атома кремния на атом азота в таких молекулярных системах (Таблица 5, Рисунок 25) [П30].

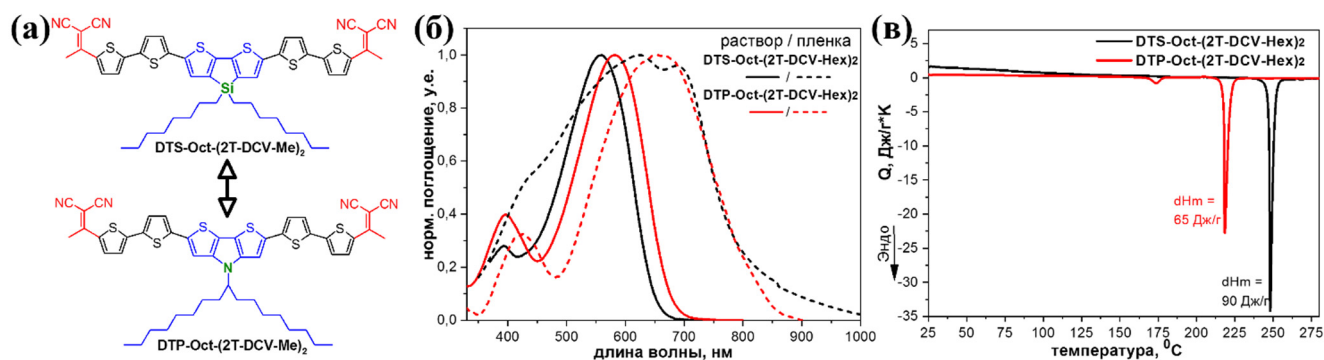


Рисунок 25 – (а) Химические структуры олигомеров **DTS-Oct-(2T-DCV-Me)₂** и **DTP-Oct-(2T-DCV-Me)₂**, отличающихся природой центрального атома, их (б) спектры поглощения и (в) термограммы ДСК первого нагрева

Как и в случае предыдущей пары, олигомер с дитиеносилольным ЭД центром (**DTS-Oct-(2T-DCV-Me)₂**) имеет более высокую $T_{пл}$, а также в 1.38 раз большее значение $\Delta H_{пл}$, что косвенно указывает на его повышенную способность образовывать упорядоченные кристаллические фазы по сравнению с **DTP-Oct-(2T-DCV-Me)₂**. Последнее хорошо согласуется как с более низкой растворимостью **DTS-Oct-(2T-DCV-Me)₂** (Таблица 5), так и с наличием в его спектре поглощения в пленке дополнительного плеча с максимумом при 705 нм по сравнению с **DTP-Oct-(2T-DCV-Me)₂** (Рисунок 25б). Появление в сопряженной молекулярной системе атома азота повышает ее электронодонорные свойства, что ведет к облегчению электрохимического окисления по сравнению как с аналогами на основе дитиеносилола, так и циклопентадитиофена и, как следствие этого, повышению уровня ВЗМО, при этом влияние на энергию НСМО не столь заметно (Таблица 5) [П30]. В результате в этой паре олигомер **DTP-Oct-(2T-DCV-Me)₂** обладает меньшей шириной запрещенной зоны.

Таким образом, тип центрального ЭД фрагмента оказывает существенное влияние на растворимость, энергию ВЗМО уровней, фазовое поведение, кристалличность и спектры поглощения как звездообразных, так и линейных олигомеров. Использование производных акридина (**fTPA**) и триазатруксена (**TAT**) – более жестких и плоских ЭД центров по сравнению с пропеллерообразным трифениламиноном, для молекулярного дизайна звездообразных олигомеров позволяет получать соединения, способные образовывать кристаллические фазы.

Таким образом, по Разделам 3.1–3.5 можно сделать следующий общий вывод: исследование растворимости, термических, оптических и электрохимических свойств полученных олигомеров в сравнении с их полными аналогами, имеющими стандартные дициановинильные группы, позволило установить ряд важных преимуществ разработанного класса соединений и выявить основные взаимосвязи между их свойствами и такими элементами химической структуры, как длина и химическая природа концевых заместителей при DCV группе, тип ЭД центра, длина олигодиофенового фрагмента и молекулярная топология. Выявленные закономерности позволяют в определенной степени предсказывать и тонко настраивать различные свойства подобных систем в широком диапазоне.

3.6. Сравнение свойств полученных Д-А олигомеров с аналогами, имеющими различные электроноакцепторные группы

Большой интерес представляет сравнение свойств разработанного класса олигомеров с ближайшими аналогами, имеющими такие хорошо известные ЭА группы, как цианоацетатную (CNA), роданиновую (Rh) и, уже ранее упомянутую, дициановинильную (DCV). В диссертационной работе отдельные сравнения были проведены на самых разных сериях

олигомеров [П7, П20, П25, П30, П31, П41, П43, П47, П49, П54, П60], но, пожалуй, наиболее информативным примером, позволяющим сравнить не только свойства, но и эффективность оптоэлектронных устройств (см. Раздел 4.1.5), представляется сравнение четырех звездообразных олигомеров на основе трифениламина (Рисунок 26а).

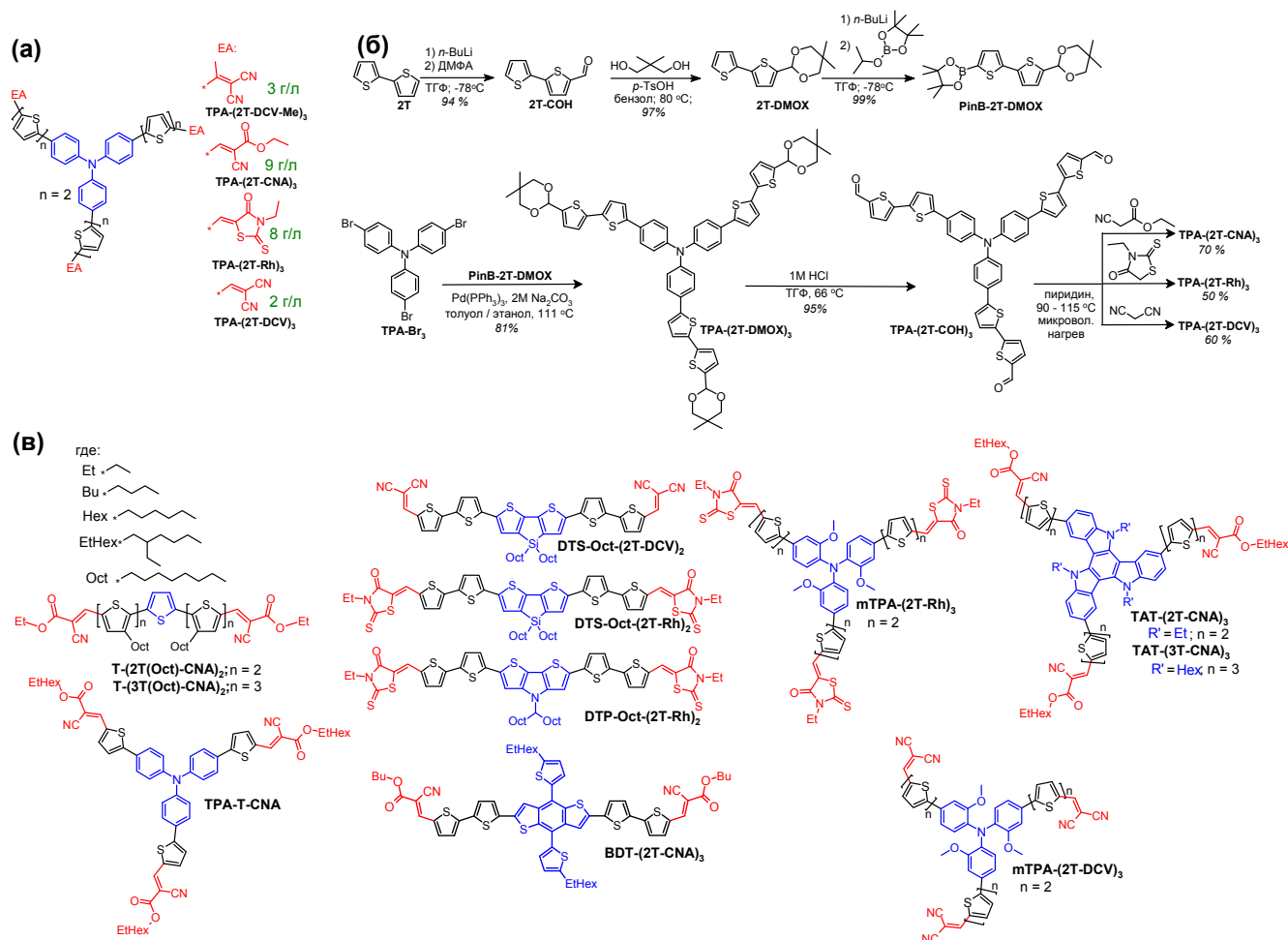


Рисунок 26 – (а) Химические структуры и значения растворимости в *o*-ДХБ для олигомера **TPA-(2T-DCV-Me)₃** и его ближайших аналогов с CNA, Rh и DCV электроноакцепторными группами: **TPA-(2T-CNA)₃**, **TPA-(2T-Rh)₃** и **TPA-(2T-DCV)₃**; (б) схема синтеза олигомеров **TPA-(2T-CNA)₃**, **TPA-(2T-Rh)₃** и **TPA-(2T-DCV)₃**; (в) химические структуры олигомеров с CNA, Rh и DCV группами, также полученных в ходе диссертационной работы

Стоит отметить, что разработанная в данной работе универсальная схема синтеза олигомеров с Alk-, Ph- и FPh-DCV электроноакцепторными группами (см. Раздел 2) может быть использована и для синтеза олигомеров с различными ЭА фрагментами с активной метиленовой группой, прекурсором которых являются альдегиды (Рисунок 26б) [П20, П23]. Основная разница здесь только в первой стадии, где проводится реакция формилирования, а не ацилирования. С использованием этой универсальной схемы были получены более десятка различных Д-А олигомеров (Рисунок 26а,в), свойства которых изучались и сравнивались с их полными аналогами, имеющими Alk-DCV ЭА группы [П6, П7, П20, П25, П7, П26 П30, П31, П41, П43, П47, П49, П54]. Стоит отметить, что попытка синтеза ряда таких соединений из кетоновых прекурсоров также была предпринята в рамках диссертационной работы, но из-за низких выходов целевых продуктов даже при использовании стерически незатруднённых кетонов и более жёстких условий реакции [П59] от развития этого направления было решено отказаться.

Сравнение термических свойств серии звездообразных олигомеров, отличающихся только типом концевой ЭА группы (Рисунок 26а), показало, что олигомер с Me-DCV ЭА группой превосходит ближайшие аналоги по термической стабильности (Рисунок 27а), поскольку он обладает более высокими $T_{разл}$ как на воздухе, так и в азоте [П7]. Кроме того, **TPA-(2T-DCV-Me)₃** выделяется среди аналогов сочетанием высокой температуры ($T_{пл} = 276$ °С) и энтальпии ($\Delta H_{пл} = 82$ Дж/г) плавления, что говорит о способности его молекул образовывать более высокоупорядоченные кристаллические структуры в блоке (Рисунок 27б) [П6, П7, П15]. Напротив, **TPA-(2T-Rh)₃**, с относительно объемными Rh ЭА группами, является аморфным материалом с $T_{ст} 146$ °С, что также выделяет его в этой серии соединений [П20]. В отличие от аналогов, имеющих одностадийный и необратимый процесс электрохимического восстановления (Рисунок 27д), **TPA-(2T-DCV-Me)₃** восстанавливается в две стадии, первая из которых является полностью обратимой, что связано со стабилизацией анион-радикалов и обсуждалось выше (см. Раздел 3.2) [П6, П7, П15]. Таким образом, **TPA-(2T-DCV-Me)₃** по сравнению с аналогами помимо повышенной термической стабильности обладает еще и более высокой электрохимической стабильностью. Тип концевых ЭА групп не оказывает заметного влияния на процесс окисления, поскольку оно идет в основном по трифениламин-тиофеновым фрагментам [П20, П31, П43]. В результате все олигомеры в данной серии имеют близкие потенциалы окисления, и, как следствие этого, близкие значения энергии ВЗМО уровней (Рисунок 27е). Напротив, поскольку восстановление идет в основном по ЭА фрагменту [П20, П31, П43, П47, П49], то именно его природа влияет на потенциалы восстановления и значения энергии НСМО уровней, сравнение которых позволяет сделать вывод о том, что рассматриваемые группы отличаются по ЭА силе, которая увеличивается в следующем порядке: CNA, DCV-Me, Rh, DCV. Как следствие, в этом же порядке уменьшается и результирующая ширина E_g^{EC} (Рисунок 27е), что хорошо согласуется с данными абсорбционной спектроскопии как в растворах (Рисунок 27в), так и в тонких пленках (Рисунок 27г).

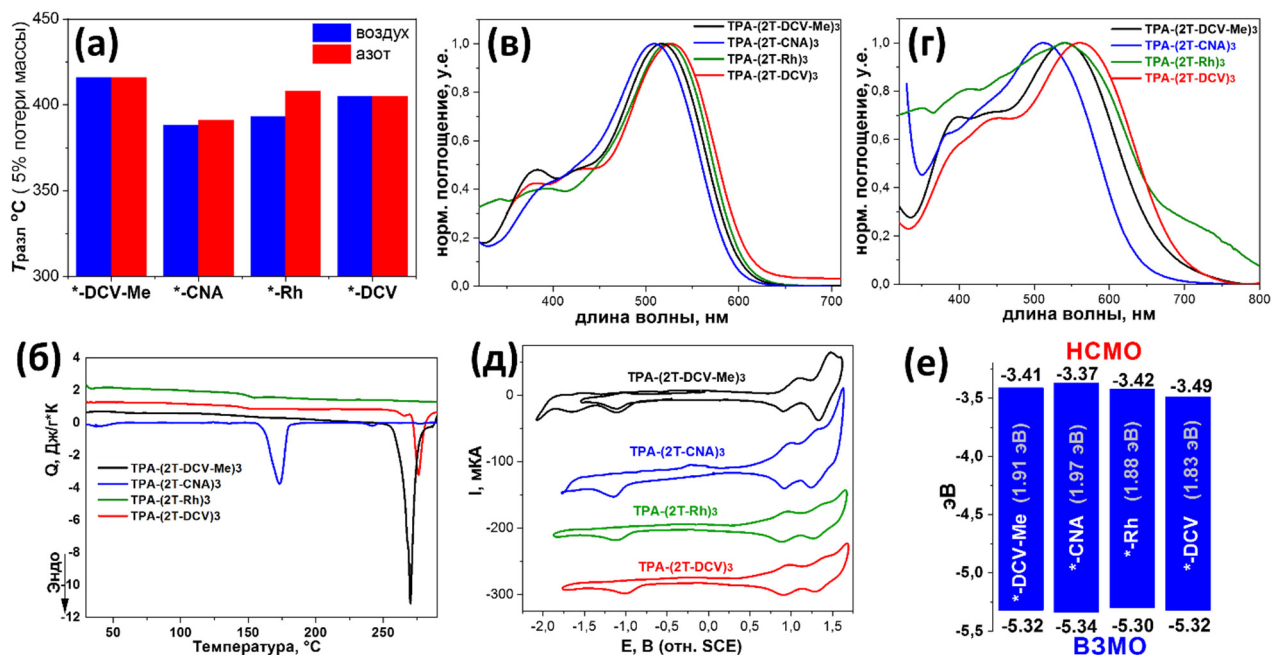


Рисунок 27 – (а) $T_{разл}$ (5% потеря массы) по ТГА, (б) ДСК термограммы, спектры поглощения (в) в разбавленных растворах ТГФ и (г) тонких пленках, полученных из растворов, (д) кривые ЦВА и (е) диаграмма энергетических уровней для **TPA-(2T-DCV-Me)₃** и его ближайших аналогов с CNA, Rh и DCV ЭА группами: **TPA-(2T-CNA)₃**, **TPA-(2T-Rh)₃** и **TPA-(2T-DCV)₃**

Немаловажным преимуществом олигомеров с Alk-DCV группами, в принципе, и олигомера **TPA-(2T-DCV-Me)₃**, в частности, является еще и превосходящие по сравнению с аналогами фотовольтаические свойства, что будет рассмотрено в следующем разделе. Таким образом, было продемонстрировано, что разработанная схема синтеза может быть использована и для получения Д-А производных олиготиофенов с различными ЭА группами. Варьирование типа концевых ЭА групп позволяет тонко настраивать комплекс физико-химических свойств таких соединений, менять энергию их НСМО уровней, спектры поглощения и излучения (будет показано в Разделе 4.4.1).

4. Основные области применения разработанных Д-А олигомеров и их аналогов

Полученная библиотека Д-А олигомеров с интересными физико-химическими свойствами представляет большой интерес для практического применения в самых разных областях. Перспективы применения полученных в ходе работы олигомеров с Alk-, Ph-, Ph-DCV группами, а также их ближайших аналогов с различным типом ЭА групп как в некоторых достаточно известных областях, так и в совершенно новых, будут рассмотрены ниже.

4.1. Донорные фотоактивные материалы в органических солнечных батареях

Поскольку практически все полученные в рамках диссертационной работы олигомеры обладают эффективным поглощением солнечного света в видимом спектральном диапазоне и достаточно низколежащими уровнями ВЗМО (в основном в диапазоне от -5.2 эВ до -5.6 эВ), то они могут быть использованы в качестве донорных материалов (полупроводников р-типа) в фотоактивном слое ОФЭ с объемным гетеропереходом в смеси с подходящим акцепторным материалом (полупроводником n-типа). Для оценки перспективности их использования в данной области, большинство полученных в рамках диссертации олигомеров, а также их полных аналогов с обычной DCV группой были протестированы в смеси с таким известным фуллереновым акцептором, как PC₇₁BM. Фотовольтаические свойства синтезированных олигомеров изучались на образцах ОФЭ со слоистой структурой следующего типа: стекло/ITO/PEDOT:PSS/олигомер:PCBM/Ca/Ag(Al)ⁱ. В таком ОФЭ активный слой представляет собой бинарную смесь разработанных олигомеров с PC₇₁BM. Образцы ОФЭ изготавливали следующим образом: на очищенные стеклянные подложки с ITO наносили слой PEDOT:PSS толщиной ≈ 50 нм, после чего на отожжённый слой PEDOT:PSS наносили фотоактивный слой из раствора в *o*-дихлорбензоле ножевым методом или методом вращающейся подложки, далее методом термического вакуумного напыления наносили слои кальция (толщиной ≈ 5 нм) (для фуллереновых ОФЭ) и алюминия/серебра (толщиной ≈ 100 нм). Измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) проводили сразу после напыления металлических электродов (кальция, покрытого алюминием или серебром) в боксе с инертной атмосферой при освещении имитатором солнечного излучения с интенсивностью 100 мВт/см^2 (спектр AM1.5G). Площадь ОФЭ варьировалась в диапазоне от 3 до 11 мм². Измерения спектров внешней квантовой эффективности (ВКЭ) проводили сразу после измерения ВАХ. Дырочная или электронная подвижность полученных материалов в чистом виде или в фотовольтаических смесях с акцептором была измерена методом тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ). Стоит также отметить, что для каждого нового олигомера сначала проводился подбор оптимального массового соотношения донор : акцептор, а затем – дальнейшая оптимизация

ⁱ Изготовление и измерение характеристик фотовольтаических ячеек осуществлялось совместно с коллегами из Institute of Materials for Electronics and Energy Technology (I-MEET), Friedrich-Alexander-University (Германия) и Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Физический факультет.

устройств, если это было возможно и целесообразно. Для оптимизации морфологии активного слоя применяли методы термического отжига и отжига в парах растворителя. Далее в работе будут сравниваться только оптимальные для каждого из олигомеров характеристики ОФЭ.

Поскольку полученные олигомеры отличаются самыми разными параметрами химической структуры, то полученные в данной работе результаты позволяют установить ряд важных взаимосвязей структура – свойства – параметры фотовольтаических устройств как для разработанного нового класса олигомеров с Alk-, Ph- и FPh-DCV группами, так и, в принципе, для Д–А олигомеров.

4.1.1. Влияние длины алкильных заместителей при DCV на фотовольтаические свойства олигомеров

Сравнение серии звездообразных олигомеров, отличающихся длиной алкильного заместителя при DCV группе (см. Раздел 3.1.1) показало, что ОФЭ на их основе обладают более высокими выходными параметрами по сравнению с аналогичным устройством на основе модельного олигомера с обычными DCV группами – ТРА-(2Т-DCV)₃ (Рисунок 28, Таблица 6) [П6, П7, П15].

