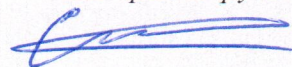


На правах рукописи



Солодухин Александр Николаевич

**Синтез, свойства и применение новых
звездообразных донорно-акцепторных олигомеров на
основе трифениламина и его аналогов**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2018

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

Научный руководитель: **Пономаренко Сергей Анатольевич**

доктор химических наук, чл.-корр. РАН

Официальные оппоненты: **Межуев Ярослав Олегович**

доктор химических наук, профессор, кафедра биоматериалов, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва.

Годовский Дмитрий Юльевич

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

Ведущая организация: ФГБУН Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН), г. Черноголовка

Защита состоится «14» марта 2019 г в 11:00 на заседании диссертационного совета Д 002.085.01 в ФГБУН Институте синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН по адресу: 117393, Москва, ул. Профсоюзная 70.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБУН Института синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН и на сайте института: www.ispm.ru. Текст автореферата размещён на сайте ВАК при Министерстве образования и науки Российской Федерации.

Автореферат разослан «__» _____ 2019 г

Ученый секретарь
диссертационного совета



кандидат химических наук
Бешенко М. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В настоящее время описано большое число функциональных материалов, которые можно использовать в различных устройствах органической электроники. Несмотря на это, не теряет своей актуальности задача дизайна и синтеза новых π -сопряженных олигомерных и полимерных структур, обладающих комплексом уникальных физико-химических свойств для конкретных применений. Среди огромного количества π -сопряженных молекул одними из наиболее перспективных являются донорно-акцепторные (Д-А) олигомеры. Введение донорных и акцепторных фрагментов в структуру одной сопряженной молекулы позволяет проводить тонкую настройку свойств получаемого материала: управлять оптическими свойствами и положением граничных молекулярных орбиталей – верхней занятой (ВЗМО) и нижней свободной (НСМО). Ранее в ИСПМ РАН был разработан новый класс Д-А соединений для органической электроники – сопряженные олигомеры с алкилдициановинильными (алкил-DCV) акцепторными фрагментами. Среди них одними из наиболее интересных являются звездообразные Д-А олигомеры (ЗДАО) на основе трифениламинового (ТФА) разветвляющего донорного центра, сопряженного с акцепторными группами через олигоотиофеновые спейсеры. Разветвленная топология таких соединений позволяет избежать одного из основных недостатков подобных систем линейного строения – анизотропии оптических и электрических свойств. Кроме того, в некоторых случаях звездообразное строение молекул приводит к образованию колончатых мезофаз перспективных для создания на их основе органических фотоэлементов с упорядоченным объемным гетеропереходом. Такие олигомеры обладали рядом уникальных характеристик, таких как высокая термическая и электрохимическая стабильность, эффективное поглощение солнечного света, узкая ширина запрещенной зоны и были протестированы в качестве донорного компонента активных слоев органических фотоэлементов с объемным гетеропереходом. Оказалось, что лучшие по своим фотовольтаическим свойствам материалы обладали невысокой растворимостью, что затрудняло их переработку растворными методами, а объемный гетеропереход на их основе с производным фуллерена PCBM[70] (метиловый эфир [6,6]-фенил-С71-бутановой кислоты) в качестве акцептора оказался неупорядоченным. В настоящее время актуальной является задача синтеза новых ЗДАО, способных к образованию стабильных колончатых фаз, с целью создания на их основе упорядоченного объемного гетероперехода, обладающего рекордными фотовольтаическими характеристиками. С фундаментальной точки зрения задача сводится к изучению влияния молекулярного строения звездообразных Д-А молекул на их физико-химические свойства: растворимость, оптические, электрохимические и фотовольтаические свойства, фазовое поведение и термостабильность.

Цель диссертационной работы заключалась в получении ряда новых звездообразных донорно-акцепторных олигомеров на основе трифениламина и его аналогов, способных к образованию стабильных колончатых фаз и установлении фундаментальных

взаимосвязей между молекулярным строением синтезированных олигомеров и их физико-химическими свойствами. Для этого в работе были поставлены следующие задачи:

- 1) разработка универсальной методики синтеза Д-А олигомеров на основе трифениламина, *трис*(2-метоксифенил)амин и 9-фенил-9Н-карбазола с различной длиной π -сопряженного олиготиофенового спейсера, различным количеством и типом электроноакцепторных (Э-А) групп;
- 2) синтез по разработанной универсальной методике ряда Д-А олигомеров на основе трифениламина с различным числом дициановинильных Э-А групп, ЗДАО на основе трифениламина с кватротиофеновыми спейсерными группами, ЗДАО на основе 9-фенил-9Н-карбазола и *трис*(2-метоксифенил)амин, ЗДАО с N-этилроданином в качестве акцепторных групп; их препаративное выделение и очистка, доказательство чистоты и химического строения;
- 3) изучение оптических, электрохимических, термических и других физико-химических свойств полученных соединений;
- 4) выявление взаимосвязи между строением синтезированных олигомеров и их свойствами;
- 5) оценка возможности применения синтезированных олигомеров в качестве функциональных материалов для органической фотовольтаики.

Научная новизна полученных результатов. В ходе выполнения диссертационной работы разработана универсальная схема синтеза Д-А олигомеров, позволяющая варьировать количество Э-А групп, длину олиготиофеновых сопряженных спейсеров, природу электронодонорного (Э-Д) разветвляющего центра и Э-А групп.

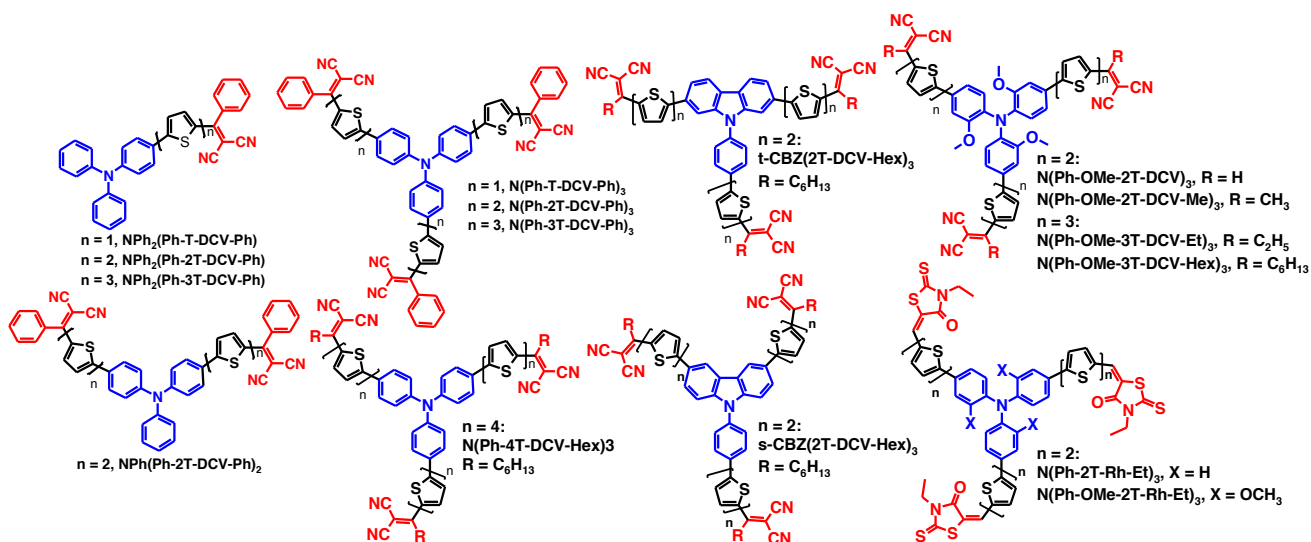


Рисунок 1. Структурные формулы новых Д-А олигомеров на основе ТФА, полученных в работе.

Впервые был получен представительный ряд новых Д-А олигомеров (Рис. 1) с различным числом дициановинильных Э-А групп и ЗДАО на основе ТФА и его аналогов – 9-фенил-9Н-карбазола (s-CBZ и t-CBZ) и *трис*(2-метоксифенил)амин (*м*-ТФА) – в качестве Э-Д разветвляющего центра с Э-А дициановинильными (DCV), алкил-DCV, фенил-DCV и

N-этилроданиновыми группами (Rh-Et), соединенными через би-, тер- или кватротиофеновые сопряженные спейсеры. Изучены растворимость, оптические и электрохимические свойства, фазовое поведение, термоокислительная и термическая стабильность синтезированных олигомеров. Установлены особенности влияния различных структурных фрагментов на комплекс физико-химических свойств полученных ЗДАО.

Практическая значимость работы заключается в возможности применения полученных знаний о влиянии различных структурных фрагментов ЗДАО на комплекс их физико-химических свойств при дизайне и синтезе подобных молекул с заранее заданными характеристиками. В работе продемонстрирована возможность использования полученных ЗДАО в качестве донорного материала в смеси с акцептором РСВМ[70] в органических фотовольтаических элементах с объемным гетеропереходом. При этом устройство на основе олигомера с ТФА разветвляющим центром, битиофеновыми сопряженными спейсерами и фенил-DCV электроноакцепторными группами ($N(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$) показало эффективность преобразования солнечного света в электрический ток, достигающую 4,61%.

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

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на ведущих всероссийских и международных конференциях: Всероссийской молодежной научной школе «Химия и технология полимерных и композиционных материалов» (Москва, 2012); Международной конференции по когерентной и нелинейной оптике / применению и технологии лазеров «ICONO/LAT-2013» (Россия, Москва, 2013), XI и XII Международной конференциях по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры» (Россия, Ярославль, 2013; Черноголовка, 2017); XII Международной конференции по наноструктурированным материалам «NANO 2014» (Россия, Москва, 2014); V Международной конференции-школе по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры» (Россия, Волгоград, 2015); I – IV Международных осенних школах-конференциях по органической электронике «IFSOE» (Россия, Московская область, 2014-2016, 2018); VI Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры 2014» (Москва, 2014); VI Всемирной конференции по фотовольтаическому преобразованию энергии (Япония, Киото, 2014); XI, XIII и XIV Международной конференции по органической электронике «ICOE» (Германия, Эрланген, 2015; Россия, Санкт-Петербург, 2017; Франция, Бордо, 2018); Конференции-конкурсе научных работ молодых ученых и специалистов по химии элементоорганических соединений и полимеров «INEOS OPEN 2016» (Россия, Москва, 2016).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 13 статей в журналах из перечня ВАК, результаты работы представлены на 12 международных и 3 российских научных конференциях и школах для молодых ученых.

Объём и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на 154 страницах печатного текста и включает 80 рисунков, 18 таблиц и 128 наименований цитируемой литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** содержится обоснование актуальности проблемы исследования, сформулированы основные цели и задачи, приведена оценка научной новизны и практической значимости работы.

Литературный обзор включает в себя три основных раздела. В первом разделе рассмотрены принципы химического дизайна Д-А олигомеров. Во втором разделе рассмотрен синтез и применение малых молекул и олигомеров несимметричного строения на основе ТФА. В третьем разделе рассмотрен синтез ЗДАО на основе ТФА и их применение в органической электронике.

В **экспериментальной части** приводятся все исходные реагенты, описаны методики синтеза Д-А олигомеров с различными типами разветвляющих центров и акцепторных групп, а также всех новых промежуточных соединений, представленных в работе. Описаны использованные в диссертационной работе физико-химические методы исследований.

