

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

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Чл.-корр. РАН, д.х.н. Пономаренко С.А.

Москва – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	2
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
<i>1.1. Молекулярный дизайн донорно-акцепторных π-сопряженных олигомеров</i>	10
<i>1.2. Донорно-акцепторные олигомеры несимметричного строения и малые молекулы на основе трифениламина (ТФА)</i>	13
<i>1.3. Донорно-акцепторные олигомеры звездообразного строения на основе ТФА</i> ..	26
ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ	47
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	50
<i>2.1. Реагенты, растворители и материалы</i>	50
<i>2.2. Методики получения соединений</i>	50
<i>2.3. Методы исследования и физико-химического анализа</i>	77
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	80
<i>3.1. Синтез звездообразных донорно-акцепторных олигомеров на основе трифениламина и его аналогов и донорно-акцепторных олигомеров с различным числом электроноакцепторных групп</i>	80
<i>3.1.1. Синтез донорно-акцепторных олигомеров на основе трифениламина с различным числом фенилдициановинильных электроноакцепторных групп и разной длиной олиготиофенового спейсера</i>	84
<i>3.1.2. Синтез звездообразного донорно-акцепторного олигомера на основе трифениламина с кватротиофеновыми сопряженными спейсерами и гексилдициановинильными электроноакцепторными группами</i>	89

<i>3.1.3. Синтез звездообразных донорно-акцепторных олигомеров на основе трис(2-метоксифенил)амина с дициановинильными или алкилдициановинильными электроноакцепторными группами</i>	92
<i>3.1.4. Синтез звездообразных донорно-акцепторных олигомеров на основе 9-фенил-9H-карбазола с гексилдициановинильными электроноакцепторными группами</i>	96
<i>3.1.5. Синтез звездообразных донорно-акцепторных олигомеров с N-этилроданиновыми электроноакцепторными группами</i>	97
<i>3.2. Сравнительный анализ свойств Д-А олигомеров на основе ТФА с различным числом электроноакцепторных групп</i>	98
<i>3.3. Сравнительный анализ свойств донорно-акцепторных олигомеров на основе трифениламина и трис(2-метоксифенил)амина с различной длиной олиготиофеновых π-спейсеров</i>	108
<i>3.4. Влияние природы разветвляющего центра на свойства звездообразных донорно-акцепторных олигомеров</i>	120
<i>3.5. Влияние природы электроноакцепторных групп на свойства звездообразных донорно-акцепторных олигомеров</i>	131
ВЫВОДЫ	138
БЛАГОДАРНОСТИ	140
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	141

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ВАХ – вольтамперная характеристика

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

ВКЭ – внешняя квантовая эффективность

ГПХ – гель-проникающая хроматография

Д-А – донорно-акцепторный

ДМФА – N,N-диметилформаид

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ЗДАО – звездообразный донорно-акцепторный олигомер

m-ТФА – *трис*(2-метоксифенил)амин

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь

o-ДХБ – *o*-дихлорбензол

ОСИД – органический светоизлучающий диод

ОФЭ – органический фотоэлемент

ТГА – термогравиметрический анализ

ТГФ – тетрагидрофуран

ТСХ – тонкослойная хроматография

ТФА – трифениламин, трифениламиноый

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

Э-А – электроноакцепторный

Э-Д – электронодонорный

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

DCV – дициановинил, дициановинильный

E_g – ширина запрещенной зоны

FF – фактор заполнения

$I_{кз}$ – плотность тока короткого замыкания

IPMDOB – 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборалан

ITO – смешанный оксид индия-олова

MALDI-TOF MS – времяпролетная масс-спектрометрия с лазерной ионизацией и десорбцией пробы с помощью матрицы

n-BuLi – *n*-бутиллитий

$Pd(PPh_3)_4$ – *тетраakis*(трифенилфосфин)палладий(0)

PCBM[60] – метиловый эфир фенил-С61-бутановой кислоты

PCBM[70] – метиловый эфир фенил-С71-бутановой кислоты

PEDOT:PSS – комплекс поли(3,4-этилендиокситиофен) : полистирол-сульфо кислота

Rh-Et – N-этилроданин

s-CBZ – 3,6-дибром-9-(4-бромфенил)-9H-карбазол

TsOH - *n*-толуолсульфо кислота

t-CBZ – 2,7-дибром-9-(4-бромфенил)-9H-карбазол

$V_{ХХ}$ – напряжение холостого хода

$\varphi_{ок}$ – потенциал окисления

$\varphi_{вос}$ – потенциал восстановления

η – эффективность преобразования солнечного света в электрический ток

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время описано большое число функциональных материалов, которые можно применять 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. [1-12]

Среди огромного количества π -сопряженных молекул одними из наиболее интересных и перспективных являются донорно-акцепторные (Д-А) олигомеры. Введение донорных и акцепторных фрагментов в структуру одной молекулы позволяет проводить тонкую настройку свойств получаемого материала: управлять оптическими свойствами и положением граничных орбиталей – верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО). Ранее в ИСПМ РАН был разработан новый класс Д-А соединений для органической электроники – сопряженные олигомеры с алкилдициановинильными (алкил-DCV) акцепторными фрагментами. [13-23] Среди них одними из наиболее перспективных являются звездообразные Д-А олигомеры (ЗДАО) на основе трифениламинового (ТФА) разветвляющего донорного центра, сопряженного с акцепторными группами через олиготиофеновые спейсеры. [13-15]

Разветвленная топология таких соединений позволяет избежать одного из основных недостатков подобных систем линейного строения – анизотропии оптических и электрических свойств, а также в некоторых случаях приводит к образованию колончатых мезофаз [15], перспективных для создания на их основе органических фотоэлементов с упорядоченным объемным гетеропереходом. Данные молекулы 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 РСВМ[70] (метилвый эфир фенил-С71-бутановой кислоты) в качестве акцептора оказался неупорядоченным [15]. 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 данной диссертационной работы заключалась в получении ряда новых звездообразных донорно-акцепторных олигомеров на основе трифениламина и его аналогов, способных к образованию стабильных колончатых фаз и установлению 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 (*м-ТФА*) и 9-фенил-9Н-карбазола с различной длиной π -сопряженного олиготиофенового спейсера, разным количеством и типом электроноакцепторных (Э-А) групп;
- 2) синтез по разработанной универсальной методике ряда Д-А олигомеров на основе трифениламина с различным числом 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.

Впервые был получен ряд новых Д-А олигомеров с различным числом 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 – 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, полученных ЗДАО, на комплекс их физико-химических свойств.

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, битиофеновым сопряженным спейсером и фенил-DCV электроноакцепторными группами (**N(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 конференция по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры» (Россия, Ярославль, 2013; Черногоровка, 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, II, III и IV Международной осенней школе-конференции 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, 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 (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.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Молекулярный дизайн донорно-акцепторных π -сопряженных олигомеров

Сопряженные Д-А олигомеры представляют собой молекулярные структуры, объединяющие в себе Э-Д и Э-А блоки, как правило, соединенные между собой сопряженным π -спейсером (рисунок 1). Такие системы могут иметь как линейное, так и разветвленное строение, а также различное чередование донорных и акцепторных блоков. [24]

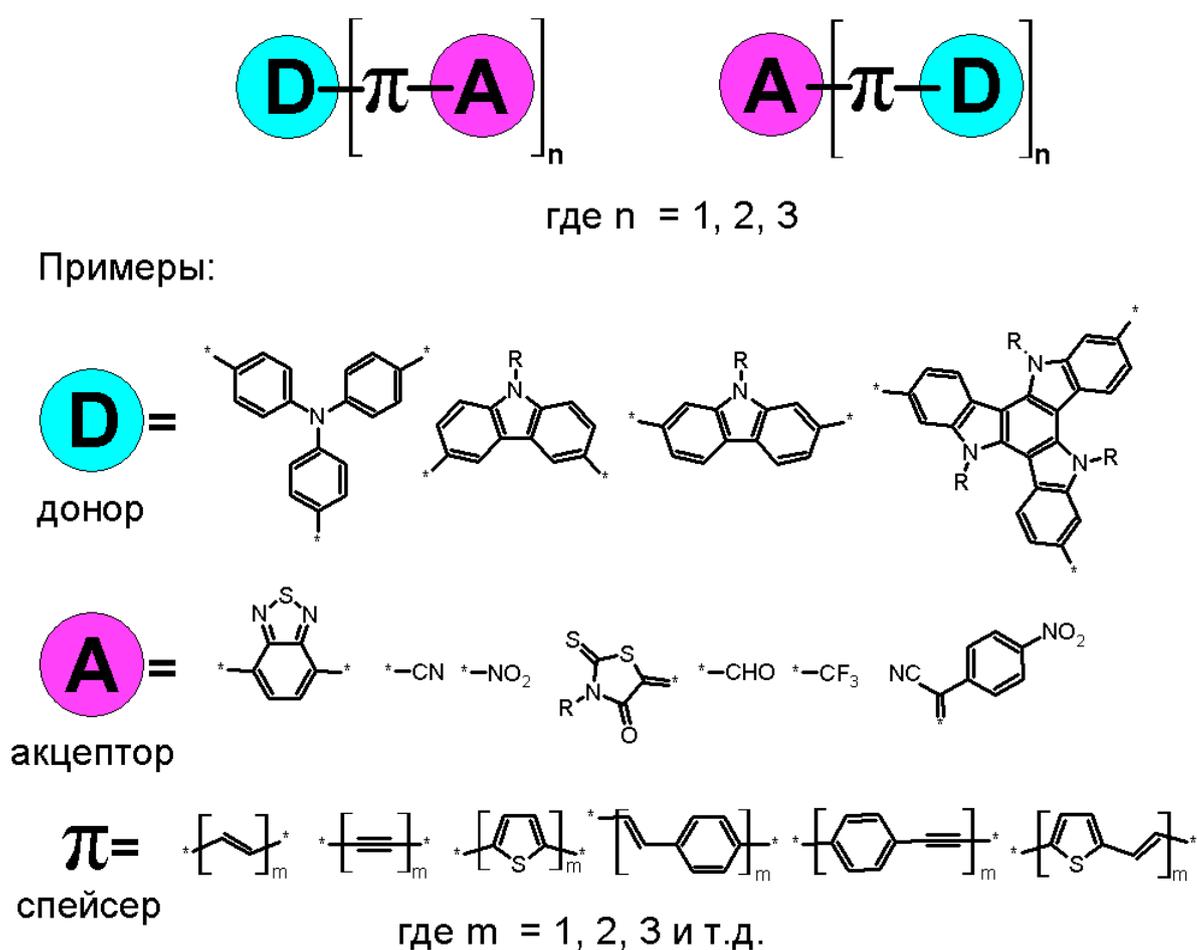


Рисунок 1 – Общие формулы различных сопряженных Д-А олигомеров и примеры входящих в их структуру донорных (D) и акцепторных (A) блоков, сопряженных π -спейсеров

Введение в структуру одной молекулы донорных и акцепторных фрагментов позволяет проводить тонкую настройку свойств получаемого материала, управлять

оптическими свойствами, положением граничных молекулярных орбиталей (ВЗМО и НСМО), растворимостью, фазовым поведением, морфологией и структурой тонких пленок. [25-28]

Рассмотрим влияние различных структурных элементов Д-А систем на примере оптических свойств простых Д-А молекул с битиофеновым (2Т) π-спейсером и разными донорными (метокси- или диметиламино-) и акцепторными (нитро- или дициановинильным) фрагментами (рисунок 2а).

На рисунке 2б представлены спектры поглощения растворов Д-А соединений 1-4 в сравнении с исходным 2,2'-битиофеном, а в таблице 1 приведены значения их максимумов. [29, 30]

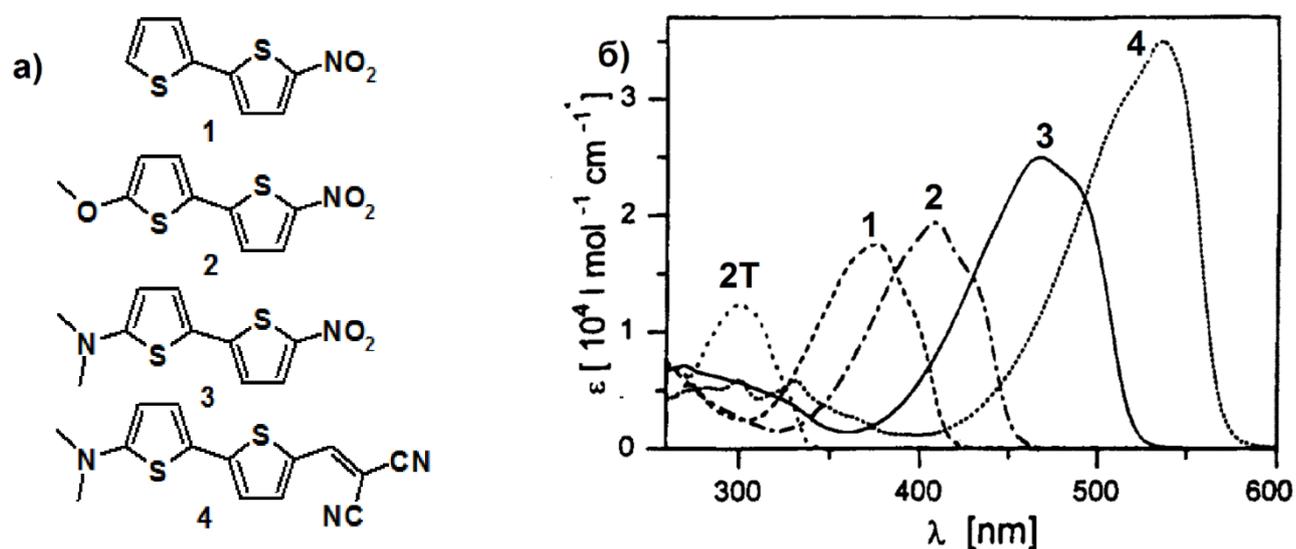


Рисунок 2 – Структурные формулы соединений 1-4 (а), спектры поглощения растворов 2,2'-битиофена (2Т) в сравнении с соединениями 1, 2, 3 в гексане и 4 в циклогексане (б) [29, 30]

Таблица 1 – Значения максимумов спектров поглощения растворов битиофена и Д-π-А соединений 1-4, отличающихся донорными и акцепторными группами [29, 30]

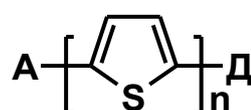
Соединение	Донор (Д)	Акцептор (А)	λ_{\max} , нм
2Т ^{а)}	-	-	300
1 ^{а)}	-	NO ₂	375
2 ^{а)}	OCH ₃	NO ₂	408
3 ^{а)}	N(CH ₃) ₂	NO ₂	466
4 ^{б)}	N(CH ₃) ₂	DCV	529

Примечание: а) в гексане; б) в циклогексане

Из приведённых данных следует, что присоединение к **2Т** нитрогруппы (NO_2) приводит к батохромному смещению максимума спектра поглощения раствора соединения **1** на 75 нм, по сравнению со спектром исходного битиофена. Присоединение к соединению **1** Э-Д метоксигруппы (OCH_3) приводит к дальнейшему смещению максимума спектра поглощения в длинноволновую область до 408 нм (соединение **2**). Повышение Э-Д и Э-А свойств заместителей заменой донорного (OCH_3) и акцепторного (NO_2) блоков на более сильные Э-Д (диметиламиновый - $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) и Э-А (DCV) приводит к дальнейшему батохромному смещению спектров поглощения растворов соединений **3** и **4** – до 466 и 529 нм, соответственно.

Управление электронными и оптическими свойствами Д-А систем также можно осуществлять с помощью π -сопряженного спейсера. [31] Увеличение длины сопряжения олиготиофенового фрагмента оказывает значительное влияние на положение максимумов поглощения растворов олигомеров (таблица 2), приводя к их батохромному смещению.

Таблица 2 – Значения максимумов спектров поглощения Д- π -А олигомеров с различной длиной тиофенового π -спейсера [31]



5-7

Соединение	Донор (Д)	Акцептор (А)	n	λ_{max} , нм
5	OCH_3	NO_2	1	340
2			2	408
6			3	442
7			4	454

Одним из наиболее интересных и перспективных донорных блоков является трифениламин (ТФА) – третичный амин с тремя фенильными заместителями, практически не обладающий основными свойствами по сравнению с алифатическими аминами. [32, 33] Введение ТФА в структуру сопряженных органических соединений приводит к появлению в них дырочной проводимости [34, 35]. Кроме этого, пропеллерообразная форма ТФА является причиной того, что большинство материалов на его основе являются аморфными [36], либо становятся аморфными после плавления.

[37] Это упрощает использование ТФА материалов в органической электронике поскольку при нанесении активных слоев устройств не требуется предварительного отжига, и в полученных аморфных пленках отсутствуют границы раздела, что способствует образованию равномерного контакта между органическими и неорганическими материалами. [38] Вероятно, поэтому ТФА производные были одними из первых донорных материалов, использовавшихся в органических фотоэлементах (ОФЭ) с объемным гетеропереходом, активные слои которых наносились растворными методами. [39- 43]

Рассмотрим более подробно представленное в литературе разнообразие Д-А соединений – малых молекул и олигомеров – на основе ТФА. При этом под «малыми молекулами» будем понимать соединения, не имеющие повторяющихся звеньев, а термином «олигомер» будем называть аналогичные соединения с повторяющимися звеньями. Следует отметить, что любые сопряженные олигомеры в органической электронике являются индивидуальными соединениями, поскольку классическая смесь олигомеров с разным числом повторяющихся мономерных звеньев обладает посредственными полупроводниковыми свойствами. [44]

1.2. Донорно-акцепторные олигомеры несимметричного строения и малые молекулы на основе трифениламина (ТФА)

В последнее десятилетие было синтезировано и исследовано множество Д-А олигомеров и малых молекул линейного строения на основе ТФА, использующихся в качестве донорного компонента ОФЭ, активные слои которых наносили как из раствора, так и методом вакуумного напыления. [45-54]

Многочисленные литературные данные показывают, что интересные фотовольтаические свойства могут быть получены даже с использованием относительно простых небольших Д-А молекул на основе ТФА и его аналогов. Так, группой J. Roncali был синтезирован ряд Д-А соединений на основе различных триариламинов: ТФА (**8**), дифенил(2-тиенил)амина – **9-11** и 9-(2-тиенил)-9Н-карбазола – **12** (рисунок 3). [55]

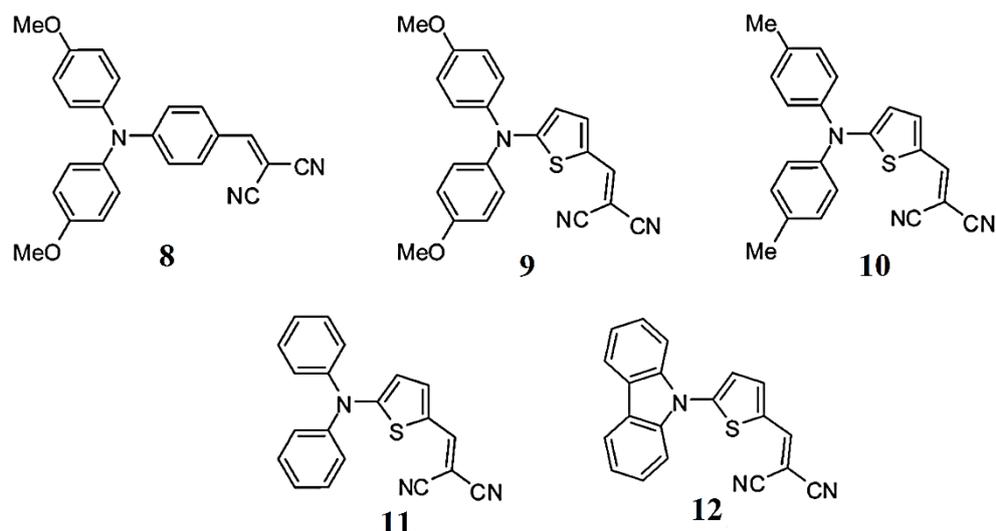


Рисунок 3 – Структурные формулы соединений 8 – 12 [55]

Соединения 8 – 12 получали конденсацией Кнёвенагеля соответствующих альдегидов с малононитрилом в растворе хлороформа в присутствии триэтиламина в качестве основания (рисунок 4).