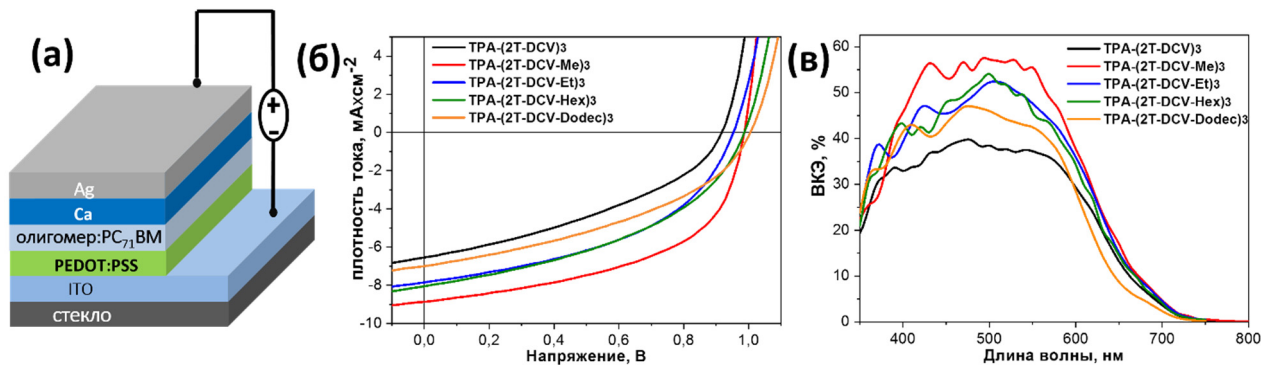


Рисунок 28 – (а) Архитектура, (б) вольтамперные характеристики и (в) спектры внешней квантовой эффективности ОФЭ на основе PC₇₁BM и звездообразных олигомеров, отличающихся длиной конечных алкильных заместителей при DCV группе

Таблица 6 – Параметры ОФЭ на основе PC₇₁BM и звездообразных олигомеров, отличающихся длиной конечных алкильных заместителей при DCV группе

Олигомер в активном слое	V_{xx} , В	$J_{кз}$, мА·см ⁻²	FF, %	КПД, %	μ_h , см ² В ⁻¹ с ⁻¹
ТРА-(2Т-DCV) ₃	0.92	6.5	38	2.30	7.98×10^{-5}
ТРА-(2Т-DCV-Me) ₃	0.98	8.7	56	4.76	4.65×10^{-4}
ТРА-(2Т-DCV-Et) ₃	0.96	7.9	46	3.47	2.26×10^{-4}
ТРА-(2Т-DCV-Hex) ₃	0.98	8.0	44	3.46	7.45×10^{-5}
ТРА-(2Т-DCV-Dodec) ₃	1.00	7.0	41	2.87	1.94×10^{-6}

Примечания: V_{xx} – напряжение холостого хода, $J_{кз}$ – ток короткого замыкания, FF – фактор заполнения, КПД – коэффициент эффективности преобразования солнечного света в электрический ток, μ_h – дырочная подвижность фотоактивного слоя (среднее значение для двух толщин активного слоя), измеренная методом ТОПЗ.

Сравнение выходных параметров ОФЭ показывает, что КПД устройства на основе ТРА-(2Т-DCV-Me)₃ более чем в два раза выше по сравнению с аналогичным на основе ТРА-(2Т-DCV)₃, 4.76 % против 2.30 %, соответственно. Однако КПД устройств заметно и закономерно снижается с возрастанием длины алкильных заместителей при DCV группе и, в

случае ОФЭ на основе олигомера **ТРА-(2Т-DCV-Dodec)₃**, составляет уже 2.87 %. Объяснением данному тренду может служить снижение дырочной подвижности (μ_h) фотоактивного слоя, за которую в основном отвечает донорный материал (Таблица 6). Очевидно, что с увеличением длины алкильных заместителей снижаются межмолекулярные взаимодействия (данный факт хорошо согласуется с данными растворимости и ДСК, см. Раздел 3.1.1) и увеличивается расстояние между ароматическими фрагментами соседних молекул, что и приводит к более медленному транспорту дырок. Стоит отметить, что использование стандартных для этого типа устройств методов постобработки фотоактивного слоя, таких, как термический отжиг и отжиг в парах растворителя, не оказало положительного влияния на выходные характеристики ОФЭ, что можно связать с аморфностью или низкой кристалличностью звездообразных олигомеров на основе ТРА.

Схожие закономерности были найдены и при исследовании фотовольтаических свойств олигомеров линейного строения на основе DTS, свойства которых детально были рассмотрены выше (см. Раздел 3.1.2) [П5, П15–П17]. В этой серии олигомеров также наименьший КПД (1.1%) имел ОФЭ на основе модельного олигомера с обычной DCV группой (**DTS-Oct-(2Т-DCV)₂**) (Таблица 7). Тогда как КПД устройства на основе его полного аналога с Me-DCV группой (**DTS-Oct-(2Т-DCV-Me)₂**) был выше в четыре раза и достигал 4.5%. Дальнейшее увеличение длины как концевых, так и центральных алкильных групп в структуре подобных олигомеров приводило к снижению значений μ_h фотоактивного слоя (Рисунок 29а) и КПД ОФЭ, но, тем не менее, эффективность устройств оставалась значительно выше, чем у модельного соединения.

Как уже было отмечено ранее (Раздел 3.1.2), важным отличием линейных олигомеров от звездообразных на основе трифениламина является их высокая кристалличность, что позволяет более эффективно, чем в случае звездообразных олигомеров, являющихся в основном аморфными материалами, применять методы отжига (термического или в парах растворителя) для постобработки фотоактивного слоя (Таблица 7).

Таблица 7 – Параметры ОФЭ на основе РС₇₁ВМ и линейных олигомеров с дитиеносилольным центральным ЭД центром, отличающихся длиной концевых алкильных заместителей при DCV группе, а также длиной и разветвленностью центральных алкильных фрагментов

олигомер в активном слое	отжиг	V_{xx} , В	$J_{кз}$, мА см ²	FF, %	КПД, %
DTS-Oct-(2Т-DCV)₂	нет	0.78	3.5	40	1.1
	да	0.84	4.0	43	1.5
DTS-Oct-(2Т-DCV-Me)₂	нет	0.85	8.7	61	4.5
	да	0.90	10.0	69	6.2
DTS-Oct-(2Т-DCV-Et)₂	нет	0.90	8.6	44	3.4
	да	0.90	8.8	53	4.2
DTS-Oct-(2Т-DCV-Hex)₂	нет	0.95	5.8	35	1.9
	да	0.15	3.6	32	0.2
DTS-EtHex-(2Т-DCV-Me)₂	нет	0.88	5.7	52	2.6
	да	0.90	7.2	63	4.1
DTS-Dec-(2Т-DCV-Me)₂	нет	0.84	8.0	54	3.6
	да	0.90	8.3	62	4.6

В результате тридцатисекундного отжига фотоактивного слоя в парах хлороформа была заметно повышена эффективность всех устройств кроме ОФЭ на основе олигомера **DTS-Oct-(2Т-DCV-Hex)₂** [П17]. Например, в случае олигомера **DTS-Oct-(2Т-DCV-Me)₂**, КПД устройств повысился почти на треть, с 4.5% до 6.2%. Отжиг в парах растворителя может

способствовать большему упорядочению молекул, повышать степень кристалличности и менять размер фаз донора и акцептора и т.п., что конечно же может оказывать влияние на эффективность генерации, разделения и последующего транспорта заряда в фотоактивном слое. Сравнение значений подвижности зарядов, измеренных до и после отжига, показывает, что возрастает скорость как электронного, так и дырочного транспорта в фотоактивном слое (Рисунок 29а) [П17].

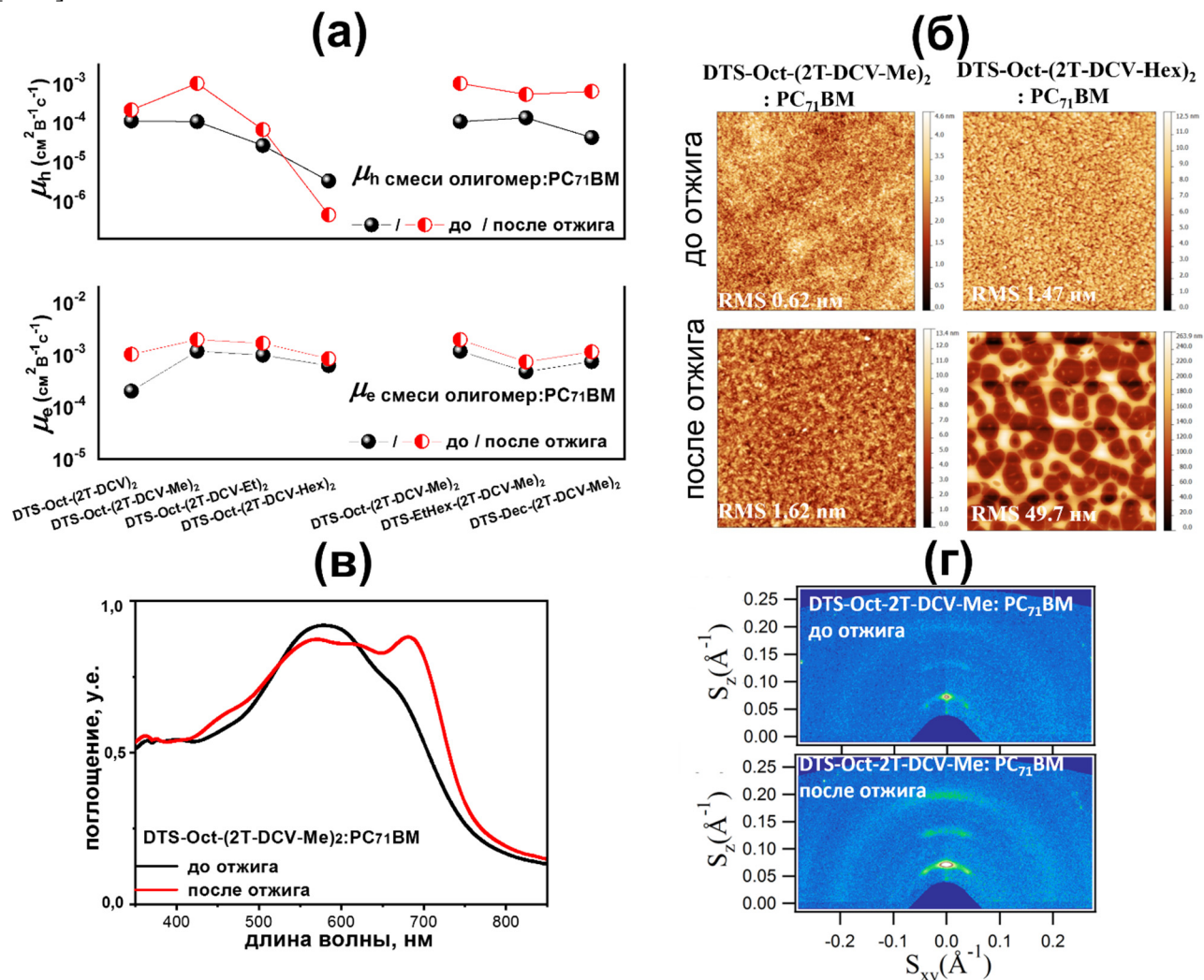


Рисунок 29 – (а) Дырочная и электронная подвижность фотоактивного слоя на основе смеси олигомер:PC₇₁BM до и после отжига в парах хлороформа, (б) АСМ поверхности пленок (размер скана 5×5 μm) смесей олигомеров **DTS-Oct-(2T-DCV-Me)₂** и **DTS-Oct-(2T-DCV-Hex)₂** с PC₇₁BM до и после отжига в парах хлороформа, (в) спектры поглощения и (г) картины широкоугольного рентгеновского рассеяния при скользящем падении пучка для фотоактивного слоя **DTS-Oct-(2T-DCV-Me)₂:PC₇₁BM** до и после отжига в парах хлороформа

Также по данным АСМ можно наблюдать изменение морфологии поверхности пленок [П17]. Например, после отжига в парах растворителя изменяется размер фаз доменов и повышается шероховатость поверхности в случае смеси **DTS-Oct-(2T-DCV-Me)₂:PC₇₁BM** (Рисунок 29б). Влияние отжига также можно зарегистрировать по изменению спектра поглощения фотоактивного слоя (Рисунок 29в). При смешении с PC₇₁BM максимумы спектров поглощения олигомера **DTS-Oct-(2T-DCV-Me)₂** смещаются в коротковолновую область, что можно связать с затруднённой кристаллизацией молекул олигомера в присутствии PC₇₁BM. Однако после отжига в парах растворителя наблюдается возрастание интенсивности полос в

длинноволновой области спектра и батохромное смещение их максимумов, что говорит о дополнительной кристаллизации молекул донорного олигомера. Последнее подтверждается данными по исследованию фотоактивного слоя до и после отжига методом широкоугольного рентгеновского рассеяния при скользящем падении пучка (Рисунок 29г). Результаты однозначно свидетельствуют об увеличении кристалличности присутствовавших изначально фаз донорного и акцепторного материалов после процедуры отжига в парах растворителя [П17].

Негативное влияние отжига было найдено лишь для ОФЭ на основе **DTS-Oct-(2T-DCV-Hex)₂** – олигомера с самыми длинными концевыми группами и самой высокой растворимостью в рассматриваемой серии соединений (см. Раздел 3.1.2). В результате этого при отжиге его смеси с PC₇₁BM в парах хлороформа, происходит чрезмерное укрупнение фаз донорного материала (Рисунок 29б), что приводит к снижению эффективности дырочного транспорта (Рисунок 29а) и его сбалансированности с транспортом электронов, что конечно же негативно сказывается на эффективности работы ОФЭ [П17].

Таким образом, впервые была продемонстрирована возможность использования олигомеров с Alk-DCV группами в качестве донорных материалов в ОСБ с объемным гетеропереходом в смеси с PC₇₁BM в качестве акцептора. Было найдено, что эффективность ОФЭ на основе разработанных олигомеров заметно превышает КПД таких же устройств на основе олигомеров с обычными DCV группами. Впервые было показано, что изменение длины алкильного заместителя при DCV группе является эффективным инструментом для регулирования фотовольтаических свойств. Уменьшение длины алкильного заместителя приводит к возрастанию подвижности зарядов и выходных характеристик ОФЭ.

4.1.2. Влияние типа заместителя при DCV на фотовольтаические свойства олигомеров

Исследование серии из четырех звездообразных олигомеров на основе трифениламина (**TPA-(2T-DCV)₃**, **TPA-(2T-DCV-Hex)₃**, **TPA-(2T-DCV-Ph)₃** и **TPA-(2T-DCV-PhF)₃**), подробно рассмотренной ранее в Разделе 3.2, в качестве донорных материалов в смеси с PC₇₁BM в ОФЭ с объемным гетеропереходом позволило впервые выявить влияние типа заместителя при DCV группе на фотовольтаические свойства [П31, П35]. Сравнение ОФЭ на основе данных четырех олигомеров показало, что наихудшие характеристики (КПД = 2.3%) в данной серии имеют устройства на основе модельного олигомера с обычной DCV группой – **TPA-(2T-DCV)₃** (Рисунок 30а). При переходе от него к **TPA-(2T-DCV-Hex)₃** и далее к **TPA-(2T-DCV-Ph)₃** возрастают все выходные параметры ОФЭ, достигая КПД в 4.36%. Такое возрастание связано со многими факторами, главными из которых являются различия в морфологии фотоактивного слоя, эффективности транспорта и разделения зарядов [П31]. Однако при переходе от **TPA-(2T-DCV-Ph)₃** к **TPA-(2T-DCV-PhF)₃** КПД устройств заметно снижается, до 3.3%, несмотря на практически одинаковые значения дырочной подвижности фотоактивного слоя для этой пары олигомеров (Рисунок 30а). Объяснением этому могут быть отличия в морфологии фотоактивного слоя, которые не были заметны при исследовании поверхности пленок стандартными методами микроскопии [П35]. Измерение и анализ углов смачивания отдельно для пленок из чистого олигомера, PC₇₁BM и их смесей (Рисунок 30б) позволяет предположить, что в случае устройства на основе **TPA-(2T-DCV-PhF)₃** большая часть молекул донора в фотоактивном слое сосредоточена на поверхности близ материала катода, тем самым препятствуя эффективному транспорту электронов от фаз акцептора PC₇₁BM [П35].

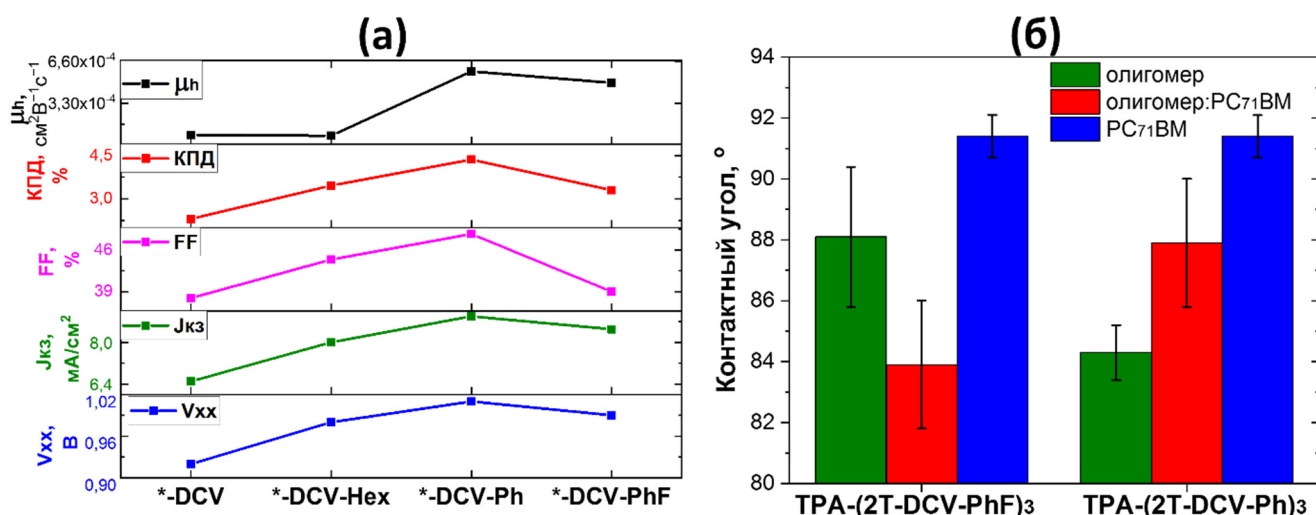


Рисунок 30 – (а) Значения дырочной подвижности и выходные параметры ОФЭ на основе серии олигомеров (TPA-(2T-DCV)₃, TPA-(2T-DCV-Hex)₃, TPA-(2T-DCV-Ph)₃, TPA-(2T-DCV-PhF)₃), отличающихся типом заместителя при DCV группе; (б) углы смачивания для пленок из олигомеров TPA-(2T-DCV-Ph)₃ и TPA-(2T-DCV-PhF)₃, PC₇₁BM и их смесей

Таким образом, результаты работы показали, что наиболее перспективными типом разработанных ЭА фрагментов для дизайна донорных материалов ОФЭ с объемным гетеропереходом в смеси с PC₇₁BM можно считать Ph-DCV и Alk-DCV группы.