Основные результаты диссертации изложены в главе **«Результаты и их обсуждение»**, состоящей из пяти частей. В первой части представлен синтез ЗДАО на основе трифениламина и его аналогов, а также донорно-акцепторных олигомеров с различным числом электроноакцепторных групп. Во второй части представлены результаты сравнительного анализа физико-химических свойств Д-А олигомеров на основе трифениламина с различным числом Э-А групп и обоснована перспективность звездообразной структуры Д-А олигомеров. В третьей части представлены результаты сравнительного анализа физико-химических свойств Д-А олигомеров с различной длиной сопряжения тиофенового π -спейсера. В четвертой части представлены результаты анализа физико-химических свойств ЗДАО на основе более жестких аналогов ТФА – 9-фенил-9Н-карбазола и *m*-ТФА – в сравнении с ранее полученными ЗДАО на основе ТФА с алкил-DCV группами. В пятой части представлены результаты исследования влияния природы Э-А групп на свойства ЗДАО. Во всех частях сравнительный анализ физико-химических свойств ЗДАО включает сравнение растворимости, фазового поведения, термической и термоокислительной стабильности, оптических и электрохимических свойств, а также возможностей их применения в качестве донорного материала в органических фотовольтаических ячейках с объемным гетеропереходом.

Синтез ЗДАО на основе ТФА и его аналогов, Д-А олигомеров с различным числом электроноакцепторных групп

Разработанная схема синтеза новых ЗДАО на основе ТФА и его аналогов представлена на Рис.2. Для этого сначала были синтезированы моно-, би- и тертиофеновые борорганические прекурсоры с защитными группами на основе 2,2-диметил-1,3-пропандиола (DioX) или этиленгликоля (DoX) (Рис.2А). Из синтезированных прекурсоров были получены ЗДАО с DCV, фенил-DCV или алкил-DCV группами (Рис.2В), а также линейные аналоги синтезированных ЗДАО – Д-А олигомеры с одной и двумя Э-А группами (Рис.2С).

Синтез моно-, би- и тертиофеновых прекурсоров состоял из четырех этапов (Рис.2А): (а) формилирование 2,2'-битиофена или (b) ацилирование тиофена и 2,2'-битиофена; (с) синтез тиофенового и битиофеновых борорганических прекурсоров; (d) синтез тертиофеновых борорганических прекурсоров. Формилирование 2,2'-битиофена (**2Т**) проводили путем получения его литиевых производных при пониженной температуре с последующим взаимодействием с ДМФА. Выход альдегида **2Т-С(О)-Н** составил 94%. Ацилирование тиофена и 2,2'-битиофена (**mТ**) хлорангидридами карбоновых кислот проводили в растворе толуола в присутствии катализатора (четырёххлористое олово), получая соответствующие тиофеносодержащие кетоны **mТ-С(О)-R'** с выходом 80-87%.

Для проведения реакции литиирования карбонильную группу кетонов **mТ-С(О)-R'** и альдегида **2Т-С(О)-Н** переводили в ацетальную путем их взаимодействия с 2,2-диметил-1,3-пропандиолом или этиленгликолем. В качестве катализатора использовали *n*-толуолсульфокислоту (**TsOH**). Выход чистых ацеталей **mТ-Pr** составил 54-97%. Тиофеновый и битиофеновые борорганические прекурсоры **Pin-B-mТ-Pr** были получены литиированием *n*-бутиллитием (*n*-BuLi) соединений **mТ-Pr** с последующим взаимодействием полученных литиевых производных с изопропоксидом-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксабороланом (IPTMDOB) *in situ*. Выход соединений **Pin-B-mТ-Pr** составил 90-99%.

На четвертом этапе (d) синтез тертиофеновых борорганических прекурсоров проводили путем увеличения длины олигофенового фрагмента **Pin-B-2Т-DioX-R''** взаимодействием с 2-бромтиофеном по реакции Сузуки. Выход после очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле тертиофеновых кеталей **3Т-DioX-R''** составил 71-74%. Тертиофеновые борорганические прекурсоры **Pin-B-3Т-DioX-R''** были получены аналогично битиофеновым и их выход составил 93-98%.

ЗДАО с DCV, фенил-DCV или алкил-DCV группами были получены из синтезированных прекурсоров в три стадии (Рис.2В). На первой стадии трибромпроизводные ТФА, *трис*[4-(2,2'-битиен-5-ил)фенил]амин, *m*-ТФА, *s*-CBZ и *t*-CBZ взаимодействовали с соответствующими борорганическими прекурсорами (**Pin-B-mТ-Pr** или **Pin-B-3Т-DioX-R''**) по реакции Сузуки. Выход очищенных методом колоночной хроматографии соединений **D(Ph-nТ-Pr)₃** составил от 70% до 89%. Затем проводили снятие защитных диоксановых или диоксолановых групп с молекул **D(Ph-nТ-Pr)₃** соляной кислотой в водно-тетрагидрофурановой смеси при перемешивании с нагревом.

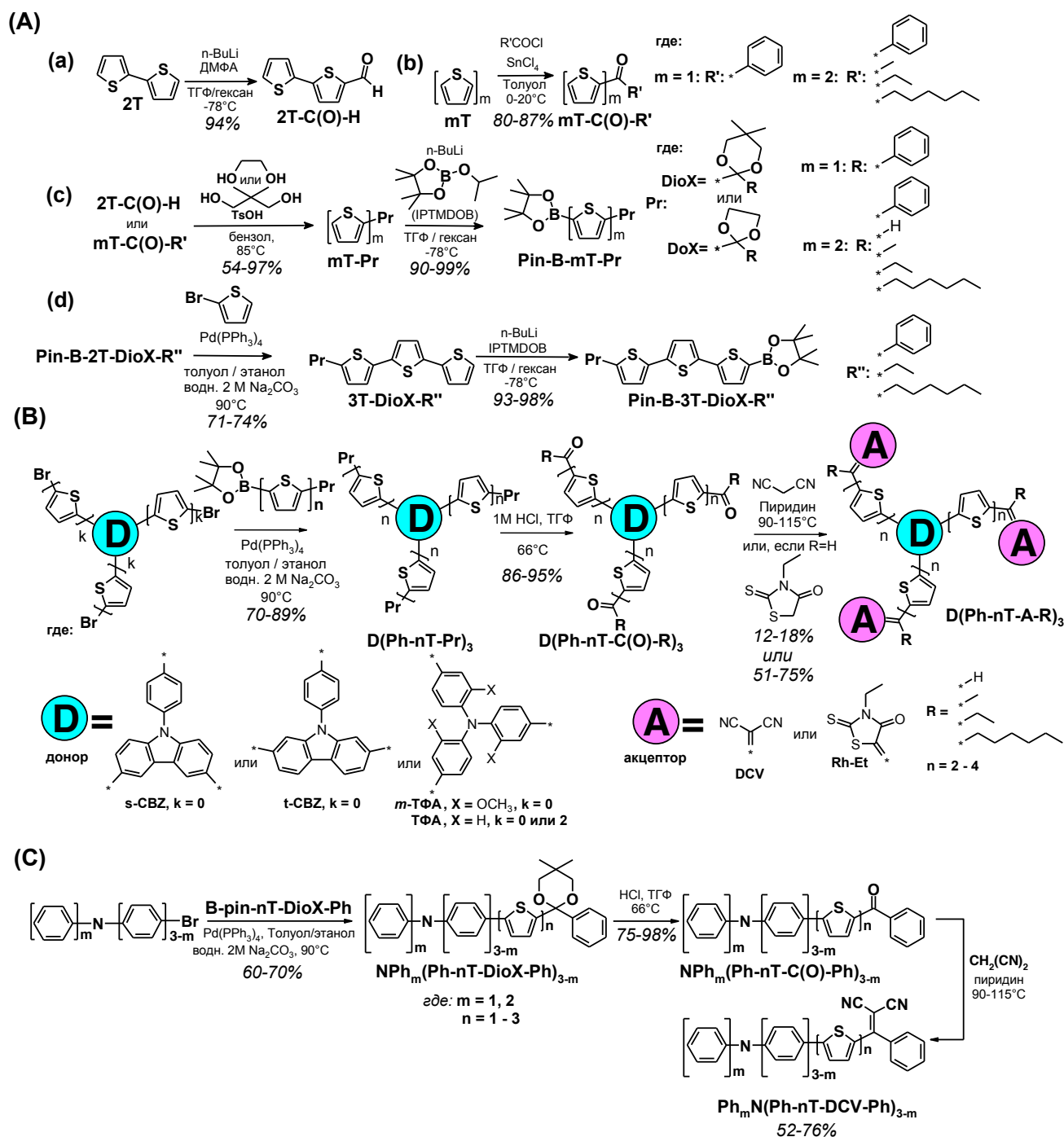


Рисунок 2. Общая схема синтеза ЗДАО на основе ТФА и его аналогов с DCV, алкил-DCV, фенил-DCV или Rh-Et Э-А группами и различной длиной олиготиофеновых π -спейсеров и Д-А олигомеров с различным числом Э-А групп.

В процессе протекания реакции образующиеся соединения D(Ph-nT-C(O)-R)_3 выпадали в осадок и были выделены с выходом 86-95%. ЗДАО N(Ph-T-DCV-Ph)_3 , N(Ph-2T-DCV-Ph)_3 , N(Ph-3T-DCV-Ph)_3 , $\text{N(Ph-4T-DCV-Hex)}_3$, $\text{s-CBZ(2T-DCV-Hex)}_3$, $\text{t-CBZ(2T-DCV-Hex)}_3$, $\text{N(Ph-OMe-2T-DCV)}_3$, $\text{N(Ph-OMe-2T-DCV-Me)}_3$, $\text{N(Ph-OMe-3T-DCV-Et)}_3$, $\text{N(Ph-OMe-3T-DCV-Hex)}_3$, N(Ph-2T-Rh-Et)_3 и $\text{N(Ph-OMe-2T-Rh-Et)}_3$ были получены по реакции конденсации Кневенагеля взаимодействием соответствующих кетонов или

альдегидов с малонитрилом или N-этилроданином в пиридине, играющим роль как основания, так и растворителя. Очистку ЗДАО проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле с последующим осаждением из раствора в смеси ТГФ-толуол гексаном с выходом 51–70%, за исключением **N(Ph-4T-DCV-Hex)₃** (12%) и **N(Ph-OMe-3T-DCV-Et)₃** (18%), низкий выход которых был связан с их плохой растворимостью в дихлорметане и хлороформе, используемых в качестве элюента для хроматографии.

Для сравнения были также получены линейные Д-А олигомеры с одной и двумя Э-А группами (Рис.2С). Их синтез состоял из тех же стадий, проводился в тех же условиях и с близкими выходами, что и при синтезе ЗДАО. При этом на первой стадии вместо трибромпроизводных использовали (4-бромфенил)дифениламин или бис(4-бромфенил)фениламин.

Все полученные Д-А олигомеры представляют собой порошкообразные вещества от красного до черного цвета различных оттенков. Чистота и химическое строение промежуточных и конечных соединений были доказаны методами ¹H и ¹³C ЯМР и масс-спектропии, данными аналитической ГПХ и элементного анализа.

Сравнительный анализ свойств Д-А олигомеров на основе ТФА с различным числом электроноакцепторных групп

В работе представлен сравнительный анализ влияния количества Э-А групп на свойства Д-А систем для серии новых олигомеров **NPh_m(Ph-nT-DCV-Ph)_{3-m}**, где m и n были проварьированы от 1 до 3. Наиболее ярко данную зависимость можно показать для серии олигомеров с n = 2 и одной, двумя или тремя Э-А группами, соответственно: **Ph₂N(Ph-2T-DCV-Ph)**, **PhN(Ph-2T-DCV-Ph)₂** и **N(Ph-2T-DCV-Ph)₃** (Рис.3).