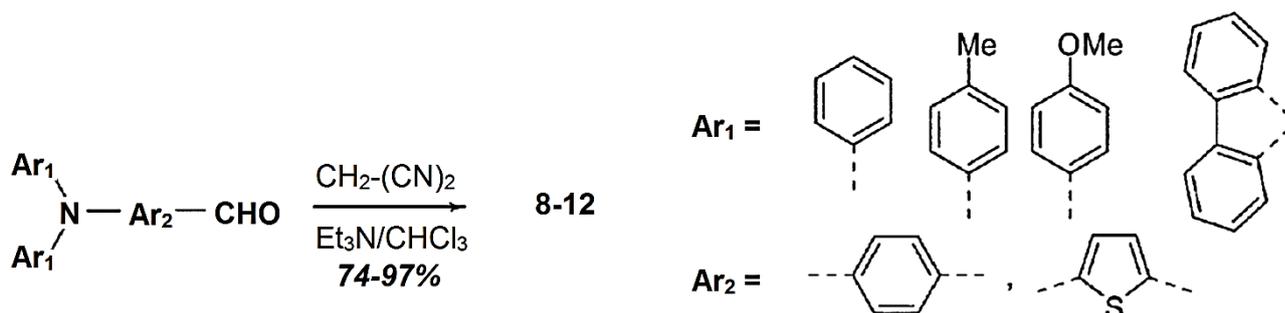


Рисунок 4 – Синтез Д-А соединений 8-12 [55]

Из-за малой длины сопряжения эти соединения поглощали в относительно коротковолновом диапазоне (450-475 нм). Однако стоит отметить, что в рассматриваемом ряду молекул замена одной из фенильных групп ТФА на тиофен привела к значительному длинноволновому сдвигу максимума поглощения с 446 нм (для соединения 8) до 473-475 нм (для соединений 9-11). В то же время введение карбазола вместо дифениламинового фрагмента (соединение 12) сместило спектр поглощения раствора в коротковолновую область на 26 нм по сравнению со спектром поглощения соединения 11. На основе тонких пленок соединений 8-12, покрытых слоем фуллерена C_{60} были получены двухслойные ОФЭ. Фотоэлементы на основе соединения 8 продемонстрировали ток короткого замыкания $J_{кз} = 3,04 \text{ мА см}^{-2}$ и 0,85% эффективность преобразования солнечного света в

электрический ток (η). Введение тиофена в структуру молекул улучшило эти характеристики до 5,40 мА см⁻² и 1,64% для соединения **9**, а при отсутствии метильных или метоксигрупп на фенильных фрагментах (соединение **11**) $I_{\text{кз}}$ и η достигли 6,80 мА см⁻² и 1,92%, соответственно. [55] Наименьшие результаты в рассматриваемом ряду молекул показало устройство на основе соединения **12**: $I_{\text{кз}} = 1,10$ мА см⁻² и $\eta = 0,26\%$. Несмотря на достаточно высокие показатели (50-60%) спектров внешней квантовой эффективности (ВКЭ) в области поглощения донорных материалов, эффективность поглощения солнечного света простыми Д-А материалами ограничена большим значением ширины запрещенной зоны E_g (оптическая E_g для соединения **8** составила около 2,20 эВ). Таким образом, описанные выше данные демонстрируют, что даже простейшие соединения на основе ТФА обладают свойствами, позволяющими использовать их в устройствах органической фотовольтаики.

A. Leliège с соавт. описал две Д-А молекулы **13-14** (рисунок 5) на основе ТФА с тиофеновым π -спейсером и дициановинильной Э-А группой. [52, 53] В отличие от соединения **13**, в котором DCV группа присоединена непосредственно к π -спейсеру, молекула **14** представляла собой структуру, в которой электроноакцепторная DCV группа присоединена к 8*H*-инден[2,1-*b*]тиофеновому фрагменту.

Синтез соединения **13** состоял из нескольких стадий (рисунок 5). Сначала был получен дифенил[4-(2-тиенил)фенил]амин путем присоединения оловопроизводного тиофена к (4-бромфенил)дифениламину по реакции металлоорганического синтеза в условиях Стилле. Взаимодействием дифенил[4-(2-тиенил)фенил]амин с оксихлоридом фосфора и ДМФА по реакции Вильсмейера-Хаака получали его альдегидное производное. На последней стадии конденсацией Кнёвенагеля из 5-[4-(дифениламин)фенил]тиофен-2-карбальдегида и малононитрила в хлороформе в присутствии триэтиламина синтезировали соединение **13**. Соединение **14** было получено взаимодействием оловопроизводного трифениламина (2-бром-8*H*-инден[2,1-*b*]тиен-8-илиден)малононитрила с (2-бром-8*H*-инден[2,1-*b*]тиен-8-илиден)малононитрилом по реакции металлоорганического синтеза в условиях Стилле.

Максимум спектра поглощения раствора соединения **14** в хлористом метиле находится при 610 нм, что соответствует смещению на 109 нм в длинноволновую область по сравнению с максимумом поглощения соединения **13**.

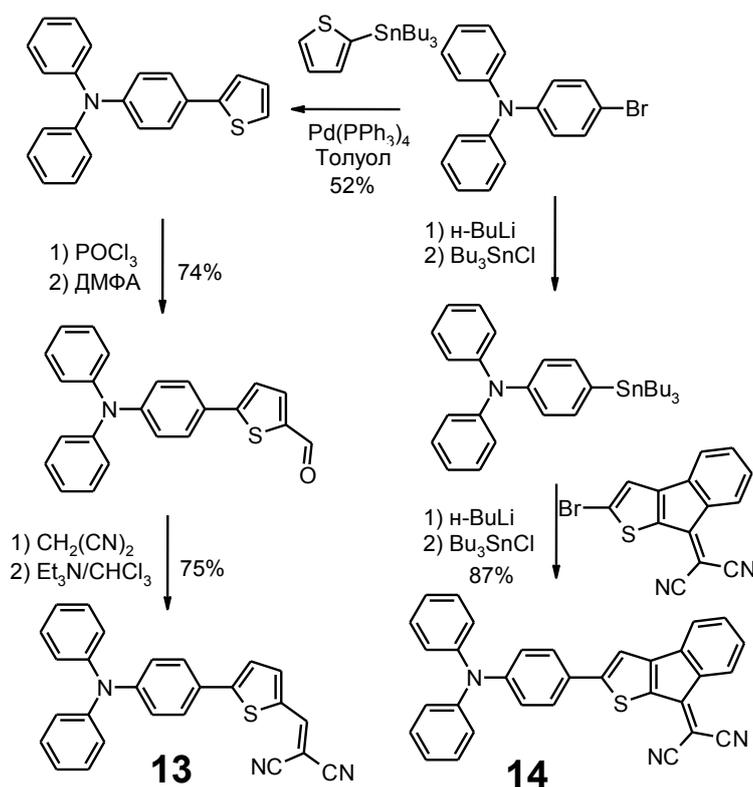


Рисунок 5 – Структурные формулы и схемы синтеза Д-А соединений **13-14** [52]

Расчет значений уровней ВЗМО и НСМО показал, что использование индентиофенового блока не оказало влияния на положение уровня ВЗМО (-5,96 эВ для обоих соединений), при этом значительно понизило значение уровня НСМО с -3,79 эВ для соединения **13** до -4,22 эВ для соединения **14**. Кроме того, методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) было показано, что электрохимическое восстановление соединения **14**, является обратимым процессом, в отличие от соединения **13** с дициановинильной группой, имеющей свободный атом водорода при дициановинильном блоке. Двухслойные ОФЭ на основе тонких пленок соединений **13** и **14**, покрытых слоем фуллерена C_{60} , продемонстрировали близкие характеристики: напряжение холостого хода $V_{xx} = 0,92$ В, фактор заполнения $FF = 42\%$, $I_{кз} = 5,77$ mA cm^{-2} , $\eta = 2,53\%$ и $V_{xx} = 0,97$ В, $FF = 52\%$, $I_{кз} = 5,32$ mA cm^{-2} и $\eta = 2,97\%$ соответственно.

В статье D. Demeter с соавт. описан аналогичный подход к дизайну Д-А молекул, в котором дициановинильную акцепторную группу и тиофеновый фрагмент π -спейсера дополнительно связывали с помощью этиленовой «петли», получая 4,5-дигидро-6*H*-циклопента[*b*]тиен-6-илиденмалонитрильный блок (соединения **16** и **18**, рисунок 5). [54]

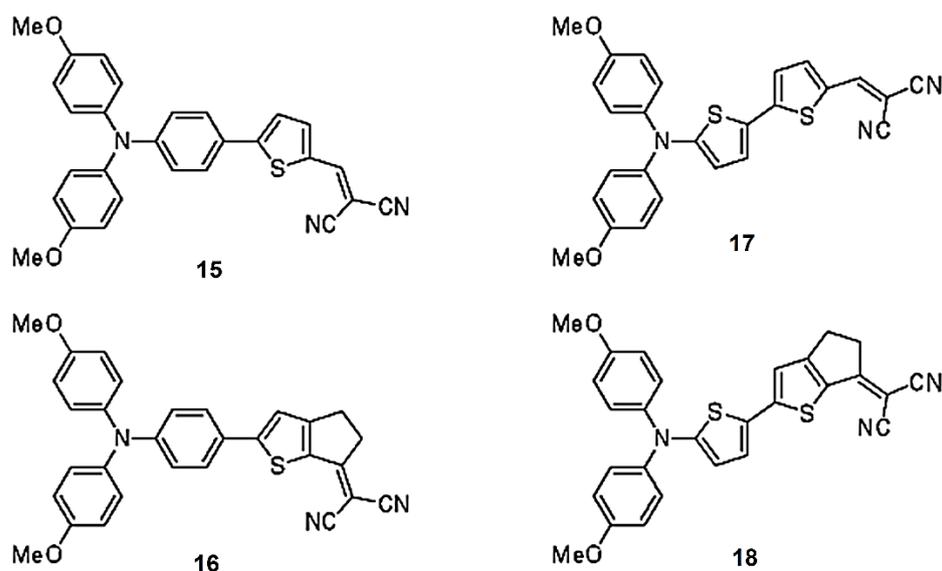


Рисунок 6 – Структурные формулы Д-А соединений **15-18** [54]

Синтез соединений **15-18** (рисунок 7) основан на получении кетонов и альдегидов взаимодействием *бис*(4-метоксифенил)[4-(трибутилстаннил)амина или *бис*(4-метоксифенил)[5-(трибутилстаннил)-2-тиенил]амина с 5-бромтиофен-2-карбальдегидом или 2-бром-4,5-дигидро-6*H*-циклопента[*b*]тиофен-6-оном по реакции кросс-сочетания Стилле, с последующей конденсацией Кнёвенагеля полученных кетонов и альдегидов с малонитрилом в дихлорэтаноле или хлороформе в присутствии триэтиламина.

Исходя из ранее описанных результатов для систем на основе дитиенилэтилена, ожидалось, что такая модификация приведет к батохромному смещению максимумов спектров поглощения и повышению уровня ВЗМО. [56, 57] Однако в обоих случаях наблюдался противоположный эффект со сдвигом максимумов спектров поглощения на 25-35 нм в коротковолновую область, соответствующий росту E_g на 0,15-0,20 эВ.

Данные ЦВА показали, что наличие дополнительной этиленовой «петли» при присоединении дициановинильной акцепторной группы к тиофеновому фрагменту не влияло на значение энергии ВЗМО (-5,67 эВ для пары **15-16** и -5,63 эВ для пары **17-18**), но при этом происходит увеличение значения энергии НСМО (с -3,81 эВ до -3,59 эВ для пары **15-16** и с -3,82 эВ до -3,62 эВ для пары **17-18**).

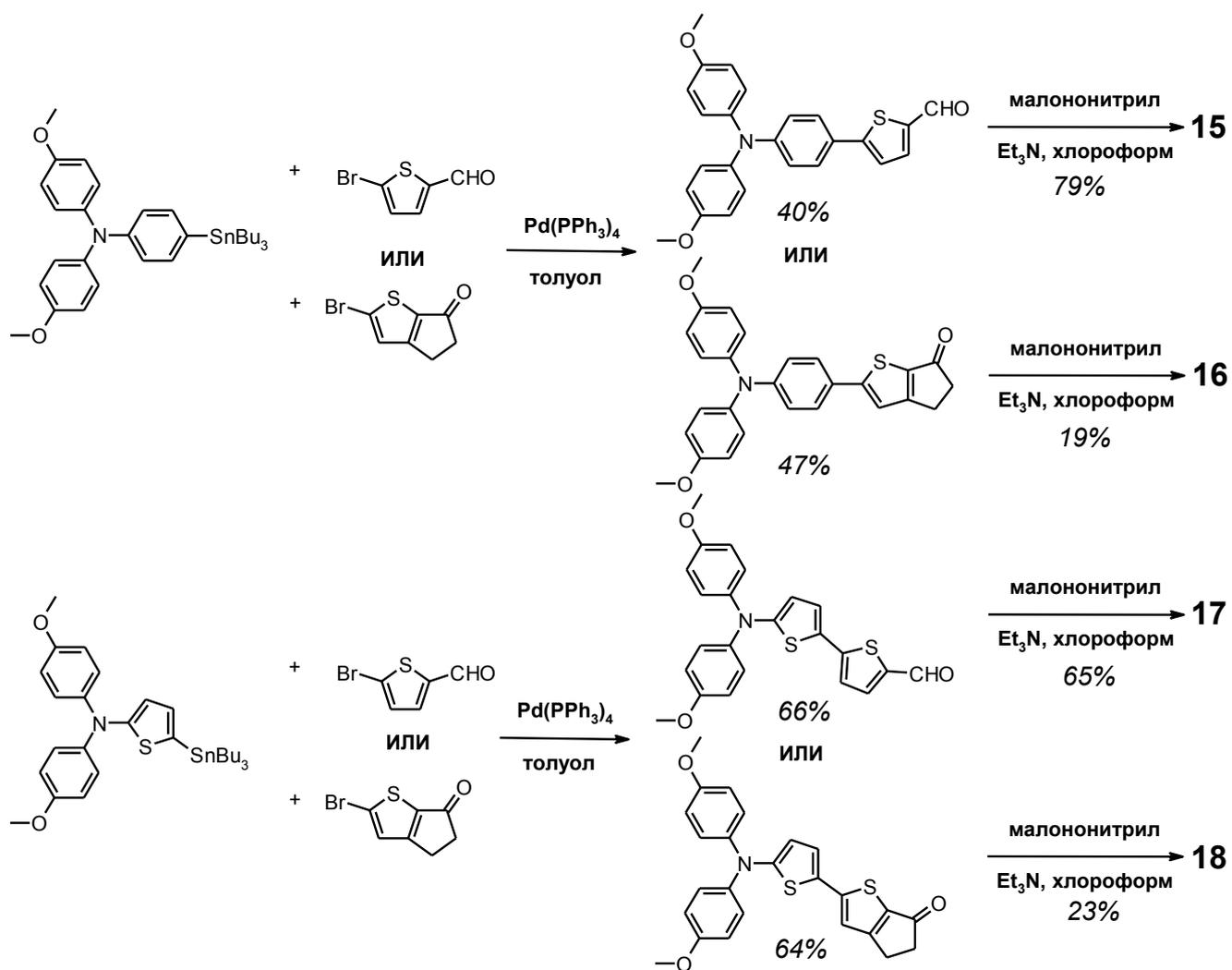


Рисунок 7 – Схемы синтеза Д-А соединений **15-18** (а) $\text{Pd(PPh}_3)_4$, толуол; б) малонитрил, Et_3N , хлороформ; в) малонитрил, Et_3N , дихлорэтан) [54]

На основе соединений **15-18** и фуллерена C_{60} были получены двухслойные ОФЭ (таблица 3).

Таблица 3 – Фотовольтаические характеристики ОФЭ на основе соединений **15-18** [54]

Олигомер	$V_{\text{хх}}$, В	$I_{\text{кз}}$, мА см^{-2}	FF, %	η , %
15	0.70	5.88	32	1.47
16	0.82	4.87	50	2.23
17	0.59	7.23	39	1.84
18	0.67	5.50	52	2.12

Полученные данные показывают, что для обоих сравниваемых пар соединений, несмотря на снижение $I_{\text{кз}}$, рост $V_{\text{хх}}$ и FF привел к более высокой эффективности фотовольтаических устройств на основе молекул **16** и **18** с 4,5-дигидро-6*H*-циклопента[*b*]тиен-6-илиденмалононитрильным блоком.

Приведенные результаты исследований соединений **13-18** демонстрируют, что, помимо классической замены донорных и/или акцепторных групп, дополнительное ковалентное связывание донорных и акцепторных фрагментов представляет собой интересный подход для настройки свойств Д-А систем. Несколько позже J.W. Choi с соавт. представил ОФЭ с объемным гетеропереходом, активный слой которого наносили методом вакуумного напыления смеси соединения **13** и фуллерена C_{60} , продемонстрировавший $V_{\text{хх}} = 1,0$ В, $I_{\text{кз}} = 6,30$ мА см⁻², FF = 64% и $\eta = 4,0\%$, что также показывает потенциал использования данных молекул в органической фотовольтаике. [58]

Р.Ф. Xia с соавт. была представлена серия олигомеров **19-21** на основе аналога ТФА – (9,9-дибутил-9*H*-флуорен-2-ил)дифениламина, в котором один фенильный заместитель заменен на 9,9-дибутил-9*H*-флуорен (рисунок 8). [59]

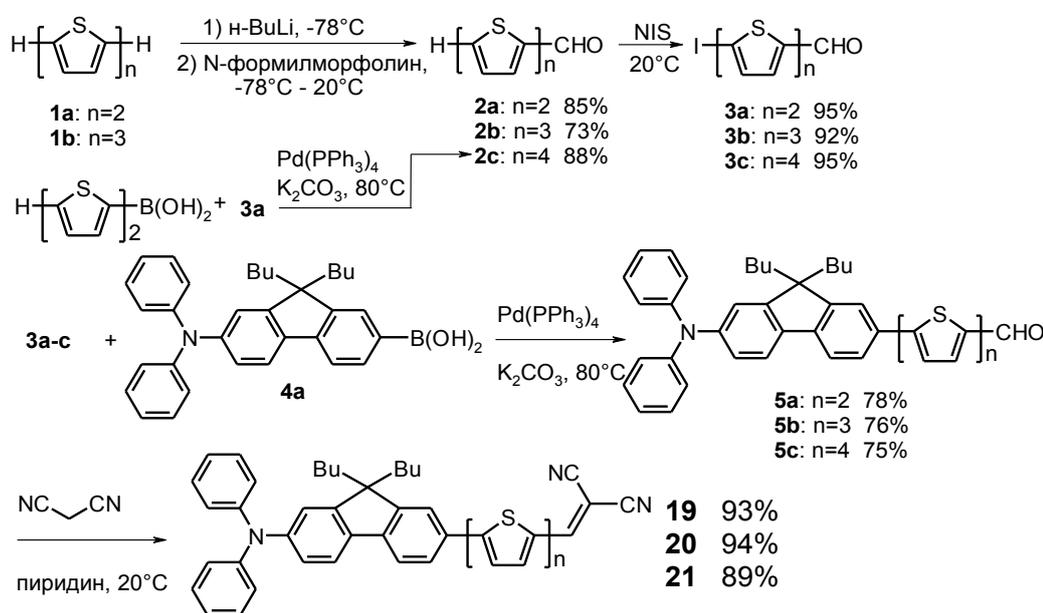


Рисунок 8 – Схемы синтеза и структурные формулы Д-А олигомеров **19-21** [59]

Синтез несимметричных Д-А олигомеров **19-21** проводили в два этапа (рисунок 8). На первом получали йодиды олиготиофеновых альдегидов **3a-c**, с длиной сопряжения от 2 до 4 тиофеновых звеньев. На втором этапе получали олиготиофеносодержащие

альдегиды на основе (9,9-дибутил-9*H*-флуорен-2-ил)дифениламина путем взаимодействия его борорганического прекурсора **4a** с иодидами **3a-c** по реакции кросс-сочетания в условиях Сузуки. На третьем этапе были получены целевые Д-А олигомеры **19-21** по реакции конденсации альдегидов с избытком малонитрила в хлороформе в присутствии пиридина с выходами 89-94% (рисунок 8).

Изучение оптических свойств методом УФ-видимой спектроскопии показало, что увеличение длины сопряжения привело к смещению максимумов поглощения в длинноволновую область, как в разбавленных растворах, так и в тонких пленках. Расчет значений уровней ВЗМО и НСМО из данных ЦВА показал, что увеличение длины сопряжения π -спейсера приводит к небольшому росту энергии ВЗМО с -5,17 до -5,14 эВ и понижению энергии НСМО с -3,33 до -3,36 эВ, а также к снижению значения ширины запрещенной зоны с 1,84 до 1,78 эВ.

Данные материалы были использованы в двухслойных ОФЭ в качестве донорного компонента с фуллереном C₆₀ в качестве акцептора (таблица 4). Исследование фотовольтаических характеристик показало рост эффективности с 1,56% до 2,67% при увеличении длины сопряжения донорных олигомеров, что объяснялось улучшением поглощения и уменьшением ширины запрещенной зоны.