4.1.3. Влияние длины сопряжения олиготиофенового спейсера на фотовольтаические свойства олигомеров

Одним из наиболее значимых параметров в молекулярном дизайне Д–А олигомеров является длина сопряженного π -спейсера, поэтому изучение влияния длины олиготиофенового фрагмента на фотовольтаические свойства разработанных соединений являлось важной задачей работы и было тщательно исследовано на разных сериях олигомеров: как звездообразной [П7, П8, П13, П15, П22, П23, П51], так и линейной архитектуры [П15, П17, П18, П49]. Наиболее фундаментальным можно считать сравнение выходных параметров ОФЭ на основе серии из пяти соединений (0Т, 1Т, 2Т, 3Т, 4Т), свойства которых были подробно изучены в Разделе 3.3 [51]. Анализ результатов тестирования в ОФЭ для данной серии показал, что длина олиготиофенового π -спейсера является крайне эффективным инструментом для настройки всех выходных параметров ОФЭ, включая $V_{хх}$, $J_{кз}$ и КПД (Таблица 8). Следует отметить, что из-за низкой растворимости олигомера с кватротиофеновым спейсером (4Т), получить на его основе работающий фотоактивный слой ОФЭ не удалось. Результаты работы показали, что появление тиофенового π -спейсера между ТРА и Alk-DCV фрагментами на порядки увеличивает КПД устройств, так при переходе от модельного соединения 0Т к олигомеру 2Т КПД устройств возрастает с 0.10% до 3.59%. Анализ выходных параметров показывает, что увеличение КПД при переходе от 0Т к 2Т происходит в основном за счет возрастания $J_{кз}$. Поскольку с увеличением длины спейсера происходит смещение спектров поглощения из синей в зеленую и желтую область видимого спектра, т.е. в диапазон, где солнечное излучение более интенсивно, то это ведёт к большему числу поглощаемых ОФЭ фотонов и, вследствие этого, большей плотности вырабатываемого им тока. Однако дальнейшего роста КПД при переходе от 2Т к 3Т не происходит, что можно, с одной стороны, объяснить схожими диапазонами спектров поглощения олигомеров 2Т и 3Т, а с другой, снижением $V_{хх}$ с увеличением длины олиготиофенового

фрагмента. Последнее тем больше, чем больше разница между энергией ВЗМО донорного олигомера и НСМО акцептора PC₇₁BM, а поскольку с увеличением длины олиготиофенового фрагмента происходит возрастание энергии ВЗМО, то это ведет к снижению V_{xx} .

Таблица 8 – Параметры ОФЭ на основе PC₇₁BM и звездообразных олигомеров, отличающихся длиной концевых алкильных заместителей при DCV группе

олигомер	$J_{кз}$, мА/см ²	V_{xx} , В	FF, %	КПД, %	$\mu_h \times 10^{-4}$, см ² В ⁻¹ с ⁻¹
0Т	0.37	0.89	31	0.10	4.3
1Т	4.14	1.04	32	1.37	4.9
2Т	8.03	0.99	45	3.59	9.8
3Т	7.30	0.90	51	3.31	9.7

Примечания: μ_h – дырочная подвижность фотоактивного слоя (среднее значение для двух толщин активного слоя), измеренная методом ТОПЗ.

Таким образом, было показано, что оптимальной длиной сопряженного олиготиофенового π -спейсера в Д-А олигомерах для использования в органической фотовольтаике является длина, равная двум или трем сопряженным тиофеновым звеньям.

4.1.4. Влияние молекулярной топологии на фотовольтаические свойства олигомеров

Сравнение выходных параметров ОФЭ на основе молекул, отличающихся молекулярной топологией, позволило выявить, какой тип молекулярной организации более или менее перспективен для применения в органической фотовольтаике (Таблица 9). Например, сравнение трех олигомеров (ТРА-2Т-DCV-Ph, ТРА-(2Т-DCV-Ph)₂, ТРА-(2Т-DCV-Ph)₃), отличающихся только числом ветвей при трифениламиновом центре (см. Раздел 3.4) [П33], позволило сделать вывод о том, что наиболее перспективными классами олигомеров для использования в ОФЭ с объемным гетеропереходом, фотоактивный слой которых получается растворными методами, являются симметричные олигомеры линейного и звездообразного строения. ОФЭ на их основе имеют примерно вдвое больший КПД, что можно объяснить более оптимальной морфологией фотоактивного слоя (об этом косвенно свидетельствуют возросшие значения FF и V_{xx}) и большей плотностью тока (т.к. спектры поглощения ТРА-(2Т-DCV-Ph)₂ и ТРА-(2Т-DCV-Ph)₃ сдвинуты в красную область по сравнению с ТРА-2Т-DCV-Ph (Раздел 3.4, Рисунок 20), то происходит более эффективное поглощение солнечного света фотоактивным слоем, что ведет к возрастанию $J_{кз}$). Аналогичный вывод можно сделать и при сравнении характеристик ОФЭ для пары олигомеров с несимметричной линейной и симметричной звездообразной молекулярной топологией, ТРА-2Т-DCV-Me [П27] и ТРА-(2Т-DCV-Me)₃ [П6, П7], соответственно.

Однако, благодаря меньшим по сравнению с симметричными аналогами молекулярным массам, к преимуществам несимметричных Д-А олигомеров можно отнести возможность получать фотоактивный слой на их основе не только растворными технологиями, но и методами вакуумного напыления, которые также активно используются в промышленности. Причем полученные таким способом ОФЭ на основе несимметричных соединений в смеси с фуллереновым акцептором C₇₀ имеют существенно более высокие выходные параметры по сравнению с ОФЭ, полученными растворными методами (Таблица 9), что может быть связано с образованием отличной и более оптимальной морфологии при нанесении фотоактивного слоя осаждением из вакуума [П45].

Таблица 9 – Параметры ОФЭ на основе PC₇₁BM и олигомеров с трифениламиноновым ЭД центром, отличающихся типом молекулярной топологии

Олигомер в активном слое	V_{xx} , В	J_{kz} , мА·см ⁻²	FF, %	КПД, %
ТРА-2Т-DCV-Ph	0.92	6.5	38	2.30
ТРА-(2Т-DCV-Ph) ₂	0.99	9.7	45	4.36
ТРА-(2Т-DCV-Ph) ₃	1.00	9.9	47	4.61
ТРА-2Т-DCV-Me	0.90	5.7	35	1.80
ТРА-(2Т-DCV-Me) ₃	0.98	8.7	56	4.76
ТРА-Т-DCV-PhF	0.97	4.9	31	1.50
ТРА-Т-DCV-Ph	0.93	5.2	32	1.53
ТРА-(2Т-DCV-Me) ₃ *	0.79	7.8	35	2.20
ТРА-Т-DCV-PhF*	0.99	8.1	46	3.67
ТРА-Т-DCV-Ph*	0.93	11.0	50	5.11

Примечание: *фотоактивный слой получен методом вакуумной сублимации при использовании следующей архитектуры ОФЭ: ITO/MoO₃/олигомер:С₇₀/батокупроин /Al

Весьма высокие характеристики (КПД = 5.11%) были получены для ОФЭ на основе ТРА-Т-DCV-Ph (Таблица 9, Рисунок 31а), что близко к рекордным значениям для ОФЭ с подобной простой архитектурой устройств, получаемых методом вакуумного напыления [П32]. Например, даже после тщательной оптимизации ОФЭ на основе хорошо известного в литературе ({5-[4-(дифениламино)фенил]-2-тиенил} метиле)малонитрила – полного аналога ТРА-Т-DCV-Ph, но с обычной DCV группой, вдвое меньше и не превышает 2.5% [15]. Следует отметить, что полный аналог ТРА-Т-DCV-Ph, но с *n*-фторфенилдициановинильной группой – ТРА-Т-DCV-PhF, имеет также неплохие, но более скромные характеристики в ОФЭ (Таблица 9), что подтверждает сделанный в Разделе 4.1.2 вывод о большей перспективности использования Ph-DCV группы по сравнению с FPh-DCV для молекулярного дизайна донорных материалов ОФЭ, получаемых не только растворными технологиями, но и методами вакуумного напыления.

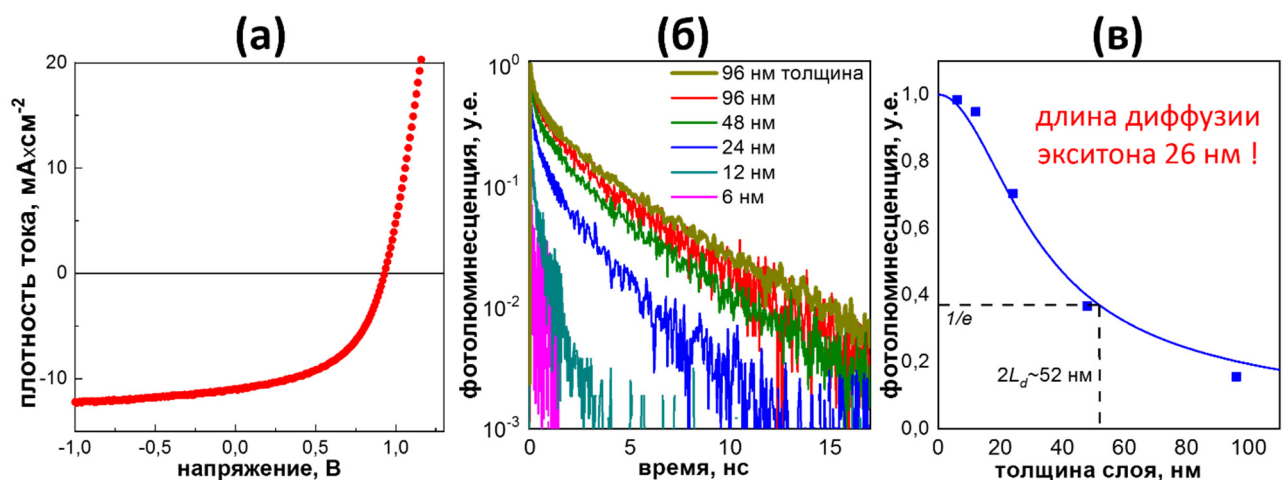


Рисунок 31 – (а) Вольтамперная кривая для ОФЭ на основе ТРА-Т-DCV-Ph, полученного методом вакуумного напыления, (б) затухание фотолуминесценции при возбуждении в 550 нм для С₆₀/ТРА-Т-DCV-Ph/С₆₀ слоя и (в) эффективность тушения фотолуминесценции для него в зависимости от толщины слоя ТРА-Т-DCV-Ph

Во многом такие хорошие фотовольтаические свойства разработанных простых несимметричных молекул в ОФЭ, полученных методом вакуумного напыления, можно объяснить рекордно большой длиной диффузии их экситонов, что существенно повышает для них вероятность диффундировать до границы раздела фаз с акцептором и диссоциировать на дырку и электрон. Экспериментально измерить длину диффузии экситонов удалось для **ТРА-Т-DCV-PhF** и **ТРА-Т-DCV-Ph** при оценке методом фотолюминесцентной спектроскопии с временным разрешением скорости затухания излучения их пленок различной толщины, заключенных между слоями тушителя (C₆₀) [П32, П45]ⁱⁱ. Для **ТРА-Т-DCV-PhF** и **ТРА-Т-DCV-Ph** длина диффузии экситонов составила впечатляющие 17 нм и 26 нм, тогда как обычно длина диффузии экситонов для органических полупроводников не превышает и 10 нм.

Таким образом, было показано, что использование симметричной линейной или звездообразной топологии молекул Д–А олигомеров является более перспективной для молекулярного дизайна донорных соединений для фуллереновых ОСБ, фотоактивный слой которых получается растворными методами. С другой стороны, показано, что несимметричные Д–А олигомеры могут обладать большой длиной диффузии экситонов и высокими выходными параметрами в фуллереновых ОСБ, получаемых вакуумным напылением.

4.1.5. Влияние типа электронодонорного центра на фотовольтаические свойства олигомеров

Влияние типа ЭД центра на фотовольтаические свойства в работе изучалось для нескольких десятков полученных Д–А олигомеров [П15, П17, П20, П22, П25, П18, П26, П28, П29, П30, П36, П43, П50]. Наиболее наглядно и логично его можно продемонстрировать на серии из шести звездообразных олигомеров с битиофеновым π -спейсерным фрагментом, гексилдициановинильными группами, но разным типом ЭД центра, свойства которых подробно рассматривались в Разделе 3.5 [П26, П28, П43, П50]. Выходные параметры ОФЭ с объемным гетеропереходом на их основе в смеси с PC₇₁BM суммированы в Таблице 10.

Таблица 10 – Параметры ОФЭ на основе PC₇₁BM и звездообразных олигомеров, отличающихся типом ЭД центра

Олигомер в активном слое	$J_{кз}$, мА/см ²	$V_{хх}$, V	FF, %	КПД, %	μ_h , см ² V ⁻¹ с ⁻¹
ТРА-(2Т-DCV-Hex) ₃	0.37	0.99	45	3.59	9.8×10 ⁻⁴
mТРА-(2Т-DCV-Hex) ₃	4.14	0.89	39	2.50	14.0×10 ⁻⁴
fТРА-(2Т-DCV-Hex) ₃	8.03	1.02	40	3.52	0.9×10 ⁻⁴
sCBZ-(2Т-DCV-Hex) ₃	7.30	1.05	31	1.65	5.1×10 ⁻⁴
tCBZ-(2Т-DCV-Hex) ₃	8.03	0.93	28	0.54	4.5×10 ⁻⁴
ТАТ-(2Т-DCV-Hex) ₃	7.30	0.94	53	3.81	6.1×10 ⁻⁴
ТРА-(3Т-DCV-Hex) ₃	7.30	0.90	51	3.31	9.7×10 ⁻⁴
ТАТ-(3Т-DCV-Hex) ₃	9.66	0.92	52	4.61	9.5×10 ⁻⁴
fТРА-(3Т-DCV-Hex) ₃	11.09	0.98	57	6.14	31.0×10 ⁻⁴

Примечания: μ_h – дырочная подвижность фотоактивного слоя (среднее значение для двух толщин активного слоя), измеренная методом тока, ограниченного в пространстве.

ⁱⁱ Исследования длины диффузии экситонов были проведены совместно с коллегами из University of Groningen, (Голландия)

Анализ этих данных позволяет сделать несколько важных выводов. Во-первых, фотовольтаические свойства олигомеров крайне чувствительны к типу используемого ЭД центра, т.к. КПД ОФЭ варьируется в широком диапазоне от 0.54% до 3.81%. Объяснить это только разницей в спектрах поглощения и энергии ВЗМО уровней в рассматриваемых олигомерах было бы явно недостаточно, очевидно, что дело еще и в разной морфологии фотоактивного слоя, которая определяется в том числе растворимостью, фазовым поведением, степенью кристалличностью и др., и, как было показано в Разделе 3.5, эти параметры сильно отличаются для данной серии олигомеров. Во-вторых, можно заметить, что наиболее высокое V_{xx} (1.05 В) имеет ОФЭ на основе **sCBZ-(2T-DCV-Hex)₃** с самым низколежащим уровнем ВЗМО (-5.45 эВ), а самый высокий показатель V_{xx} (0.89 В) имеет ОФЭ на основе **mTPA-(2T-DCV-Hex)₃** с самым высоколежащим уровнем ВЗМО (-5.20 эВ). Поскольку V_{xx} определяется в первую очередь разницей между энергиями ВЗМО донора и НСМО акцептора, то варьируя тип ЭД центра можно регулировать данный параметр. В-третьих, наибольший КПД (3.52 – 3.81%) в этой серии имеют олигомеры с плоским триазатруксеновым (**TAT-(2T-DCV-Hex)₃**), обычным трифениламиновым (**TPA-(2T-DCV-Hex)₃**) и акридиновым (**fTPA-(2T-DCV-Hex)₃**) центрами. Таким образом, далее представлялось весьма интересным сравнить фотовольтаические свойства олигомеров с такими же центрами, но длиной сопряжения π -спейсера в три сопряженных тиофеновых звена (Таблица 10), поскольку ранее (см. Разделы 3.3 и 4.1.3) был сделан вывод, что оптимальная длина олиготиофенового π -спейсера находится в диапазоне 2–3 тиофеновых звена.

Сравнение фотовольтаических свойств этих трех олигомеров (**TPA-(3T-DCV-Hex)₃**, **TAT-(3T-DCV-Hex)₃**, **fTPA-(3T-DCV-Hex)₃**) показало, что устройства на основе молекул с плоскими **TAT** и **fTPA** ЭД центрами имеют более высокий КПД, достигающий 6.14 % в случае **fTPA-(3T-DCV-Hex)₃**, что является одним из самых высоких значений для ОФЭ на основе звездообразных донорных соединений и фуллереновых акцепторных материалов [П44]. Такое заметное возрастание КПД при переходе от **TPA-(3T-DCV-Hex)₃** к **fTPA-(3T-DCV-Hex)₃** можно связать с более высокой μ_h , большим J_{k3} ввиду более эффективного поглощения солнечного света и большим V_{xx} из-за снижения энергетических потерь.

Таким образом, результаты работы показывают, что использование производных акридина (fTPA) и триазатруксена (TAT) – более жёстких и плоских ЭД центров по сравнению с TPA, является весьма перспективным для молекулярного дизайна донорных звездообразных олигомеров для ОФЭ.

4.1.6. Сравнение фотовольтаических свойств полученных олигомеров с аналогами, имеющими различные электроноакцепторные группы

Сравнение выходных параметров ОФЭ ряда представителей разработанных олигомеров с Ph-DCV и Alk-DCV группами с оптимизированными устройствами на основе их ближайших аналогов с хорошо известными и часто используемыми для молекулярного дизайна донорных материалов для фуллереновых ОСБ цианоацетатными (CNA), роданиновыми (Rh) и обычными дициановинильными (DCV) ЭА группами (см. Раздел 3.6), показывает, что последние заметно уступают по своим характеристикам (Таблица 11) [П7, П15, П20, П30, П31, П48].

Учитывая это, и тот факт, что разработанный класс олигомеров с Ph-DCV и Alk-DCV группами имеет более высокую термическую и электрохимическую стабильность, можно сделать вывод, что использование ЭА Ph-DCV и Alk-DCV фрагментов является весьма перспективным в молекулярном дизайне донорных соединений для эффективных и стабильных ОФЭ.

Таблица 11– Сравнение параметров ОФЭ на основе PC₇₁BM и олигомеров с Ph-DCV и Alk-DCV группами с характеристиками оптимизированных устройств на основе их полных аналогов с разным типом ЭА групп

Олигомер в активном слое	V_{xx} , В	$J_{кз}$, мА/см ²	FF, %	КПД, %
TPA-(2T-DCV-Ph) ₃	1.00	9.9	47	4.61
TPA-(2T-DCV-Me) ₃	0.98	8.7	56	4.76
TPA-(2T-CNA) ₃	0.99	6.8	44	2.98
TPA-(2T-Rh) ₃	0.96	9.1	46	4.00
TPA-(2T-DCV) ₃	0.92	6.5	38	2.30
mTPA-(2T-DCV-Me) ₃	0.90	9.0	53	4.38
mTPA-(2T-Rh) ₃	0.92	8.6	50	4.00
mTPA-(2T-DCV) ₃	0.90	8.5	49	3.60
DTS-Oct-(2T-DCV-Me) ₂	0.90	10.0	69	6.20
DTS-Oct-(2T-Rh) ₂	0.84	10.4	55	4.80
DTS-Oct-(2T-DCV) ₂	0.84	4.0	43	1.50
DTP-Oct-(2T-DCV-Me) ₂	0.70	11.6	63	5.13
DTP-Oct-(2T-Rh) ₂	0.75	9.0	47	3.16

4.1.7. Оценка стабильности органических фотоэлементов, возможностей использования «зеленых» растворителей и изготовления полупрозрачных солнечных батарей на основе разработанных Д-А олигомеров

Следует отметить, что для многих полученных в рамках данной диссертации олигомеров не была проведена масштабная оптимизация ОФЭ на их основе с использованием всех возможных параметров изготовления и постобработки, поскольку, с одной стороны, это не было целью работы, а с другой, это весьма сложная, трудоемкая и нетривиальная задача. Например, оптимизацией ОФЭ только на основе хорошо известного поли-3-гексилтиофена (P3HT) занимаются самые разные группы ученых во всем мире уже более 15 лет и за это время КПД устройств вырос в несколько раз.

В диссертационной работе, на примере TPA-(2T-DCV-Et)₃ было показано, что КПД таких ОФЭ только за счет использования различной архитектуры устройства [П4] или оптимизации конфигурации катода [П10] можно увеличить в несколько раз (Рисунок 32а). Например, с 3.4% (см. Раздел 4.1.1, КПД получен для оптимального массового соотношения и стандартной конфигурации катода Ca/Ag) до 5.4% при использовании конфигурации катода DMAPA-C₆₀/Ag, где слой из DMAPA-C₆₀ толщиной всего в 5 нм представляет собой функционализированный полиамином фуллерен C₆₀ (Рисунок 32г), выполняющий одновременно роль интерфейсного и электрон-транспортного слоя (ЭТС) [П10].