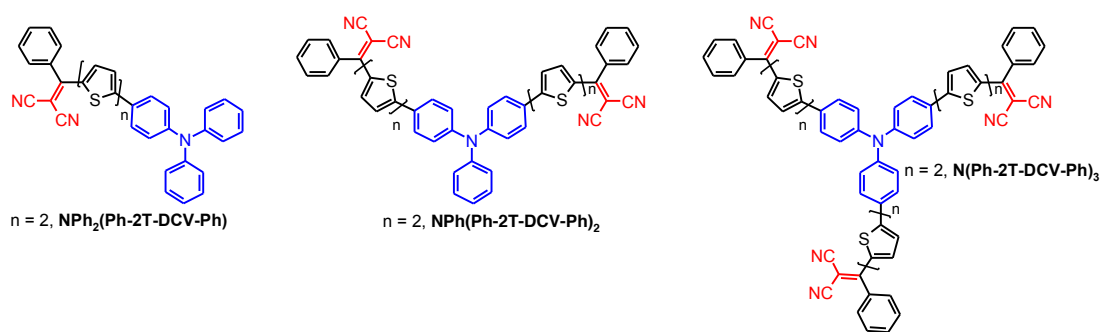


Рисунок 3. Структурные формулы Д-А олигомеров на основе ТФА с различным числом Э-А групп.

Анализ термической и термоокислительной стабильности данной серии Д-А олигомеров методом термогравиметрического анализа (ТГА) показал, что все полученные материалы, независимо от количества Э-А групп, обладали очень высокой термостабильностью как на воздухе, так и в инертной атмосфере (инерт). Для них температура

начала разложения (в присутствии кислорода воздуха – T_b ; в инертной атмосфере – T_{in}), соответствующая 5%-ной потере массы, превышала 423°C (Таблица 1).

Звездообразный олигомер $N(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$ имел более высокие значения T_b и T_{in} , чем его аналог с одной электроноакцепторной группой $\text{Ph}_2\text{N}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})$, а олигомер с двумя электроноакцепторными группами $\text{PhN}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_2$ проявлял схожую термостабильность.

Таблица 1. Растворимость и термические свойства Д-А олигомеров с различным числом Э-А групп на основе ТФА.

Соединение	S, г/л	ДСК				ТГА	
		Первый нагрев		Второй нагрев		воздух	инерт
		$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл}, \text{Дж/г}$	$T_{ст}, ^\circ\text{C}$	$\Delta C_p, \text{Дж}/(\text{г}\cdot\text{K})$	$T_b, ^\circ\text{C}$	$T_{in}, ^\circ\text{C}$
$\text{NPh}_2(\text{Ph-2T-DCV-Ph})$	30	183	69	76	0,40	423	437
$\text{NPh}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_2$	24	276	79	130	0,33	470	484
$\text{N}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$	30	285	74	146	0,28	460	490

Изучение фазового поведения Д-А олигомеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показало, что все рассматриваемые олигомеры, независимо от количества Э-А групп, могут быть получены в кристаллическом состоянии с относительно высокими значениями температур ($T_{пл}$) и теплот ($\Delta H_{пл}$) плавления (Рис.4а и Таблица 1).

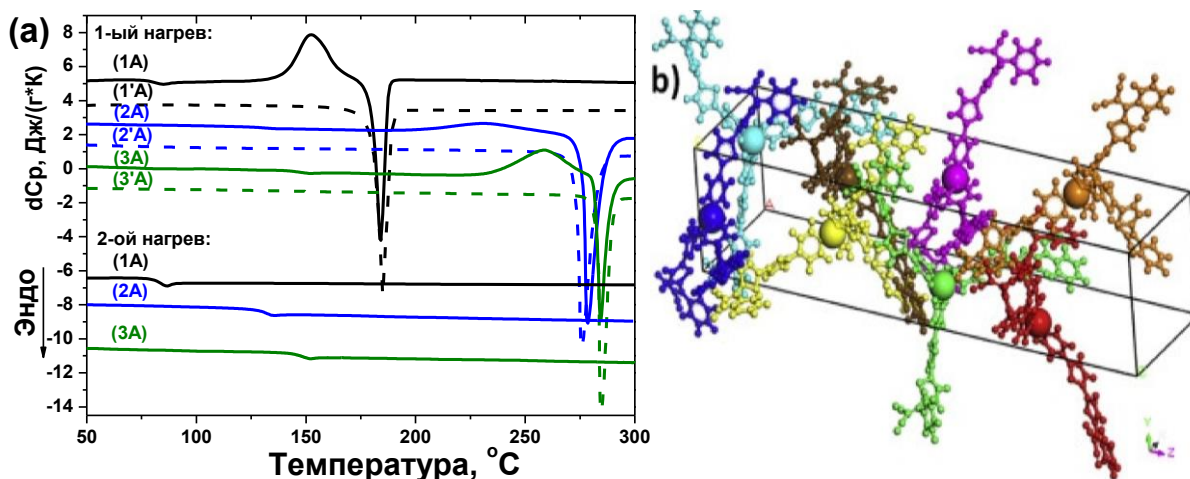


Рисунок 4. а) ДСК кривые олигомеров с различным числом Э-А групп: $\text{Ph}_2\text{N}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})$ (1А и 1'А - отожен при 170°C); $\text{PhN}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_2$ (2А и 2'А - отожен при 245°C); $\text{N}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$ (3А и 3'А - отожен при 230°C); б) кристаллическая упаковка ЗДАО $\text{N}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$.

Увеличение количества акцепторных групп приводит к росту $T_{пл}$. При первом нагреве во всех случаях наблюдается расстекловывание и кристаллизация с последующим плавлением (Рис.4а). Такое фазовое поведение говорит о том, что изначально полученные олигомеры были аморфными ($N(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$), либо представляли собой смесь аморфного и кристаллического материала. Предварительный отжиг олигомеров при температуре выше температуры стеклования позволил получить их в полностью кристаллическом состоянии (Рис.4а, кривые 1'А, 2'А и 3'А).

Следует отметить, что после первого плавления и последующего охлаждения до комнатной температуры кристаллическая структура всех полученных олигомеров не восстанавливалась (Рис.4а). При повторном нагреве наблюдалось только расстекловывание образцов в диапазоне 76-146°C. Увеличение количества Э-А групп приводило к росту температуры стеклования ($T_{ст}$, Таблица 1).

На рисунке 4b представлена кристаллическая упаковка звездообразного олигомера $N(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$, в которой каждая молекула участвует в образовании трех соседних колон (три ветви звездообразного олигомера находятся в трех разных колонах). Такая π - π укладка ветвей ЗДАО друг с другом может способствовать эффективному переносу носителей заряда в кристаллической фазе материала.

Измеренные значения растворимости (S) для всех полученных Д-А олигомеров в *o*-дихлорбензоле (*o*-ДХБ) при комнатной температуре не показало ее однозначной зависимости от химической структуры. Минимальное значение S наблюдалось для олигомера с двумя Э-А группами ($\text{PhN}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_2$, Таблица 1).

Оптические свойства рассматриваемых олигомеров были изучены методом абсорбционной спектроскопии как в растворах, так и в тонких плёнках. Все они продемонстрировали эффективное поглощение солнечного света в диапазоне от 350 до 650 нм (Рис.5).

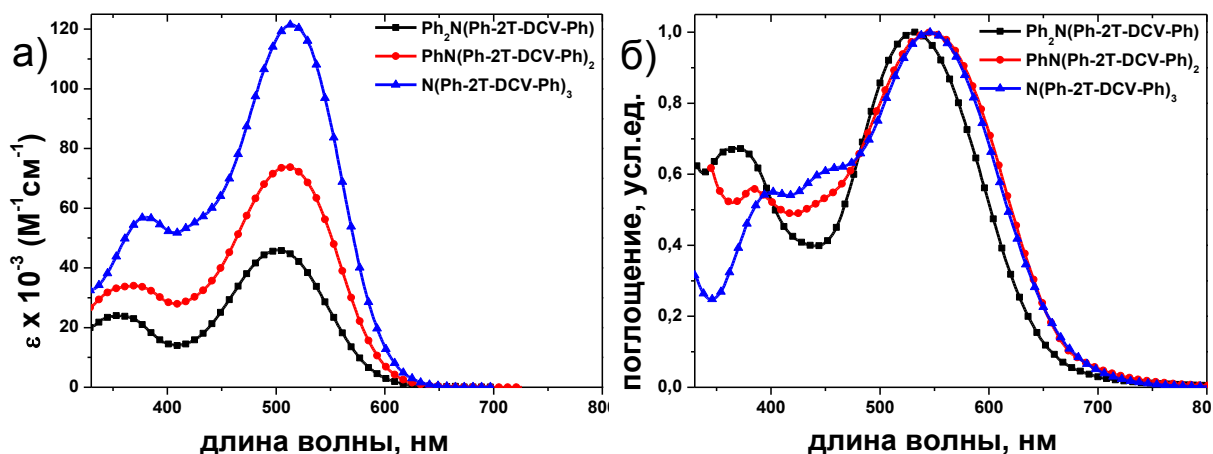


Рисунок 5. Спектры поглощения растворов в координатах молярный коэффициент экстинкции (ϵ) – длина волны (а) и нормированные спектры поглощения тонких пленок (б) олигомеров с различным числом Э-А групп: $\text{Ph}_2\text{N}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})$; $\text{PhN}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_2$; $\text{N}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$.

На спектрах наблюдалось две полосы поглощения, где первую полосу в коротковолновой области (300-450 нм) обычно относят к π - π^* переходу в сопряженном фенилолиготиофеновом фрагменте, а вторую более интенсивную полосу в длинноволновом регионе (450-650 нм) относят к внутримолекулярному переносу заряда между Э-Д и Э-А блоками. Увеличение количества Э-А групп привело к значительному росту молярного коэффициента экстинкции ϵ (Рис.5а) и, следовательно, к росту эффективности поглощения света каждой молекулой.

Значения максимумов поглощения как в растворах, так и в тонких пленках смещались в длинноволновую область с увеличением числа Э-А групп в структуре молекул (Рис.5 и Таблица 2). Это связано с частичным перекрыванием электронных орбиталей фенилбитиофен-DCV блоков через центральный атом азота. Спектры и максимумы поглощения полученных олигомеров в разбавленных растворах ТГФ и тонких пленках имели схожий вид, при этом спектры поглощения тонких плёнок уширены по сравнению со спектрами растворов, а максимумы поглощения смещены в длинноволновую область на 30-33 нм.

Таблица 2. Оптические и электрохимические свойства полученных олигомеров с различным числом Э-А групп.

Соединение	УФ-видимая спектроскопия		Циклическая вольтамперометрия		
	Раствор ^{а)}	Пленка ^{б)}	Окисл.	Восст.	E_g ,
	$\lambda_{\text{макс}}$ нм	$\lambda_{\text{макс}}$ нм	$\varphi_{\text{ок}}/\text{ВЗМО}^{\text{в)}$ В/эВ	$\varphi_{\text{вос}}/\text{НСМО}^{\text{г)}$ В/эВ	эВ
NPh₂(Ph-2T-DCV-Ph)	356/501	370/532	0,94/-5,34	-1,02/-3,38	1,96
NPh(Ph-2T-DCV-Ph)₂	370/510	390/543	0,94/-5,34	-0,98/-3,42	1,92
N(Ph-2T-DCV-Ph)₃	380/515	456/545	0,94/-5,34	-0,97/-3,43	1,91

Примечание: а) Измерено в растворе ТГФ; б) Плёнки получены раствором методом; в) ВЗМО = $-e(\varphi_{\text{ок}} + 4,40)$; г) НСМО = $-e(\varphi_{\text{вос}} + 4,40)$.