Таблица 4 – Фотовольтаические характеристики ОФЭ на основе олигомеров **19-21** [59]

Олигомер	π -спейсер	V _{хх} , В	I _{кз} , мА см ⁻²	FF, %	η , %
19	2Т	0,89	4,92	36,0	1,56
20	3Т	0,89	6,25	38,0	2,12
21	4Т	0,91	6,05	48,0	2,67

К. Do с соавт. описал два Д-А олигомера на основе ТФА и его более плоского аналога 4,4,8,8,12,12-гексаметил-4*H*,8*H*,12*H*-бензо[1,9]куинолизино[3,4,5,6,7-*defg*]акридина с битиофеновыми π -спейсерами и дициановинильными Э-А группами (рисунок 9). [60]

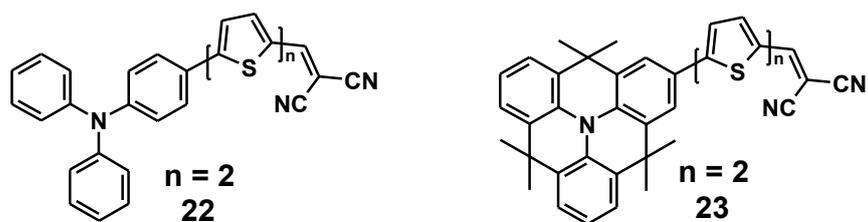


Рисунок 9 – Структурные формулы Д-А олигомеров **22-23** [60]

Данные соединения были синтезированы путем конденсации Кнёвенагеля битиофентрифениламинового или акридинового альдегидов с малонитрилом в присутствии пиперидина в растворе дихлорметана (рисунок 10а).

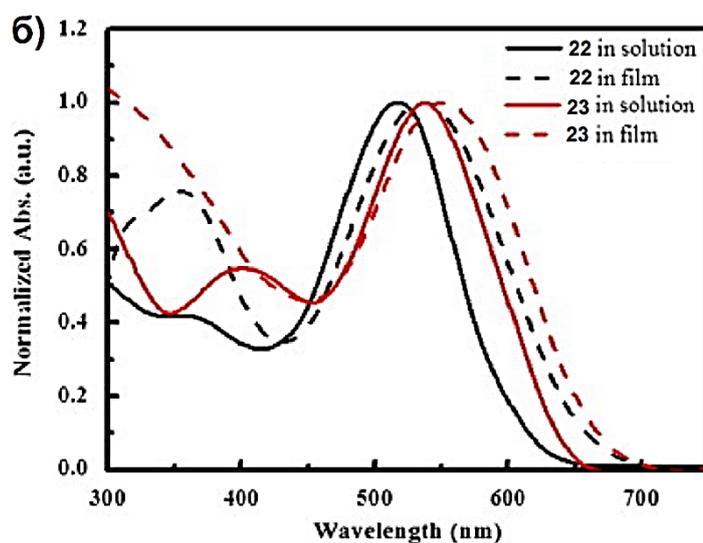
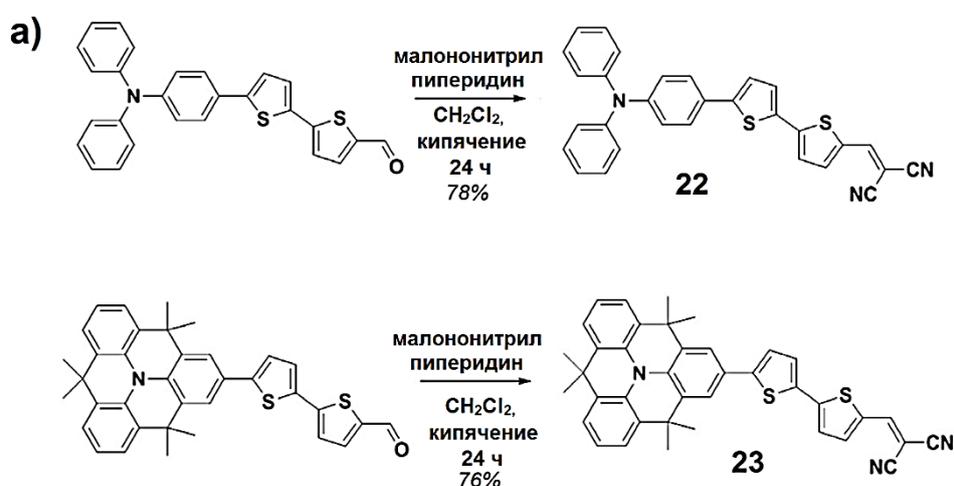


Рисунок 10 – Схемы синтеза Д-А олигомеров **22-23** (а) и их спектры поглощения в растворе хлорбензола и тонких пленках (б) [60]

Исследование оптических свойств показало, что использование более плоского акридинового фрагмента привело к смещению спектра поглощения раствора соединения

23 в длинноволновую область с 518 нм (максимум поглощения соединения **22**) до 538 нм. Такая же закономерность наблюдалась и на спектрах поглощения тонких пленок (рисунок 10б). Исследование электрохимических свойств методом ЦВА продемонстрировало, что использование плоского акридина вместо ТФА привело к росту значения ВЗМО с -4.98 эВ до -4.86 эВ, не влияя на значение НСМО (-3.28 эВ в обоих случаях). ОФЭ с объемным гетеропереходом на основе данных соединений и РСВМ[70], активный слой которых наносился методом вращающейся подложки показали $V_{xx} = 0,89$ В, $FF = 34\%$, $I_{K3} = 10,36$ мА см^{-2} и $\eta = 3,05\%$; $V_{xx} = 0,89$ В, $FF = 42\%$, $I_{K3} = 10,08$ мА см^{-2} и $\eta = 4,04\%$, соответственно в случае олигомеров **22** и **23**.

Н.-W. Lin с соавт. описали Д-А олигомер, в котором донорный ТФА блок соединен с акцепторным дициановинильным фрагментом через дифенилдитиеносилольный π -спейсер (соединение **24**) (рисунок 11). [45] Введение дифенилсодержащего дитиеносилола в качестве π -спейсера, вместо 2,2'-битиофена, привело к уменьшению ширины запрещенной зоны за счет понижения уровня НСМО, что положительно сказалось на спектрах поглощения [61]. Синтез олигомера **24** проводили по реакции Кнёвенагеля конденсацией 5-[N,N-бис(фениламино)фенил]-5'-формил-3,3'-дифенилсилилен-2,2'-битиофена с малонитрилом в толуоле, используя в качестве катализатора Al_2O_3 , с 72% выходом.

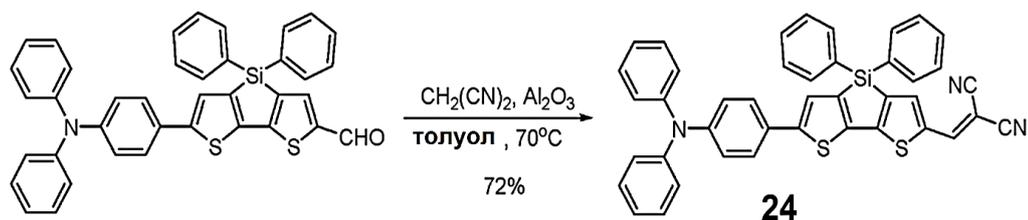


Рисунок 11 – Схемы синтеза и структурная формула Д-А олигомера **24** [45]

Максимум поглощения соединения **24** составил 537 нм в растворе дихлорметана и 542 нм – в тонкой пленке. Фотовольтаические характеристики ОФЭ на основе олигомера **24** и фуллерена C_{60} , активный слой которых наносили методом вакуумного напыления, оказались следующими: $V_{xx} = 0,80$ В; $FF = 46\%$; $I_{K3} = 6,56$ мА см^{-2} и $\eta = 2,69\%$. Замена акцептора фуллерена C_{60} на C_{70} привела к повышению всех фотовольтаических характеристик и ВКЭ достигла 3,82%, что было связано с более эффективным поглощением C_{70} солнечного света.

Та же группа исследователей описала соединение **25** (рисунок 12) на основе дифенил(2-тиенил)амина, которое наряду с дициановинильной электроакцепторной группой содержало бензотиадиазольный акцепторный фрагмент. [46] Синтез данной Д-А молекулы проводили в два этапа (рисунок 12). На первом получали бромид блока, сочетающего в своей структуре два сильных Э-А фрагмента – [(7-бром-2,1,3-бензотиадиазол-4-ил)метиле]малонитрил. На втором, по реакции кросс-сочетания Стилле присоединяли полученный бромид к оловоорганическому производному дифенил(2-тиенил)амина.

Использование дополнительного электроакцепторного блока позволяет проводить дополнительную настройку оптических свойств и положения уровня ВЗМО донорно-акцепторных систем. [62] Так, введение бензотиадиазольной электроакцепторной группы в сопряженную систему способствовало батохромному сдвигу максимума спектра поглощения до 663 нм в растворе (более чем на 140 нм, по сравнению со спектром соединения **22** с битиофеновым π -спейсером) и до 684 нм в пленке.

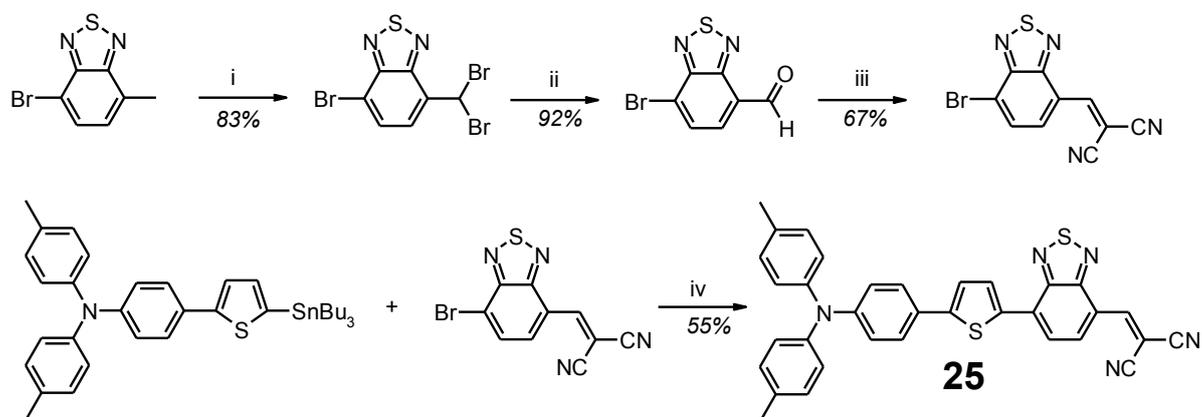


Рисунок 12 – Схемы синтеза и структурная формула Д-А соединения **25**

(i – N-бромсукцинимид, азобис(изобутиронитрил), хлорбензол, 80°C; ii – AgNO₃, H₂O/MeCN, кипячение; iii – малонитрил, Al₂O₃, толуол, 70°C; iv – Pd(PPh₃)₂Cl₂, толуол, 110°C) [46]

Расчет значений уровней ВЗМО и НСМО из данных ЦВА показал, что введение бензотиадиазольного фрагмента привело к снижению положения ВЗМО до -5,15 эВ, значение НСМО составило -3,71 эВ. При изготовлении ОФЭ был использован подход, описанный J. Хие с соавт [63]. Активный слой фотоэлемента наносили методом вакуумной сублимации, причем смесь донорного материала **25** с фуллереном C₇₀,

наносили на слой донора **25** и сверху покрывали слоем C_{70} . Эффективность полученного устройства составила 5.81% при $V_{xx} = 0,79$ В; $I_{кз} = 14,68$ мА см⁻² и FF = 50%.

S.-W. Chui с соавт. описали синтез соединения **26**, имеющего в отличие от молекулы **25** пиримидиновый блок вместо бензотиадиазольного [47]. Синтез был основан на реакции Негиши между 2-[N,N-ди-(*n*-толил)амино]тиофеном и 5-бром-2-иодпиримидином (рисунок 13). Полученный бромид формилировали через литиирование *n*-бутиллитием с последующим взаимодействием с этилформиатом. Соединение **26** было получено по реакции конденсации Кнёвенагеля между альдегидом и малононитрилом в присутствии оксида алюминия.

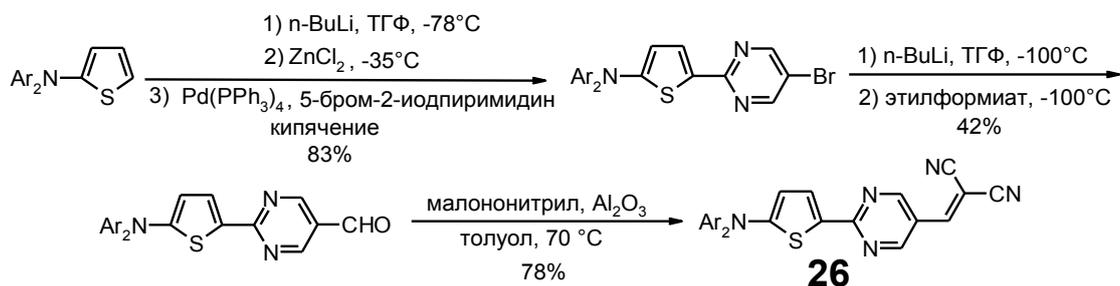


Рисунок 13 – Схема синтеза и структурная формула Д-А соединения **26** [47]

По данным ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии, введение пиримидинового блока привело к понижению ВЗМО уровня до -5,46 эВ, что на 0,16 эВ ниже, чем значение ВЗМО соединения **25**. При этом максимум поглощения в растворе составил 556 нм. ОФЭ на основе соединения **26**, активный слой которого с C_{70} наносили таким же способом, как и в случае соединения **25**, продемонстрировал $\eta = 6,4\%$, при $V_{xx} = 0,95$ В, $I_{кз} = 12,10$ мА см⁻² и FF = 56%.

Y.-H. Chen с соавт. описали два соединения **27** и **28** (рисунок 14), в которых тиофеновый фрагмент соединения **25** заменен на фенильное кольцо [48].

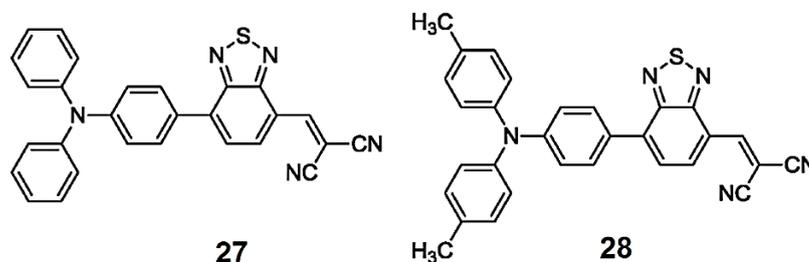


Рисунок 14 – Структурная формула Д-А соединения **27-28** [48]

Молекулы **27** и **28** были получены также, как и соединение **25**, по реакции металлоорганического синтеза в условиях Стилле между дифенил[4-

(трибутилстаннил)фенил]амином и [(7-бром-2,1,3-бензотиадиазол-4-ил)метилен]малононитрилом (рисунок 15).

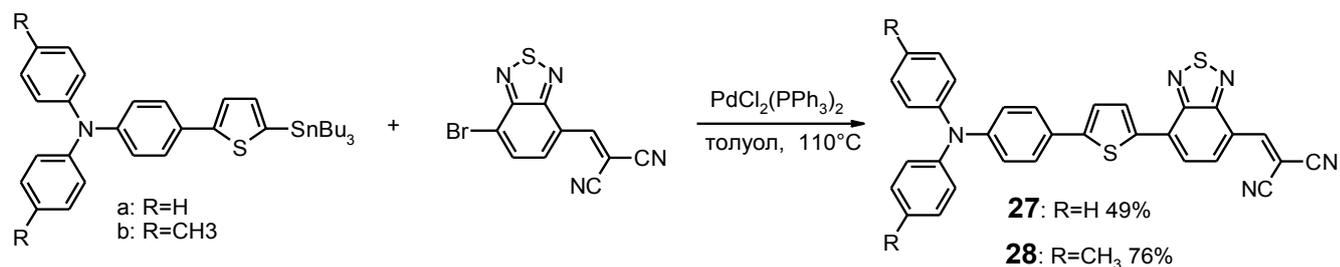


Рисунок 15 – Синтез Д-А соединений **27-28** [48]

Замена тиофенового кольца в соединении **25** на фенильное привело к гипсохромному смещению максимумов спектров поглощения с 663 до 570 нм для раствора соединения **28** и с 684 до 595 нм для его пленки.

Более простое соединение **27** без метильных заместителей в фенильных группах ТФА, повышающих его Э-Д свойства, демонстрировало гипсохромное смещение спектров поглощения по сравнению с соединением **28**, с максимумами спектров поглощения 549 нм в растворе и 577 нм в тонкой пленке.

Значение уровня ВЗМО, определенное методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии, для соединения **28** снизилось по сравнению с соединением **25** на 0,13 эВ и составило -5,43 эВ, а уровень НСМО повысился на 0,09 эВ и составил -3,35 эВ. Отсутствие метильных групп у соединения **27** привело к еще большему снижению ВЗМО до -5,50 эВ и практически не повлияло на НСМО.

ОФЭ на основе соединений **27-28**, активный слой которых с фуллереном C₇₀ наносили, как и в случае соединения **25**, продемонстрировали достаточно высокие фотовольтаические характеристики и их эффективность достигала 6,8% (таблица 5).

Таблица 5 – Фотовольтаические характеристики ОФЭ на основе олигомеров **25** и **27-28** [46, 48]

Олигомер	V _{xx} , В	I _{кз} , мА см ⁻²	FF, %	η, %
25	0,79	15,08	48,0	5,8
27	1,00	11,45	49,0	5,6
28	0,93	13,48	53,0	6,8

М.И. Cho с соавт. описали синтез Д-А молекулы **29**, полученной по реакции конденсации Кнёвенагеля между 4-(дифениламин)бензальдегидом и 2-цианометил-3-циано-4,5,5-триметил-2,5-дигидрофураном в среде абсолютированного этанола в присутствии ацетата аммония (рисунок 16). [49]

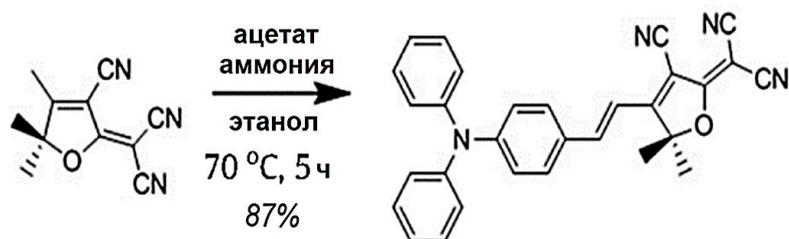


Рисунок 16 – Структурная формула и синтез Д-А соединения **29** [49]

Раствор соединения **29** в хлороформе продемонстрировал эффективное поглощение солнечного света в диапазоне 450-650 нм, с максимумом поглощения при 572 нм. Из данных ЦВА были рассчитаны значения уровней ВЗМО и НСМО, которые составили -5.33 и -3.41 эВ, соответственно. ОФЭ с объемным гетеропереходом на основе смеси **29** и РСВМ[70], активный слой которых наносился из раствора, показали, $V_{\text{xx}} = 0,93$ В; $I_{\text{кз}} = 8,74$ мА см⁻²; FF = 30%; $\eta = 2,44\%$.

Таким образом, обзор опубликованных данных по олигомерам несимметричного строения и малым молекулам на основе ТФА показал, что данные материалы являются перспективными для применения в органической фотовольтаике и эффективность устройств на их основе достигает 6,8%. Кроме того, показан ряд эффективных инструментов настройки свойств Д-А систем на основе ТФА: замена фенильного блока в ТФА на тиофеновый, использование более плоских аналогов ТФА на основе карбазола и акридина, введение дополнительных Э-А блоков, дополнительное ковалентное связывание донорных и акцепторных групп.

1.3. Донорно-акцепторные олигомеры звездообразного строения на основе ТФА

Первые звездообразные органические полупроводники на основе ТФА, нашедшие свое применение в качестве донорных материалов в ОФЭ, были получены и описаны в 2006 году группой J. Roncali. [64] Представленные соединения были синтезированы по реакции Стилле, взаимодействием соответствующих оловопроизводных сопряженных 5-

(5-гексил-2-тиенил)-7-(2-тиенил)-2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксина или 5-гексил-2,2':5',2''-тертиофена с *трис*(4-бромфенил)амином (рисунок 17).