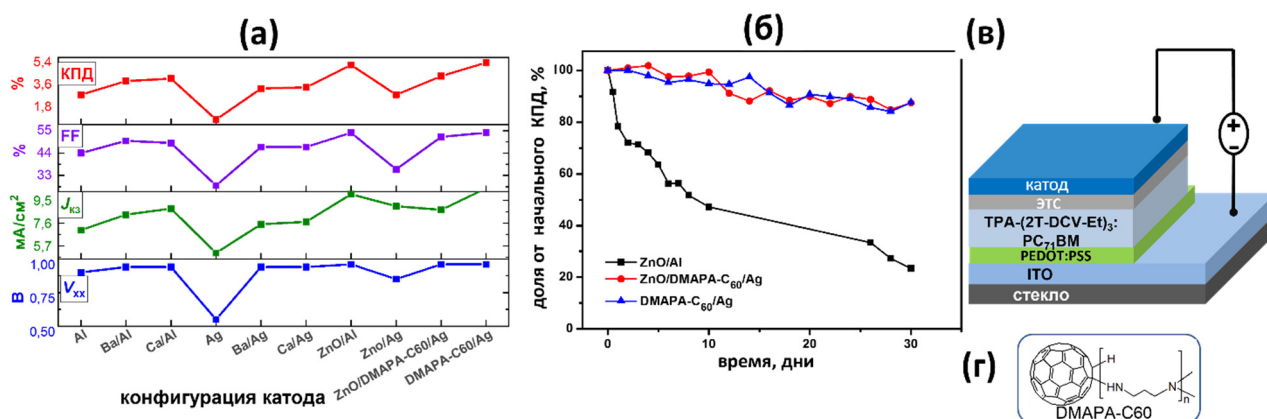


Рисунок 32 – (а) Выходные параметры ОФЭ на основе ТРА-(2Т-DCV-Et)₃ и РС₇₁ВМ с различной конфигурацией катода; (б) изменение КПД ОФЭ с различным катодом на основе ТРА-(2Т-DCV-Et)₃ и РС₇₁ВМ при хранении на воздухе в течение 30 дней; (в) используемая в исследованиях архитектура ОФЭ; (г) химическая структура ЭТС – ДМАРА-С₆₀

Исследование стабильности таких устройств на воздухе, без какой-либо инкапсуляции, в течение месяца показало (Рисунок 32б), что ОФЭ на основе олигомеров с Alk-DCV группами обладают высокой стабильностью. Поскольку, во-первых, снижение КПД со временем в основном связано с деградацией материалов катода, а не фотоактивного слоя [П10], а, во-вторых, при использовании конфигурации катода ДМАРА-С₆₀/Ag или ZnO/ДМАРА-С₆₀/Ag, основное снижение КПД происходит лишь в первые дни и всего на 5-10%, что, в общем-то, является нормой для подобных ОФЭ, а далее падение характеристик устройств выходит на плато.

Поскольку фотоактивный слой ОФЭ и многих других органических оптоэлектронных устройств изготавливается с использованием растворных методов, то неотъемлемым и важным аспектом для возможности практического применения разрабатываемых Д-А олигомеров является их растворимость в экологически безопасных растворителях, не содержащих хлор. Первые исследования в этом направлении с участием разработанных олигомеров показали, что ОФЭ на основе ТРА-(2Т-DCV-Et)₃ и РС₇₁ВМ, полученные из таких «зеленых» растворителей как бензальдегид или его смесь с мезитиленом (4:1), позволяют получать ОФЭ с КПД до 3.75%, что даже выше, чем у ОФЭ, полученных из стандартного для этих целей *o*-ДХБ (КПД ≈ 3.4%) (Рисунок 33а) [П11].

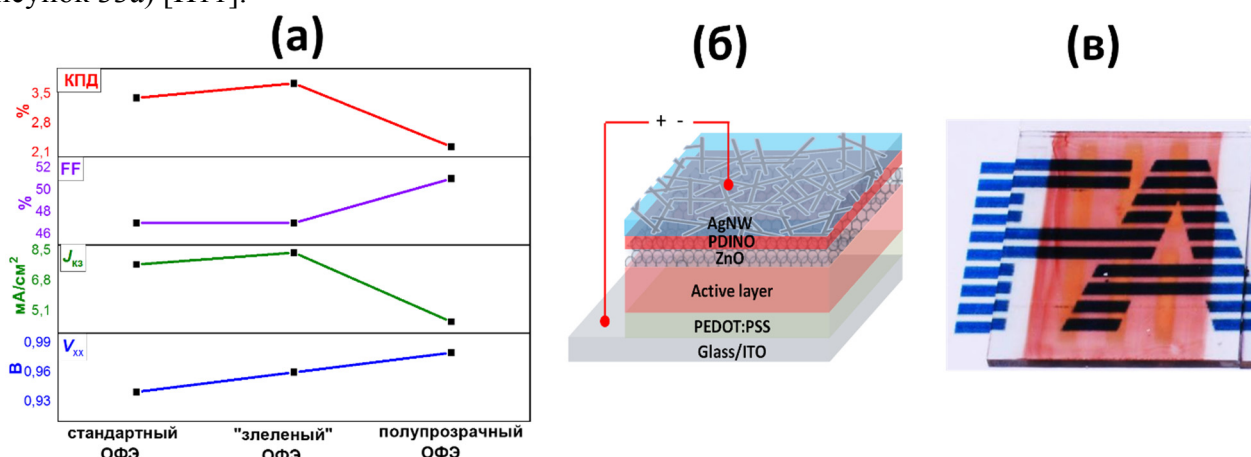


Рисунок 33 – (а) Выходные параметры ОФЭ на основе ТРА-(2Т-DCV-Et)₃:РС₇₁ВМ (1:2), с архитектурой стекло/ITO/PEDOT:PSS/олигомер:РС₇₁ВМ/Ca/Ag, фотоактивный слой которого изготовлен из стандартного растворителя (*o*-ДХБ) и «зеленого» (бензальдегид : мезитилен, 4:1), и схема (б) и фото (в) полупрозрачного ОФЭ основе ТРА-(2Т-DCV-Et)₃:РС₇₁ВМ (1:2)

Разработанные олигомеры также могут использоваться для изготовления полупрозрачных ОФЭ. Например, при использовании все того же звездообразного олигомера **TPA-(2T-DCV-Et)₃** и только растворных технологий при изготовлении всех слоев ОФЭ, включая нанесение прозрачного слоя катода из серебра методом спрейкоутинга суспензии серебряных нанонитей в изопропанол, был получен ОФЭ с КПД 2.24% и прозрачностью до 40% в максимуме поглощения фотоактивного слоя (Рисунок 33б,в) [П21]. Снижение эффективности устройства в данном случае происходит в основном за счет уменьшения плотности вырабатываемого фотоэлементом тока, поскольку при изменении толщины фотоактивного слоя со стандартных 100 нм до 50 нм, поглощается меньшее число фотонов. Тем не менее КПД остается на приемлемом уровне от первоначального значения в 3.4% в стандартном ОФЭ (Рисунок 33а).

Таким образом, в Разделе 4.1 продемонстрировано, что разработанные Д–А олигомеры могут быть успешно использованы в качестве донорных фотоактивных материалов в фуллереновых ОФЭ с объемным гетеропереходом с высокими выходными параметрами, заметно превосходящими по своим величинам ближайшие аналоги. Впервые выявлено, что наиболее перспективным для этих целей является использование Д–А олигомеров, имеющих фенильный или короткий алкильный заместитель при DCV группе в сочетании с жестким центральным ЭД фрагментом и длиной сопряжения, соответствующей двум или трем олигодиофеновым звеньям.

4.2. Фотоактивные материалы в однокомпонентных органических фотоэлементах и фотодетекторах

Разработанные в работе звездообразные олигомеры с Alk-DCV и Ph-DCV группами могут быть использованы не только в качестве донорных материалов в ОФЭ с объемным гетеропереходом, но и в однокомпонентных ОФЭ, т.е. там, где фотоактивный слой представлен всего одним материалом, а не его смесью с акцептором [16]. Такой подход крайне активно развивается последние годы, поскольку это сильно облегчает изготовление устройств и решает многие проблемы, присущие ОФЭ на основе смесей материалов, такие как оптимизация морфологии фотоактивного слоя комплексными методами, сегрегация фаз материалов донора и акцептора со временем и т.д. Можно выделить два подхода к дизайну материалов для однокомпонентных ОФЭ [16]. Первый основан на химическом связывании молекул донора и акцептора через гибкий алифатический спейсер, что хоть и ведет к заметному прогрессу в этой области, но по сути является частным случаем ОФЭ с объемным гетеропереходом и при этом усложняет синтез материалов, а также требует тщательной, порой более комплексной, оптимизации морфологии фотоактивного слоя. Второй подход основан на разработке относительно простых молекул с определённым набором специфических свойств, в числе которых образование слабо связанных экситонов, возможность образования в одном материале фаз, отличающихся шириной запрещенной зоны, высокая чувствительность к полевым эффектам и способность к прямой фотогенерации зарядов [16].

Первые исследования нескольких полученных в рамках диссертации Д–А олигомеров с Alk-DCV и Ph-DCV концевыми ЭА группами в однокомпонентных ОФЭ показали перспективность разработанных материалов и для этого типа устройств [П42, П43, П50, П51]. ОФЭ на их основе имели высокое напряжение холостого хода (до 1.19 В), а КПД достигал 1.13% (Таблица 13), что сопоставимо или превышает мировой уровень по сравнению с аналогичными устройствами на основе простых не связанных химически с акцептором молекул [П42]. Более того, для серии олигомеров на основе трифениламина, отличающихся длиной сопряжения олигодиофенового π -спейсера, **1T – 4T** (см. Раздел 4.3), впервые было показано, что

эффективность таких устройств зависит от длины π -спейсера, т.к. разделение зарядов имеет полевой характер и чем больше ЭД и ЭА фрагменты разнесены друг от друга в пространстве, тем легче разделяются экситоны (Таблица 12) [П51].

Таблица 12 – Параметры однокомпонентных ОФЭ и фотодетекторов на основе нескольких представителей разработанных олигомеров с Ph-DCV и Alk-DCV группами

олигомер	$J_{кз}$, мА/см ²	$V_{хх}$, В	FF, %	КПД, %	ВКЭ, %	R , А/Вт	τ_n , мкс
ТРА-(2Т-DCV-Et) ₃	3.54	1.19	27	1.13	23.5	0.100	0.84±0.06
ТРА-(3Т-DCV-Ph) ₃	3.71	1.08	28	1.00	21.9	–	–
ТРА-(1Т-DCV-Hex) ₃	0.25	1.08	22	0.06	1.9	0.008	–*
ТРА-(2Т-DCV-Hex) ₃	1.70	1.13	24	0.47	11.8	0.052	0.74±0.05
ТРА-(3Т-DCV-Hex) ₃	3.21	1.14	26	0.95	19.5	0.088	0.85±0.06
ТРА-(4Т-DCV-Hex) ₃	3.64	1.03	29	1.09	22.6	0.097	1.09±0.10

Примечания: ВКЭ - внешняя квантовая эффективность; R – чувствительность фотодетектора; τ_n – время нарастания сигнала; * – не удалось измерить из-за слабого сигнала фототока.

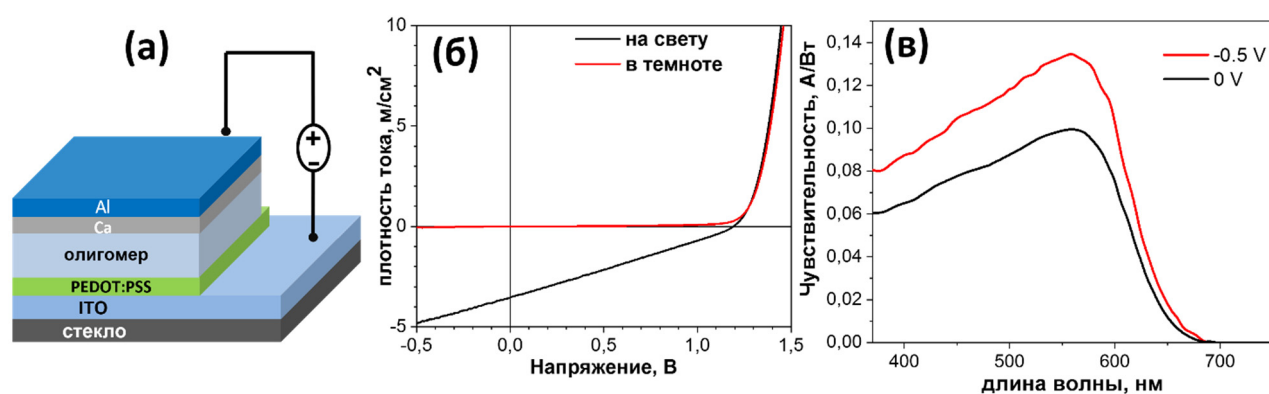


Рисунок 34 – (а) Структура однокомпонентного устройства фотовольтаической ячейки и фотодетектора; (б) вольтамперные кривые однокомпонентного ОФЭ на основе ТРА-(2Т-DCV-Et)₃ на свету и в темноте и (в) спектры его фоточувствительности

Кроме того, было найдено, что генерация фототока в таких материалах более эффективна при отрицательном смещении, что открывает возможности использования подобных однокомпонентных устройств еще и в качестве фотодетекторов, базовые параметры которых приведены в Таблице 12 [П42, П51]. Например, ВКЭ устройств на основе ТРА-(2Т-DCV-Et)₃ увеличивается с 23.5 до 30% при -0.5 В, а чувствительность (R) с максимумом при 560 нм с 0.1 А/Вт без смещения до 0.14 А/Вт при -0.5 В (Рисунок 34в). Чувствительность (R) количественно определяет способность фотодетектора преобразовывать оптическую мощность в электрический ток. Стоит отметить, что значения чувствительности лучших однокомпонентных фотодетекторов на основе разработанных олигомеров сравнимы с более сложными устройствами, например, органическими фотодетекторами с объемным гетеропереходом или гибридными на основе перовскитов. Неоспоримым плюсом таких однокомпонентных фотодетекторов является не только легкость их изготовления и возможность варьирования спектрального диапазона детектирования простым изменением длины сопряженного π -спейсера, но и относительно узкий спектр чувствительности (Рисунок 34в), т.к. в фотоактивном слое используется всего один материал, а не их смесь.

Вкупе с тем фактом, что скорость отклика на прямоугольные импульсы лазера (время нарастания импульсов менее 1.2 нс, длина волны 505 нм) таких фотодетекторов находится в

субмикросекундном диапазоне [П51], т.е. на несколько порядков превосходит по времени отклика человеческий глаз, это открывает перспективы создания на их основе искусственных фоторецепторов сетчатки глаза и будет рассмотрено более подробно в следующем разделе.

4.3. Искусственные фоторецепторы сетчатки глаза человека

По данным Всемирной организации здравоохранения от нарушения функций зрения страдает не менее 1 миллиарда человек. Одна из самых распространённых причин нарушения зрения – повреждение светочувствительных нейронов сетчатки глаза (фоторецепторов), так называемых палочек, отвечающих за сумеречное зрение, и трех типов колбочек, отвечающих за цветное зрение. При этом нервная ткань сетчатки, как правило, остается работоспособной и может передавать нервные импульсы в головной мозг, что делает возможным заменить поврежденные естественные фоторецепторы и восстановить зрение.

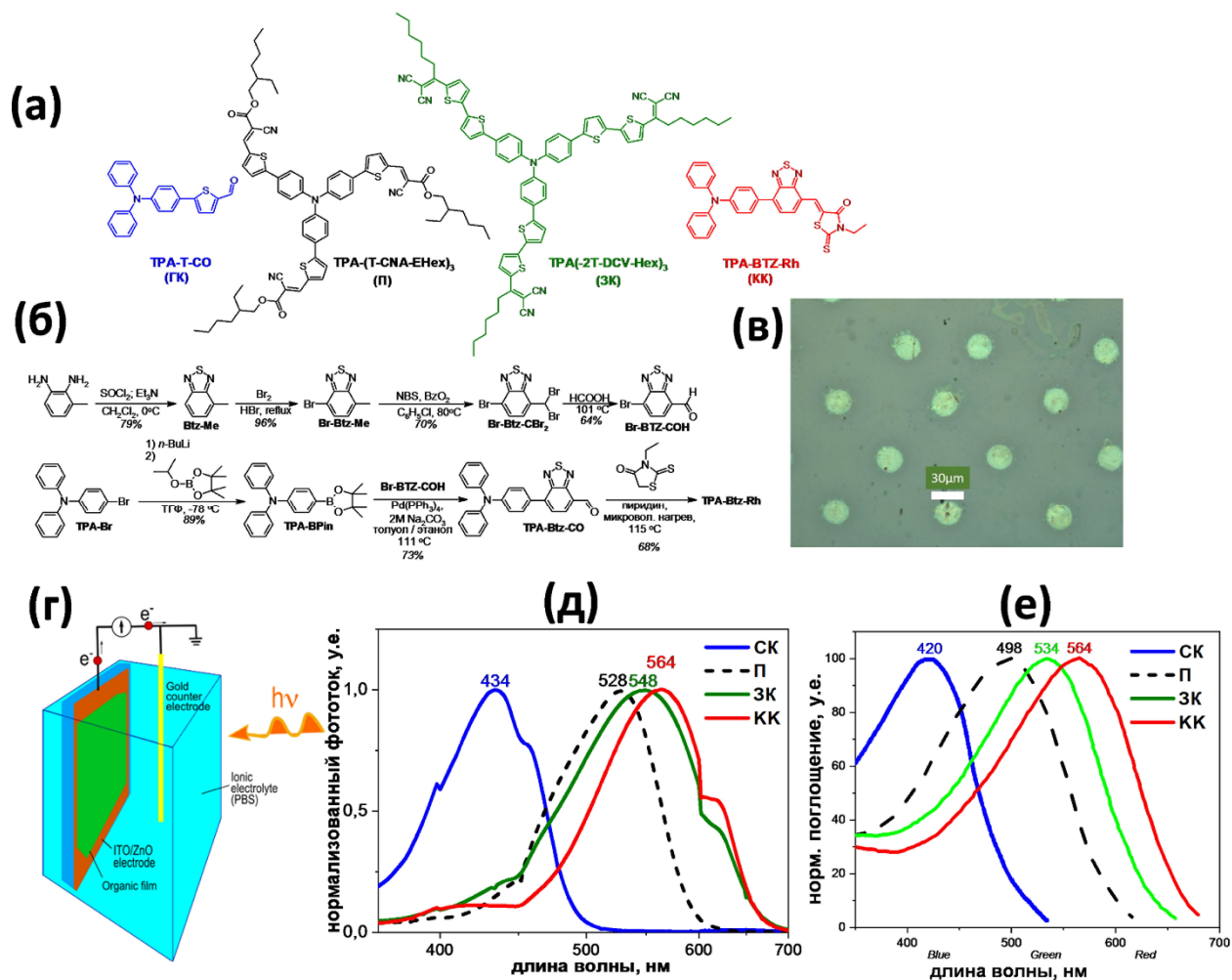


Рисунок 35 – (а) Химические структуры Д–А молекул, используемых для исследования фотоотклика; (б) схема синтеза TPA-Btz-CNA; (в) напечатанный методом струйной печати массив пикселей из олигомера TPA-(2T-DCV-Hex)₃; (г) схема для измерения фототока и фотонапряжения; (д) типичные нормированные спектры фототока в среде электролита для различных олигомеров, нанесенных на стеклянные подложки с ITO/ZnO; (е) спектры поглощения естественных фоторецепторов сетчатки глаза человека [17]

Благодаря выявленным в ходе диссертационной работы закономерностям и возможности тонко регулировать оптоэлектронные свойства полученных Д–А олигомеров за счет изменения их молекулярной архитектуры, длины сопряжения олиготиофенового

π -спейсера в сочетании с разным типом ЭА и ЭД фрагментов, удалось синтезировать соединения, близкие по спектральным характеристикам к человеческим колбочкам и палочкам (Рисунок 35а) [П47]. Схемы синтеза **TPA-(2T-DCV-Hex)₃** [П6] и **TPA-(T-CNA)₃** [П47] были представлены ранее, в Разделах 2 и 3.6, соответственно. Синтез **TPA-T-CO** будет описан в Разделе 4.3.1, а синтез **TPA-Btz-Rh** [П47] представлен выше (Рисунок 35б).

Нанесение полученных олигомеров методами вращающейся подложки или струйной печати (пиксели диаметром от 25 до 42 мкм) из их растворов на стеклянные поверхности, покрытые ИТО со слоем ZnO, позволило получить простейшие устройства для исследования фотоотклика пленок данных материалов [П47]ⁱⁱⁱ. При облучении монохроматическим светом малой мощности, не превышающей 200 микроватт, помещенные в условия моделирующие биологическую среду (водный фосфатно-солевой буфер), эти устройства давали отклик, близко соответствующий определенному виду фоторецепторов сетчатки глаза человека со значениями фототока в максимуме до 1246 нА (Рисунок 35г,д,е).