С использованием метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) были исследованы электрохимические свойства синтезированных Д-А олигомеров. Сравнительный анализ данных ЦВА (Таблица 2) показал, что увеличение количества Э-А групп не оказывает влияния на значение потенциалов окисления ($\varphi_{\text{ок}}$), но при этом наблюдается рост потенциалов восстановления ($\varphi_{\text{вос}}$). Из полученных значений $\varphi_{\text{ок}}$ и $\varphi_{\text{вос}}$ были рассчитаны значения ВЗМО и НСМО, а также ширина запрещенной зоны (E_g). Увеличение количества электроноакцепторных групп привело к снижению значения уровней НСМО, не оказывая влияния на ВЗМО, и к сужению ширины запрещенной зоны Д-А олигомеров (Таблица 2).

На основе олигомеров **Ph₂N(Ph-2T-DCV-Ph)**, **PhN(Ph-2T-DCV-Ph)₂**, **N(Ph-2T-DCV-Ph)₃** были изготовлены фотовольтаические ячейки с объемным гетеропереходом с использованием синтезированных Д-А соединений в качестве донорного, а растворимого производного фуллерена PCBM[70] в качестве акцепторного

полупроводникового материала. Основные характеристики полученных фотовольтаических устройств представлены в Таблице 3. Анализ полученных результатов показал, что в одинаковых условиях наибольшую эффективность имели фотоэлементы на основе звездообразного олигомера **N(Ph-2T-DCV-Ph)₃**. Их эффективность составила 4,61% по сравнению с 4,36% и 3,38% для **PhN(Ph-2T-DCV-Ph)₂** и **Ph₂N(Ph-2T-DCV-Ph)** соответственно. Как видно из представленных данных, с ростом количества Э-А групп и соответствующим изменением топологии Д-А молекул от линейной к звездообразной наблюдается рост фотовольтаических характеристик.

Таблица 3. Фотовольтаические характеристики органических фотоэлементов с объемным гетеропереходом на основе Д-А олигомеров и РСВМ[70].

Соединение	Соотношение олигомер: РСВМ[70]	V _{xx} [В]	J _{кз} [мА/см ²]	FF [%]	η [%]
Ph₂N(Ph-2T-DCV-Ph)	1:3,0	0,97	8,73	40	3,38
PhN(Ph-2T-DCV-Ph)₂	1:2,5	0,99	9,74	45	4,36
N(Ph-2T-DCV-Ph)₃	1:2,0	1,00	9,88	47	4,61

Примечание: V_{xx} – напряжение открытой цепи; J_{кз} – плотность тока короткого замыкания; FF – фактор заполнения; η – эффективность преобразования энергии.

Таким образом, исследование комплекса физико-химических свойств Д-А олигомеров на основе ТФА с различным числом Э-А групп и, вследствие этого различной топологией, показало, что для фотовольтаических применений наиболее перспективной является структура звездообразного строения с тремя электроноакцепторными группами, продемонстрировавшая достаточно высокую растворимость, наиболее эффективное поглощение солнечного света и более узкую ширину запрещенной зоны.

Сравнительный анализ свойств ЗДАО на основе ТФА с различной длиной олиготиофеновых π-спейсеров

Исследование влияния длины олиготиофенового π-спейсера на свойства Д-А олигомеров на основе ТФА и его аналога - *m*-ТФА в диссертационной работе представлено при сравнительном анализе свойств олигомеров **Ph₂N(Ph-nT-DCV-Ph)** (n от 1 до 3), **N(Ph-OMe-nT-DCV-R)₃** (n от 2 до 3) и **N(Ph-nT-DCV-R)₃** (n от 1 до 4). Наиболее ярко данную зависимость демонстрирует серия новых звездообразных олигомеров **N(Ph-nT-DCV-Ph)₃** (n от 1 до 3) и сравнение свойств нового ЗДАО **N(Ph-4T-DCV-Hex)₃** с ранее опубликованными его ТФА аналогами **N(Ph-2T-DCV-Hex)₃** и **N(Ph-3T-DCV-Hex)₃** (Рис.6).

Измеренные значения растворимости для исследуемых ЗДАО в *o*-ДХБ при комнатной температуре показали ее существенную зависимость от длины олиготиофенового спейсера. В обоих рядах ЗДАО с ростом длины π-спейсера наблюдалось снижение растворимости

(Таблица 4). Следует отметить, что при переходе к олигомеру **N(Ph-4T-DCV-Hex)₃** с кватротиофеновыми π -спейсерами наблюдалось резкое падение растворимости до 1 г/л.

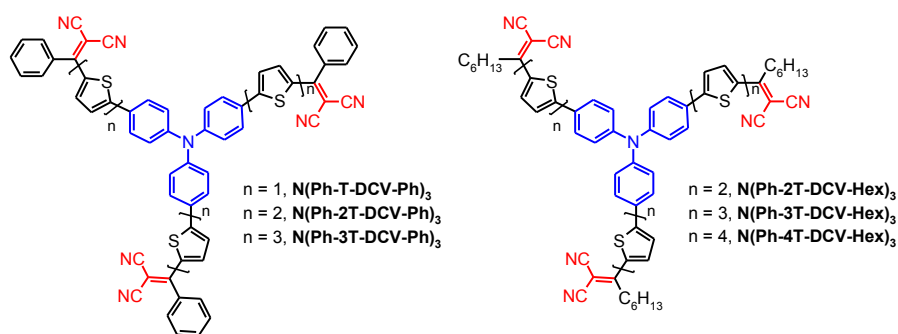


Рисунок 6. Структурные формулы ЗДАО на основе ТФА с различной длиной олиготиофенового π -спейсера.

Анализ термической и термоокислительной стабильностей рассматриваемых ЗДАО показал, что все полученные материалы, независимо от длины олиготиофенового фрагмента, обладают высокой термостабильностью как на воздухе, так и в инертной атмосфере: температура 5%-ной потери массы для серии олигомеров с алкильными концевыми группами **N(Ph-nT-DCV-Hex)₃** превышает 370 °С, а с фенильными концевыми группами **N(Ph-nT-DCV-Ph)₃** превышает 460 °С (Таблица 4).

Таблица 4. Растворимость и термические свойства ЗДАО на основе ТФА с различной длиной олиготиофенового π -спейсера.

Соединение	S, г/л	ДСК				ТГА	
		Первый нагрев		Второй нагрев		воздух	инерт.
		T _{пл} , °С	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	T _{ст} , °С	ΔC_p , Дж/(г·К)	T _в , °С	T _и , °С
N(Ph-T-DCV-Ph)₃	42	209	31	144	0,28	466	477
N(Ph-2T-DCV-Ph)₃	30	285	74	146	0,28	460	490
N(Ph-3T-DCV-Ph)₃	17	203	5	146	0,28	460	468
N(Ph-2T-DCV-Hex)₃	20	-	-	64	0,25	371	403
N(Ph-3T-DCV-Hex)₃	12	-	-	75	0,29	388	388
N(Ph-4T-DCV-Hex)₃	1	185	10	-	-	395	386

Анализ ДСК (Таблица 4) продемонстрировал, что олигомеры с монотиофеновыми **N(Ph-T-DCV-Ph)₃** и тертиофеновыми **N(Ph-3T-DCV-Ph)₃** сопряженными спейсерами, в отличие от **N(Ph-2T-DCV-Ph)₃**, фазовое поведение которого было рассмотрено выше, были получены в частично кристаллическом состоянии. Среди них наибольшими T_{пл} и $\Delta H_{пл}$ обладал олигомер **N(Ph-2T-DCV-Ph)₃**, а наименьшими – **N(Ph-3T-DCV-Ph)₃**, что свидетельствует о снижении способности к упорядочению с увеличением длины сопряженного спейсера от двух

до трех тиофеновых звеньев. После первого плавления и последующего охлаждения до комнатной температуры кристаллическая структура ни одного из рассматриваемых олигомеров не восстанавливалась.

Сравнение данных ДСК нового ЗДАО, имеющего кватротиофеновые сопряженные спейсеры $N(\text{Ph-4T-DCV-Hex})_3$, с ранее опубликованными ТФА аналогами $N(\text{Ph-2T-DCV-Hex})_3$ и $N(\text{Ph-3T-DCV-Hex})_3$ (Таблица 4) позволяет сделать вывод о том, что использование кватротиофеновых спейсеров способствует упорядочению молекул. Исходя из полученных данных, образец $N(\text{Ph-4T-DCV-Hex})_3$ являлся частично упорядоченным. На кривой ДСК при температуре 184°C наблюдался эндотермический пик с $\Delta H_{\text{пл}} = 10,3$ Дж/г. При втором нагреве эндотермических эффектов не наблюдалось. При этом ранее полученные его полные аналоги с би- и тертиофеновыми спейсерами по данным ДСК были полностью аморфными.

На рисунке 7 представлены спектры поглощения в растворах и в тонких плёнках рассматриваемых олигомеров. Все представленные соединения обладают эффективным поглощением солнечного света в диапазоне от 350 до 650 нм. На спектрах присутствуют две полосы поглощения: одна в коротковолновой области (300-450 нм) и вторая, более интенсивная полоса, в длинноволновой области (450-650 нм).

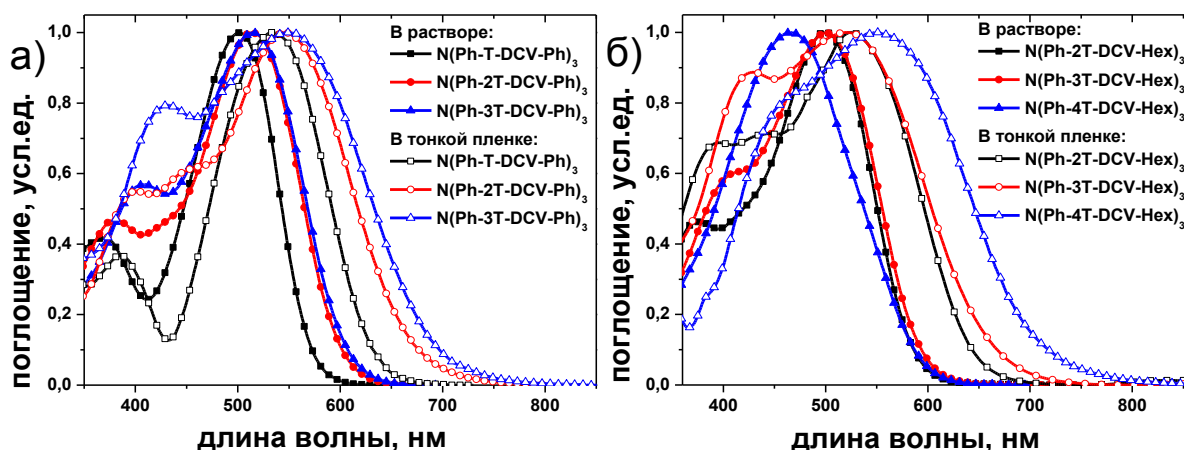


Рисунок 7. Нормированные спектры поглощения растворов и тонких пленок ЗДАО с длиной спейсера: а) от 1 до 3; б) от 2 до 4.

Для серии олигомеров $N(\text{Ph-nT-DCV-Ph})_3$ с увеличением длины π -сопряженных олиготиофеновых фрагментов от одного до трех тиофеновых колец коротковолновые пики смещались в красную область с 367 нм до 413 нм, что объясняется более сильным локализованным π - π^* -переходом для тертиофенового фрагмента. При этом переход от битиофенового к тертиофеновому спейсеру не влиял на положение максимума поглощения в растворе. Вероятно, это связано с тем, что увеличение длины сопряжения π -спейсера не может полностью компенсировать снижение эффективности внутримолекулярного переноса заряда между Э-Д ТФА и Э-А Ph-DCV группами из-за роста расстояния между ними и наличие больших внутримолекулярных колебаний в тертиофеновом фрагменте по сравнению с битиофеновым. В пленке с ростом длины сопряжения тиофенового спейсера наблюдалось

смещение максимумов поглощения в длинноволновую область по сравнению с растворами, при этом рассмотренная выше зависимость от длины сопряжения сохранялась.