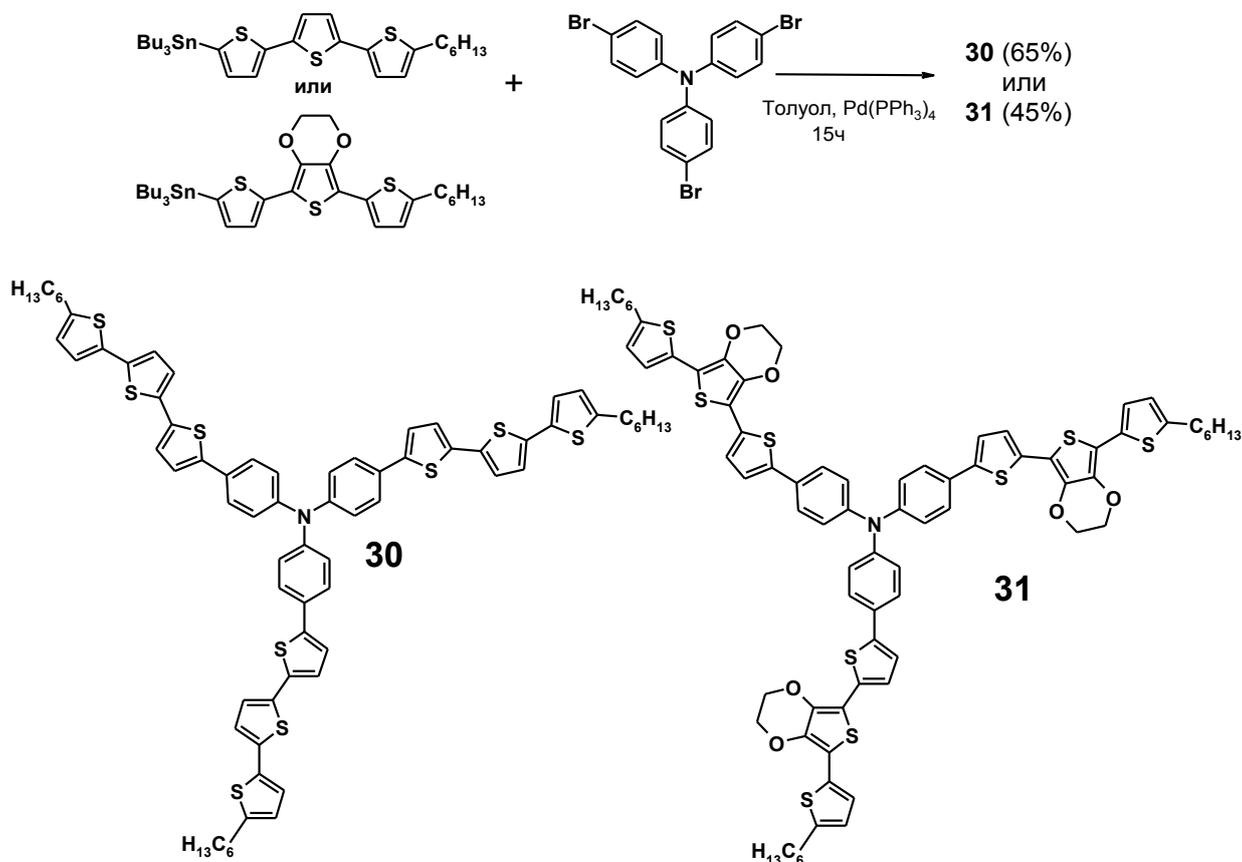


Рисунок 17 – Синтез и структурные формулы звездообразных олигомеров на основе ТФА **30-31** [64]

Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) и рентгено-структурный анализ (РСА) олигомеров **30** и **31** показали, что оба соединения являются аморфными веществами, но их можно получить и в кристаллическом состоянии из раствора. Оба соединения продемонстрировали поглощение солнечного света в диапазоне 350-500 нм с максимумами при 429 и 439 нм для олигомеров **30** и **31**, соответственно.

Олигомеры были протестированы в качестве донорного компонента совместно с фуллереном C_{60} в двуслойных ОФЭ. Устройства показали невысокие значения фотовольтаических характеристик: 0,67 и 0,32 В (V_{xx}); 1,7 и 1,5 mA cm^{-2} ($I_{\text{КЗ}}$); $\text{FF} = 30\%$ в обоих случаях и 0,32 и 0,14% (η) для соединений **30** и **31**, соответственно. Одна из основных причин низкой эффективности полученных устройств – незначительное перекрытие спектра поглощения соединений со спектром солнечного света.

Эта же группа авторов представила несколько звездообразных олигомеров (**32-35**) на основе трифениламина с тиенилвинеленовыми сопряженными ветвями и

электронноакцепторными индандионовыми или дициановинильными группами и соединение **36** с тремя Э-А группами (рисунок 18). [41]

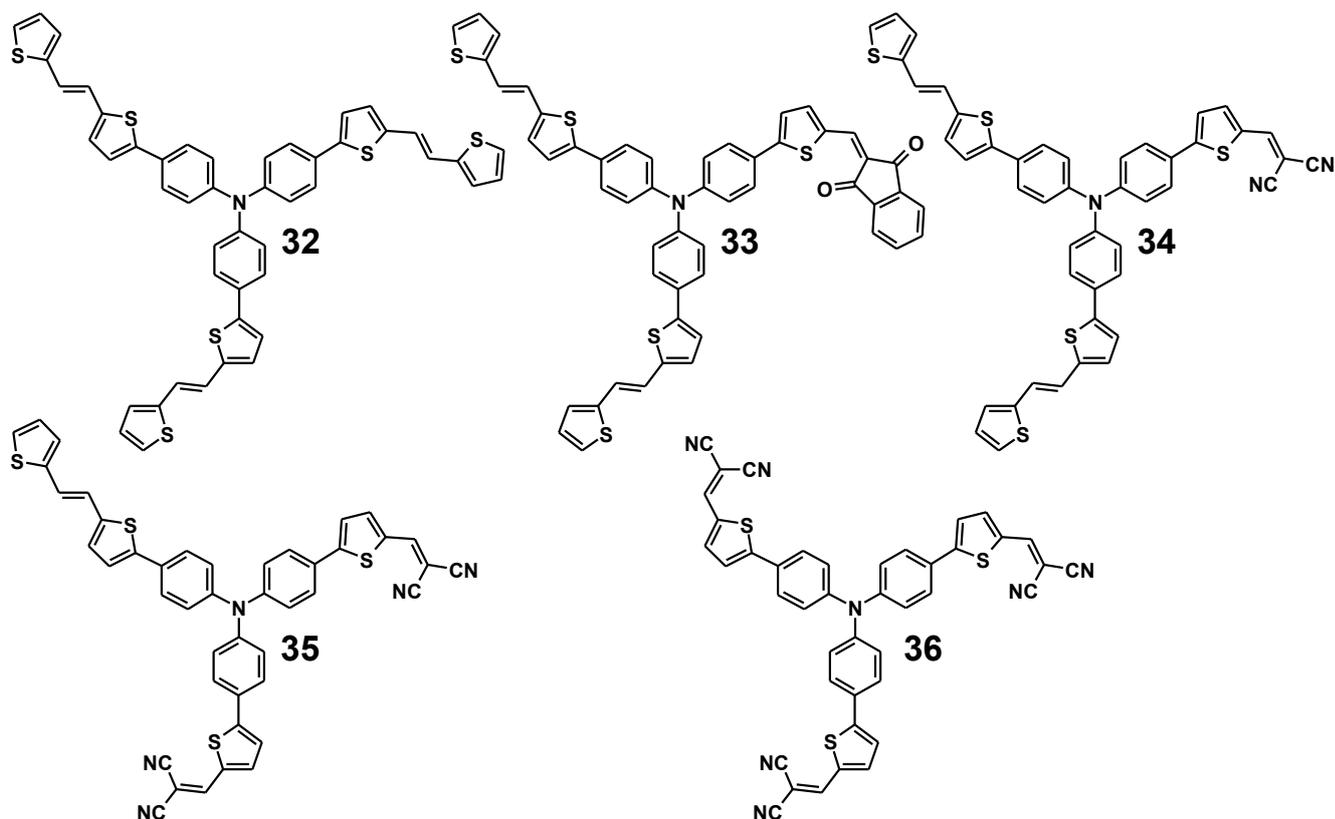


Рисунок 18 – Структурные формулы ЗДАО на основе ТФА **32-36** [41]

Синтез олигомеров **32-35** (рисунок 19) проводили по реакции Виттига-Хорнера взаимодействием 5,5',5''-[нитрилотрис(4,1-фенилен)]третиофен-2-карбальдегида с тиофенфосфонатом, с образованием моно-, би- и триолефиновых производных трифениламина. Дальнейшей реакцией конденсации Кнёвенагеля индандиона или малононитрила с соответствующими альдегидами получали конечные соединения **32-36**.

Исследование свойств этих молекул показало, что введение Э-А групп приводит к возникновению внутримолекулярного переноса заряда и батохромному смещению спектра поглощения. На рисунке 20 представлены спектры поглощения соединений **32, 34-36** в растворе дихлорметана. Как видно из представленных данных (сравнение спектров а и б), введение одной Э-А группы в структуру звездообразной молекулы приводит к появлению поглощения в области 500 нм, связанного с внутримолекулярным переносом заряда между донорным фрагментом ТФА и концевой дициановинильной акцепторной группой.

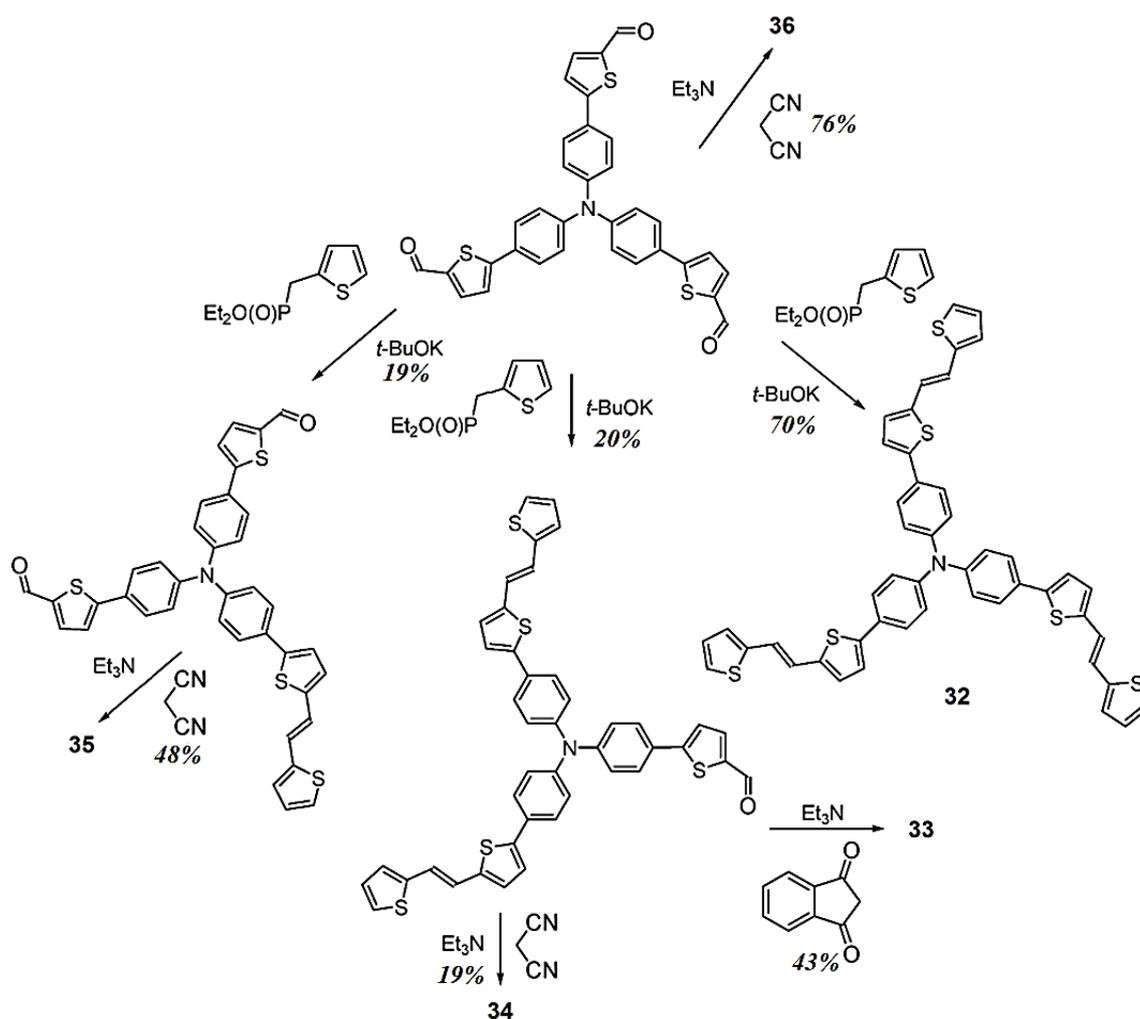


Рисунок 19 – Синтез ЗДАО на основе ТФА **32-36** [41]

Спектры b, c и d соединений **34-36** показывают, что увеличение количества Э-А групп в структуре звездообразной молекулы вызывает сопутствующее снижение интенсивности $\pi\text{-}\pi^*$ перехода и увеличивает интенсивности полосы внутримолекулярного переноса заряда. Кроме того, методом ЦВА было выявлено, что введение Э-А групп вызывает рост потенциала окисления.

Смещение спектров поглощения в длинноволновую область привело к более эффективному поглощению солнечного света данными материалами, по сравнению со звездообразными молекулами **30** и **31**, и двуслойные ОФЭ на основе олигомеров **35** и **36** с с фуллеренном C_{60} продемонстрировали эффективность 1,17 и 1,02%, соответственно, при этом $V_{\text{хх}}$ составило 0,89 и 0,96 В, FF – 36 и 29% и $I_{\text{кз}} = 3,65 \text{ мА см}^{-2}$ в обоих случаях.

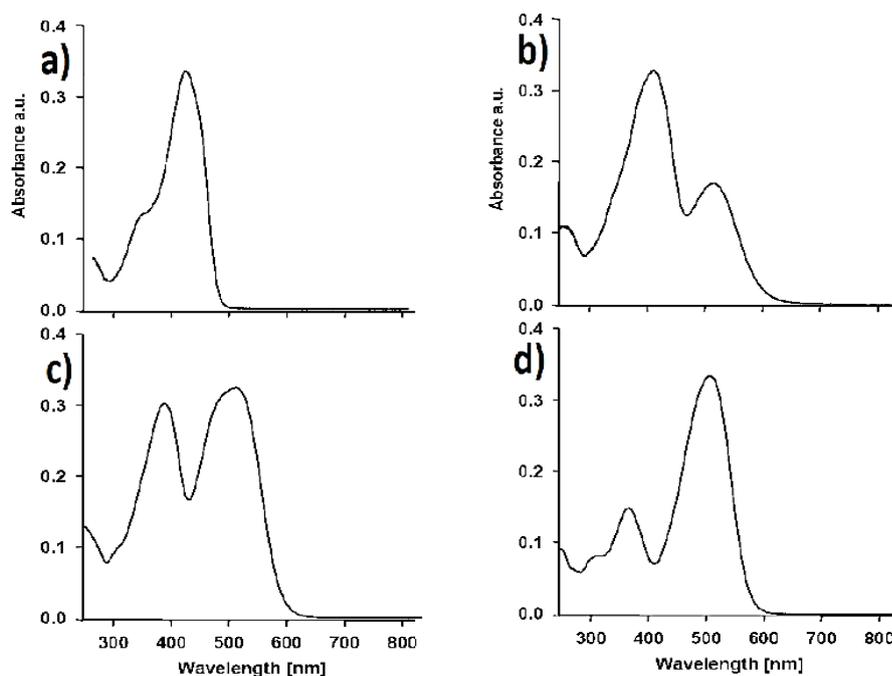


Рисунок 20 – Спектры поглощения ЗДАО на основе ТФА для соединения **32** (a), **34** (b), **35** (c) и **36** (d) [41]

В последующих работах была проведена оптимизация структуры ОФЭ на основе молекулы **36** [43, 65]. Введение дополнительного диполь-образующего слоя LiF привело к увеличению эффективности преобразования солнечного света в электрический ток до 1,85%, а дальнейшая оптимизация ОФЭ на основе соединения **36** позволила повысить эффективность до 2,50% [66]. Следует отметить, что в связи с невысокой растворимостью соединений **32** и **34-36** донорные слои на их основе наносили путем вакуумного напыления. Для возможности использования растворных методов получения активных слоев устройств органической электроники на основе Д-А олигомеров группой J. Roncali были получены несимметричные ЗДАО **37-38** (рисунок 21).

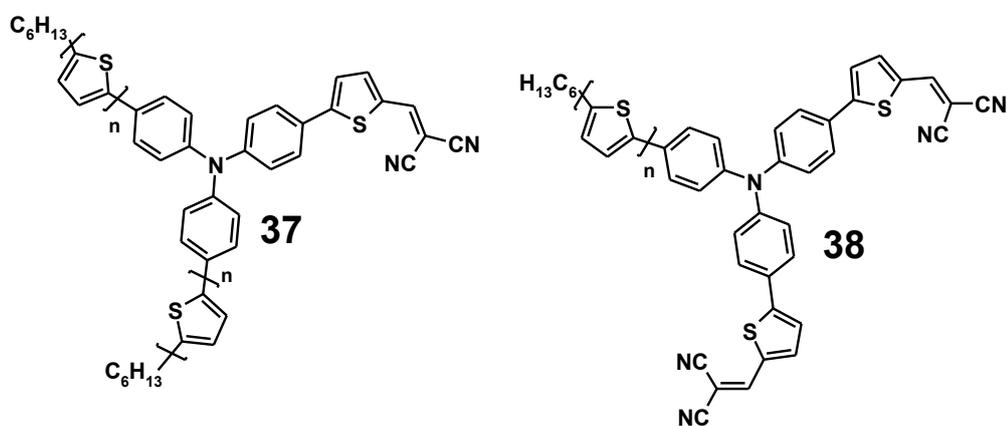


Рисунок 21 – Структурные формулы ЗДАО на основе ТФА **37-38** ($n = 3$) [67]

Они объединяли в себе структурные фрагменты соединений **30** и **36**, содержащие одну или две электронноакцепторные группы, тертиофеновые ветви и солюбилизирующие *n*-гексильные фрагменты. [67]

Синтез соединений **37** и **38** приведен на рисунке 22. Тертиофеновые ветви на звездообразном центре были получены по реакции Стилле, взаимодействием оловопроизводного 5-гексил-2,2'-битиофена с ди- или монобромидом *трис*[4-(2-тиенил)фенил]амин, содержащего одну или две альдегдные группы, соответственно.

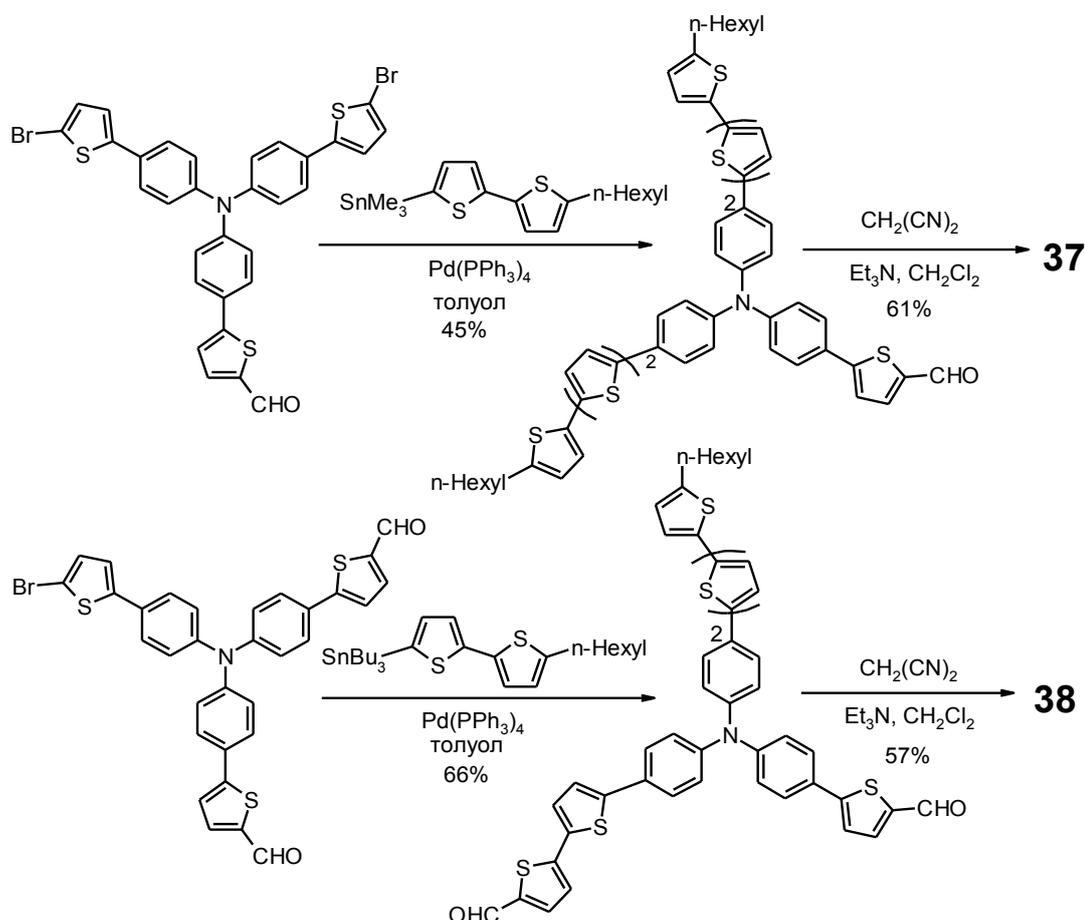


Рисунок 22 – Синтез ЗДАО **37-38** на основе ТФА с двумя и одним тертиофеновыми блоками и *n*-гексильными солюбилизирующими группами [67]

Соединения **37** и **38** были получены последующей реакцией конденсации Кнёвенагеля альдегидов с малонитрилом в растворе дихлорметана в присутствии триэтиламина с суммарным выходом по двум стадиям 28 и 38%, соответственно. Стоит отметить, что как и в случае олигомеров **34-36**, наличие в структуре молекулы **38** двух

электроакцепторных групп привело к батохромному сдвигу максимума спектра поглощения, по сравнению со спектром соединения **37**.