Возможность получения функциональных слоев таких материалов методом струйной печати (Рисунок 35в) открывает перспективы нанесения многоцветных узоров, имитирующих сетчатку глаза человека. Таким образом, впервые было показано, что органические Д-А олигомеры с оптическими свойствами, близкими к фотоотклику человеческих колбочек и палочек, могут быть использованы в качестве функциональных материалов для изготовления прототипов искусственной сетчатки глаза человека, что в перспективе может позволить лечить одну из самых распространенных причин нарушения зрения – повреждение светочувствительных нейронов сетчатки глаза.

4.4. Светоизлучающие и светопреобразующие материалы

Разработанные в диссертационной работе олигомеры могут найти применение также в качестве светоизлучающих и светопреобразующих материалов.

4.4.1. Фотолюминесцентные материалы

Многие из полученных Д-А олигомеров обладают весьма эффективной фотолюминесценцией в основном в красном и ближнем инфракрасном (БИК) спектральном диапазоне [П38, П43, П45, П51, П62]. С одной стороны, в этих диапазонах существует дефицит органических люминофоров, особенно сочетающих высокий квантовый выход фотолюминесценции (Q_{lum}) в чистом виде с большим Стоксовым сдвигом, высокой стабильностью и масштабируемыми методами синтеза. С другой стороны, такой спектральный диапазон очень востребован для применения в медицине и биологии, поскольку он прозрачен для клеток и тканей.

Зависимость изменения спектров и эффективности люминесценции от длины сопряжения олиготиофенового π -спейсера была рассмотрена выше в Разделе 3.3 [П51]. Тогда как тщательное исследование фотолюминесцентных и фотофизических свойств полученных олигомеров с Alk-DCV, Ph-DCV и FPh-DCV группами позволило найти среди полученных олигомеров соединения, имеющие высокие значения Q_{lum} не только в разбавленных растворах, но и в чистом виде (Рисунок 36, Таблица 13). Поскольку в большинстве случаев люминофоры на практике используются в виде чистых или совмещенных с полимерной матрицей пленок, то большой интерес представляет сравнение и изучение их люминесцентных свойств именно в этой форме.

ⁱⁱⁱ Исследования фоторецепторных свойств олигомеров были проведены совместно с коллегами из University of Surrey (Великобритания)

Среди наиболее перспективных, с точки зрения простоты синтеза и масштабирования, для дальнейших практических применений олигомеров можно выделить несимметричные Д–А соединения, например, **TPA-T-DCV-Ph** [П32, П38] или **TPA-T-DCV-PhF** [П45, П56] (Рисунок 36а), параметры оптических и фотофизических свойств которых в пленках и полистирольной (ПС) матрице суммированы ниже (Таблица 13). В поликристаллических пленках оба соединения эффективно излучают свет в красном спектральном диапазоне с близкими максимумами фотолюминесценции (λ_{lum}), 659–667 нм, имеют относительно большой Стоксов сдвиг (4000–4500 см^{-1}) и высокие значения Q_{lum} , до впечатляющих для этого спектрального диапазона 46%, что в несколько раз выше, чем у полного аналога с обычной дициановинильной группой – **TPA-T-DCV** (Таблица 13). В ПС пленках, представляющей собой, по сути, «твердые» разбавленные растворы данных люминофоров ($C_m \approx 10^{-5}$ моль/л), максимумы спектров поглощения и излучения смещены в голубую область по сравнению с пленками чистых люминофоров, поскольку межмолекулярные взаимодействия между молекулами люминофоров при такой концентрации практически полностью отсутствуют.

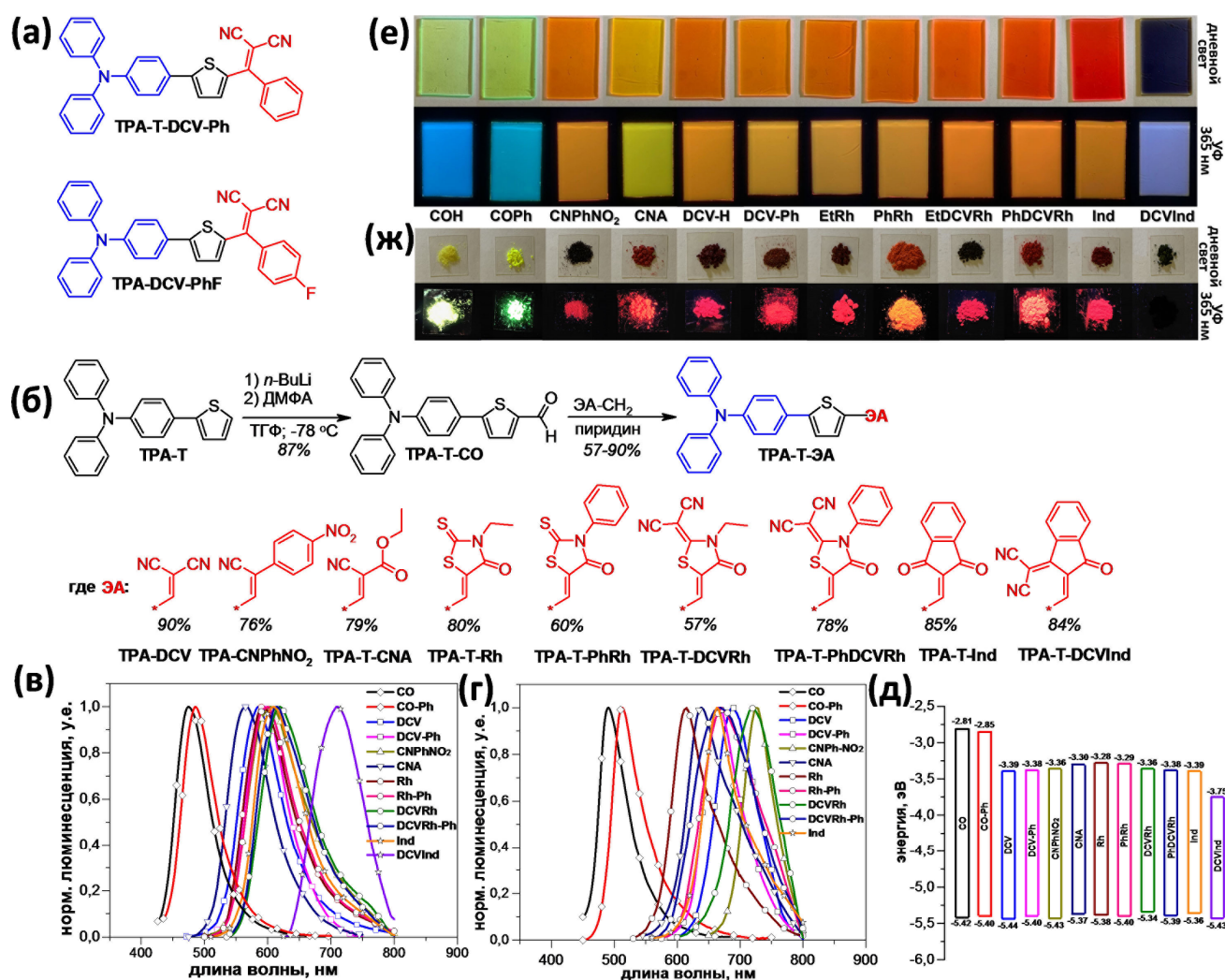


Рисунок 36 – (а) Структурные формулы **TPA-T-DCV-Ph** и **TPA-T-DCV-PhF** – люминофоров с Ph-DCV и FPh-DCV группами, (б) схема синтеза несимметричных Д–А соединений с различными ЭА концевыми группами и их спектры люминесценции в (в) ПС матрице и (г) поликристаллической пленке, (д) диаграмма энергетических уровней, рассчитанных из данных ЦВА, фото (е) ПС пленок и (ж) порошков при обычном и УФ–свете (365 нм); для удобства шифры люминофоров сокращены до названий ЭА групп

Таблица 13 – Оптические и фотофизические свойства Д–А люминесцентных соединений

люминофор	λ_{abs} , нм		λ_{lum} , нм		СС, см ⁻¹		Q_{lum} , %	
	ПС	пленка	ПС	пленка	ПС	пленка	ПС	пленка
CO	408	423	475	491	3500	3300	90	7
COPh	415	428	485	513	3500	3900	90	38
DCV	506	520	585	690	2700	4700	36	14
DCV-Ph	507	514	596	667	2900	4500	18	46
DCV-PhF	513	524	600	659	2800	4000	18	17
CNPhNO₂	486	509	605	724	4000	5800	33	5
CNA	479	480	565	639	3200	5200	40	11
EtRh	503	507	591	615	3000	3500	18	8
PhRh	505	508	600	671	3100	4800	23	2
EtDCVRh	525	532	619	719	2900	4900	48	6
PhDCVRh	524	525	614	669	2800	4100	41	25
Ind	534	532	609	663	2300	3700	45	11
DCVInd	615	635	710	–	2200	–	26	–

Примечания: для удобства шифры люминофоров сокращены до названий их ЭА групп; λ_{abs} – максимум спектра поглощения; λ_{lum} – максимум спектра люминесценции; СС – Стоксов сдвиг; Q_{lum} – квантовый выход фотолюминесценции; ПС – данные для люминофора в полистирольной пленке ($C_m \approx 10^{-5}$ моль/л)

С целью получить люминофоры с излучением во всем видимом спектральном диапазоне и сравнить фотолюминесцентные свойства наиболее перспективного люминофора **ТРА-Т-DCV-Ph** с ближайшими аналогами, была синтезирована серия аналогичных несимметричных Д–А соединений, имеющих различные по ЭА силе концевые группы (Рисунок 36б–е) [П32, П47, П62]. Последнее, как было показано ранее в Разделе 3.6, позволяет настраивать энергию НСМО и тем самым варьировать ширину запрещенной зоны. Схема синтеза таких соединений (Рисунок 36б) аналогична разработанному ранее трехстадийному подходу для **ТРА-Т-DCV-Ph** [П32] (Рисунок 7а). Основное отличие лишь в том, что полученное *in situ* литиевое производное дифенил[4-(2-тиенил)фенил]амин (ТРА-Т) взаимодействует не с соответствующим хлорангидридом кислоты, а с безводным ДМФА, что приводит к образованию 5-[4-(дифениламино)фенил]тиофен-2-карбальдегида (ТРА-Т-СО). Последний, с одной стороны, является ключевым прекурсором для синтеза целевых люминофоров, а, с другой стороны, его, наряду с **ТРА-Т-СО-Ph** (кетонным прекурсором для получения **ТРА-Т-DCV-Ph**), можно рассматривать как модельное соединение с наиболее слабой в данном ряду ЭА карбонильной группой.

Все рассматриваемые соединения весьма эффективно излучают свет в ПС матрице, с максимумами спектров люминесценции в диапазоне от синего до дальнего красного (Рисунок 36в). Разный спектральный диапазон для люминофоров легко объяснить при сравнении их энергетических уровней, рассчитанных из данных ЦВА (Рисунок 36д). Как и ожидалось, энергия ВЗМО люминофоров практически не зависит от типа ЭА группы, в отличие от НСМО, энергия которой закономерно снижается с повышением электроноакцепторной силы концевых групп. В результате наиболее широкозонными являются модельные соединения с карбонильной ЭА группой (**ТРА-Т-СО-Ph** и **ТРА-Т-СО**), а наиболее узкозонным является люминофор с 1,1-дицианометилен-3-индановым ЭА фрагментом (**ТРА-Т-DCVInd**). В ПС матрице все люминофоры демонстрируют высокий Q_{lum} от 18% до 90%. Можно отметить общую и, в принципе, известную тенденцию к уменьшению Q_{lum} при переходе от соединений, излучающих в синем спектральном диапазоне, к люминофорам, излучающим в дальнем красном и БИК диапазоне. По сравнению с ПС матрицей, в поликристаллических пленках эффективность

люминесценции всех полученных люминофоров снижается, за исключением **TPA-T-DCV-Ph**, и это согласуется с его другими уникальными свойствами, например, большой длиной диффузии экситонов (см. Раздел 4.1.4), что свидетельствует о большом времени жизни возбужденного состояния [П32].

4.4.2. Светообразующие материалы в растениеводстве

Полимерные пленочные покрытия и нетканые материалы различного типа находят широкое применение в сельском хозяйстве в качестве укрывного агротекстиля при выращивании растений в полевых условиях и культивационных сооружениях различного типа. Основной функцией таких материалов является поддержание более высокой температуры под укрытиями в условиях холодной погоды. Разработка подобных покрытий с ценными за счет преобразования солнечного света фотобиомодулирующими свойствами позволила бы значительно повысить урожайность и получить значимый экономический эффект в растениеводстве.

Известно, что избыточное солнечное УФ излучение повреждает различные клеточные системы, что приводит к дополнительным затратам энергии на их восстановление, ингибирует рост растений и их фотосинтез, а зеленый свет, как известно, менее эффективен для фотосинтеза, в отличие от красного и синего. Например, при одной и той же интегральной интенсивности света увеличение доли света в красной области спектра часто приводит к повышению скорости фотосинтеза [18]. Воздействие света различного спектрального состава на фотосинтетический аппарат и многие другие системы растений регулируется в основном через различные клеточные фоторецепторы. Например, известно, что фитохром I ($\lambda_{\text{abs}} \approx 660$ нм) и фитохром II ($\lambda_{\text{abs}} \approx 730$ нм) являются рецепторами красного и дальнего красного света, соответственно, и могут влиять на фотосинтетическую активность, дыхание и другие процессы, определяющие рост и развитие растений, через изменение экспрессии ядерного генома, а также ионного обмена и редокс-баланса клетки. Поскольку формы фитохрома могут переходить одна в другую при изменении соотношения интенсивности красный / дальний красный свет, то это можно использовать для направленных процессов фотобиомодуляции растений. За счет увеличения содержания активной формы фитохрома II реализуются многие физиологические процессы, которые, в частности, приводят к увеличению биопродуктивности растений.

Поэтому создание полимерного агротекстиля нового поколения, способного как защищать растения от вредного УФ-света, так и преобразовывать его в более полезный для них красный свет, где находится максимум поглощения ключевых фоторецепторов, стимулирующих рост растений, является важной и актуальной задачей.

С этой целью в данной работе было впервые предложено модифицировать спанбонд, широко применяемый в садоводстве и растениеводстве укрывной нетканый материал из полипропилена (PP), люминофором с преимущественным поглощением в УФ и зеленой области спектра, а излучением в красной с λ_{lum} при ≈ 660 нм, что соответствует максимуму поглощения фитохрома I и хлорофилла [П53, П54]. Молекулярный дизайн подходящего для этой цели люминофора был разработан с учетом выявленных в ходе выполнения диссертационной работы знаний. В частности, была выбрана несимметричная молекулярная архитектура как самая простая для потенциального масштабирования и коммерциализации, трифениламин в качестве простого и относительно сильного ЭД фрагмента и цианоацетатная группа в качестве ЭА фрагмента. Для смещения спектров поглощения и люминесценции в нужную длинноволновую область вместо тиофена был использован бензотиадиазольный спейсер. Схема синтеза и спектры поглощения и излучения такого люминофора, **TPA-Btz-CNA (LUM)**, а также специально разработанного

абсорбента – модельного соединения **CBZ-T-DCVInd (ABS)** с близким к **LUM** спектром поглощения, но практически не обладающего люминесценцией, представлены ниже (Рисунок 37) [П54].

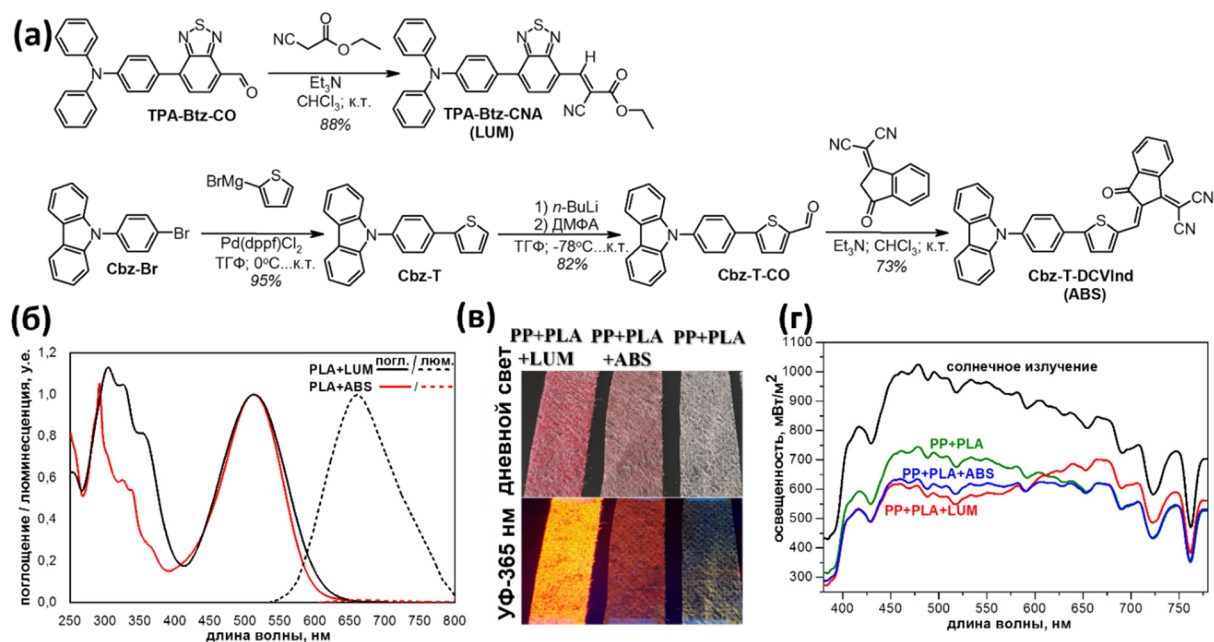


Рисунок 37 – (а) Схема синтеза люминофора **TPA-Btz-CNA (LUM)** и абсорбента **CBZ-T-DCVInd (ABS)**; (б) нормированные спектры поглощения и люминесценции ПЛА пленок (толщина ≈ 40 мкм), содержащих 0.25% по массе **LUM** или **ABS**, (в) фотографии агротекстиля (куски размером 2×5 см) под дневным и УФ светом (365 нм); (г) изменение спектра солнечного света после прохождения через светопреобразующий агротекстиль

Из-за недостаточной совместимости Д-А органического люминофора **LUM** с неполярной **PP** матрицей для получения светопреобразующего агротекстиля было предложено модифицировать коммерчески доступный **PP** спанбонд лаковым покрытием из смеси полилактида (**PLA**) и **LUM**. Светопреобразующий агротекстиль готовили следующим образом: раствор **PLA** с **LUM** или **ABS** в хлороформе наносили малярным валиком на куски полотен спанбонда (средняя плотность 20 г/м^2 , размер полотна 1.8 м^2) и после сушки в течение нескольких дней использовали в экспериментах с растениями. Массовая доля **LUM** и **ABS** в полученных полотнах агротекстиля **PP+PLA+LUM** и **PP+PLA+ABS** составила 0.25 % (Рисунок 37в,г). Для опорного эксперимента было также получено полотно обычного спанбонда – **PP+PLA**, покрытого только **PLA** лаком без какой-либо добавки. Поскольку полноценно изучить оптические свойства **LUM** и **ABS** в полученных нетканых полотнах технически сложно из-за рассеивания ими света, то оправданным представлялось детально изучить их в пленках **PLA** с аналогичным полотнам массовым содержанием в них **LUM** и **ABS**. Формы и максимумы спектров поглощения **PLA** пленок с **LUM** и **ABS** очень близки, положение максимума поглощения в зеленой области спектра составляет 514 нм (Рисунок 37б). **LUM** в **PLA** пленке характеризуется достаточно интенсивной люминесценцией в диапазоне 600–720 нм с λ_{lum} при 660 нм и высоким Q_{lum} ($40 \pm 5\%$), в то время как аналогичная пленка с **ABS** практически не обладает люминесценцией [П54].

Сравнительные исследования активности фотосинтетического аппарата и ростовых процессов растений салата и капусты белокочанной ранней, выращенных под полученными тремя вариантами агротекстиля (**PP+PLA+LUM**, **PP+PLA+ABS** и **PP+PLA**), были проведены в период с мая по август 2020 г. внутри стеклянной оранжереи (г. Пушкино, Московская область),

что позволяет в определенной степени контролировать условия внешней среды^{iv}. Для каждого варианта ростовых измерений использовали не менее 10 растений капусты и 12 растений салата. Скорость фотосинтеза, дыхания и площадь листьев измеряли, используя 5–10 растений для каждого варианта. Флуоресцентные показатели измеряли, используя 8–10 высечек листьев растений диаметром 1 см. Достоверность различий между двумя вариантами описывали с помощью *t*-критерия при 5% уровне значимости. Сравнение данных для трех групп растений проводили с помощью однофакторного дисперсионного анализа (ANOVA) и теста множественных сравнений Тьюки.