Схожие зависимости характерны и для серии олигомеров **N(Ph-nT-DCV-Hex)₃**. Наличие кватротиофенового спейсера в **N(Ph-4T-DCV-Hex)₃** приводит к значительному гипсохромному сдвигу максимума поглощения спектра в растворе по сравнению с его би- и тиофенсодержащими аналогами, что также объясняется значительным снижением взаимодействия между Э-Д ТФА центром и Э-А Hex-DCV группами из-за увеличения расстояния между ними. Спектры поглощения тонких пленок уширены по сравнению со спектрами поглощения растворов и практически во всех случаях смещены в длинноволновую область. Однако при этом спектр поглощения **N(Ph-4T-DCV-Hex)₃** в тонкой пленке, полученной в оптимальных условиях, имеет наиболее широкий вид и наибольшее смещение в длинноволновую область. Данный факт можно объяснить особенностью укладки молекул этого олигомера в тонкой пленке.

Таблица 5. Оптические и электрохимические свойства полученных олигомеров на основе ЗДАО на основе ТФА с различной длиной олиготиофенового π -спейсера.

Соединение	УФ-видимая спектроскопия		Циклическая вольтамперометрия		
	Раствор ^{а)}	Пленка ^{б)}	Окисл.	Восст.	E_g , эВ
	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\varphi_{\text{ок}}/\text{ВЗМО}, \text{В/эВ}$	$\varphi_{\text{вос}}/\text{НСМО}, \text{В/эВ}$	
N(Ph-T-DCV-Ph)₃	367/501	387/535	1,11/-5,51	-1,01/-3,39	2,12
N(Ph-2T-DCV-Ph)₃	380/515	456/545	0,94/-5,34	-0,97/-3,43	1,91
N(Ph-3T-DCV-Ph)₃	413/515	432/549	0,86/-5,26	-0,98/-3,42	1,84
N(Ph-2T-DCV-Hex)₃	372/500	394/525	0,94/-5,34	-0,99/-3,41	1,93
N(Ph-3T-DCV-Hex)₃	380/501	428/522	0,86/-5,26	-1,00/-3,40	1,86
N(Ph-4T-DCV-Hex)₃	-/466	462/551	0,98/-5,38	-1,00/-3,40	1,98

Примечание: а) Измерено в растворе ТГФ; б) Плёнки получены раствором методом.

Исследование электрохимических свойств рассматриваемых ЗДАО методом ЦВА показало, что увеличение длины олиготиофенового фрагмента от одного тиофенового кольца до трех привело к облегчению процесса окисления и, как следствие, к снижению $\varphi_{\text{ок}}$ (Таблица 5). Увеличение количества сопряженных тиофеновых звеньев до четырех оказало обратный эффект и привело к существенному затруднению окисления. На значение $\varphi_{\text{вос}}$ длина олиготиофенового спейсера значительного влияния не оказала.

Расчет значений ВЗМО и НСМО, а также ширины запрещенной зоны показал, что увеличение длины олиготиофенового фрагмента от 1 до 3 тиофеновых колец приводит к росту значений уровней ВЗМО, но практически не влияет на положение НСМО, что в целом снижает значение ширины запрещенной зоны. Переход к кватротиофеновому сопряженному спейсеру приводит к значительному снижению ВЗМО и росту ширины запрещенной зоны.

На основе олигомеров N(Ph-nT-DCV-Ph)_3 и $\text{N(Ph-4T-DCV-Hex)}_3$ были изготовлены фотовольтаические ячейки с объемным гетеропереходом с использованием синтезированных ЗДАО в качестве донорного и PCBM[70] в качестве акцепторного полупроводникового материала. Основные характеристики полученных фотовольтаических устройств представлены в Таблице 6. Полученные данные показали, что в одинаковых условиях для серии олигомеров N(Ph-nT-DCV-Ph)_3 , наибольшую эффективность демонстрируют фотоэлементы на основе N(Ph-2T-DCV-Ph)_3 , а наименьшую – фотоэлементы на основе N(Ph-T-DCV-Ph)_3 . Олигомер $\text{N(Ph-4T-DCV-Hex)}_3$ с кватротиофеновыми спейсерами уступил по эффективности своим аналогам с тер- и битиофеновыми сопряженными спейсерами.

Таблица 6. Фотовольтаические характеристики органических фотоэлементов с объемным гетеропереходом на основе ЗДАО N(Ph-nT-DCV-Ph)_3 и $\text{N(Ph-nT-DCV-Hex)}_3$ с PCBM[70].

Соединение	Соотношение олигомер: PCBM[70]	V_{xx} [В]	$J_{кз}$ [мА/см ²]	FF [%]	η [%]
N(Ph-T-DCV-Ph)_3	1:2	0,99	3,64	32	1,14
N(Ph-2T-DCV-Ph)_3	1:2	1,01	8,98	48	4,36
N(Ph-3T-DCV-Ph)_3	1:2	0,92	7,94	47	3,40
$\text{N(Ph-2T-DCV-Hex)}_3$	1:2	0,98	8,07	43	3,41
$\text{N(Ph-3T-DCV-Hex)}_3$	1:2	0,93	8,51	50	3,96
$\text{N(Ph-4T-DCV-Hex)}_3$	1:3	0,87	6,41	50	2,80

Таким образом, комплексное исследование физико-химических свойств Д-А олигомеров с различной длиной олиготиофенового спейсера на основе ТФА показало, что наиболее перспективными для органической фотовольтаики являются структуры с би- и тертиофеновыми π -спейсерами, продемонстрировавшие достаточно высокие растворимости, наиболее эффективное поглощение солнечного света и достаточно узкую ширину запрещенной зоны. Увеличение длины тиофенового спейсера до четырех звеньев приводит к 12-кратному снижению растворимости по сравнению с его тертиофеновым аналогом, что чрезвычайно усложняет получение пленок $\text{N(Ph-4T-DCV-Hex)}_3$ из раствора, а высокая молекулярная масса данного ЗДАО не позволяет использовать для этого методы вакуумного напыления.

Влияние природы разветвляющего центра на свойства ЗДАО

В данной части диссертационной работы представлен анализ влияния природы разветвляющего центра на свойства ЗДАО для серии новых олигомеров на основе 3,6- и 2,7-замещенного 9-фенил-9Н-карбазола (*s*-CBZ(2T-DCV-Hex)₃ и *t*-CBZ(2T-DCV-Hex)₃), *трис*(2-метоксифенил)амин ($\text{N(Ph-OMe-nT-DCV-R)}_3$, где $n=2$, $R=\text{CH}_3$; $n=2$, $R=\text{C}_6\text{H}_{13}$) в сравнении с их аналогами на основе ТФА, полученными ранее. Наиболее ярко обнаруженные зависимости

можно продемонстрировать на примере двух серий олигомеров: 1) *s*-CBZ(2Т-DCV-Нex)₃, *t*-CBZ(2Т-DCV-Нex)₃ и их аналога N(Ph-2Т-DCV-Нex)₃ и 2) N(Ph-OMe-2Т-DCV-Me)₃, N(Ph-OMe-3Т-DCV-Нex)₃ и их аналогов N(Ph-2Т-DCV-Me)₃ и N(Ph-3Т-DCV-Нex)₃ (Рис.8).

Полученные олигомеры имели хорошую растворимость в обычно используемых органических растворителях, таких как ТГФ, хлороформ, дихлорметан и *o*-ДХБ. Измеренные значения растворимости (Таблица 7) для новых ЗДАО в *o*-ДХБ при комнатной температуре показали, что использование разветвляющих центров на основе 9-фенил-9Н-карбазола и *m*-ТФА привело к увеличению растворимости по сравнению с их трифениламиновыми аналогами.

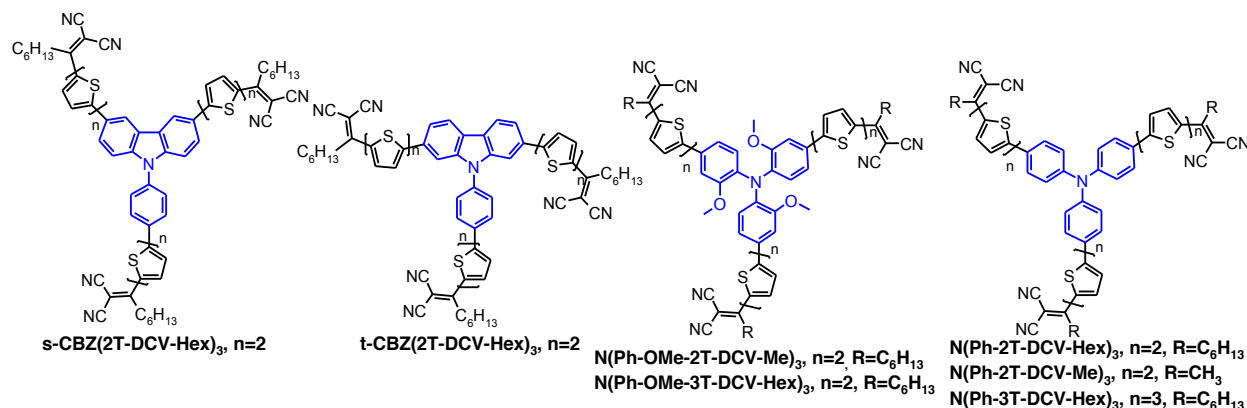


Рисунок 8. Структурные формулы ЗДАО с различными разветвляющими центрами на основе ТФА и его аналогов.

ТГА продемонстрировал, что все полученные олигомеры независимо от типа разветвляющего центра обладали высокой термостабильностью как на воздухе, так и в инертной атмосфере (Таблица 7). Температуры 5%-ной потери массы превышали 370°C.

Таблица 7. Растворимость и термические свойства ЗДАО на основе 9-фенил-9Н-карбазола, *m*-ТФА и их полных ТФА аналогов.