На основе синтезированных соединений были получены ОФЭ с объемным гетеропереходом, активный слой которых состоял из смеси олигомеров **37** или **38** с РСВМ[60]. Устройства имели более высокие выходные характеристики, по сравнению с олигомерами **30** и **36**: $V_{\text{xx}} - 0,85$ и $1,07$ В; FF – 39 и 31%, $I_{\text{кз}} - 5.30$ и 5.83 mA cm^{-2} и $\eta - 1.80$ и 2.02% , соответственно, для устройств на основе олигомеров **37** и **38**.

J. Zhang с соавт. представили альтернативный подход получения хорошо растворимых ЗДАО на основе ТФА с DCV группами. Они синтезировали олигомеры, отличающиеся друг от друга тиофеновыми π -спейсерами, в которые были введены солибилизирующие *n*-гексильные заместители в β -положение тиофеновых звеньев (олигомеры **39-40**, рисунок 23). [68] Олигомер **40**, в отличие от **39**, имел в π -спейсере дополнительный сопряженный виниленовый фрагмент. Синтез олигомеров представлен на рисунке 24. Оба соединения были получены по реакции конденсации Кнёвенагеля соответствующих триальдегидов с малонитрилом в растворе хлороформа в присутствии триэтиламина. Триальдегидные прекурсоры в случае соединения **39** были синтезированы путем взаимодействия триборорганического прекурсора ТФА с 5-бром-5'-формил-4,4'-дигексил-2,2'-битиофеном в условиях реакции Сузуки с выходом 40%, а в случае олигомера **40** – по реакции Хека между *трис*(4-винилфенил)амином и 5-бром-5'-формил-4,4'-дигексил-2,2'-битиофеном с выходом 63%.

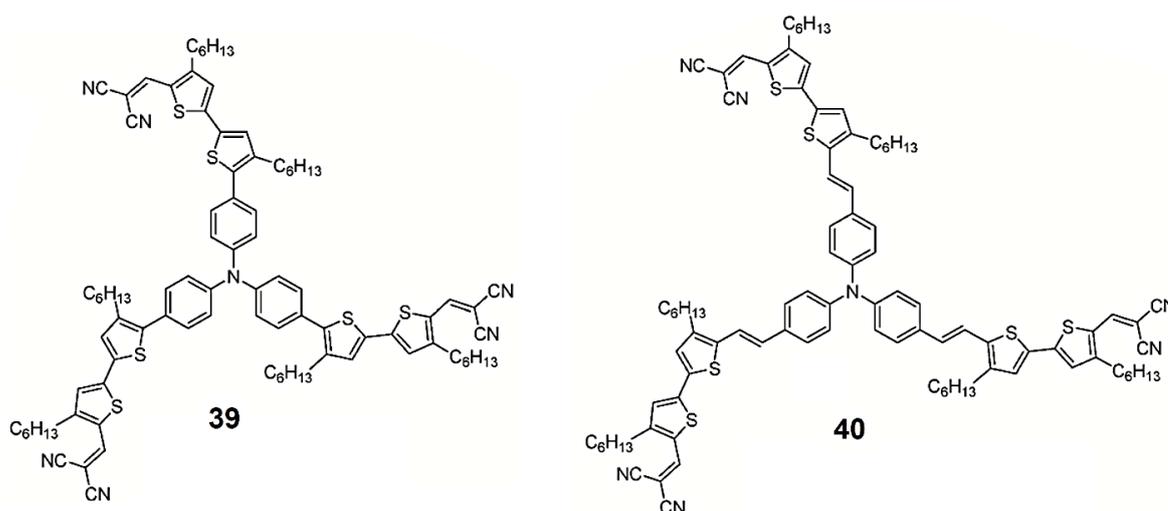


Рисунок 23 – Структурные формулы ЗДАО на основе ТФА **39-40** [68]

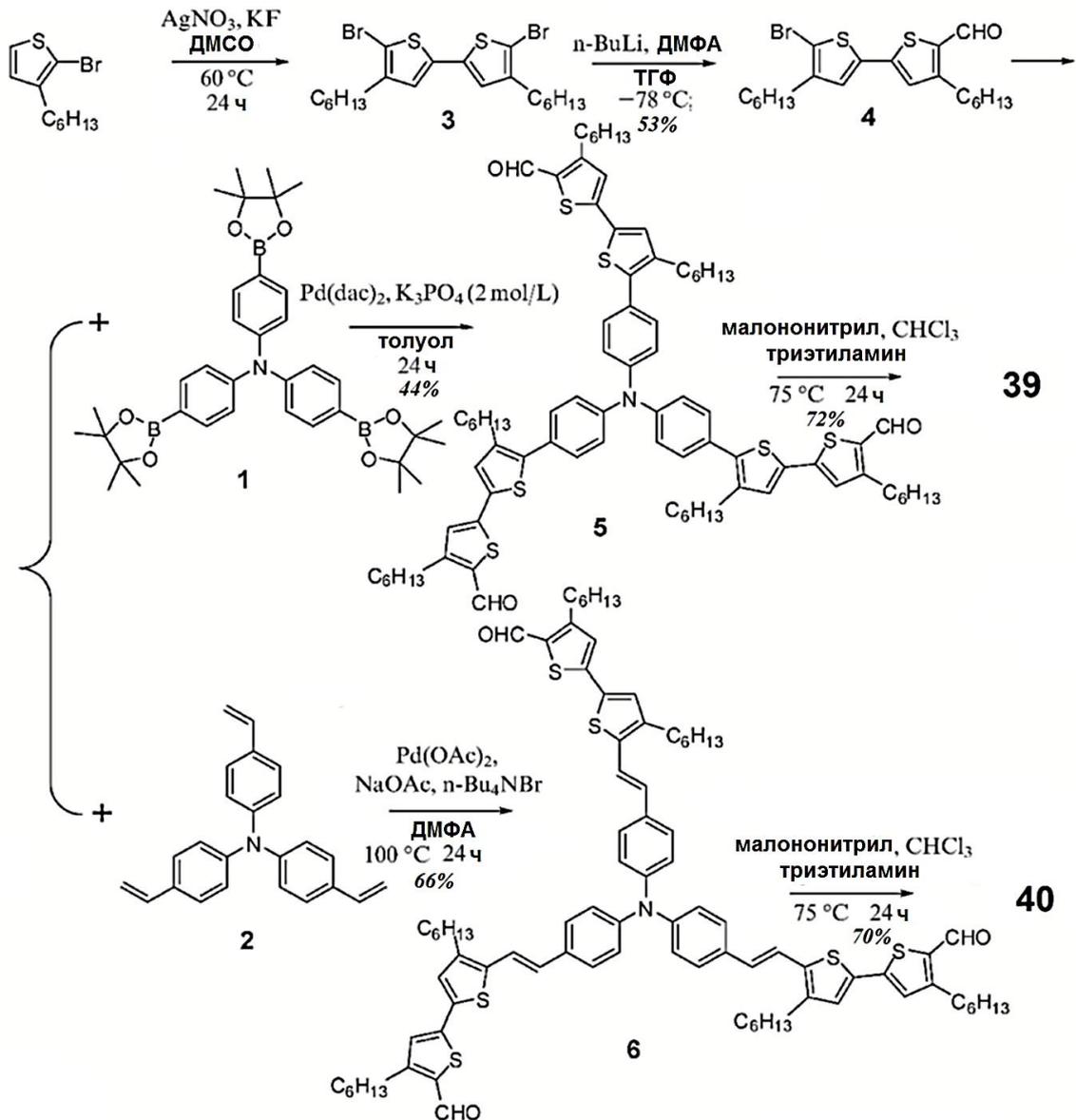


Рисунок 24 – Синтез ЗДАО **39-40** на основе ТФА [68]

Исследование оптических свойств олигомеров **39-40** в растворах и тонких пленках показало, что увеличение длины сопряжения π -спейсера в молекуле **40** привело к смещению спектров поглощения как в пленке, так и в растворе в длинноволновую область. Исследование методом ЦВА также продемонстрировало, что введение дополнительного винилового фрагмента в π -спейсер приводит к понижению значения уровня НСМО, повышению уровня ВЗМО и значительному уменьшению ширины запрещенной зоны на 0.27 эВ.

На основе данных олигомеров и акцептора РСВМ[70] были получены ОФЭ с объемным гетеропереходом, активный слой которых наносили методом вращающейся подложки. Полученные устройства имели следующие фотовольтаические

характеристики: V_{xx} – 0,84 и 0,88 В; FF – 31 и 44%; $I_{кз}$ – 5.31 и 7.76 мА см⁻² и η – 1.40 и 3.00% для олигомеров **39** и **40**, соответственно.

Y. Yang с соавт. получили олигомеры на основе ТФА, отличающиеся количеством ветвей, содержащих Э-А бензотиадиазольные блоки **41-43** (рисунок 25). [69]

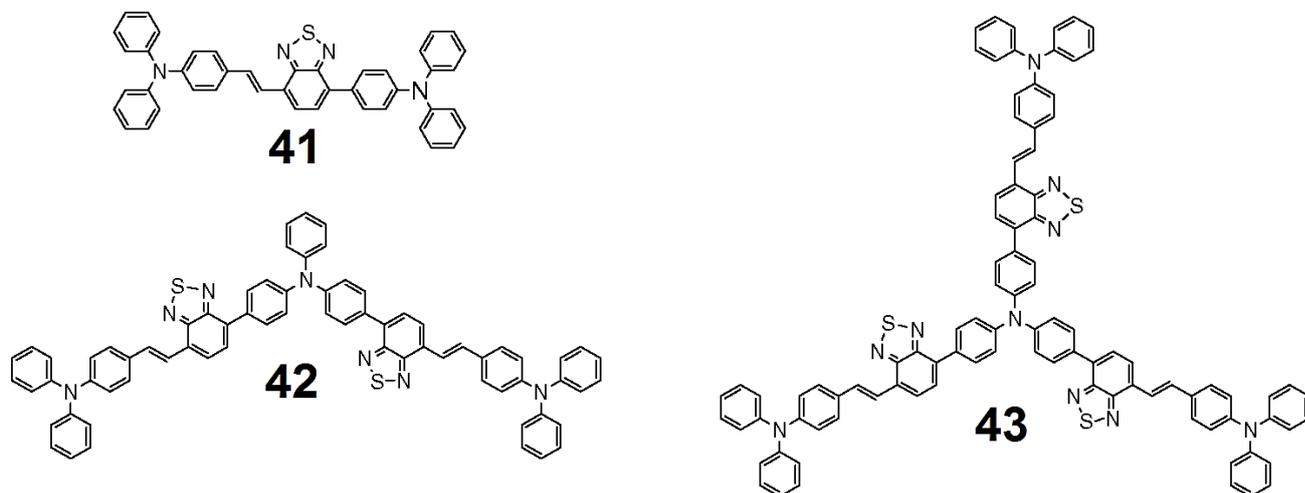


Рисунок 25 – Структурные формулы Д-А олигомеров с различным числом Э-А блоков на основе ТФА 41-43 [69]

Все представленные соединения были синтезированы в две стадии (рисунок 26). На первой стадии по реакции Хека между (4-винилфенил)дифениламином и 4,7-дибромо-2,1,3-бензотиадиазолом был получен {4-[(E)-2-(7-бром-2,1,3-бензотиадиазол-4-ил)винил]фенил}дифениламин (рисунок 26а). На второй стадии по реакции кросс-сочетания в условиях Сузуки между моно-, би- или трифункциональными борорганическими прекурсорами ТФА и {4-[(E)-2-(7-бром-2,1,3-бензотиадиазол-4-ил)винил]фенил}дифениламином были синтезированы олигомеры **41-43** (рисунок 26б).

Полученные олигомеры продемонстрировали хорошие фотолюминесцентные свойства и обладали высокой растворимостью. Было показано, что при переходе от олигомера **41** к олигомеру **43**, с увеличением числа сопряженных ветвей, происходит уширение спектра поглощения и небольшое смещение максимума поглощения в длинноволновую область. Изначально на их основе были получены органические светоизлучающие диоды (ОСИД), причем устройство на основе олигомера **41** продемонстрировало одни из самых высоких характеристик для полученных растворным методом красных ОСИД (низкое напряжение включения 2,0 В, максимальную яркость 12192 кд/м² и максимальную эффективность тока 1,66 кд/А).

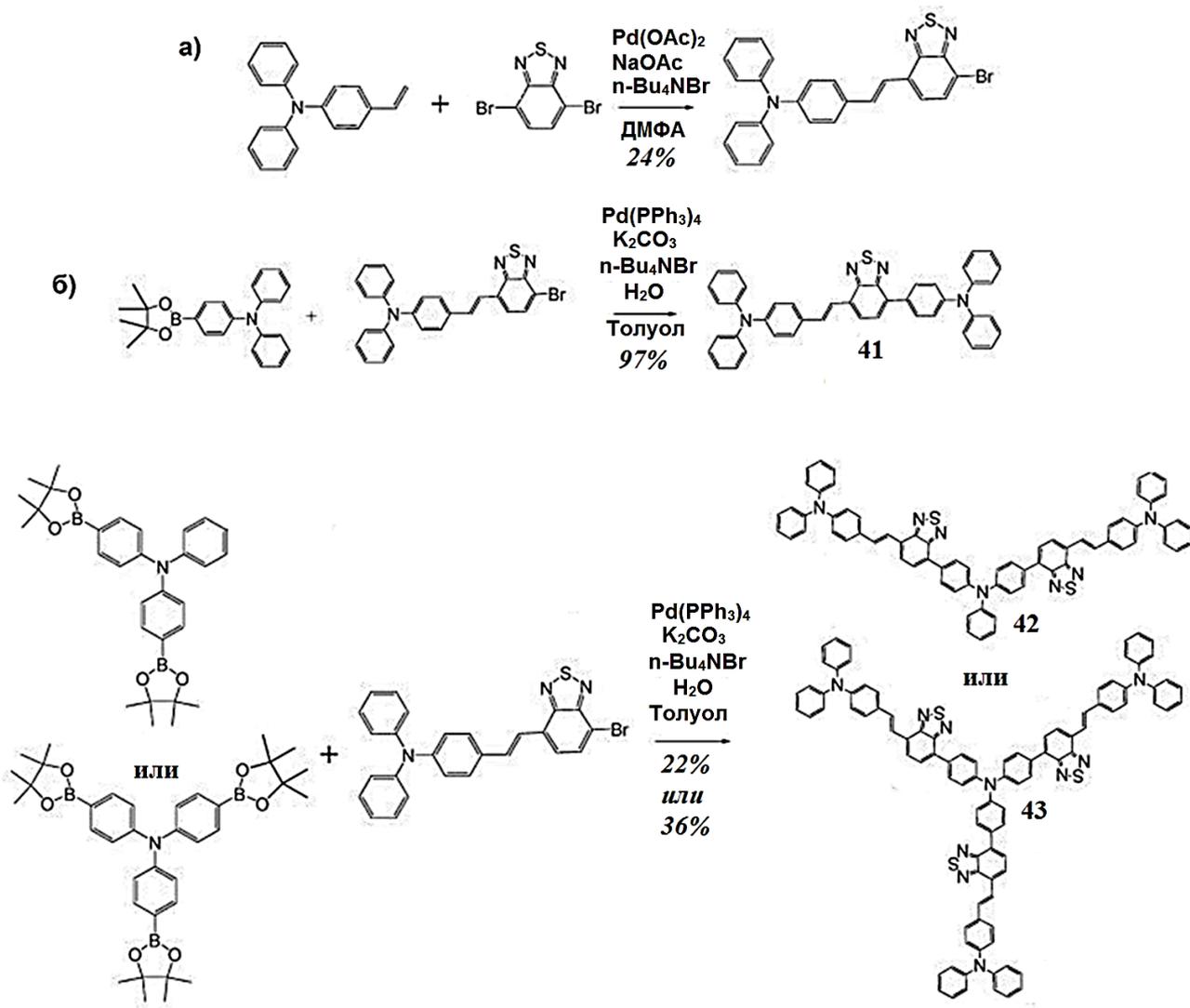


Рисунок 26 – Синтез Д-А олигомеров с различным числом Э-А блоков на основе ТФА **41-43** [69]

С. Не с соавторами получили аналоги олигомеров **41** и **43** – соединения **44-45** (рисунок 27), содержащие в своей структуре виниленовые π -спейсеры между Э-Д разветвляющим ТФА и Э-А бензотиадиазолом. [70] Олигомеры **44-45** были синтезированы с помощью реакции Хека.

Введение этиленового фрагмента привело к смещению максимумов спектров поглощения олигомеров **44-45** в длинноволновую область по сравнению с спектрами соединений **41** и **43**. Звездообразный олигомер **45** также имел более широкую полосу поглощения по сравнению с линейным аналогом **44** и продемонстрировал более высокую дырочную подвижность и лучшие пленкообразующие свойства. ОФЭ на основе смеси РСВМ[60] и ЗДАО **45** продемонстрировали $\eta = 1,33\%$ и $I_{КЗ} = 4,18 \text{ мА см}^{-2}$; $V_{ХХ} = 0,81 \text{ В}$ и

FF = 39%. ОФЭ на основе линейного аналога показали почти в четыре раза более низкую $\eta = 0,35\%$ и $I_{кз} = 1,25 \text{ mA cm}^{-2}$.

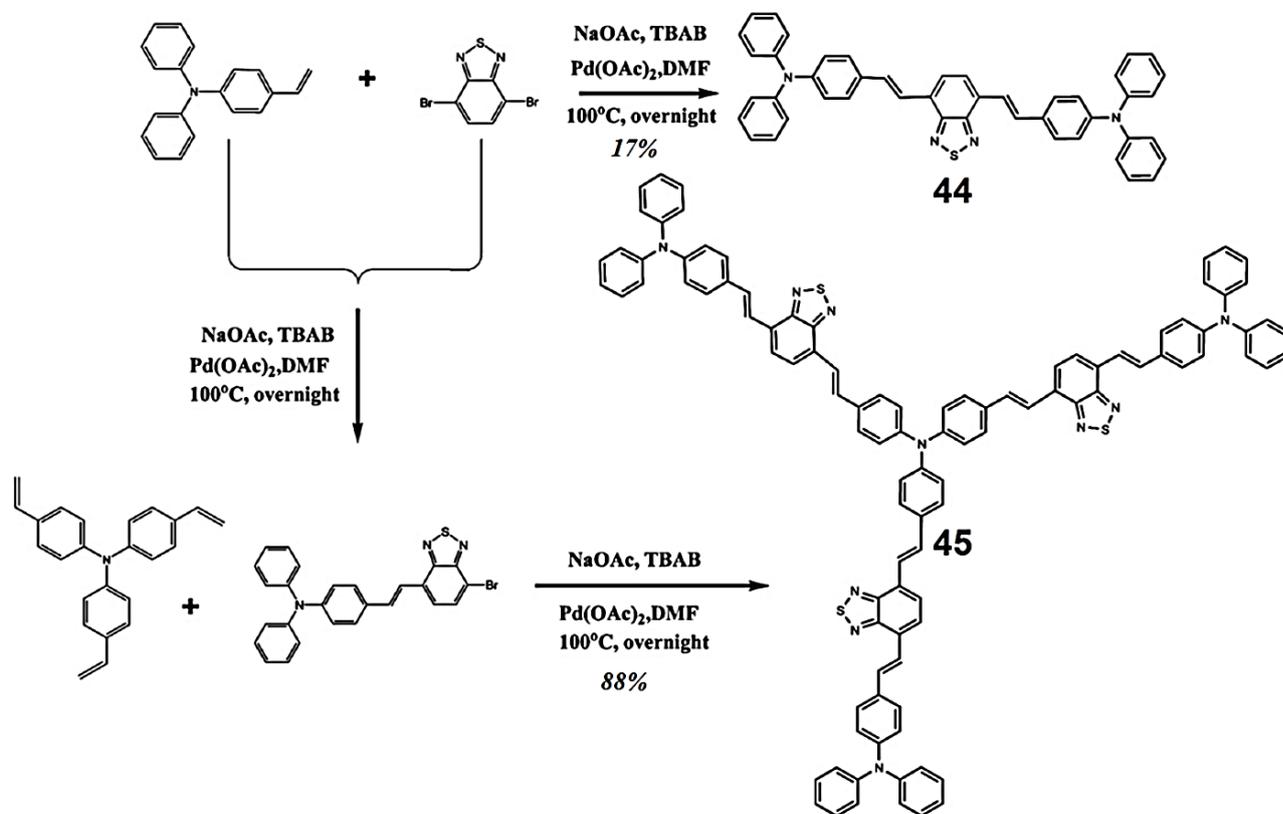


Рисунок 27 – Синтез Д-А олигомеров с различным числом Э-А блоков на основе ТФА **44-45** [70, 71]

Несколько позже в работе J. Zhang с соавт. были исследованы фотовольтаические свойства ТФА олигомеров **41-43** и **45** в смеси с PCBM[70]. [72] В результате была получена более высокая эффективность ОФЭ на основе ЗДАО **45** и показано, что основные фотовольтаические характеристики ОФЭ с объемным гетеропереходом ($I_{кз}$ и η), растут с увеличением разветвленности донорного материала с 4,29 до 7,77 и 9,10 mA cm^{-2} и с 1,33 до 3,14 и 3,37% соответственно при переходе от линейного олигомера **41** к разветвленным олигомерам **43** и **45**.