Использование агротекстиля PP+PLA+LUM приводило к достоверному повышению в среднем на 20–40% общей сырой надземной биомассы выращиваемых растений на 33 и 43 день, а также к увеличению скорости фотосинтеза в среднем на 30–40% по сравнению с другими типами агротекстиля (Рисунок 38) [П54]. Эксперименты с агротекстилем PP+PLA+ABS, имитирующим поглощение люминофора, не выявили достоверного влияния на фотосинтез и накопление биомассы растениями по сравнению с контрольным покрытием PP+PLA.

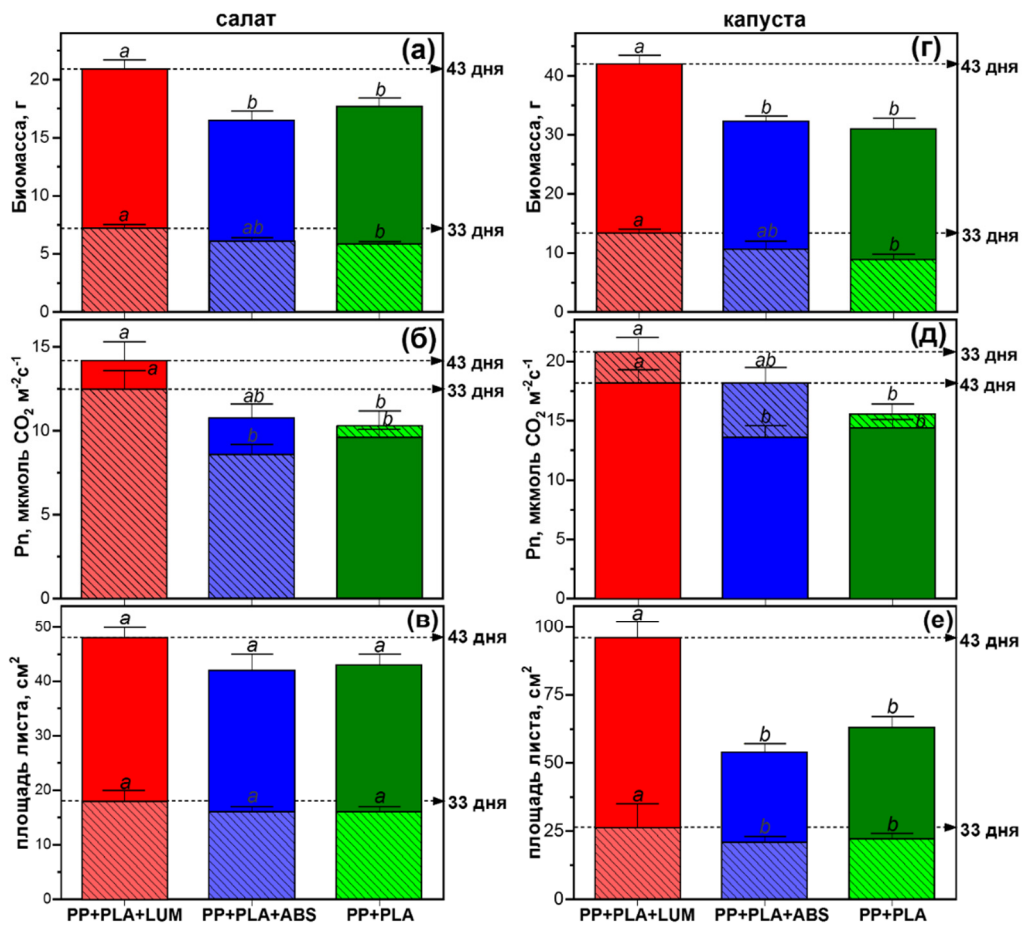


Рисунок 38 – Накопление сырой биомассы (а, г), скорость фотосинтеза (б, д) и средняя площадь листьев растений (в, е) салата и капусты, выращенных в течение 33 дней (столбцы, выделенные светлым тоном и штриховкой) и 43 дней (немаркированные колонки) под следующими фотобиомодулирующими покрытиями: PP+PLA+LUM, PP+PLA+ABS и PP+PLA. Приведены значения средних величин со стандартным отклонением. Значения, обозначенные в ряду разными буквами достоверно отличаются друг от друга ($p < 0.05$)

^{iv} Исследование фотобиомодулирующих покрытий на растениях были проведены совместно с коллегами из Федерального исследовательского центра «Пушинский научный центр биологических исследований Российской академии наук» и Институтом теоретической и экспериментальной биофизики Российской академии наук

Таким образом, впервые получен светопреобразующий нетканый полимерный агротекстиль с высоким коэффициентом трансформации света из УФ и сине-зеленой области в оранжево-красную область спектра и показан значимый фотобиомодулирующий положительный эффект от его использования при выращивании растений капусты и салата. По сравнению с контрольным агротекстилем его использование приводит к повышению скоростей фотосинтеза и роста растений капусты и салата. Таким образом, комбинированное использование широкого спектра укрывных материалов (полимерные пленки, стекло, тканый и нетканый текстиль), содержащих органические Д–А соединения с подобными **TPA-Btz-CNA** спектральными и фотофизическими свойствами, может быть крайне перспективно в агробiotехнологиях не только для зеленых и овощных культур, но и других полевых и тепличных культур, в фотобиореакторах для выращивания водорослей, а также для различных древесных и кустарниковых культур, что требует дальнейшего изучения. Кроме того, хорошая совместимость разработанных люминофоров с ПЛА, также представленная в рамках выполнения данной диссертационной работы, открывает перспективы создания биоразлагаемых фотобиомодулирующих плёночных и нетканых укрывных материалов для растениеводства.

4.4.3. Электролюминесцентные материалы в перовскитных светодиодах

Разработанные олигомеры также могут быть использованы и в качестве электролюминесцентных материалов. Например, в диссертационной работе впервые была показана возможность использования Д–А олигомеров в качестве светоизлучающих добавок к активному слою светодиода на основе галогенидного перовскитного материала [ПЗ8]^v. Перовскиты – сравнительно новый и активно исследуемый класс полупроводниковых материалов, представляющих собой гибридные соединения из галогенидов металлов и органических компонентов, которые находят применение в солнечных элементах [19]. Однако перспективы их применения в других оптоэлектронных устройствах, например, светоизлучающих диодах и дисплеях на их основе, пока только исследуются. Среди задач в этой области важной является разработка перовскитных светодиодов, излучающих белый свет.

В диссертационной работе было показано, что формирование функциональных слоев светодиодов из растворов перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Br}_{0.6}\text{Cl}_{0.4})_3$ ($\text{MAPb}(\text{BrCl})_3$) или $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (MAPbBr_3) с добавкой не более 1% по массе таких олигомеров как **TPA-T-DCV-Ph** и **TPA-(T-DCV-Ph)₃**, никак не влияет на морфологию и кристаллическую структуру получаемых пленок перовскита (Рисунок 39а-д) [ПЗ8]. Однако на спектрах излучения светодиодов присутствует как электролюминесценция от перовскитного материала в сине-зеленом спектральном диапазоне, так и в оранжево–БИК диапазоне от добавленных олигомеров (Рисунок 39е,ж), что в сумме дает белый свет. Например, координаты цветности для **TPA-T-DCV-Ph** составили 0.30, 0.49 (Рисунок 39и), что очень близко к координатам чистого белого света (0.33, 0.33). Стоит отметить, что для сравнения в качестве допантов также были использованы четыре коммерчески доступных электролюминесцентных материала с эффективным излучением в оранжево-красном диапазоне: $\text{Ir}(\text{dpm})\text{PQ}_2$, рубрен, PO-01-TB и $\text{Hex-Ir}(\text{pic})_3$. Однако их использование не позволило достичь подобных эффектов, а на спектрах излучения присутствовала лишь электролюминесценция перовскита. Объяснением этому может быть их низкая растворимость в ДМФА и ДМСО, используемых для растворения перовскита,

^v Исследование электролюминесцентных свойств были проведены совместно с коллегами из National Taiwan Normal University (Тайвань)

недостаточная совместимость с перовскитным материалом и более высокий уровень НСМО, что затрудняет инжекцию электронов от перовскита.

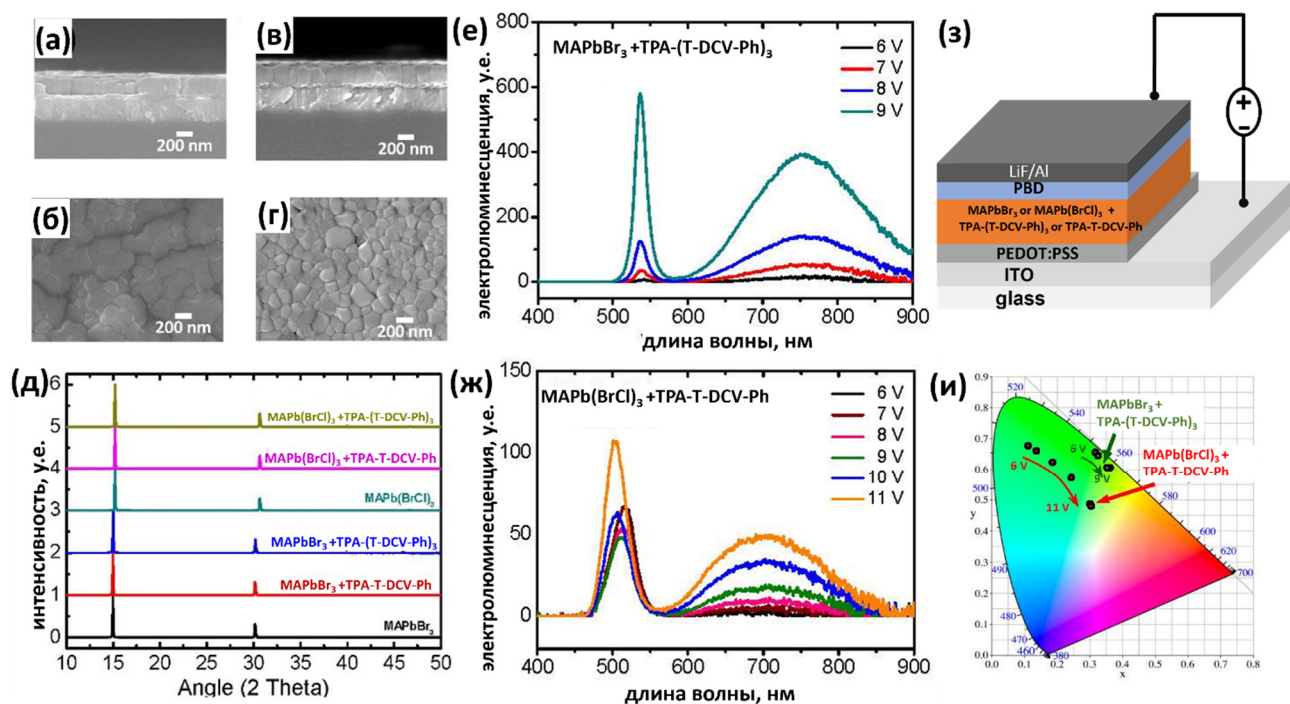


Рисунок 39 – Изображения со сканирующего электронного микроскопа, вид сверху (а, в) и (б, г) сбоку пленки MAPbBr_3 и его смеси с TPA-T-DCV-Ph , соответственно, на подложке стекло/ITO/PEDOT:PSS; (д) картины рентгеновского рассеивания пленок перовскитов $\text{MAPb}(\text{BrCl})_3$, MAPbBr_3 и их смесей с TPA-T-DCV-Ph и TPA-(T-DCV-Ph)_3 ; (е, ж) спектры излучения светодиодов на основе $\text{MAPbI}_3:\text{TPA-(T-DCV-Ph)}_3$ и $\text{MAPb}(\text{BrCl})_3:\text{TPA-T-DCV-Ph}$; (з) архитектура светодиода; (и) координаты цветности (CIE) для полученных светодиодов

Такая оригинальная концепция получения белых перовскитных светодиодов допированием перовскитного материала Д–А олигомерами была предложена впервые и может быть в дальнейшем использована еще и для различной тонкой настройки спектров излучения подобных оптоэлектронных устройств.

4.5. Дырочно-транспортные слои в перовскитных солнечных батареях

Поскольку большинство полученных в работе олигомеров являются полупроводниками р-типа, то потенциально они могут быть использованы в качестве дырочно-транспортных слоев (ДТС) в самых разных типах устройств органической и гибридной электроники, например, в органических тонкопленочных полевых транзисторах и светоизлучающих диодах. Пожалуй, наиболее актуальная область, где ведется активный поиск оптимальных по свойствам органических дырочно-транспортных материалов, – это галогенидные перовскитные солнечные батареи (ПСБ). Все ДТС, которые используются в ПСБ, можно разделить в зависимости от их природы на неорганические и органические [20]. Последние, в свою очередь, подразделяют на полимерные и олигомерные ДТС. Неорганические ДТС (в основном оксиды металлов), несмотря на высокую дырочную подвижность и низкую стоимость, характеризуются рядом существенных недостатков, среди которых ограниченные возможности настройки их энергетических уровней и зачастую несовместимость технологии их нанесения и постобработки со стабильностью слоя перовскитного материала, особенно в случае р–i–n архитектуры ПСБ. Органические полимерные ДТС, наиболее известными из которых являются поли[бис(4-фенил)(2,4,6-триметилфенил)амин]

(РТАА), поли[бис(4-фенил)(4-метилфенил)амин (РТА) и поли(4-бутилтрифениламин) (Poly-TPD), также характеризуются набором недостатков, среди которых полидисперсность, ограничения по методам очистки, варьирование выходных параметров от партии к партии и низкая дырочная подвижность без допирования. Поэтому в этой области большее внимание научного сообщества уделяется разработке ДТС на основе сопряжённых молекул и олигомеров, поскольку они сочетают в себе возможность тонкой настройки энергетических уровней с контролируемым процессом очистки и высокими значениями дырочной подвижности [П52, П55]. Однако, существующие органические ДТС не обладают высокой химической стабильностью на контакте с перовскитным слоем и имеют недостаточную для эффективной работы устройств дырочную проводимость. В настоящее время наиболее широко используемым материалом ДТС в высокоэффективных ПСБ является 2,2',7,7'-тетракис[*N,N*-ди(4-метоксифенил)амино]-9,9'-спиробифлуорен (Spiro-OMeTAD). Однако, низкая температура стеклования и необходимость легирования Spiro-OMeTAD для повышения дырочной подвижности критически снижает термическую и химическую стабильность его гетероперехода со слоями перовскита. Поэтому ведется активный поиск органических ДТС на основе олигомеров и малых молекул, имеющих оптимальные свойства в недопированном виде.

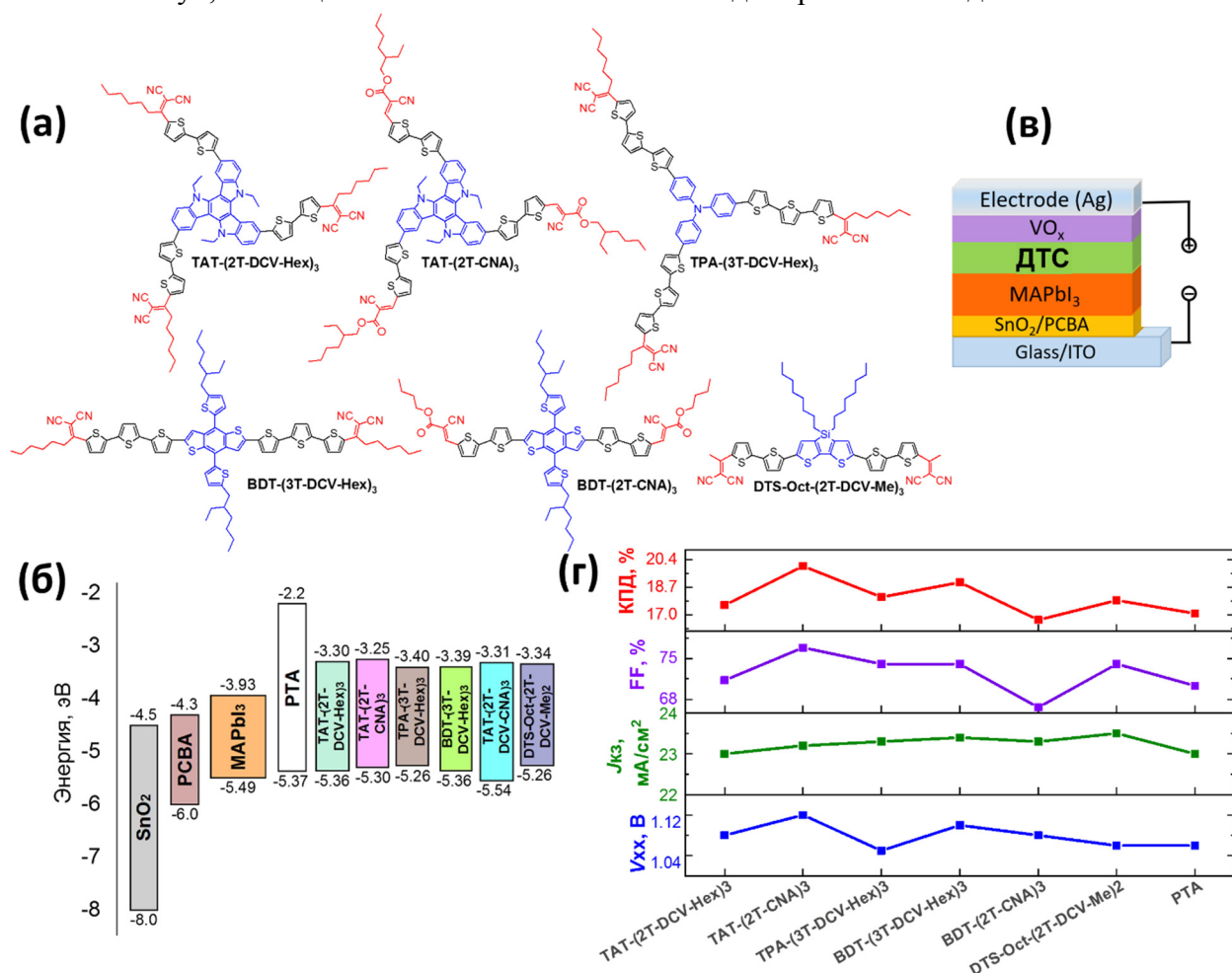


Рисунок 40 – (а) Химические структуры Д-А олигомеров, тестируемых в качестве ДТС в ПСБ, (б) диаграмма их энергетических уровней в сравнении с РТА, MAPbI₃, фенил-С₆₁-масляной кислотой (PCBA) и оксидом олова (IV), (в) архитектура ПСБ, (г) выходные параметры ПСБ

С целью проверки перспективности использования разработанных Д-А олигомеров в качестве ДТС в ПСБ из имеющейся библиотеки соединений было отобрано шесть олигомеров,

отличающихся друг от друга разными параметрами химического строения (тип ЭД центра, длина сопряжения олигодиофенового π -спейсера и тип ЭА группы (Рисунок 40а) [П55] В серии выбранных соединений также варьируется и энергия ВЗМО уровня (от -5.54 эВ до -5.26 эВ), но при этом во всех случаях она подходит для инжекции дырок с перовскита MAPbBr_3 (Рисунок 40б). Тестирование олигомеров в качестве ДТС проводили в n-i-p архитектуре ПСБ (Рисунок 40в)^{vi}.

Анализ и сравнение ВАХ характеристик полученных прототипов ПСБ с параметрами для аналогичных устройств на основе хорошо известного РТА в качестве референсного недопированного ДТС (Рисунок 40г) позволяет сделать вывод о том, что все тестируемые олигомеры могут быть использованы как ДТС в ПСБ, поскольку КПД большинства устройств превышает значения для аналогичных референсных фотоэлементов [П55]. Однако, четкая логика между параметрами химической структуры, значениями дырочной подвижности, энергией ВЗМО уровней олигомеров и значениями КПД отсутствует, что можно объяснить значительно большим влиянием на эффективность устройств качества полученного ДТС (однородность пленки, наличие дырок и пустот), нанесенного поверх перовскита. В результате наиболее высокая эффективность, до 19.0 % и 20 %, была достигнута в ПСБ на основе ДТС из **BDT-(3T-DCV-Hex)₃** и **TAT-(2T-CNA)₃**, имеющих разные ЭА и ЭД фрагменты, длину сопряжения олигодиофенового π -спейсера, молекулярную топологию и значения ВЗМО уровня, но способные по сравнению с остальными олигомерами образовывать однородные пленки поверх перовскитного слоя, что было подтверждено методом микроскопии и спектроскопии нанометрового пространственного разрешения в ИК диапазоне [П55]. Важно отметить, что оценка стабильности лучшего устройства с **TAT-(2T-CNA)₃** в качестве ДТС при облучении белым светом с интенсивностью 100 мВт/см^2 и температуре $40 \text{ }^\circ\text{C}$ в инертной атмосфере, показала, что устройство в течение 200 часов не теряет своей эффективности, тогда как референсное устройство на основе РТА теряет уже около 50% эффективности за тот же период в аналогичных условиях [П55].