Соединение	S, г/л	ДСК				ТГА	
		Первый нагрев		Второй нагрев		воздух	инерт.
		T _{пл} , °C	ΔH _{пл} , Дж/г	T _{ст} , °C	ΔC _p , Дж/(г·К)	T _в , °C	T _и , °C
t-CBZ(2Т-DCV-Нex)₃	30	120	7	64	0,21	379	389
s-CBZ(2Т-DCV-Нex)₃	24	-	-	66	0,39	379	397
N(Ph-2Т-DCV-Нex)₃	20	-	-	64	0,25	371	403
N(Ph-OMe-2Т-DCV-Me)₃	14	248	54	130	0,23	415	402
N(Ph-2Т-DCV-Me)₃	3	270	82	136	0,26	416	416
N(Ph-OMe-3Т-DCV-Нex)₃	20	173	30	76	0,33	386	400
N(Ph-3Т-DCV-Нex)₃	12	-	-	75	0,29	388	388

Изучение фазового поведения рассматриваемых ЗДАО методом ДСК продемонстрировало, что **s-CBZ(2T-DCV-Hex)₃**, как и его полный аналог **N(Ph-2T-DCV-Hex)₃** на основе ТФА, является аморфным. На термограмме наблюдалось только расстекловывание образца в диапазоне 64-68°C. Таким образом, использование более плоского s-CBZ центра в ЗДАО не привело к изменению фазового поведения системы, в том числе практически не повлияло на температуру стеклования материала. В то же время, использование s-CBZ центра привело к более существенным взаимодействиям как плоских центров друг с другом, так и олиготиофеновых блоков. Об этом свидетельствует полуторакратное увеличение значения скачка теплоемкости ($\Delta C_p = 0,39$ Дж/(г·К)) на термограмме ДСК соединения **s-CBZ(2T-DCV-Hex)₃** по сравнению с **N(Ph-2T-DCV-Hex)₃** ($\Delta C_p = 0,25$ Дж/(г·К)). Изменение же положения присоединения тиофеновых фрагментов к карбазольному блоку с 3,6 в s-CBZ на 2,7 в t-CBZ привело к существенным изменениям в механизме межмолекулярного взаимодействия и к появлению частично упорядоченной мезофазы в материале с возможностью дальнейшей взаимной организации в трехмерную кристаллическую фазу. На термограмме ДСК при первом нагреве **t-CBZ(2T-DCV-Hex)₃** наблюдалось расстекловывание при температуре 57°C с $\Delta C_p = 0,13$ Дж/(г·К), холодная кристаллизация при 101°C, последующее плавление образовавшейся кристаллической фазы при 120°C и второй эндотермический эффект при 168°C ($\Delta H = 8,9$ Дж/г). Следует отметить, что при втором нагреве на кривой ДСК **t-CBZ(2T-DCV-Hex)₃** также наблюдалось расстекловывание в области 66°C с $\Delta C_p = 0,21$ Дж/(г·К), холодная кристаллизация и эндотермические эффекты при температурах 107°C и 120°C соответственно. Исследование методом рентгеновского рассеяния упорядоченной фазы, сформированной молекулами **t-CBZ(2T-DCV-Hex)₃**, показало, что при комнатной температуре в образце **t-CBZ(2T-DCV-Hex)₃**, вероятно, сформировалась частично-кристаллическая мезофаза, характеризующаяся косоугольной двумерной решеткой с параметрами $a = 1,85$ нм, $b = 2,43$ нм, $\beta = 95,7^\circ$.

Сравнение фазового поведения молекул на основе *m*-ТФА с их полными ТФА-аналогами (Таблица 7) продемонстрировало, что введение метоксигрупп в разветвляющийся ТФА центр привело к повышению способности к кристаллизации олигомеров. Олигомеры с битиофеновыми сопряженными спейсерами, как на основе *m*-ТФА (**N(Ph-OMe-2T-DCV-Me)₃**), так и его ТФА-аналог (**N(Ph-2T-DCV-Me)₃**), являлись кристаллическими материалами с относительно высокими значениями $T_{пл}$ и $\Delta H_{пл}$. При этом олигомер с тертиофеновыми сопряженными спейсерами на основе ТФА, **N(Ph-3T-DCV-Hex)₃**, по данным ДСК был аморфным, в то время как его полный аналог с метоксигруппами, **N(Ph-OMe-3T-DCV-Hex)₃**, был получен в кристаллическом состоянии. После первого плавления и последующего охлаждения до комнатной температуры кристаллическая структура материалов на основе *m*-ТФА также, как материалов и на основе ТФА, не восстанавливалась, и при повторном нагреве наблюдалось только расстекловывание образцов.

Рентгеновские исследования образцов с *m*-ТФА разветвляющим центром продемонстрировали способность данных олигомеров, независимо от длины сопряженного

олиготиофенового спейсера и заместителя при Э-А DCV группе, к образованию структур, представляющих собой закристаллизованные колонки. На рисунке 9 представлена упаковка молекул в кристаллических решетках, рассчитанная на основе данных спектров рассеяния рентгеновского излучения.

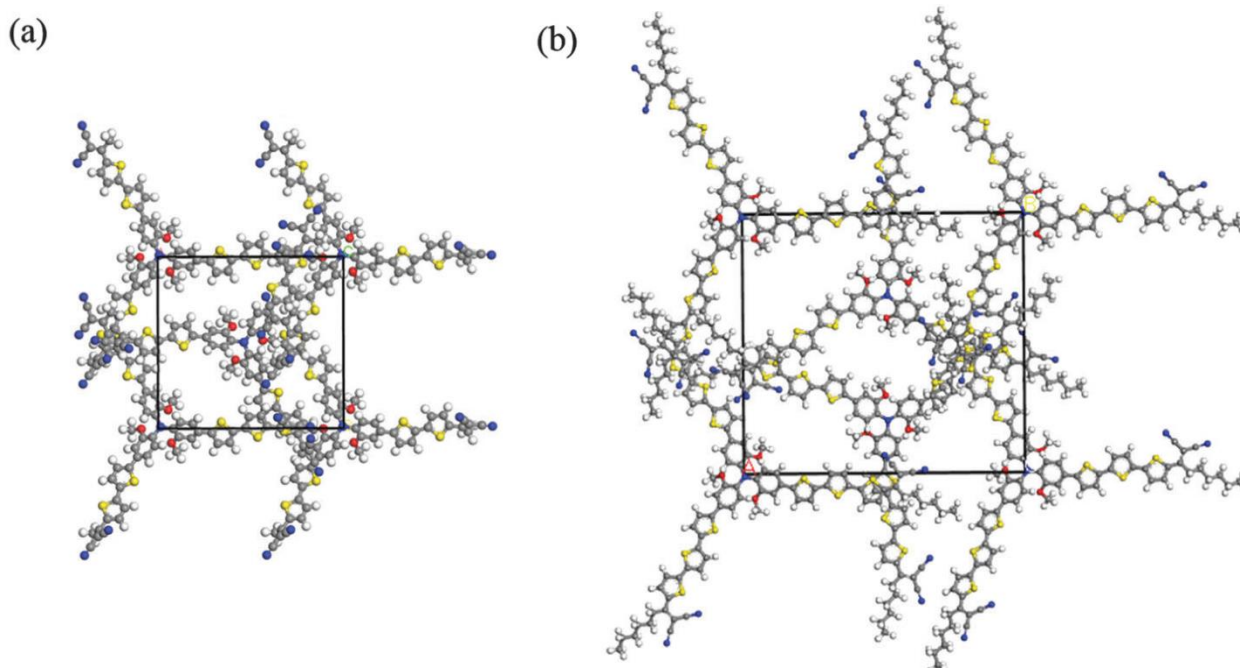


Рисунок 9. Упаковка молекул в кристаллических решетках, рассчитанная на основе данных спектров рассеяния рентгеновского излучения для $N(\text{Ph-OMe-2T-DCV-Me})_3$ (a) и $N(\text{Ph-OMe-3T-DCV-Hex})_3$ (b).

Исследование оптических свойств ЗДАО на основе 9-фенил-9Н-карбазола и *m*-ТФА методом абсорбционной спектроскопии в разбавленных растворах и в тонких плёнках показало, что спектры олигомеров $s\text{-CBZ}(2\text{T-DCV-Hex})_3$ и $t\text{-CBZ}(2\text{T-DCV-Hex})_3$ имели схожий вид и близкие значения максимумов поглощения в разбавленных растворах ТГФ и тонких пленках (Рис.10а, Таблица 8).

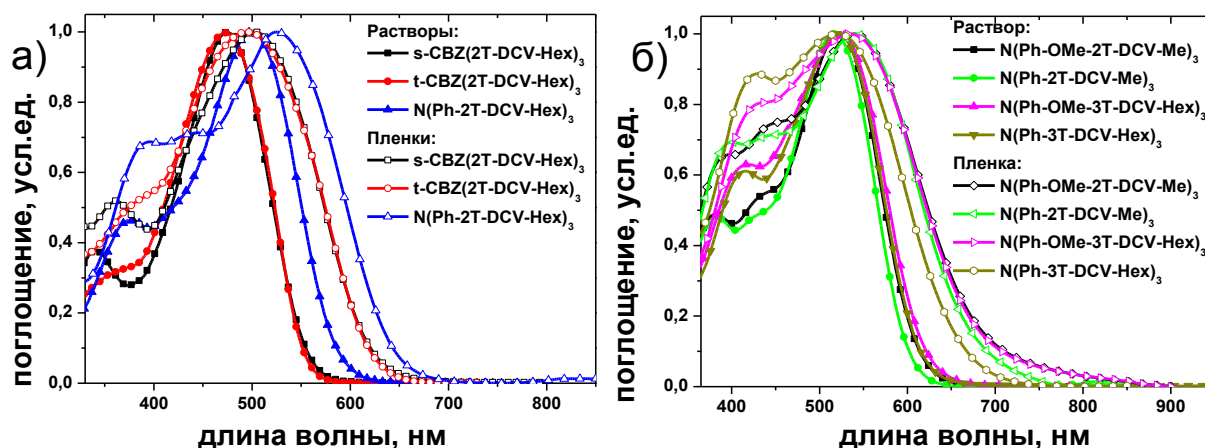


Рисунок 10. Нормированные спектры поглощения растворов и тонких пленок ЗДАО а) на основе 9-фенил-9Н-карбазола; б) *m*-ТФА и их ТФА аналогов.

На данных спектрах, как и в случае ЗДАО на основе ТФА, можно выделить две полосы поглощения: в коротковолновой и в длинноволновой областях. Спектры поглощения тонких плёнок показали батохромный сдвиг максимумов на 27 и 20 нм для образцов **s-CBZ(2T-DCV-Hex)₃** и **t-CBZ(2T-DCV-Hex)₃**, соответственно. Из полученных результатов был сделан вывод о том, что положение тиофеновых ветвей на разветвляющем карбазол-содержащем центре оказывает слабое влияние на спектры поглощения ЗДАО.

Сравнение спектров поглощения олигомеров **s-CBZ(2T-DCV-Hex)₃** и **t-CBZ(2T-DCV-Hex)₃** (Рис.10а, Таблица 8) со спектрами их аналога на основе ТФА **N(Ph-2T-DCV-Hex)₃** показало, что как в растворе, так и в тонкой пленке использование более плоского карбазол-содержащего разветвляющего центра привело к значительному гипсохромному сдвигу спектров. Данный факт, вероятно, связан с тем, что разветвляющие центры на основе карбазола (**s-CBZ** и **t-CBZ**) являются более слабыми Э-Д фрагментами, по сравнению с ТФА, что приводит к увеличению ширины запрещенной зоны олигомеров на их основе и гипсохромному смещению спектров поглощения.

Таблица 8. Оптические и электрохимические свойства полученных олигомеров на основе 9-фенил-9Н-карбазола и *m*-ТФА и их ближайших ТФА аналогов.

Соединение	УФ-видимая спектроскопия		Циклическая вольтамперометрия		
	Раствор	Пленка ^{в)}	Окисл.	Восст.	E_g , эВ
	$\lambda_{\text{макс}}$ нм	$\lambda_{\text{макс}}$ нм	$\varphi_{\text{ок}}/\text{ВЗМО}, \text{В/эВ}$	$\varphi_{\text{вос}}/\text{НСМО}, \text{В/эВ}$	
s-CBZ(2T-DCV-Hex)₃	360/475 ^{а)}	361/502	1,05/-5,45	-1,10/-3,30	2,15
t-CBZ(2T-DCV-Hex)₃	340/476 ^{а)}	374/496	1,05/-5,45	-1,10/-3,30	2,15
N(Ph-2T-DCV-Hex)₃	384/500 ^{а)}	394/525	0,94/-5,34	-0,99/-3,41	1,93
N(Ph-OMe-2T-DCV-Me)₃	376/524 ^{б)}	452/542	0,80/-5,20	-1,02/-3,38	1,82
N(Ph-2T-DCV-Me)₃	384/517 ^{б)}	400/541	0,92/-5,32	-0,99/-3,41	1,91
N(Ph-OMe-3T-DCV-Hex)₃	412/524 ^{б)}	432/535	0,74/-5,14	-1,03/-3,37	1,77
N(Ph-3T-DCV-Hex)₃	416/522 ^{б)}	428/522	0,86/-5,26	-1,00/-3,40	1,86

Примечание: а) измерено в растворе ТГФ; б) измерено в растворе *o*-ДХБ; в) плёнки получены раствором методом.