Shang H. С соавт. описали ЗДАО **46**, подобный олигомеру **43**, который вместо винилтрифениламинных фрагментов содержал гексилтертиофеновые блоки, присоединенные к разветвляющему центру по реакции Стилле (рисунок 28). [73] Данная модификация привела к смещению максимумов спектров поглощения в длинноволновую

область и снижению значений уровней ВЗМО и НСМО. ОФЭ на основе олигомера **46** и РСВМ[70] продемонстрировал $V_{xx} = 0,87$ В; $I_{k3} = 9,51$ мА см⁻²; FF = 39% и $\eta = 4,30\%$, являющуюся на тот момент достаточно высокой для устройства с объемным гетеропереходом.

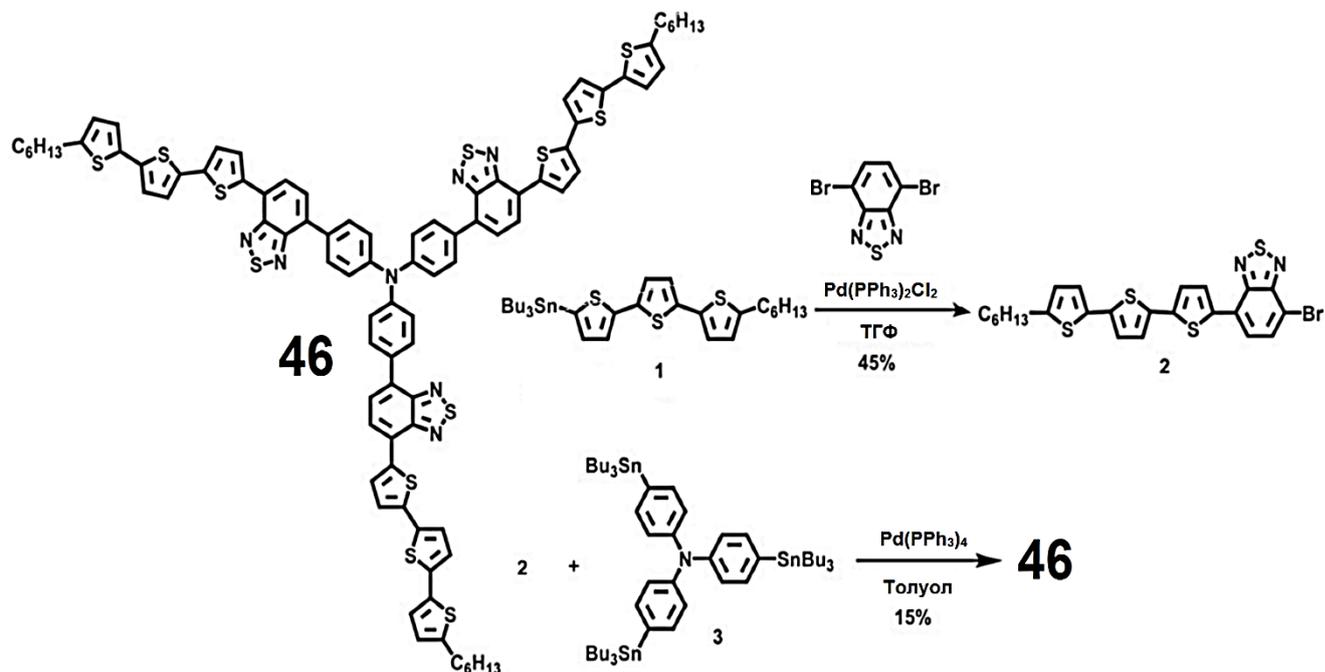


Рисунок 28 – Структурная формула и схема синтеза звездообразного донорно-акцепторного олигомера **46** на основе ТФА [73]

В Лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники ИСПМ РАН был разработан новый подход к получению хорошо растворимых ЗДАО на основе ТФА с алкил-дициановинильными группами (рисунок 29).

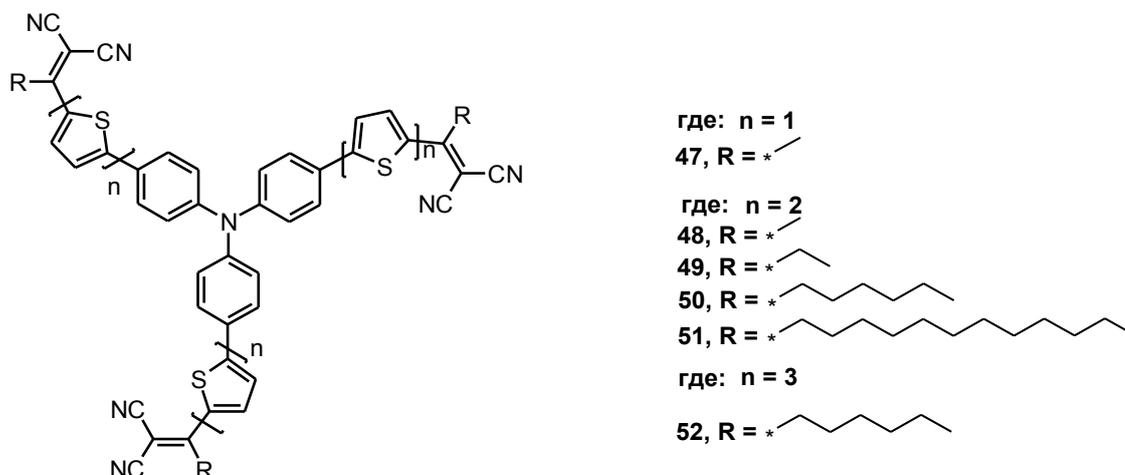


Рисунок 29 – Структурные формулы звездообразных донорно-акцепторных олигомеров **47-52** на основе ТФА с алкил-дициановинильными группами

В 2013 году был описан олигомер **49**, имеющий этильный заместитель при дициановинильной группе [13]. Синтез соединения **49** проводили через получение звездообразного трикетонного прекурсора взаимодействием борорганического битиофенового кетала с *трис*(4-бромфенил)амином по реакции кросс-сочетания в условиях Сузуки с последующим снятием защитных диоксолановых групп (рисунок 30). Затем путем взаимодействия звездообразного трикетона с малонитрилом по реакции конденсации Кнёвенагеля в растворе пиридина был получен олигомер **49**.

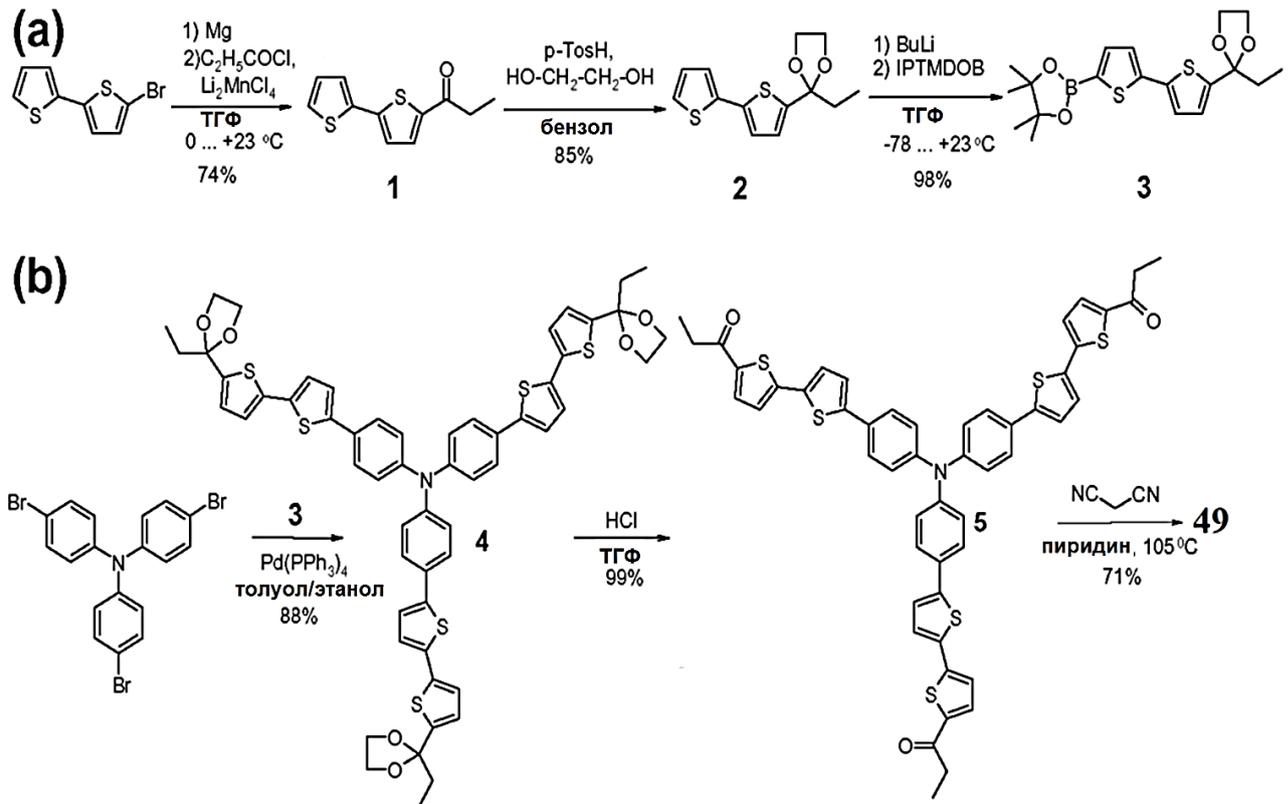


Рисунок 30 – Схема синтеза соединения **49** [13]

На основе смеси ЗДАО **49** и РСВМ[70] был получен ОФЭ с объемным гетеропереходом с $\eta = 3,1\%$; $V_{xx} = 0,96$ В; $I_{кз} = 7$ мА см⁻² и $FF = 45\%$. Дальнейшая оптимизация морфологии активного слоя, путем добавления к исходному раствору низкокипящей добавки броманизола, позволила повысить фотовольтаические характеристики и η до 3,6%. Кроме этого, была проведена оптимизация процесса изготовления ОФЭ, с сохранением достигнутой эффективности, путем замены хлорсодержащего растворителя (*о*-дихлорбензола), используемого для изготовления раствора активного слоя, на так называемые “зеленые растворители”, не содержащие хлорпроизводных (смесь бензальдегид–мезителен или чистый бензальдегид). [74]

Дальнейший рост эффективности ОФЭ на основе ЗДАО **49** до 3.91% был достигнут путем использования инвертированной архитектуры устройства [75], а оптимизация подбором катодных буферных слоев позволила увеличить η до 5.4%. [76]

Кроме того, было проведено исследование влияния длины алкильного заместителя при дициановинильной электроноакцепторной группе на свойства ЗДАО [14]. На примере олигомеров **48-51** с этильными, метильными, гексильными и додецильными заместителями, соответственно, было показано, что независимо от длины алкильных фрагментов все соединения имеют высокую термическую стабильность, близкие значения энергий ВЗМО и НСМО, а также схожие форму и одинаковые значения максимумов поглощения в растворе (рисунок 31а).

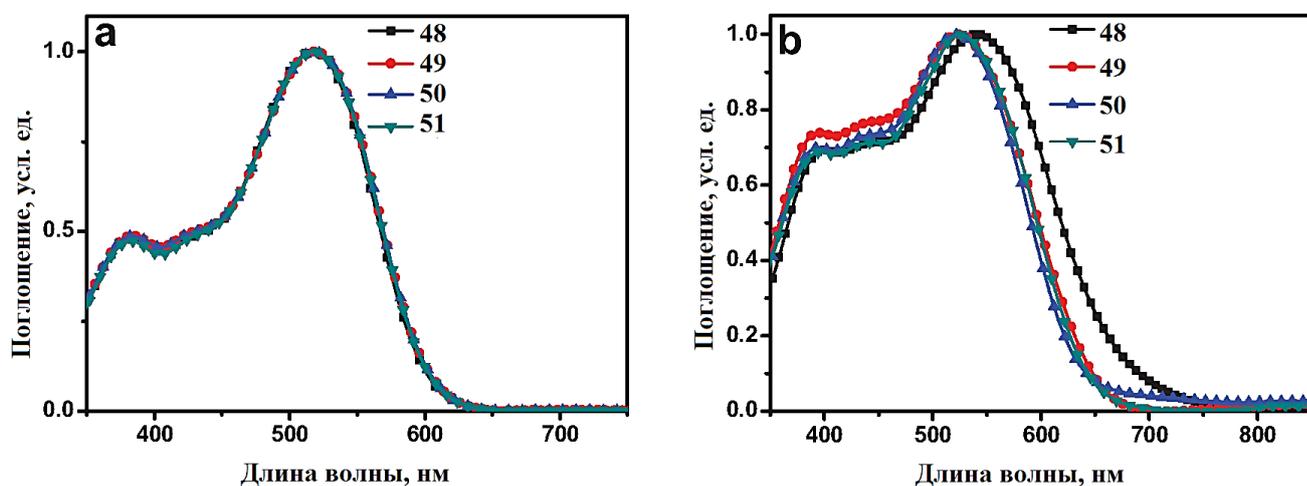


Рисунок 31 – Спектры поглощения ЗДАО **47-50** в растворе (а) и в пленке (б) [14]

Олигомер **48** с метильными заместителями по сравнению с аналогами, имеющими более длинные алкильные группы, продемонстрировал уширенный и смещенный в длинноволновую область спектр поглощения в тонкой пленке (рисунок 31б), большие значения дырочной подвижности активного слоя, что объясняется ростом межмолекулярных взаимодействий с уменьшением длины неучаствующих в π -сопряжении алкильных заместителей. Данный факт подтверждали данные ДСК, показавшие рост температуры стеклования с 31 до 152°C при переходе от ЗДАО с додецильными группами к олигомеру с метильными заместителями. ОФЭ с объемным гетеропереходом на основе ЗДАО **48** и РСВМ[70] продемонстрировал и более высокую η , достигавшую 4,76%. При этом явной зависимости V_{xx} и $I_{kз}$ от длины алкильного заместителя не проявлялось, а FF падал с ростом длины алкильной группы с 56 до 41%.

Кроме этого, было проведено исследование влияния длины олиготиофенового π -спейсера на свойства ЗДАО на примере олигомеров **47**, **48**, **50**, и **52**. [15] Независимо от длины тиофенового фрагмента все соединения продемонстрировали высокую термическую стабильность. Увеличение числа сопряженных тиофеновых звеньев π -спейсера, по данным ДСК, приводило к росту температуры стеклования и снижению растворимости ЗДАО. При этом увеличение длины сопряжения олиготиофенового фрагмента привело к батохромному смещению максимумов спектров поглощения растворов (рисунок 32а).

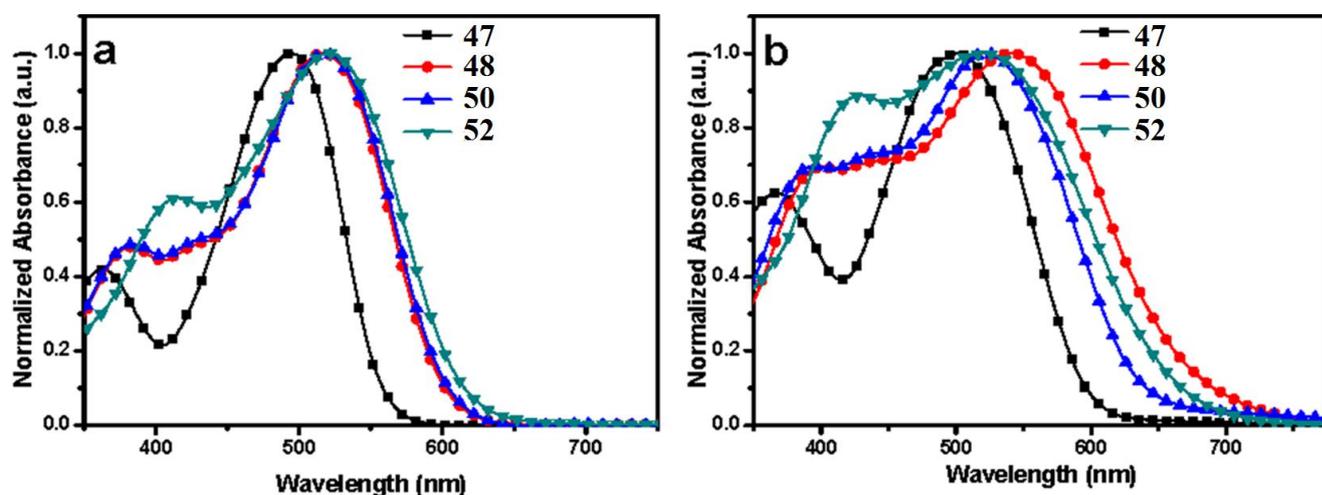


Рисунок 32 – Спектры поглощения ЗДАО **47**, **48** и **50**, **52** в растворе (а); пленке (b) [15]

Спектры поглощения ЗДАО в тонких пленках смещены в длинноволновую область и уширены (рисунок 32b). Однако пик поглощения тонкой пленки олигомера **52** с тертиофеновым π -спейсером в сравнении с раствором имеет наименьший батохромный сдвиг, что объяснялось слабыми агрегацией и межмолекулярными взаимодействиями молекул в пленках [77]. Исследование электрохимических свойств методом ЦВА показало, что увеличение длины сопряжения π -спейсера практически не влияет на положение НСМО, при этом ВЗМО существенно зависит от количества тиофеновых звеньев – с увеличением длины тиофенового фрагмента от одного до трех значение ВЗМО возрастает с -5.60 до -5.28 эВ, что, в свою очередь, приводит к снижению значения ширины запрещенной зоны.

Методом рентгеновской порошковой дифракции была исследована упаковка молекул и выявлено, что олигомер **52** способен укладываться в 2D гексагональную колончатую мезофазу (рисунок 33). Такое упорядочение молекул может быть очень

перспективным для направленного переноса заряда вдоль колонок, что, в свою очередь, может способствовать получению устройств с рекордными эффективностями.

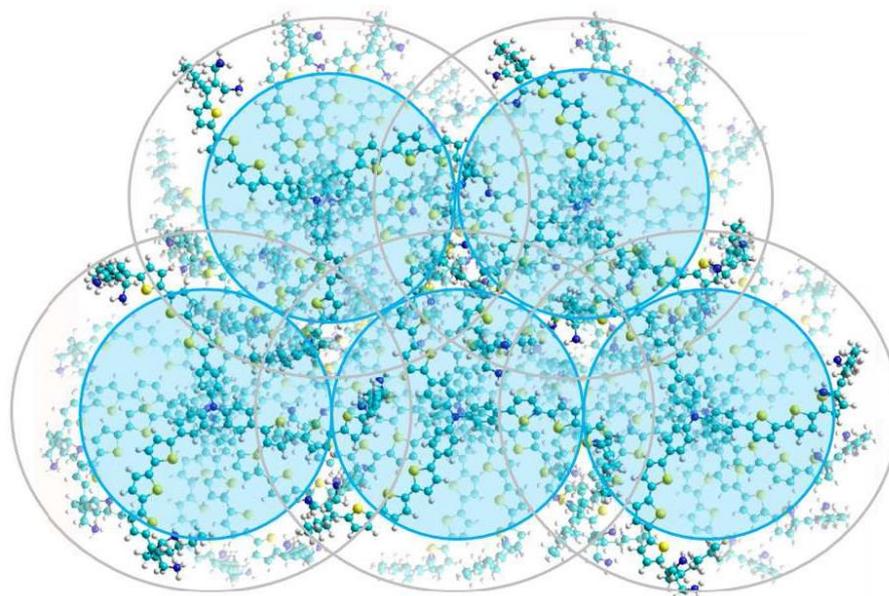


Рисунок 33 – Молекулярное моделирование упаковки молекул **52** в 2D гексагональную колончатую мезофазу. Закрашенные окружности соответствуют 2D гексагональной колончатой упаковке с диаметром цилиндров $D = 23,7 \text{ \AA}$. Серые окружности – оболочки молекулярных дисков ($D_m = 30,6 \text{ \AA}$) [15]

Исследование влияния длины сопряжения π -спейсера на дырочную подвижность ЗДАО с метил-DCV Э-А группами показало, что при переходе от олигомера **47** с одним тиофеновым звеном к битиофеновому аналогу **48** наблюдается резкий рост дырочной подвижности с 3.67×10^{-5} до $3.99 \times 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$. При этом увеличение длины олиготиофенового фрагмента, содержащего гексил-DCV Э-А группы, с двух (ЗДАО **50**) до трех звеньев (ЗДАО **52**) приводит к двукратному росту дырочной подвижности с 3.02×10^{-4} до $6.40 \times 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

Исследование характеристик фотовольтаических устройств с объемным гетеропереходом, полученных на основе представленных олигомеров в качестве донора и РСВМ[70] в качестве акцептора (таблица 6) показало, что с увеличением длины π -спейсера наблюдается рост FF, $I_{кз}$ и уменьшение $V_{хх}$.