Таким образом, продемонстрировано, что разработанные Д-А олигомеры могут быть использованы в качестве ДТС в ПСБ, устройства на их основе демонстрируют эффективность до 20 %, что сопоставимо с рекордными значениями, полученными для ПСБ на основе органических недопированных ДТС.

^{vi} Исследования ДТС на основе полученных Д-А олигомеров в ПСБ проводились совместно с коллегами из Института проблем химической физики РАН

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере Д–А производных олиготиофенов с Alk-, Ph- и FPh-DCV ЭА группами продемонстрирована эффективная стратегия молекулярного дизайна нового класса Д–А олигомеров с DCV группами, обладающих повышенной растворимостью, электрохимической и термической стабильностью, а также улучшенными фотовольтаическими и фотофизическими свойствами по сравнению с их полными аналогами, имеющими стандартные DCV группы. Исследование растворимости, термических, оптических и электрохимических свойств полученного нового класса Д–А олигомеров позволило выявить основные взаимосвязи между их свойствами и различными элементами химической структуры:

i) Изменение длины алкильного заместителя при DCV группе в Д–А олигомерах существенно влияет на фазовое поведение, структурные свойства и спектры поглощения в пленках; уменьшение длины приводит к повышению $T_{ст}$ и $T_{пл}$, уменьшению растворимости, возрастанию подвижности зарядов и выходных параметров ОФЭ. При этом замена алкильных заместителей при DCV группе на фенил- и *n*-фторфенильные приводит к заметному повышению термической и термоокислительной стабильности таких олигомеров.

ii) Изменение длины олиготиофенового π -спейсера является эффективным инструментом для настройки растворимости, энергий ВЗМО уровней, фазового поведения, оптических, фотофизических и фотовольтаических характеристик синтезированных Д–А олигомеров. При этом оптимальной длиной сопряженного олиготиофенового спейсера для использования в органической фотовольтаике является длина, равная двум или трем сопряженным тиофеновым мономерным звеньям.

iii) Тип электронодонорного центра в синтезированных Д–А олигомерах оказывает существенное влияние на энергию ВЗМО уровней, растворимость и фазовое поведение олигомеров. Использование производных акридина (fTPA) и триазатруксена (TAT), более жестких и плоских центров по сравнению с трифениламино, для молекулярного дизайна звездообразных Д–А олигомеров позволяет получать соединения, способные к кристаллизации, и демонстрирующие повышенные фотовольтаические характеристики в прототипах ОСБ.

iv) При переходе от несимметричной линейной к звездообразной топологии Д–А олигомеров уменьшается ширина запрещенной зоны, возрастают молярный коэффициент экстинкции, термостабильность, температуры фазовых переходов и эффективность ОФЭ. Примечательно, что отдельные несимметричные Д–А соединения могут быть синтезированы более простыми методами, способны иметь уникально большую длину диффузии экситонов, при этом фотоактивный слой на их основе можно получать как из раствора, так и методом вакуумного напыления.

Рекомендации по использованию полученных результатов. Выявленные в ходе работы фундаментальные закономерности «структура – свойство» позволяют в определенной степени предсказывать и тонко настраивать разные параметры свойств подобных Д–А молекулярных систем в широком диапазоне, что в сочетании с уникальным комплексом их свойств позволяет находить им практическое применение как в уже известных областях органической и гибридной электроники и фотоники, так и открывать совершенно новые.

В работе было показано, что разработанные олигомеры могут успешно использоваться в качестве фотоактивного материала в ОСБ различного типа: с объёмным гетеропереходом; однокомпонентных; полупрозрачных; в устройствах, активный слой которых получается растворными (в том числе из «зеленых» растворителей) или вакуумными технологиями. Показано также, что еще одной потенциальной областью использования разработанных Д–А

олигомеров являются ДТС для ПСБ. КПД таких устройств достигает 20 % при использовании отдельных олигомеров, что сопоставимо с мировым уровнем для перовскитных фотоэлементов с недопированным ДТС. Помимо этого, в работе было продемонстрировано, что полученные Д–А олигомеры могут быть успешно использованы в качестве люминесцентных материалов с высоким Q_{lum} в блоке или полимерной матрице и излучением в красном и БИК спектральных диапазонах. В числе новых направлений применения Д–А олигомеров, продемонстрированных в данной работе: однокомпонентные фотодетекторы с относительно узким диапазоном чувствительности, искусственные полноцветные прототипы сетчатки глаза человека, электролюминесцентные допанты к перовскитным светодиодам и фотобиомодулирующие полимерные покрытия для зеленых и овощных культур растений.

Перспективы дальнейшей разработки темы можно разделить на два типа: фундаментальные и прикладные. Фундаментальные в первую очередь связаны с возможностью применения полученных в ходе работы знаний и выявленных закономерностей «структура – свойство» для создания новых стабильных функциональных полупроводниковых материалов с заданными параметрами растворимости, термических и оптоэлектронных свойств для конкретной задачи или типа устройств. Кроме того, важны и разработанные в ходе исследований схемы синтеза Д–А олигомеров, отличающиеся высокой универсальностью и эффективностью, что делает возможным их использование для дальнейшего масштабирования или синтеза новых аналогичных Д–А олигомеров. В числе новых вариантов Д–А олигомеров с повышенной стабильностью могут быть соединения с новыми типами алифатических или арильных заместителей при DCV группе, π -сопряжённых спейсеров, а также природой центральных ЭД фрагментов. Для получения более узкозонных Д–А олигомеров могут быть синтезированы соединения с центральными ЭА, а не ЭД фрагментами. Разработанные несимметричные Д–А олигомеры могут быть использованы как мономеры для синтеза сопряженных Д–А полимеров.

Прикладные аспекты развития темы диссертации связаны в первую очередь с дальнейшей оптимизацией и практическим применением полученных материалов в предложенных и описанных выше областях их использования. В числе вариантов развития направлений в органической фотовольтаике может стать тестирование полученных олигомеров в качестве донорных материалов в смеси с различными типами нефуллереновых акцепторов или в качестве одного из функциональных составляющих многокомпонентных или тандемных ОСБ, что может существенно повысить КПД таких устройств. Соединения с большой длиной диффузией экситона могут быть использованы для создания однокомпонентных экситонных солнечных батарей с высокой эффективностью. Разработанные фотобиомодулирующие полимерные нетканые материалы могут быть крайне перспективны в агроботехнологиях не только для зеленых и овощных культур, но и других тепличных, полевых, кустарниковых и древесных культур, а также при создании эффективных фотобиореакторов для выращивания водорослей, что требует дальнейшего изучения. Кроме того, хорошая совместимость разработанных люминофоров с полилактидом открывает перспективы создания биоразлагаемых фотобиомодулирующих покрытий для растениеводства.

Полученные фотоактивные материалы с подходящими значениями энергетических уровней могут быть использованы для фотокаталитических применений, например, фотолиза воды, с целью «зеленой» выработки водорода. В числе новых областей можно ожидать применение разработанных люминесцентных материалов с излучением в красном и БИК диапазонах в биологии и медицине, например, для диагностики и лечения различных заболеваний, поскольку красный и БИК свет прозрачен для биологических тканей человека.

ВЫВОДЫ:

- 1) Разработана эффективная стратегия молекулярного дизайна и универсальная схема синтеза нового класса органических полупроводников и люминофоров – донорно-акцепторных производных олиготиофенов (Д–А олигомеров) с алкил-, фенил- и *n*-фторфенилдициановинильными электроноакцепторными группами, обладающих уникальным сочетанием ценного комплекса оптических и электрических свойств, достаточной растворимостью, высокой электрохимической и термической стабильностью. Получен широкий ряд молекулярных систем разнообразного химического строения и топологии, перспективных для использования в различных областях органической и гибридной оптоэлектроники и фотоники.
- 2) Исследование растворимости, термических, оптических и электрохимических свойств полученных Д–А олигомеров с замещенными дициановинильными группами в сравнении с их полными аналогами, имеющими стандартные дициановинильные группы, позволило установить ряд важных преимуществ разработанного класса соединений и выявить основные взаимосвязи между их свойствами и такими элементами химической структуры, как длина и химическая природа конечного заместителя при дициановинильной группе, тип электронодонорного центра, длина олиготиофенового фрагмента и молекулярная топология. Выявленные закономерности позволяют в определенной степени предсказывать и тонко настраивать различные свойства подобных систем в широком диапазоне.
- 3) Разработана новая эффективная упрощенная схема синтеза простых несимметричных донорно–акцепторных соединений на основе трифениламина с фенил- и *n*-фторфенилдициановинильными электроноакцепторными группами, обладающих уникально большой длиной диффузии экситонов и высокой фотовольтаической эффективностью в органических фотоэлементах, фотоактивный слой которых получен методом вакуумной сублимации.
- 4) Продемонстрировано, что разработанная универсальная схема синтеза может быть использована и для получения Д–А олигомеров с различными концевыми электроноакцепторными группами, варьирование природы которых позволяет тонко настраивать комплекс физико-химических свойств таких соединений, изменять энергию их НСМО уровней, спектры поглощения и излучения.
- 5) Продемонстрировано, что разработанные Д–А олигомеры могут быть успешно использованы в качестве фотоактивных материалов в органических фотоэлементах с объемным гетеропереходом в смеси с РС₇₁ВМ с выходными характеристиками, заметно превосходящими по своим величинам их аналоги. Впервые выявлено, что наиболее перспективным для этих целей является использование Д–А олигомеров, имеющих фенильный или короткий алкильный заместитель при дициановинильной группе в сочетании с плоским центральным электронодонорным фрагментом и длиной сопряжения π -спейсера, соответствующей двум или трем олиготиофеновым фрагментам.
- 6) Впервые продемонстрирована перспективность использования звездообразных Д–А олигомеров на основе трифениламина в однокомпонентных органических солнечных батареях и фотодетекторах с выходными характеристиками, сопоставимыми или превосходящими по своим величинам их аналоги.
- 7) Впервые продемонстрирована потенциальная возможность использования Д–А олигомеров в качестве аналогов фоторецепторов сетчатки глаза человека. При облучении простейших прототипов сетчатки глаза светом в условиях, моделирующих биологическую среду, они дают

спектральный отклик, близко соответствующий определенному виду естественного фоторецептора.

8) Продемонстрировано, что разработанные Д–А олигомеры могут быть успешно использованы в качестве фотолюминесцентных материалов, излучающих в красном и ближнем инфракрасном спектральных диапазонах с большим Стоксовым сдвигом и высокими значениями квантовых выходов люминесценции, как в чистом виде, так и в полимерной матрице.

9) Впервые продемонстрирована возможность использования Д–А олигомеров в полимерных нетканых светопреобразующих материалах для эффективной фотобиомодуляции зеленых и овощных культур растений.

10) Впервые продемонстрировано использование Д–А олигомеров в качестве электролюминесцентных добавок к галогенидным перовскитным материалам, в результате чего удалось получить светодиоды, излучающие белый свет, а также – в качестве дырочно-транспортных слоев перовскитных солнечных батарей, КПД которых достигает 20 %, что сопоставимо с мировым уровнем при использовании недопированных дырочно-транспортных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Recent progress in organic electronics: materials, devices, and processes / T. W. Kelley, P. F. Baude, C. Gerlach [et. al.] // *Chemistry of Materials*. – 2004. Т. 16. – С. 4413–4422.
2. Forrest S. R. Introduction: organic electronics and optoelectronics / S. R. Forrest, M. E. Thompson // *Introduction: Organic Electronics and Optoelectronics* // *Chemical Reviews*. – 2007. – Т. 107. – С. 923–925.
3. Gunes S. Conjugated polymer-based organic solar cells // S. Gunes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci // *Chemical Reviews*. – 2007. – Т. 107. С. 1324–1338.
4. Meier H. Conjugated oligomers with terminal donor–acceptor substitution / H. Meier // *Angewandte Chemie Int. Ed.* 2005. – Т. 44. – С. 2482–2506.
5. Structure-property relationships in push-pull amino/cyanovinyl end-capped oligothiophenes: quantum chemical and experimental studies // M. M. Oliva, J. Casado, M. Manuela M. Raposo [et. al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2006. – Т. 71. – С. 7509–7520.
6. Intramolecular charge transfer with 1-tert-butyl-6-cyano-1,2,3,4-tetrahydroquinoline (NTC6) and other aminobenzonitriles. A comparison of experimental vapor phase spectra and crystal structures with calculations / S. I. Druzhinin, P. Mayer, D. Stalke [et. al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. Т. 132. С. 7730–7744.
7. Mishra A. Functional oligothiophenes: molecular design for multidimensional nanoarchitectures and their applications / A. Mishra // *Chemical reviews*. – 2009. – Т. 109. – С. 1141.
8. Solution-processable star-shaped molecules with triphenylamine core and dicyanovinyl endgroups for organic solar cells / J. Zhang, D. Deng, C. He [et. al.] // *Chemistry of Materials*. – 2011. – Т. 23. – С. 817–822.
9. Roncali J. Molecular materials for organic photovoltaics: small is beautiful / J. Roncali, P. Leriche, P. Blanchard // *Advanced Materials*. – 2014. – Т. 26. – С. 3821–3838.
10. A star-shaped triphenylamine p-conjugated system with internal charge-transfer as donor material for hetero-junction solar cells / A. Cravino, S. Roquet, P. Leriche [et. al.] // *Chemical Communications*. – 2006 – Т. 26. С. 1416–1418.
11. Solution-processed small-molecule solar cells with 6.7% efficiency / Y. Sun, G. C. Welch, W. L. Leong // *Nature Materials*. – 2012. – Т. 11. С. 44–48.

12. Strategies to design bipolar small molecules for OLEDs: donor-acceptor structure and non-donor-acceptor structure / L. Duan, J. Qiao, Y. Sun, Y. Qiu [et. al.] // *Advanced Materials*. – 2011. – T. 23. C. 1137–1144.
13. A feasibly synthesized ladder-type conjugated molecule as the novel high mobility n-type organic semiconductor / H. Tian, Y. Deng, F. Pan [et. al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2010. – T. 20. – C. 7998–8004.
14. Synthesis and characterization of novel, thermally stable 2-aryl-5-dicyanovinylthiophenes and 5-aryl-50-dicyanovinyl-2,20-bithiophenes as potentially promising non-linear optical materials / C. Herbivo, A. Comel, G. Kirsch [et. al.] // *Dyes and Pigments*. – 2010. – T. 86. – C. 217–226.
15. Manipulation of the band gap and efficiency of a minimalist push–pull molecular donor for organic solar cells / Y. Jiang, C. Cabanetos, M. Allain [et. al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2015. – T. 3. – C. 5145–5151.
16. Roncali J. The dawn of single material organic solar cells / J. Roncali, I. Grosu // *Advanced Science*. – 2018. – T. 6. – C. 5145–5151.
17. Bowmaker J.K. Visual pigments of rods and cones in a human retina // J.K. Bowmaker, H.J. Dartnall // *The Journal of Physiology*. – 1980. – T. 298. – C. 501–511.
18. Ohasi-Kaneko K. K. Takase, M., Kon, N., Fujiwara, K., and Kurata, K. Effect of light quality on growth and vegetable quality in leaf lettuce, spinach and komatsuna / K.K. Ohasi-Kaneko, M. Takase, N. Kon, K. Fujiwara, K. Kurata // *Environmental Control in Biology*. – 2007. – T. 45. – C. 189–198.
19. Tiep N. H. Recent advances in improving the stability of perovskite solar cells / N.H. Tiep, Z. Ku, H. J. Fan // *Advanced Energy Materials*. – 2015. – 1501420.
20. Kim G. Hole transport materials in conventional structural (n–i–p) perovskite solar cells: from past to the future / G.-W. Kim, H. Choi, M. Kim [et. al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2020. – 1903403.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ

Обзорные статьи:

П1. **Luponosov Yu. N.** Branched triphenylamine based oligomers for organic electronics / Yu. N. Luponosov, A. N. Solodukhin, S. A. Ponomarenko // *Polymer Science Series C*. – 2014. – T. 56, № 4. – C. 105–135. **Q3**, IF = 1.041 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1134/S181123821401007X>

П2. Development of new methods in modern selective organic synthesis: preparation of functionalized molecules with atomic precision / V. P. Ananikov, L. L. Khemchyan, **Yu. N. Luponosov** [et. al.] // *Russian Chemical Reviews*. – 2014. – T. 83, № 10, – C. 885–985. **Q1**, IF = 6.926 (WoS, Scopus). <https://doi.org/10.1070/RC2014v83n10ABEH004471>

Оригинальные статьи:

П3. A solution-processable star-shaped molecule for high-performance organic solar cells via alkyl chain engineering and solvent additive / J. Min, **Yu. N. Luponosov**, T. Ameri [et. al.] // *Organic Electronics*. – 2013. – T. 14, № 1, – C. 219–229. **Q1**, IF = 3.721 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2012.11.002>

П4. A combination of Al-doped ZnO and a conjugated polyelectrolyte interlayer for small molecule solution-processed solar cells with an inverted structure / J. Min, H. Zhang, **Yu. N. Luponosov** [et. al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – T. 1, № 37, – C. 11306–11311. **Q1**, IF = 12.732 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1039/C3TA12162C>

- Π5. A new dithienosilole-based oligothiophene with methyldicyanovinyl groups for high performance solution-processed organic solar cells / **Yu. N. Luponosov**, J. Min, T. Ameri [et. al.] // *Organic Electronics*. – 2014. – T. 15, № 12, – C. 3800-3804. **Q1**, IF = 3.721 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2014.09.006>
- Π6. Alkyl chain engineering of solution-processable star-shaped molecules for high-performance organic solar cells / J. Min, **Yu. N. Luponosov**, A. Gerl [et. al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2014. – T. 4, № 5. – 1301234. **Q1**, IF = 29.368 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1002/aenm.201301234>
- Π7. Design of donor-acceptor star-shaped oligomers for efficient solution-processible organic photovoltaics / S. A. Ponomarenko, **Yu. N. Luponosov**, J. Min [et. al.] // *Faraday Discussions*. – 2014. – T. 174. – C. 313-339. **Q1**, IF = 4.008 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1039/C4FD00142G>
- Π8. A star-shaped D–n–A small molecule based on a *tris*(2-methoxyphenyl)amine core for highly efficient solution-processed organic solar cells / J. Min, **Yu. N. Luponosov**, A. N. Solodukhin [et. al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2014. – T. 2. – C. 7614-7620. **Q1**, IF = 7.393 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1039/C4TC01277A>
- Π9. Effects of oligothiophene π -bridge length on physical and photovoltaic properties of star-shaped molecules for bulk heterojunction solar cells / J. Min, **Yu. N. Luponosov**, D. Baran [et. al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – T. 2. C. 16135-16147. **Q1**, IF = 12.732 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1039/C4TA01933D>
- Π10. Interface design to improve the performance and stability of solution-processed small-molecule conventional solar cells / J. Min, **Yu. N. Luponosov**, Z-G. Zhang [et. al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2014. – T. 4. – 1400816. **Q1**, IF = 29.368 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1002/aenm.201400816>
- Π11. Solubility based identification of green solvents for small molecule organic solar cells / I. Burgues-Ceballos, F. Machui, **Yu. N. Luponosov** [et. al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2014. – T. 24, №10. – C. 1449-1457. **Q1**, IF = 18.808 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1002/adfm.201301509>
- Π12. Ultrafast Electron and Hole Dynamics in Novel Conjugated Star-Shaped Molecules / O. Kozlov, **Yu. Luponosov**, S. Ponomarenko [et. al.] // *OSA Technical Digest 19th International Conference on Ultrafast Phenomena*. 2014. – paper 08.Tue. –E.7. (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1364/UP.2014.08.Tue.E.7>
- Π13. Ultrafast charge generation pathways in photovoltaic blends based on novel star-shaped conjugated molecules / O. V. Kozlov, **Yu. N. Luponosov**, S. A. Ponomarenko [et. al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2015. – T. 5. – 1401657. **Q1**, IF = 29.368 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1002/aenm.201401657>
- Π14. Synthesis and photovoltaic effect in red/near-IR absorbing A-D-A-D-A-type oligothiophenes containing benzothiadiazole and thienothiadiazole central units / **Yu. N. Luponosov**, J. Min, D. A. Khanin [et. al.] // *Journal of Photonics for Energy*. – 2015. – T. 5. – 057213. **Q3**, IF = 1.836 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1117/1.JPE.5.057213>
- Π15. Design of low band gap small molecules with alkylidicyanovinyl acceptor and different donor groups for efficient bulk heterojunction organic solar cells / **Yu. N. Luponosov**, J. Min, A. N. Solodukhin [et. al.] // *Proc. SPIE Organic Photovoltaics XVI*. – 2015. – 9567. – 95670W. (WoS) <https://doi.org/10.1117/12.2187454>
- Π16. Effects of alkyl terminal chains on morphology, charge generation, transport, and recombination mechanisms in solution-processed small molecule bulk heterojunction solar cells / J. Min, **Yu. N. Luponosov**, N. Gasparini [et. al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2015. – T. – 5. C. 1500386. **Q1**, IF = 29.368 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1002/aenm.201500386>
- Π17. Integrated molecular, morphological and interfacial engineering towards highly efficient and stable solution-processed small molecule solar cells / J. Min, **Yu. N. Luponosov**, N. Gasparini [et. al.] // *Journal*