Сравнение оптических свойств новых олигомеров на основе *m*-ТФА с их полными ТФА аналогами (Рис.10б, Таблица 8) показало, что как в растворе, так и в тонкой пленке введение метоксигрупп в трифениламиноый разветвляющий центр привело к батохромному сдвигу спектров поглощения, что связано с усилением электронодонорных свойств разветвляющего центра по сравнению с ТФА.

Электрохимические свойства ЗДАО на основе 9-фенил-9Н-карбазола и *m*-ТФА представлены в Таблице 8. Из данных, полученных методом ЦВА, можно сделать вывод о том, что положение тиофеновых ветвей на разветвляющем карбазол-содержащем центре не оказывает влияние на $\varphi_{\text{ок}}$ и $\varphi_{\text{вос}}$, а, следовательно, и на значение ВЗМО и НСМО, а также

ширину запрещенной зоны ЗДАО. Карбазол-содержащие олигомеры имеют меньшие значения энергии уровней ВЗМО и большие значения НСМО, чем их аналог на основе ТФА. Это приводит к увеличению значений ширины запрещенной зоны первых на 0.2 эВ. С точки зрения электрохимической стабильности, ЗДАО на основе производных 9-фенил-9Н-карбазола превосходят свои аналоги на основе ТФА, так как процесс их электрохимического окисления затруднен.

Исследование электрохимических свойства ЗДАО на основе *m*-ТФА (Таблица 8) показало, что введение метоксигрупп в разветвляющий центр привело к облегчению процесса окисления, поскольку наблюдалось снижение $\varphi_{ок}$, а также к небольшому снижению значений $\varphi_{вос}$. Из-за этого наблюдался рост значений ВЗМО и НСМО и снижение значения ширины запрещенной зоны для олигомеров на основе *m*-ТФА по сравнению с их полными ТФА аналогами.

Данные исследования фотовольтаических свойств органических фотоэлементов на основе рассматриваемых олигомеров представлены в Таблице 9.

Таблица 9. Фотовольтаические характеристики органических фотоэлементов с объемным гетеропереходом на основе ЗДАО и РСВМ[70].

Соединение	Соотношение ЗДАО: РСВМ[70]	V_{xx} [В]	$J_{кз}$ [мА/см ²]	FF [%]	η [%]
s-CBZ(2Т-DCV-Нex)₃	1:2	0,96	4,39	32	1,44
t-CBZ(2Т-DCV-Нex)₃	1:2	0,72	1,83	29	0,40
N(Ph-2Т-DCV-Нex) ₃	1:2	0,98	8,07	43	3,41
N(Ph-ОМе-2Т-DCV-Ме)₃	1:2	0,92	9,01	53	4,38
N(Ph-2Т-DCV-Ме) ₃	1:2	0,98	8,87	54	4,76
N(Ph-ОМе-3Т-DCV-Нex)₃	1:2,5	0,86	7,78	48	3,18
N(Ph-3Т-DCV-Нex) ₃	1:2	0,93	8,51	50	3,96

Полученные данные показали, что фотоэлементы на основе олигомеров с 9-фенил-9Н-карбазольным разветвляющим центром имеют фотовольтаические характеристики и эффективности, уступающие своему ТФА аналогу **N(Ph-2Т-DCV-Нex)₃**, что связано с менее эффективным поглощением солнечного света олигомерами на основе карбазола. Фотоэлементы на основе *m*-ТФА (**N(Ph-ОМе-2Т-DCV-Ме)₃**, **N(Ph-ОМе-3Т-DCV-Нex)₃**) немного уступили по эффективности своим ТФА аналогам, при этом показав схожие фотовольтаические свойства.

Таким образом, сравнительный анализ влияния природы разветвляющего центра на свойства ЗДАО показал, что с точки зрения комплекса физико-химических свойств, необходимого для применения в органических фотоэлементах, наиболее перспективными являются звездообразные структуры на основе ТФА и *m*-ТФА. При этом была показана

возможность широкой настройки растворимости, фазового поведения, оптических и электрохимических свойств ЗДАО путем модификации их разветвляющего центра.

Влияние природы электроакцепторных групп на свойства ЗДАО

В следующей части диссертационной работы представлено влияние природы Э-А групп на свойства ЗДАО на примере сравнительного анализа серии новых олигомеров на основе ТФА и *m*-ТФА (Рис.11), содержащих этилроданиновые группы (N(Ph-2T-Rh-Et)_3 , $\text{N(Ph-OMe-2T-Rh-Et)}_3$), с их полными аналогами, имеющими дициановинильные Э-А группы (N(Ph-2T-DCV)_3 , $\text{N(Ph-OMe-2T-DCV)}_3$).

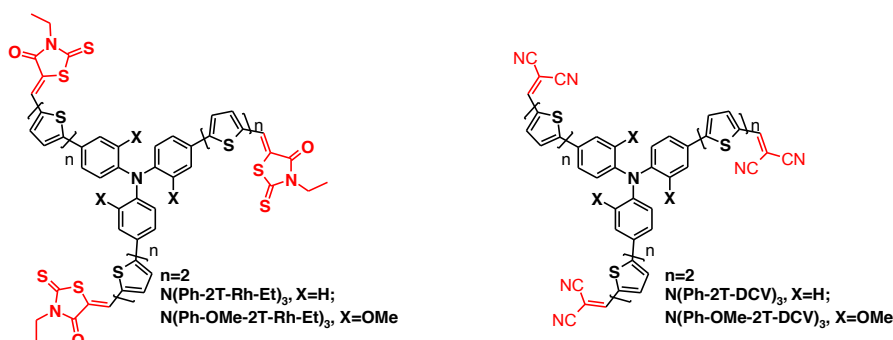


Рисунок 11. Структурные формулы ЗДАО на основе ТФА и *m*-ТФА с Rh-Et группами и их полных аналогов с DCV группами.

Полученные олигомеры продемонстрировали умеренную растворимость в обычных органических растворителях, таких как ТГФ, хлороформ и *o*-ДХБ. Измеренные значения растворимости (Таблица 10) для новых ЗДАО в *o*-ДХБ при комнатной температуре показали, что образцы с Rh-Et группами имеют более высокую растворимость по сравнению с их полными аналогами, имеющими DCV Э-А блоки.

Таблица 10. Растворимость и термические свойства ЗДАО с этилроданиновыми акцепторными группами и их полных аналогов с дициановинильными группами.

Соединение	S, г/л	ДСК				ТГА	
		Первый нагрев		Второй нагрев		воздух	инерт.
		$T_{пл}$, °С	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	$T_{ст}$, °С	ΔC_p , Дж/(г·К)	T_b , °С	T_{II} , °С
N(Ph-2T-Rh-Et)_3	8	-	-	146	0,25	393	408
N(Ph-2T-DCV)_3	2	276	28	146	0,29	406	407
$\text{N(Ph-OMe-2T-Rh-Et)}_3$	11	266	45	143	0,24	386	400
$\text{N(Ph-OMe-2T-DCV)}_3$	9	200	32	147	0,33	403	408

Анализ термической и термоокислительной стабильности ЗДАО с Rh-Et группами показал, что все рассмотренные олигомеры обладали высокой термической стабильностью как

на воздухе, так и в инертной атмосфере (температура 5%-ной потери массы превышала 386°C, Таблица 10). Сравнение остаточных масс при нагревании образцов в диапазоне 400-550°C показало, что разрушение молекул главным образом связано с разложением DCV или Rh-Et акцепторных групп. На воздухе молекулы с Rh-Et группами имеют меньший показатель T_b по сравнению с образцами, имеющими DCV группы. Данная зависимость указывает на то, что при высоких температурах в присутствии кислорода в первую очередь разрушаются алифатические группы в Rh-Et фрагментах.

Анализ фазового поведения методом ДСК (Таблица 10) показал, что, в отличие от материалов с Rh-Et группами, образцы с DCV группами могут быть получены в кристаллическом состоянии из раствора. При первом нагреве $N(\text{Ph-2T-Rh-Et})_3$ только расплавляется при 146°C, в то время как его аналог $N(\text{Ph-OMe-2T-Rh-Et})_3$, кроме расплавления при 146°C, демонстрирует еще и кристаллизацию в диапазоне 180-220°C с последующим плавлением при 266°C. Это подтверждает сделанный выше вывод о том, что введение метоксигрупп в разветвляющийся центр стимулирует кристаллизацию подобных олигомеров. Сравнение фазового поведения олигомеров с Rh-Et группами и их полных аналогов с DCV группами показало, что использование объемных роданиновых групп снижает способность материалов к кристаллизации. Тем не менее, как указано выше, все рассматриваемые олигомеры становятся аморфными при их охлаждении из расплава, о чем свидетельствуют данные ДСК второго нагрева.

Спектры поглощения полученных олигомеров с Rh-Et и их полных аналогов с DCV группами в разбавленных растворах и тонких пленках представлены на Рисунке 12. Спектры поглощения растворов всех рассматриваемых соединений имеют схожую форму, при этом максимумы спектров растворов олигомеров с Rh-Et группами имеют гипсохромный сдвиг в сравнении со спектрами олигомеров с DCV группами (Таблица 11). В тонких пленках наблюдается схожая тенденция для олигомеров на основе ТФА, а олигомеры с *m*-ТФА разветвляющим центром имеют практически одинаковые максимумы поглощения. Кроме этого, спектры пленок всех изученных материалов имеют уширенный вид по сравнению со спектрами их растворов.

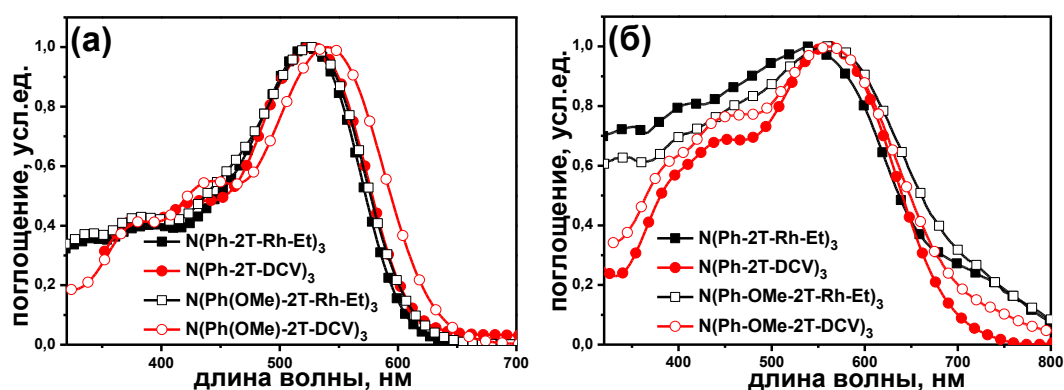


Рисунок 12. Нормированные спектры поглощения олигомеров $N(\text{Ph-2T-Rh-Et})_3$ и $N(\text{Ph-OMe-2T-Rh-Et})_3$ и их полных аналогов с DCV группами в разбавленных растворах *o*-ДХБ (а) и в тонких пленках (б).

Таблица 11. Оптические и электрохимические свойства полученных олигомеров с Rh-Et электроноакцепторными группами и их ближайших аналогов с DCV электроноакцепторными группами.