Таблица 6 – Фотовольтаические характеристики ОФЭ на основе олигомеров **48-49** и **51-52** [15]

Олигомер	π -спейсер	V_{xx} , В	$I_{кз}$, $mA\ cm^{-2}$	FF, %	η , %
47	1Т	1.08	5.97	35.6	2.30
48	2Т	0.98	8.87	54.3	4.72
50	2Т	0.98	8.07	43.1	3.41
52	3Т	0.93	8.51	50.0	3.96

В целом, исследование влияния длины олиготиофенового π -спейсера на свойства ЗДАО показало, что данный структурный фрагмент оказывает значительное влияние на внутримолекулярные и межмолекулярные взаимодействия, которые впоследствии влияют на различные свойства: спектры поглощения, морфологию смеси, подвижность носителей заряда.

ЗДАО нашли свое применение не только как донорные материалы в ОФЭ, их возможно использовать и в качестве нефуллереновых акцепторов [78, 79]. Y. Li и соавторы представили ЗДАО **53-54** на основе ТФА с дикетопирролопиррольными блоками (рисунок 34). [80]

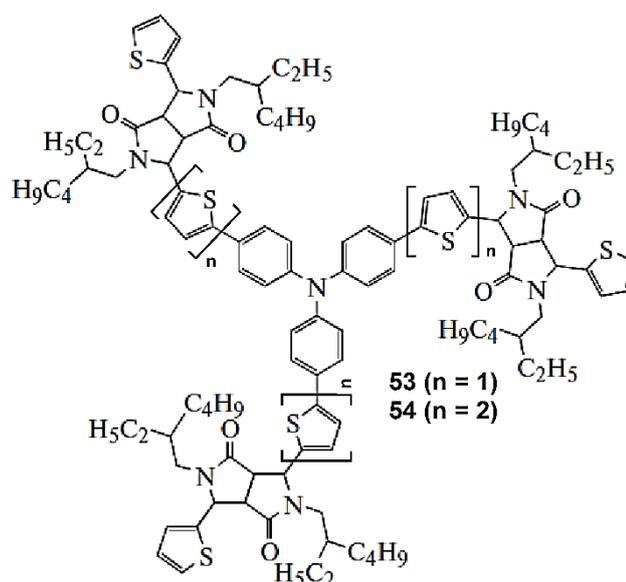


Рисунок 34 – Структурные формулы ЗДАО **53** и **54** на основе ТФА [80]

Олигомеры **53** и **54** были синтезированы взаимодействием разветвляющих трифункциональных борорганического или оловоорганического прекурсоров с 3-(5-

бромтиофен-2-ил)-2,5-бис(2-этилгексил)-6-(тиофен-2-ил)пирроло[3,4-с]пиррол-1,4(2Н,5Н)-дионом по реакциям металлорганического синтеза в условиях Сузуки и Стилле (рисунок 35).

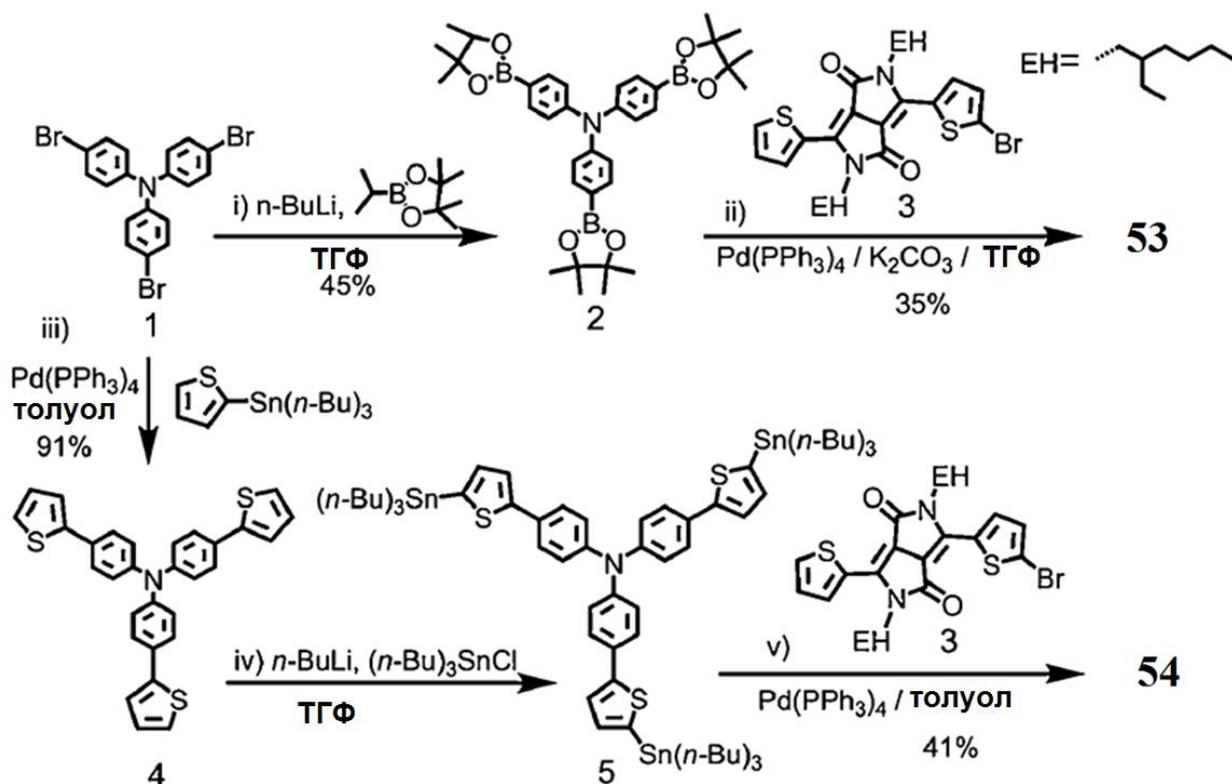


Рисунок 35 – Схема синтеза ЗДАО 53-54 [80]

ОФЭ с объемным гетеропереходом на основе ЗДАО 53 и 54 в качестве акцепторного компонента в смеси с поли(3-гексилтиофеном) продемонстрировали FF – 38% и 41%, высокие значения V_{xx} – 1.18 В и 1.14 В, но низкие $I_{\text{кз}}$ – 2.68 mA cm^{-2} и 1.33 mA cm^{-2} и η – 1.20% и 0.63% соответственно.

Кроме того, оказалось, что ЗДАО 53-54 могут быть использованы в ОФЭ и в качестве донорного компонента в смеси с РСВМ[70]. [80] Эффективность устройств на их основе достигала 2,95%, при $V_{\text{xx}} = 0.81$ В, $I_{\text{кз}} = 10.06$ mA cm^{-2} и FF = 36%.

Z. Luo с соавт. также разработали ЗДАО 55-57 (рисунок 36), которые использовали в качестве акцепторных материалов в ОФЭ с полимерным донором PDBT-T1 (рисунок 37). [81] ЗДАО 55-57 были синтезированы путем взаимодействия трифункционального борорганического разветвляющегося центра ТРА-Вr₃п с монобромпроизводным перилендиимида или его аналогами, аннелированными серой или селеном, по реакции Сузуки.

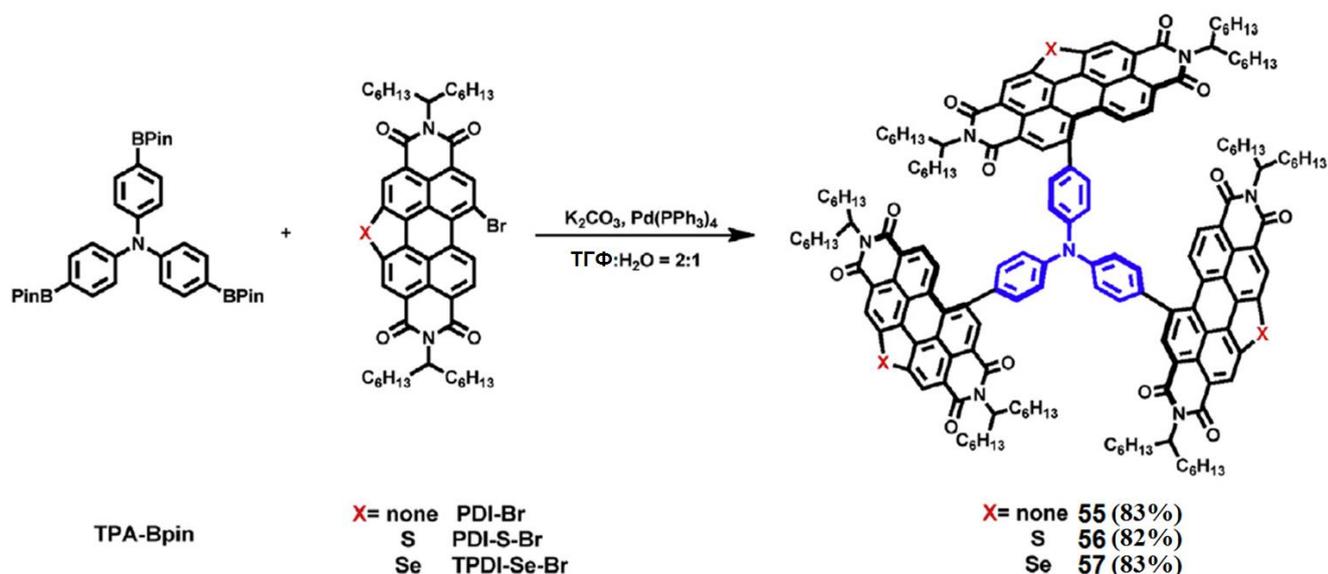


Рисунок 36 – Структурная формула и схема синтеза ЗДАО 55-57 на основе ТФА [81]

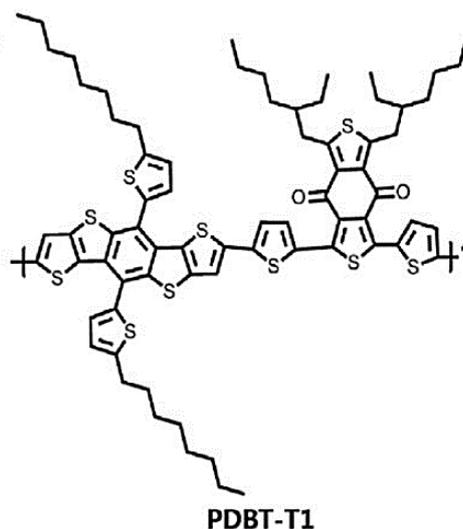


Рисунок 37 – Структурная формула полимера PDBT-T1 [81]

Введение атомов серы и селена привело к повышению значения уровня НСМО. Наибольшую эффективность продемонстрировало устройство на основе ЗДАО 57 и PDBT-T1 (6,10%).

В группе Y. Li был получен Д-А разветвленный олигомер 58 с двумя Э-А бензотиадиазольными фрагментами и концевыми тиофеновыми блоками, содержащими в β -положении н-гексильные солубилизирующие группы, а также его полный аналог – ЗДАО 59 (рисунок 38). [82, 83]

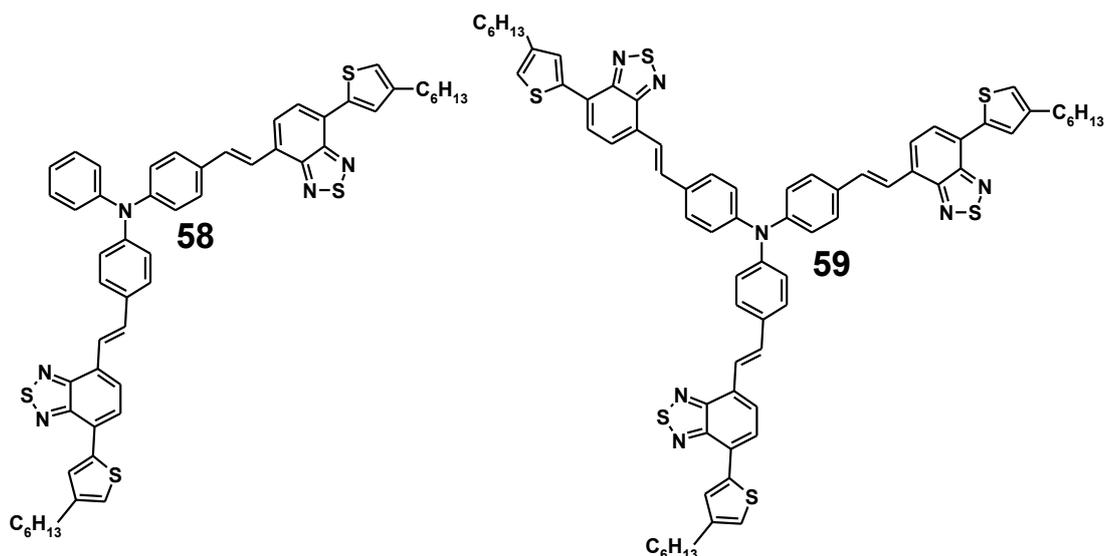


Рисунок 38 – Структурная формула Д-А олигомеров **58** [82] и **59** [83] на основе ТФА

Оба олигомера были синтезированы по реакции Хека между 4-бром-7-(4-гексил-2-тиенил)-2,1,3-бензотиадиазолом и фенил[бис(4-винилфенил)]амином или *трис*(4-винилфенил)амином для **58** и **59**, соответственно (рисунок 39).

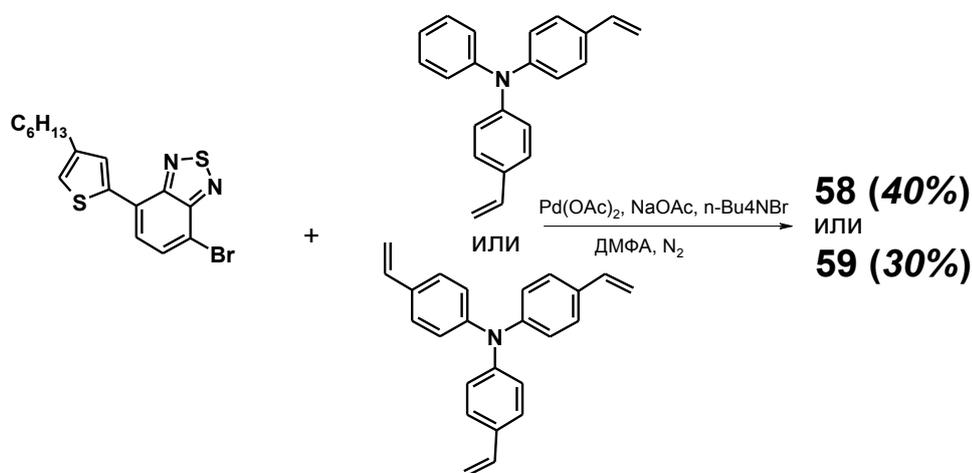


Рисунок 39 – Схема синтеза Д-А олигомеров **58** [82] и **59** [83] на основе ТФА

На их основе в смеси с РСВМ[70] были получены ОФЭ с объемным гетеропереходом. Как и в случае олигомеров **42** и **43**, эффективность устройства на основе звездообразного олигомера превзошла эффективность ОФЭ на основе соединения **58** (V_{xx} – 0,96 и 0,85 В; $I_{кз}$ – 5,50 и 8,58 мА см⁻²; FF – 37 и 35% и η – 1,96 и 2,39% для устройств на основе **58** и **59**, соответственно). Следует отметить, что Д-А олигомеры на основе ТФА нашли применение не только в органической фотовольтаике – их также успешно применяют в сенсорах [84-86] и ОСИД [87-89]. Так, Y. Li с соавт. на основе олигомеров

58 и **59** получили красные ОСИД с многослойной архитектурой [90]. На спектрах фотолюминесценции разбавленные растворы олигомеров **58** и **59** продемонстрировали чистое красное излучение с максимумами при 646 и 657 нм, соответственно. ОСИД на основе ЗДАО **59** имели большую яркость (около 7794 кд/м²) с максимальной эффективностью 0.91 кд/А, что объяснялось лучшими плёнкообразующими свойствами и более эффективной инжекцией дырок, связанной с более высокой энергией ВЗМО соединения **59**.

Также материал для использования в ОСИД описали J. Xiao с соавт. (ЗДАО **60**, рисунок 40). [91]

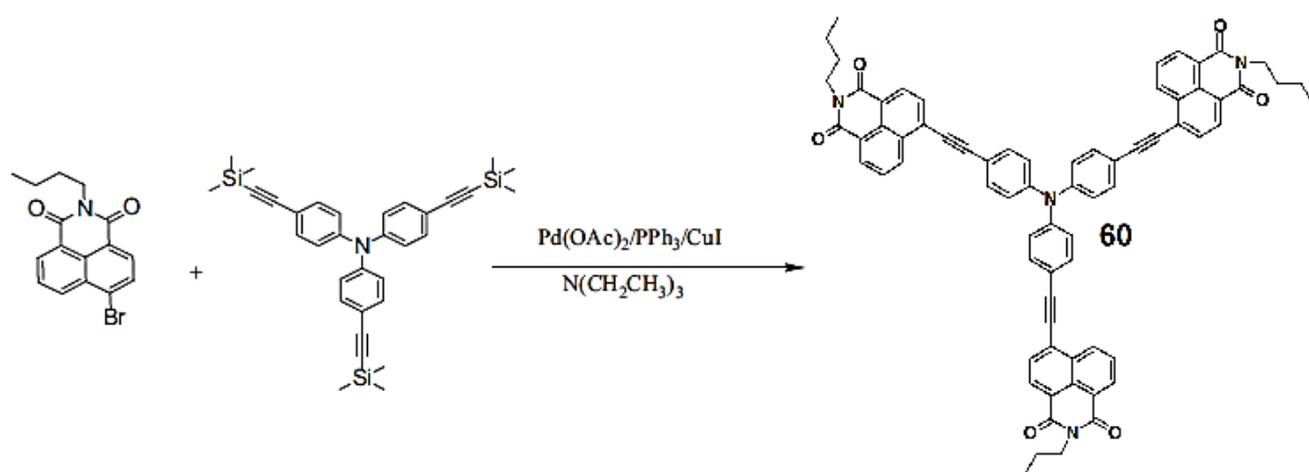


Рисунок 40 – Структурная формула и схема синтеза ЗДАО **60** на основе ТФА [91]

ЗДАО **60** с N-бутил-1,8-нафталимидными Э-А блоками, полученный взаимодействием *трис*(4-(2-(триметилсилил)этинил)фенил)амин с 4-бром-N-бутил-1,8-нафталимидом (рисунок 40), использовался в качестве оранжево-красного излучающего слоя в ОСИД. Устройство на основе ЗДАО **60** продемонстрировало достаточно высокую яркость (6600 кд/м²) и эффективность по току 4.57 кд/А при 420 кд/м².

Таким образом, анализ литературных данных показал, что донорно-акцепторные олигомеры на основе трифениламина являются одним из перспективных классов органических полупроводниковых материалов, применяемых в органической электронике и наиболее широко представленных в органической фотовольтаике. Среди них особо выделяются звездообразные донорно-акцепторные олигомеры, которые при прямом сравнении превосходят свои линейные аналоги, обладая лучшими пленкообразующими свойствами и более эффективным поглощением света.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Обзор литературы показал, что несмотря на все разнообразие синтезированных донорно-акцепторных олигомеров на основе трифениламина и большое количество проведенных исследований, остается неизученным ряд вопросов. Так, в целом известно, что увеличение длины сопряжения π -спейсеров ведет к уменьшению ширины запрещенной зоны и способствует батохромному смещению максимумов поглощения, но остается открытым вопрос о влиянии на свойства звездообразных донорно-акцепторных олигомеров на основе ТФА увеличение длины сопряженных π -спейсеров до четырех тиофеновых фрагментов, синтез которых осложняется низкой растворимостью таких систем.

В литературе представлен ряд полупроводниковых олигомерных и полимерных материалов, содержащих электронодонорный карбазольный блок, но при этом не описано ЗДАО на основе производного карбазола, являющегося полным аналогом ТФА – 9-фенил-9Н-карбазола (CBZ). [92-96] Использование такого разветвляющего центра могло бы способствовать лучшему упорядочению молекул за счет более плоской структуры карбазола, а также позволило бы проводить дополнительную настройку спектров поглощения и значений уровней ВЗМО и НСМО, так как карбазол является более слабым донором по сравнению с ТФА.

Кроме того, с точки зрения повышения жесткости ЗДАО, батохромного смещения спектров поглощения и сужения ширины запрещенной зоны, представляет интерес введение в трифениламиновый разветвляющий центр дополнительных электронодонорных блоков, в качестве которых предлагается использовать метоксигруппы [97].