- of Materials Chemistry A. – 2015. – T. 3. C. – 22695. *Q1*, IF = 12.732 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1039/C5TA06706E>
- Π18. Effects of bridging atom and π -bridge length on physical and photovoltaic properties of A- π -D- π -A oligomers for solution-processed organic solar cells / **Yu. N. Luponosov**, J. Min, A.V. Bakirov [et. al.] // Dyes and Pigments. – 2015. – T. 122. – C. 213-223. *Q1*, IF = 4.889 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.06.026>
- Π19. Ultrafast electron and hole dynamics in novel conjugated star-shaped molecules / O. V. Kozlov, **Yu. N. Luponosov**, S. A. Ponomarenko [et. al.] // Ultrafast Phenomena XIX. Springer Proceedings in Physics. – 2015. – T. 162. C. 564–567. (WoS, Scopus) https://doi.org/10.1007/978-3-319-13242-6_138
- Π20. Effects of electron-withdrawing group and electron-donating core combinations on physical properties and photovoltaic performance in D- π -A star-shaped small molecules / **Yu. N. Luponosov**, J. Min, A. N. Solodukhin [et. al.] // Organic Electronics. – 2016. – T. 32. C. 157-168. *Q1*, IF = 3.721 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.02.027>
- Π21. Fully solution-processed small molecule semitransparent solar cells: optimization of transparent cathode architecture and four absorbing layers / J. Min, C. Bronnbauer, **Yu. N. Luponosov** [et. al.] // Advanced Functional Materials. – 2016. – T. 26. – C. – 4543–4550. *Q1*, IF = 18.808 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1002/adfm.201505411>
- Π22. Solution-processed star-shaped oligomers in normal and inverted organic solar cells / V.A. Trukhanov, A. L. Mannanov, **Yu. N. Luponosov** [et. al.] // Synthetic Metals. – 2016. – T. 215. – C. 229–234. *Q1*, IF = 3.266 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.02.022>
- Π23. Star-shaped D- π -A oligothiophenes with a tris(2-methoxyphenyl)amine core and alkyldicyanovinyl groups: synthesis and physical and photovoltaic properties / **Yu. N. Luponosov**, J. Min, A. N. Solodukhin [et. al.] // Journal of Materials Chemistry C. – 2016. – T. 4. C. 7061-7076. *Q1*, IF = 7.393 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1039/C6TC01530A>
- Π24. Visualization of molecular excitons diffusion / E. Salamatova, O.V. Kozlov, **Yu. N. Luponosov** [et. al.] // Proc. SPIE, Physical Chemistry of Interfaces and Nanomaterials XV. – 2016. – T. 9923. – 99230K. (WoS) <https://doi.org/10.1117/12.2237620>
- Π25. Ultrafast Exciton-to-Polaron Conversion in Densely Packed Small Organic Semiconducting Molecules / O. V. Kozlov, **Yu. N. Luponosov**, A. N. Solodukhin [et. al.] // Advanced Optical Materials. – 2017. – T. 5. – 1700024. *Q1*, IF = 9.926 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1002/adom.201700024>
- Π26. Effect of core modification in star-shaped donor-acceptor oligomers on physical properties and photovoltaic performance / **Yu. N. Luponosov**, A. N. Solodukhin, V. A. Trukhanov [et. al.] // Proc. SPIE, Organic, Hybrid, and Perovskite Photovoltaics XVIII. – 2017. – 103632R. (WoS) <https://doi.org/10.1117/12.2273805>
- Π27. Triphenylamine-based push-pull molecule for photovoltaic applications: from synthesis to ultrafast device photophysics / O. V. Kozlov, X. Liu, **Yu. N. Luponosov** [et. al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – T. 121. – C. 6424–6435. *Q1*, IF = 4.126 (WoS, Scopus) <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.6b12068>
- Π28. The effect of star-shaped oligothiophenes with a carbazole core on their structural and optical properties / A. V. Bakirov, A. N. Solodukhin, **Yu. N. Luponosov** [et. al.] // Nanotechnologies in Russia. – 2017. – T. 12. – C. 385–394. <https://doi.org/10.1134/S199507801704005X> *Q3* (WoS, Scopus)
- Π29. Evaluation of electron donor materials for solution-processed organic solar cells via a novel figure of merit / J. Min, **Yu. N. Luponosov**, C. Cui [et. al.] // Advanced Energy Materials. – 2017. – T. 7. – 1700465. *Q1*, IF = 29.368 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1002/aenm.201700465>

- П30. Effects of bridging atom in donor units and nature of acceptor groups on physical and photovoltaic properties of A- π -D- π -A oligomers / J. Min, **Yu. N. Luponosov**, D. A. Khanin [et. al] // Organic Electronics. – 2018. – T. 55. – C. 42–49. **Q1**, IF = 3.721 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.12.052>
- П31. Highly soluble and thermally stable alkyl-free star-shaped D-p-A oligomer with electron-withdrawing phenyldicyanovinyl groups for organic photovoltaics // **Yu. N. Luponosov**, A. N. Solodukhin, A. L. Mannanov [et. al] // Organic Electronics. – 2017. T. 51. – C. 180–189. **Q1**, IF = 3.721 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.09.014>
- П32. Simple donor-acceptor molecule with long exciton diffusion length for organic photovoltaics // O. V. Kozlov, **Yu. N. Luponosov**, A. N. Solodukhin [et. al] // Organic Electronics. – 2018. T. 53. C. 185–190. **Q1**, IF = 3.721 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.11.037>
- П33. Unsymmetrical donor-acceptor oligothiophenes end-capped with triphenylamine and phenyldicyanovinyl units / A. N. Solodukhin, **Yu. N. Luponosov**, M. I. Buzin [et. al] // Mendeleev Communications. – 2018. – 28. C. 415–417. **Q3**, IF = 1.786 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.07.025>
- П34. Effect of branching on the physical and photovoltaic properties of donor-acceptor oligomers based on triphenylamine / A. N. Solodukhin, **Yu. N. Luponosov**, A. L. Mannanov [et. al] // Mendeleev Communications. – 2019. – T. 29. C. 385–387. **Q3**, IF = 1.786 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.07.008>
- П35. *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 [et. al]. // Journal of Photonics for Energy. – 2018. T. 8. – 044002. **Q3**, IF = 1.836 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1117/1.JPE.8.044002>
- П36. Luponosov Yu. N, Carbazole-based donor-acceptor small molecules with hexyldicyanovinyl electron-withdrawing groups: synthesis and properties / A. N. Solodukhin, **Yu. N. Luponosov**, S. A. Ponomarenko // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – T. 525, 012036. (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1088/1757-899X/525/1/012036>
- П37. Novel conjugated copolymers with dithienyl and cyclopentadithienyl substituted dicyanoethene blocks / F.V. Drozdov, **Yu. N. Luponosov**, E. A. Svidchenko [et. al] // Mendeleev Communications. – 2019. T. 29. – C. 561–563. **Q3**, IF = 1.786 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.09.028>
- П38. Perovskite white light-emitting diodes based on a molecular blend perovskite emissive layer / C. Y. Chang, A. N. Solodukhin, **Yu. N. Luponosov** [et. al] // Journal of Materials Chemistry C. – 2019. T. 7. C. 8634–8642. **Q1**, IF = 7.393 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1039/C9TC01509D>
- П39. Push-pull molecules with hydrazonocyclopentadiene accepting moiety: from synthesis to organic photovoltaic application / K. P. Trainov, R. F. Salikov, **Yu. N. Luponosov** [et. al] // Mendeleev Communications. – 2019. – T. 29. C. 304. **Q3**, IF = 1.786 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.05.021>
- П40. **Luponosov Yu. N.** Optical properties of quaterthiophenes and their dimers end-capped with electron-withdrawing hexyl-dicyanovinyl groups / **Yu. N. Luponosov**, N. Surin, S. Ponomarenko // DEStech Transactions on Environment, Energy and Earth Sciences. International Theoretical and Practical Conference on Alternative and Smart Energy 2018. – 2019. – C. 175-178. (WoS) <https://doi.org/10.12783/dteees/tpcase2018/30411>
- П41. End group tuning in small molecule donors for non-fullerene organic solar cells / J. Guo, D. O. Balakirev, **Yu. N. Luponosov** [et. al] // Dyes and Pigments. – 2020. – T. 175. – 108078. **Q1**, IF = 4.889 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.108078>

- П42. Charge photogeneration and recombination in single-material organic solar cells and photodetectors based on conjugated star-shaped donor-acceptor oligomers / A. L. Mannanov, P. S. Savchenko, **Yu. N. Luponosov** [et. al] // Organic Electronics. – 2020. – Т. 78. – 105588. **Q1**, IF = 3.721 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.105588>
- П43. 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 [et. al] // Dyes and Pigments. – 2020. – Т. 181. – 108523. **Q1**, IF = 4.889 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108523>
- П44. Effect of fused triphenylamine core in star-shaped donor- π -acceptor molecules on their physicochemical properties and performance in bulk heterojunction organic solar cells / **Yu. N. Luponosov**, A. N. Solodukhin, A. L. Mannanov [et. al] // Dyes and Pigments. – 2020. Т. 177. – 108260. **Q1**, IF = 4.889 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108260>
- П45. Excited state dynamics and exciton diffusion in triphenylamine/dicyanovinyl push-pull small molecule for organic optoelectronics / B. A. L. Raul, **Yu. N. Luponosov** [et. al] // Scientific Reports. – 2020. – Т. 10. – 21198. **Q1**, IF = 4.379 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1038/s41598-020-78197-2>
- П46. Triphenylamine-based luminophores with different side and central aromatic blocks: synthesis, thermal, photophysical and photochemical properties / **Yu. N. Luponosov**, A. N. Solodukhin, D. O. Balakirev [et. al] // Dyes and Pigments. – 2020. – Т. 179. – 108397. **Q1**, IF = 4.889 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108397>
- П47. Pixelated full-colour small molecule semiconductor devices towards artificial retinas / M. Skhunov, A.N. Solodukhin, **Yu. N. Luponosov** [et. al] // Journal of Materials Chemistry C. – 2021. – Т. 9. – С. 5858-5867. **Q1**, IF = 7.393 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1039/D0TC05383J>
- П48. Effect of SiO₂ nanoparticles embedded in the electrode layer on the efficiency of organic solar cells / Yu. V. Vladimirova, A. L. Mannanov, **Yu. N. Luponosov** [et. al] // Optical Materials Express. – 2021. – Т. 5. – С. 1537-1545. **Q1**, IF = 3.442 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1364/OME.422227>
- П49. 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, **Yu. N. Luponosov** [et. al] // Dyes and Pigments. – 2021. – Т. 194. – 109592. **Q1**, IF = 4.889 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109592>
- П50. Branching core effect in D- π -A star-shaped small molecules on their properties and performance in single-component and bulk-heterojunction organic solar cells / A. N. Solodukhin, **Yu. N. Luponosov**, A. L. Mannanov [et. al] // Energies. – 2021. – Т. 14. С. 3596. **Q1**, IF = 3.004 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.3390/en14123596>
- П51. Effect of oligothiophene π -bridge length in D- π -A star-shaped small molecules on properties and photovoltaic performance in single-component and bulk-heterojunction organic solar cells and photodetectors / **Yu. N. Luponosov**, A. N. Solodukhin, A. L. Mannanov [et. al] // Materials Today Energy. – 2021. – Т. 22. – 100863. **Q1**, IF = 7.311 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100863>
- П52. Uniform Stepped Interfacial Energy Level Structure Boosts Efficiency and Stability of CsPbI₂Br Solar Cells / Y. Luo, F. Xie, **Yu. N. Luponosov** [et. al] // Advanced Functional Materials 2022. – Т. 31. – 2103316. **Q1**, IF = 18.808 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1002/adfm.202103316>
- П53. Khramov R. The effectiveness of agrotexile cover with organic photoluminophore in rooting cuttings of Hungarian lilac (*Syringa josikaea* J. Jacq. ex Rchb.) / R. Khramov, N. Martynova, N. Besschetnova, V. Besschetnov, **Yu. Luponosov** // BIO Web of Conferences. – 2022. – Т. 42. – 01017. (WoS) <https://doi.org/10.1051/bioconf/20224201017>

П54. Luminescence of agrotextile based on red-emitting organic luminophore and polypropylene spunbond enhances the growth and photosynthesis of cabbage and lettuce / R. Khramov, A. Kosobryukhov, **Yu. Luponosov** [et. al] // *Frontiers in Plant Science*. – 2022. – Т. 13. – 827679. **Q1**, IF = 5.753 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.827679>

П55. Design principles for organic small molecule hole-transport materials for perovskite solar cells: film morphology matters / A. F. Latypova, N. A. Emelianov, **Yu. N. Luponosov** [et. al] // *ACS Applied Energy Materials* 2022. – Т. 5. – 5395-5403. **Q1**, IF = 6.024 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c03119>

П56. Highly electrochemically and thermally stable donor- π -acceptor triphenylamine-based hole-transporting homopolymers via oxidative polymerization / **Yu. N. Luponosov**, A. N. Solodukhin, I. A. Chuyko [et. al] // *New Journal of Chemistry* 2022. – DOI: 10.1021/acsaem.1c03119. **Q1**, IF = 3.591 (WoS, Scopus) <https://doi.org/10.1039/D2NJ01758J>

Патенты:

П57. Патент № US2014027746 United States of America, МПК: H01L51/00 (2006.01). Star-shaped compounds for organic solar cells : № CN103328534 (A) DE102011009415 (A1) EP2668224 (A1) JP2014505694 (A) TW201235378 (A) WO2012100908 (A1) : заявл. 01.02.2011: опубл. 30.01.2014 / E. N., Meyer-Friedrichsen T., Elschner A., Loevenich W., Ponomarenko S., **Luponosow J.N.** - 31 с. : ил.

П58. Патент № 2624820 Российская Федерация, МПК: B82B1/00; C08G77/00, C07D495/00 (RU); C08G77/60 (RU); C09K11/06 (RU); H01L51/00 (RU). Донорно-акцепторные сопряженные молекулы и способ их получения: № 2014127758 : заявл. 09.07.2014: опубл. 07.07.2017 / **Лупоносков Ю.Н.**, Пономаренко С.А. - 26 с. : ил.

П59. Патент № 2667362 Российская Федерация, МПК: C07D333/00, C07D333/10 (EP, RU); C09K9/02 (EP). Донорно-акцепторные олигомеры с фенилдициановинильными заместителями на основе трифениламина и способ их получения: № 2015133973 (A3) RU2667362 (C2) WO2017026917 (A1) WO2017026917 (A8) : заявл. 13.08.2015: опубл. 19.09.2018 / **Лупоносков Ю.Н.**, Солодухин А.Н., Пономаренко С.А. - 3 с. : ил.

П60. Патент № 2694209 Российская Федерация, МПК: C07D 333/00 (2006.01). Донорно-акцепторные олигомеры на основе трифениламина с *n*-фторфенилдициановинильными электроакцепторными заместителями и способ их получения: № RU2017106018 (A3), RU2694209 (C2) WO2018156046 (A1) : заявл. 22.02.2017: опубл. 09.07.2019 / **Лупоносков Ю.Н.**, Балакирев Д.О., Пономаренко С.А. - 3 с. : ил.

П61. Патент № EP2873662 European Patent, МПК: C07D 333/24 (2006.01), H01L 51/00 (2006.1), C08G 61/12 (2006.01). Star-shaped compounds for dye-sensitized solar cells : № C07D333/24; C08G61/12; C08G61/126; H01G9/2059; H01L51/0036; C08G2261/3162; C08G2261/3223; C08G2261/91; Y02E10/542; Y02E10/549; Y02P70/50: заявл. 15.11.2013: опубл. 20.05.2015 / Kausch-Busies N., Ponomarenko S. A., Solodukhin A. N., **Luponosov J. N.** - 33 с. : ил.

П62. Заявка на патент № 2020134254 Российская Федерация, МПК C07D 333/10 (2006.01). Несимметричные люминесцентные донорно-акцепторные молекулы на основе трифениламин-тиофенового блока с различными электроакцепторными группами и способ их получения. / **Лупоносков Ю.Н.**, Балакирев Д.О., Пономаренко С.А., заявл. 19.10.2020; опубл. 20.10.2022, Бюл. №11.-22 с.: ил

БЛАГОДАРНОСТИ

В заключение автор хотел бы поблагодарить всех коллег, которые способствовали успешному выполнению данной работы.

Прежде всего автор выражает искреннюю благодарность чл.-корр. РАН, д.х.н. С. А. Пономаренко за всестороннюю помощь и ресурсную поддержку при выполнении исследований.

Автор искренне благодарен к.х.н. А. Н. Солодухину и Д. О. Балакиреву, совместно с которыми были синтезированы некоторые соединения, а также Ф.В. Дроздову за содействие в синтезе отдельных производных дитиеносилола.

Автор также искреннее благодарит всех коллег, принимавших участие в той или иной степени в исследовании свойств полученных олигомеров: к.ф.-м.н. Н. М. Сурина и Е. А. Свидченко за помощь в исследовании оптических свойств, к.х.н. С.М. Перегудову (ИНЭОС РАН) за помощь в исследовании электрохимических свойств, А.Л. Маннанова, П.С. Савченко и д.ф.-м.н. Д. Ю. Паращука (Физический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова), С. Vrabec (i-MEET, Германия) и J. Min (Wuhan University, Китай) за помощь в исследовании фотовольтаических свойств олигомеров, к.ф.-м.н. А.В. Бакирова, к.ф.-м.н. М.А. Щербину, д.х.н., чл.-корр. РАН С.Н. Чвалуна (ИСПМ РАН / НИЦ "Курчатовский институт") за исследование полученных олигомеров методами рентгеноструктурного анализа, Г.В. Черкаева за съемку ЯМР-спектров, П.В. Дмитрикова (НИЦ "Курчатовский институт") за проведение ДСК и ТГА экспериментов, к.ф.-м.н. Р.Н. Храмова (ИТЭБ РАН) и д.б.н. В. Д. Креславского (ФИЦ ПНЦБИ РАН) за исследование полученных светопреобразующих полимерных нетканых материалов на растениях капусты и салата, О. Козлова и профессора М. Пшеничникова (University of Groningen, Голландия) за исследование олигомеров методом фотолюминесцентной спектроскопии с временным разрешением, Y. Chao за помощь в исследовании электролюминесцентных свойств (National Taiwan Normal University, Тайвань), М. Шкунова (University of Surrey, Великобритания) за помощь в исследовании фоторецепторных свойств, С.А. Писарева (ИСПМ РАН) и Ю.В. Миненкова (МФТИ) за проведение DFT расчетов, А.Ф. Латыпову, к.х.н. Л.А. Фролову и к.х.н. П. А. Трошина и (ИПХФ РАН) за исследование полученных олигомеров в качестве ДТС в ПСБ.

Хотелось бы также поблагодарить весь коллектив Лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники и Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров (ИСПМ РАН) за поддержку, ценные советы и доброе отношение.

Наконец, хотел бы выразить глубокую признательность своей супруге, Обрезковой Марине Алексеевне, за проявленное терпение и неоценимую помощь и поддержку, без которых выполнение данной работы было бы невозможным.