Соединение	УФ-видимая спектроскопия		Циклическая вольтамперометрия		
	Раствор ^{а)}	Пленка ^{б)}	Окисл.	Восст.	E_g , эВ
	$\lambda_{\text{макс}}$ нм	$\lambda_{\text{макс}}$ нм	$\varphi_{\text{ок}}/\text{ВЗМО}$ В/эВ	$\varphi_{\text{вос}}/\text{НСМО}$ В/эВ	
N(Ph-2T-Rh-Et)₃	387/524	401/541	0,90/-5,30	-0,98/-3,42	1,88
N(Ph-2T-DCV) ₃	382/528	392/560	0,92/-5,32	-0,91/-3,49	1,83
N(Ph-OMe-2T-Rh-Et)₃	384/527	451/562	0,82/-5,22	-1,02/-3,38	1,84
N(Ph-OMe-2T-DCV) ₃	377/540	456/561	0,80/-5,20	-0,94/-3,46	1,74

Исследование электрохимических свойств ЗДАО методом ЦВА показало, что процесс окисления олигомеров **N(Ph-2T-Rh-Et)₃** и **N(Ph-OMe-2T-Rh-Et)₃** проходит необратимо, в отличие от олигомеров с DCV группами, и тип электроноакцепторной группы практически не оказывает влияния на значение потенциала окисления (Таблица 11). Было обнаружено, что электрохимическое восстановление ЗДАО с Rh-Et группами, как и с DCV группами, является необратимым процессом, в отличие от олигомеров с алкил-DCV и фенил-DCV группами, что связано с образованием нестабильных анион-радикалов из-за наличия активного протона при электроноакцепторной группе. Из данных таблицы 11 видно, что замена акцепторной дициановинильной группы на алкилроданиновую приводит к понижению $\varphi_{\text{вос}}$. Расчет ширины запрещенной зоны и значений уровней энергий ВЗМО и НСМО показал, что использование DCV в ЗДАО приводит к сужению ширины запрещенной зоны (Таблица 11).

Органические фотоэлементы на основе олигомеров с Rh-Et группами **N(Ph-OMe-2T-Rh-Et)₃** и **N(Ph-2T-Rh-Et)₃** продемонстрировали более высокие значения V_{xx} , $J_{\text{кз}}$ и FF, превосходящие данные, полученные для их полных аналогов с DCV группами (Таблица 12). Особенно это заметно при сравнении пары **N(Ph-2T-Rh-Et)₃**/**N(Ph-2T-DCV)₃**.

Таблица 12. Фотовольтаические характеристики органических фотоэлементов с объемным гетеропереходом на основе ЗДАО и РСВМ[70].

Соединение	Соотношение ЗДАО: РСВМ[70]	V_{xx} [В]	$J_{\text{кз}}$ [мА/см ²]	FF [%]	η [%]
N(Ph-2T-Rh-Et)₃	1:3	0,96	9,10	46	4,00
N(Ph-2T-DCV)₃	1:2	0,92	6,54	38	2,31
N(Ph-OMe-2T-Rh-Et)₃	1:4	0,92	8,60	50	4,00
N(Ph-OMe-2T-DCV)₃	1:2	0,90	8,52	49	3,73

Устройство на основе **N(Ph-2T-Rh-Et)₃** имеет значительно большее значение $J_{\text{кз}}$ и FF (9,10 мА/см² и 46% против 6,54 мА/см² и 38%), что связано с неоптимальной морфологией активного слоя, полученного с участием **N(Ph-2T-DCV)₃**, имеющего низкую растворимость (2 г/л). Это подтверждают фотовольтаические характеристики, полученные для фотоэлемента на основе хорошо растворимого **N(Ph-OMe-2T-DCV)₃**, которые имеют довольно схожие значения с устройством на основе **N(Ph-OMe-2T-Rh-Et)₃**.

Таким образом, сравнительный анализ влияния природы Э-А групп на свойства ЗДАО показал, что в целом, использование объемных Rh-Et групп является эффективным инструментом настройки свойств ЗДАО, позволяющим получать хорошо растворимые материалы и варьировать электрохимические свойства ЗДАО.

ВЫВОДЫ

1. Разработана универсальная схема синтеза донорно-акцепторных олигомеров, позволяющая варьировать химическую природу электронодонорного (Э-Д) разветвляющего центра, химическую природу и число электроноакцепторных (Э-А) концевых групп, а также длину соединяющих их сопряженных олигофеновых спейсеров.
2. Синтезирован ряд новых Д-А олигомеров с одной, двумя и тремя фенилдициановинильными Э-А группами на основе трифениламина (ТФА) с моно-, би- и тертиофеновыми спейсерами. Показано, что с точки зрения комплекса физико-химических свойств Д-А олигомеров, наиболее перспективными являются структуры звездообразного строения, содержащие би- и тертиофеновые сопряженные спейсеры, продемонстрировавшие достаточно высокую растворимость, наиболее эффективное поглощение солнечного света и более узкую ширину запрещенной зоны.
3. Синтезирован ряд новых термически стабильных и растворимых звездообразных донорно-акцепторных олигомеров (ЗДАО) на основе: а) 9-фенил-9Н-карбазола (s-CBZ и t-CBZ, отличающихся положением битиофенсодержащих блоков у карбазольного фрагмента) с гексилдициановинильными группами; б) *трис*(2-метоксифенил)амин (m-ТФА) с битиофеновыми и тертиофеновыми сопряженными фрагментами, дициановинильными (DCV), алкилдициановинильными (алкил-DCV) и N-этилроданиновыми (Rh-Et) группами; в) трифениламина (ТФА) с битиофеновыми фрагментами и Rh-Et группами, а также с кватротиофеновыми сопряженными спейсерами и гексилдициановинильными группами.
4. Впервые показано, что изменение структуры донорного разветвляющего центра оказывает существенное влияние на фазовое поведение и растворимость ЗДАО: использование t-CBZ и m-ТФА центров ветвления в ЗДАО приводит к получению кристаллических олигомеров, а s-CBZ – аморфных, при этом использование любых из вышеуказанных разветвляющих центров вместо ТФА, а Rh-Et вместо DCV приводит к увеличению растворимости ЗДАО в интервале от 2 до 30 г/л.
5. Методами оптической спектроскопии и циклической вольтамперометрии установлено, что: а) замена разветвляющего центра ТФА на производные 9-фенил-9Н-карбазола (s-CBZ и

t-CBZ) приводит к гипсохромному смещению спектров поглощения, снижению положения уровня ВЗМО до -5,45 эВ, повышению уровня НСМО до -3,30 эВ и уширению запрещенной зоны до 2,15 эВ; б) использование разветвляющего центра м-ТФА приводит к батохромному сдвигу спектров поглощения, повышению уровней ВЗМО до -5,14 эВ и НСМО до -3,38 эВ, и сужению запрещенной зоны ЗДАО до 1,77 эВ; в) замена акцепторных групп DCV на Rh-Et приводит к гипсохромному смещению спектров поглощения и повышению уровня НСМО при сохранении уровня ВЗМО, что увеличивает ширину запрещенной зоны. При этом наличие алкильных или фенильных заместителей при электроноакцепторной группе приводит к появлению обратимости процесса электрохимического восстановления.

6. Продемонстрированы возможности применения синтезированных олигомеров в качестве донорных компонентов активного слоя органических солнечных фотоэлементов с объемным гетеропереходом в смеси с производным фуллера PCBM[70] в качестве акцептора с КПД до 4,6%.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

1. A star-shaped D- π -A small molecule based on a *tris*(2-methoxyphenyl)amine core for highly efficient solution-processed organic solar cells [Text] / J. Min, Y.N. Luponosov, A.N. Solodukhin [et al.] // J. Mater. Chem. C. – 2014. – Vol. 36. – №2. – P. 7614–7620.
2. Разветвленные олигомеры на основе трифениламина для органической электроники [Текст] / Ю.Н. Лупоносов, А.Н. Солодухин, С.А. Пономаренко // Высокомолярные Соединения Серия С. – 2014. – т. 56. – №1. – С. 111–143.
3. Design of donor-acceptor star-shaped oligomers for efficient solution-processible organic photovoltaics [Text] / S.A. Ponomarenko, Y.N. Luponosov, J. Min [et al.] // Faraday Discuss. – 2014. – Vol. 174. – P. 313–339.
4. Design of low band gap small molecules with alkyldicyanovinyl acceptor and different donor groups for efficient bulk heterojunction organic solar cells [Text] / Y.N Luponosov, J. Min, A.N Solodukhin [et al.] // Proc. of SPIE. – 2015. – №9567. – P. 95670W.
5. Star-shaped D- π -A oligothiophenes with a *tris*(2-methoxyphenyl)amine core and alkyldicyanovinyl groups: synthesis and physical and photovoltaic properties [Text] / Y.N. Luponosov, J. Min, A.N. Solodukhin [et al.] // J. Mater. Chem. C. – 2016. – Vol. 4. – №29. – P. 7061–7076.
6. Effects of electron-withdrawing group and electron-donating core combinations on physical properties and photovoltaic performance in D- π -A star-shaped small molecules [Text] / Y.N. Luponosov, J. Min, A.N. Solodukhin [et al.] // Organic Electronics. – 2016. – Vol. 32. – P. 157–168.

7. Solution-processed star-shaped oligomers in normal and inverted organic solar cells [Text] / V.A. Trukhanov, A.L. Mannanov, I. Burgués-Ceballos [et al.] // *Synthetic Metals*. – 2016. – Vol. 215. – P. 229–234.
8. Ultrafast Exciton-to-Polaron Conversion in Densely Packed Small Organic Semiconducting Molecules [Text] / O.V. Kozlov, Y.N. Luponosov, A.N. Solodukhin [et al.] // *Adv. Optical Mater.* – 2017. – Vol. 5. – №7. – P. 1700024.
9. Влияние симметрии звездообразных олигодиофенов с карбазольным ядром на их структурные и оптические свойства [Текст] / А.В. Бакиров, А.Н. Солодухин, Ю.Н. Лупоносов [и д.р.] // *Российские Нанотехнологии*. – 2017. – т.12. – №7–8. – С. 15–24.
10. Effect of core modification in star-shaped donor-acceptor oligomers on physical properties and photovoltaic performance [Text] / Y.N Luponosov, A.N Solodukhin, V.A. Trukhanov [et al.] // *Proc. of SPIE*. – 2017. – №10363. – P. 103632R.
11. Highly soluble and thermally stable alkyl-free star-shaped D- π -A oligomer with electron-withdrawing phenyldicyanovinyl groups for organic photovoltaics [Text] / Y.N. Luponosov, A.N. Solodukhin, A.L. Mannanov [et al.] // *Organic Electronics*. – 2017. – Vol. 51. – P. 180–189.
12. Simple donor-acceptor molecule with long exciton diffusion length for organic photovoltaics [Text] / O.V. Kozlov, Y.N. Luponosov, A.N. Solodukhin [et al.] // *Organic Electronics*. – 2018. – Vol. 53. – P. 185–190.
13. A.N. Solodukhin, Y.N. Luponosov, M.I. Buzin [et al.] Unsymmetrical donor-acceptor oligothiophenes end-capped with triphenylamine and phenyldicyanovinyl units [Text] // *Mendeleev Commun.*, – 2018, – Vol. 28. – №4. – P. 415–417.
14. Novel donor-acceptor oligomers having different architecture based on triphenylamine for organic photovoltaics / A.N. Solodukhin, Y.N. Luponosov, J. Min [et al] // *Book of abstract 13th International Conference on Organic Electronics, 04 - 08 June 2017, Санкт-Петербург, Россия*. – P. 165.
15. Звездообразные донорно-акцепторные олигомеры с 3-этилроданиновыми группами для органической фотовольтаики / А.Н. Солодухин, Ю.Н. Лупоносов, А.Л. Маннанов [и д.р.] // *Тезисы докладов XII Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров, 16 - 23 октября 2017, ИПХФ РАН, г. Черноголовка, Московская область*, – С. 105.