Одним из наиболее активно используемых в полупроводниковых материалах электроноакцепторных блоков является алкилроданин. Использование данного Э-А блока, в отличие от дициановинила, позволяет регулировать растворимость получаемых материалов за счет введения в роданиновый фрагмент солубилизирующего алкильного заместителя. Материалы на его основе нашли свое применение как в качестве акцепторного компонента ОФЭ [98, 99], так и в качестве донорного [100-102]. При этом в литературе на момент постановки задачи не было описано ЗДАО с алкилроданиновыми Э-А группами.

Исходя из вышесказанного, для достижения поставленной в работе цели необходимо было решить следующие задачи:

- 1) разработка универсальной методики синтеза донорно-акцепторных олигомеров на основе трифениламина, *трис*(2-метоксифенил)амина и 9-фенил-9Н-карбазола с различной длиной π -сопряженного олиготиофенового спейсера, разным количеством и типом электроноакцепторных групп;
- 2) синтез по разработанной универсальной методике ряда донорно-акцепторных олигомеров на основе трифениламина с различным числом электроноакцепторных групп, звездообразных донорно-акцепторных олигомеров (ЗДАО) на основе трифениламина с кватротиофеновыми спейсерными группами, ЗДАО на основе 9-фенил-9Н-карбазола и *трис*(2-метоксифенил)амина, ЗДАО с N-этилроданином в качестве акцепторных групп (рисунок 41); 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 соединений и их свойствами;
- 5) оценка возможности применения синтезированных новых соединений в качестве функциональных материалов для органической электроники.

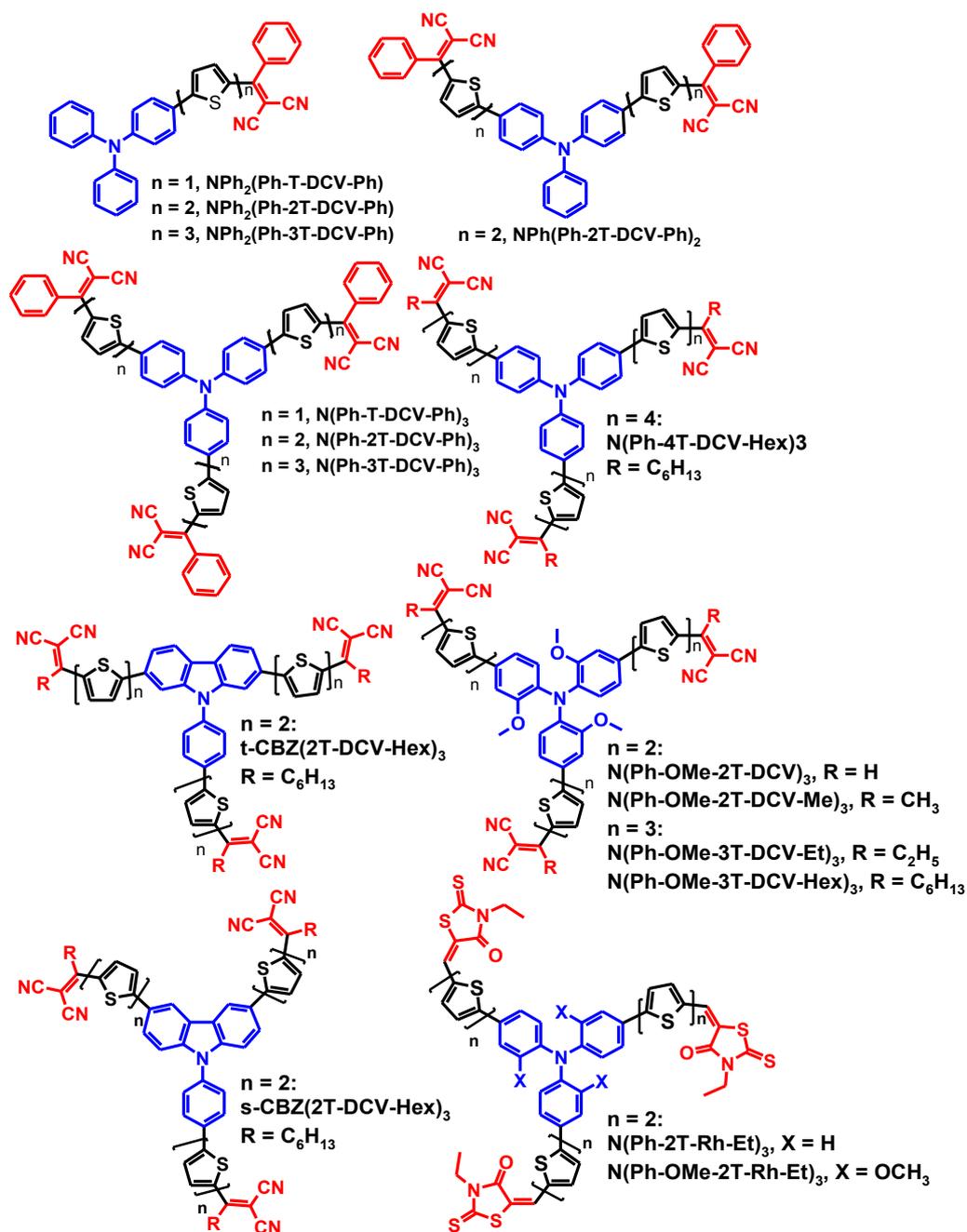


Рисунок 41 – Структурные формулы новых Д-А олигомеров на основе ТФА с различным числом Э-А групп и ЗДАО на основе ТФА и его аналогов с DCV, алкил-DCV, фенил-DCV или Rh-Et Э-А группами с различной длиной олиготиофеновых фрагментов

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРЕМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Реагенты, растворители и материалы

1,6 М и 2,5 М растворы *n*-бутиллития в гексане, *N*-этилроданин, 2-бромтиофен, тиофен, 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан (IPTMDOB), 2,2'-битиофен, бензоилхлорид, 3,6-дибром-9-(4-бромфенил)-9H-карбазол, этиленгликоль, 2,7-дибром-9-(4-бромфенил)-9H-карбазол, *трис*(4-бромфенил)амин, *бис*(4-бромфенил)фениламин (ABCR, Германия), а также *N*-бромсукцинимид (NBS), *n*-толуолсульфокислота, гептаноилхлорид, 2,2-диметил-1,3-пропандиол, хлорид олова (IV), *тетракис*(трифенилфосфин)палладий(0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$), ацетилхлорид, пропаноилхлорид, малононитрил, (4-бромфенил)дифениламин, (Sigma-Aldrich, США) и *трис*(4-бром-2-метоксифенил)амин (H.C. Stark GmbH, Германия) были использованы без дополнительной очистки. ТГФ, ДМФА, толуол, пиридин, гексан, диэтиловый эфир и другие растворители очищали и абсолютизировали согласно известным методикам. [103, 104] Все представленные реакции, если не оговорено особо, проводили в атмосфере аргона и в абсолютированных растворителях.

Для проведения тонкослойной хроматографии применяли пластинки Sorbfil («Сорбполимер», Россия). Для проведения препаративной колоночной хроматографии использовали силикагель 60 (40-60 мкм, «Merck», Германия).

2.2. Методики получения соединений

2-бензоилтиофен (2a). SnCl_4 (24,67 г, 94,7 ммоль) добавили в трехгорлую колбу, содержащую смесь тиофена (7,42 г, 88,1 ммоль) и бензоилхлорида (12,39 г, 88,1 ммоль) в абс. толуоле (50 мл) при 0°C. Реакционную смесь перемешивали в течение 2-х часов при 0°C, затем еще 12 часов при комнатной температуре до полного исчезновения тиофена, контролируя его содержание методами гель-проникающей хроматографии (ГПХ) и тонкослойной хроматографии (ТСХ). После завершения реакции к реакционной смеси добавляли лед и разбавляли 100 мл хлористого метилена. Органическую фазу отделяли,

промывали 3 раза водой (по 100 мл), высушивали над Na_2SO_4 и упаривали растворитель на ротормном испарителе при пониженном давлении. Чистый продукт 13,3 г (80% от теории) был выделен после очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – гексан). ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7.14 (дд, 1H, $J_1 = 4,9$, $J_2 = 3,7$ Гц), 7.45-7.53 (перекр. пики, 2H), 7.55-7.62 (перекр. пики, 1H), 7.63 (дд, 1H, $J_1 = 3,7$; $J_2 = 1,2$ Гц), 7.71 (дд, 1H, $J_1 = 4,9$; $J_2 = 1,2$ Гц), 7.81-7.90 (м, 2H).

2,2'-битиен-5-ил(фенил)метанон (2b). Синтез соединения **2b** проводили аналогично методике синтеза **2a**, используя SnCl_4 (15,15 г, 58,2 ммоль), 2,2'-битиофен (9,00 г, 51,1 ммоль), бензоил хлорид (7,61 г, 54,1 ммоль), толуол (80 мл). После очистки методом перекристаллизации из смеси толуол-гексан было получено 12,73 г соединения **2b** (87% от теории). $T_{\text{пл.}} = 75\text{-}76^\circ\text{C}$. ЯМР ^1H (250 МГц, DMSO-D_6 , δ , м.д.): 7,15 (дд, 1H, $J_1 = 5,0$ Гц; $J_2 = 3,7$ Гц), 7,43 (д, 1H, $J = 4,1$ Гц), 7,54-7,60 (перекр. пики, 3H), 7.61-7.74 (перекр. пики, 3H), 7.81-7.86 (перекр. пики, 2H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, DMSO-D_6 , δ , м.д.): 124,93; 126,51; 127,91; 128,56; 128,60; 128,71; 132,34; 135,11; 136,62; 137,12; 140,56; 145,18; 186,67. Вычислено (%) для $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{OS}_2$: С, 66,64; Н, 3,73; S, 23,72. Найдено: С, 66,41; Н, 3,84; S, 23,63.

5,5-диметил-2-фенил-2-(тиен-2-ил)-1,3-диоксан (3a). 2-Бензоилтиофен (**2a**, 7,50 г, 39,8 ммоль) растворяли в абс. бензоле (150 мл). После полного растворения **2a** к полученному раствору добавляли 2,2-диметил-1,3-пропандиол (20,75 г, 199,2 ммоль) и *n*-толуолсульфоокислоту (TsOH) (1,52 г, 8,0 ммоль). Реакционную смесь кипятили с насадкой Дина-Старка в течение 14 часов. По завершению реакции в реакционную смесь добавляли 5 мл триэтиламина и смесь выливали в дистиллированную воду (200 мл) и экстрагировали трижды толуолом (по 100 мл). Объединенный органический слой сушили над Na_2SO_4 . Растворитель упаривали на ротормном испарителе при пониженном давлении. Чистый продукт 10,93 г (73% от теории) был выделен после очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – гексан). $T_{\text{пл.}} = 64\text{-}65^\circ\text{C}$. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0,86 (с, 3H), 1,16 (с, 3H), 3,60 (д, 2H, $J = 11,0$ Гц), 3,68 (д, 2H, $J = 11,0$ Гц), 6,73 (дд, 1H, $J_1 = 3,4$ Гц, $J_2 = 1,2$ Гц), 6,87 (дд, 1H, $J_1 = 5,2$ Гц, $J_2 = 3,7$ Гц), 7,26 (дд, 1H, $J_1 = 4,9$ Гц, $J_2 = 1,2$ Гц), 7,29-7,43 (перекр. пики, 3H), 7,52-7,61 (перекр. пики, 2H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 22,23; 22,70; 30,05; 72,40; 99,67; 126,01; 126,09; 126,33; 126,97; 128,28; 128,42; 128,48; 140,24; 147,35. Вычислено (%) для $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$: С, 70.04; Н, 6.61; S, 11.69. Найдено: С, 70.21; Н, 6.73; S, 11.47.

5,5-диметил-2-фенил-2-(2,2'-битиен-5-ил)-1,3-диоксан (3b). Синтез соединения **3b** проводили аналогично методике синтеза **3a** используя соединение **2b** (8,00 г, 29,6 ммоль), бензол (160 мл), 2,2-диметил-1,3-пропандиол (18,49 г, 177,5 ммоль) и TsOH (0,394 г, 2,1 ммоль). 9,23 г (87% от теории) чистого продукта было получено методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – смесь толуол : гексан = 1:2). $T_{пл} = 57-58^\circ\text{C}$. ЯМР ^1H (250 МГц, DMSO- D_6 , δ , м.д.): 0.83 (с, 3H), 1.02 (с, 3H), 3.49 (д, 2H, $J = 11$ Гц), 3.63 (д, 2H, $J = 11$ Гц), 6.67 (д, 1H, $J = 3.7$ Гц), 7.01-7.11 (перекр. пики, 2H), 7.25 (дд, 1H, $J_1 = 3,7$ Гц, $J_2 = 1$ Гц), 7.31-7.55 (перекр. пики, 6H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, DMSO- D_6 , δ , м.д.): 21,77; 22,11; 29,57; 71,59; 98,75; 123,25; 124,12; 125,60; 126,21; 126,65; 128,28; 128,32; 128,53; 136,19; 136,84; 140,31; 145,70. Вычислено (%) для $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}_2$: С, 67.38; Н, 5.65; S, 17.99. Найдено: С, 67.25; Н, 5.59; S, 17.84. MALDI-MS: найдено m/z 356,20; вычислено $[M^+]$ 356,51.

5,5-диметил-2-фенил-2-[5-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-2-тиенил]-1,3-диоксан (4a). н-Бутиллитий (1,6 М раствор в гексане, 17,5 мл, 28,0 ммоль) был прикапан к раствору соединения **3a** (7,70 г, 28,0 ммоль) в абс. ТГФ (154 мл) при -78°C . Реакционную смесь перемешивали в течение 60 минут при -78°C , а затем к ней одной порцией добавили 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан (IPTMDOB, 5,38 г, 29,0 ммоль). Реакционную смесь перемешивали еще 30 мин. при -78°C , а затем нагрели до комнатной температуры. К реакционной смеси добавили 300 мл диэтилового эфира и 100 мл дистиллированной воды, содержащей 28 мл 1 М HCl. Органический слой трижды отмывали дистиллированной водой (по 100 мл) и затем сушили над сульфатом натрия. Растворитель отгоняли на роторном испарителе, получив 10,4 г (93% от теории) чистого продукта. $T_{пл} = 141-143^\circ\text{C}$. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0,91 (с, 3H), 1,06 (с, 3H), 1,30 (с, 12H), 3,58 (д, 2H, $J = 11,0$ Гц), 3,69 (д, 2H, $J = 11,0$ Гц), 6,91 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц), 7,26-7,39 (перекр. пики, 3H), 7,41 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц), 7,52-7,59 (перекр. пики, 2H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 22,33; 22,57; 24,71; 30,04; 72,38; 84,04; 99,58; 126,60; 127,29; 128,20; 128,41; 136,69; 140,88; 154,08. Вычислено (%) для $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{BO}_4\text{S}$: С, 66.00; Н, 7.30; S, 8.01. Найдено: С, 66.41; Н, 7.53; S, 7.72.

5,5-диметил-2-фенил-2-[5'-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-2,2'-битиен-5-ил]-1,3-диоксан (4b). Синтез соединения **4b** проводили аналогично методике синтеза **4a** используя соединние **3b** (7,80 г, 22,0 ммоль), н-бутиллитий (1,6 М раствор в гексане, 13,7 мл, 22,0 ммоль), ТГФ (200 мл), IPTMDOB (4,07 г, 22,0 ммоль), получив 10,43

г (99% от теории) чистого продукта. $T_{пл} = 71-72^{\circ}\text{C}$. ЯМР ^1H (250 МГц, DMSO-D₆, δ , м.д.): 0,82 (с, 3H), 1,02 (с, 3H), 1,27 (с, 12H), 3,49 (д, 2H, $J = 11$ Гц), 3,63 (д, 2H, $J = 11$ Гц), 6,71 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц), 7,16 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц), 7,27-7,53 (перекр, пики, 7H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, DMSO-D₆, δ , м.д.): 21,75; 22,07; 24,51; 25,10; 29,56; 66,99; 71,58; 84,10; 98,72; 124,41; 125,40; 126,19; 126,76; 128,30; 128,54; 136,25; 138,39; 140,20; 143,09; 146,81. Вычислено (%) для $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{VO}_4\text{S}_2$: С, 64,73; Н, 6,48; S, 13,29. Найдено: С, 64,59; Н, 6,39; S, 13,14.

5,5-диметил-2-фенил-2-(2,2':5',2''-тертиен-5-ил)-1,3-диоксан (5). В трехгорлую колбу внесли 2-бромтиофен (3,16 г, 19 ммоль) и соединение **4b** (7,2 г, 15 ммоль), заполнили аргоном и добавили $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (430 мг, 0,40 ммоль). Затем прилили дегазированные толуол (105 мл), этанол (11 мл) и 2 М р-р Na_2CO_3 (10 мл). Реакционную смесь нагревали при перемешивании с обратным холодильником в течение 19 ч, после чего, по данным ГПХ-анализа, в реакционной смеси не осталось соединения **4b**. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и вылили в 100 мл дистиллированной воды. Органический слой трижды промывали водой (по 50 мл) и растворитель упарили на роторном испарителе. Чистый продукт массой 4,72 г (72% от теории) был получен очисткой выделенной реакционной смеси методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол). $T_{пл} = 206-207^{\circ}\text{C}$. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0,87 (с, 3H), 1,17 (с, 3H), 3,60 (д, 2H, $J = 11,0$ Гц), 3,70 (д, 2H, $J = 11,0$ Гц), 6,64 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц), 6,92 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц), 6,96-7,10 (перекр. пики, 3H), 7,11-7,21 (перекр. пики, 2H), 7,30-7,45 (перекр. пики, 3H), 7,53-7,63 (перекр. пики, 2H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 22,24; 22,69; 30,04; 72,46; 99,60; 122,98; 123,66; 124,25; 124,29; 124,39; 126,63; 126,86; 127,77; 128,30; 128,45; 136,34; 136,35; 137,19; 137,64; 140,29; 146,51. Вычислено (%) для $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_3$: С, 65,72; Н, 5,06; S, 21,93. Найдено: С, 65,31; Н, 5,27; S, 21,42.

5,5-диметил-2-фенил-2-[5''-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-2,2':5',2''-тертиен-5-ил]-1,3-диоксан (6). Синтез соединения **6** проводили аналогично методике синтеза **4a**, используя соединение **5** (4,70 г, 11,0 ммоль), *n*-бутиллитий (1,6 М раствор в гексане, 6,70 мл, 11,0 ммоль), абс. ТГФ (100 мл), ИРТМДОВ (2,00 г, 11,0 ммоль), получив 5,62 г (93% от теории) чистого продукта. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0,87 (с, 3H), 1,17 (с, 3H), 1,34 (с, 12H), 3,61 (д, 2H, $J = 11,0$ Гц), 3,70 (д, 2H, $J = 11,0$ Гц), 6,65 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц), 6,94 (д, 1H, $J = 3,8$ Гц), 7,03 (д, 1H, $J = 3,8$ Гц), 7,10 (д, 1H, $J = 3,8$ Гц), 7,20 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц), 7,31–7,43 (перекр. пики, 3H), 7,51 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц), 7,57–7,61

(перекр. пики, 2H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 22,17; 22,65; 24,70; 30,01; 72,40; 84,14; 99,49; 123,09; 124,38; 124,76; 124,88; 124,95; 126,72; 126,83; 128,36; 128,51; 136,03; 136,78; 137,48; 137,92; 139,85; 143,71; 146,44. Вычислено (%) для $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{VO}_4\text{S}_3$: С, 63,82; Н, 5,89; S, 17,04. Найдено: С, 63,95; Н, 5,99; S, 16,87.

2-(5,5-диметил-2-фенил-1,3-диоксан-2-ил)-5-(4-дифениламинофенил)ти-офен (7a). Синтез соединения **7a** проводили аналогично методике синтеза **5** используя соединение **4a** (4,08 г, 10,00 ммоль), (4-бромфенил)дифениламин (2,20 г, 7,00 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (294 мг, 0,25 ммоль), толуол (120 мл), этанол (12 мл) и 2 М р-р Na_2CO_3 (6,6 мл). Чистый продукт 2,46 г (70% от теории) был получен очисткой методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол : гексан = 1 : 2). $T_{\text{пл}} = 239\text{-}241^\circ\text{C}$. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0,88 (с, 3H), 1,16 (с, 3H), 3,60 (д, 2H, $J = 11,0$ Гц), 3,71 (д, 2H, $J = 11,0$ Гц), 6,67 (д, 1H, $J = 3,70$ Гц), 6,94-6,14 (перекр. пики, 9H), 7,19-7,25 (перекр. пики, 3H), 7,26-7,46 (перекр. пики, 6H), 7,54-7,63 (перекр. пики, 2H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 22,17; 22,70; 30,06; 72,45; 99,70; 121,50; 123,02; 123,60; 124,45; 126,57; 126,94; 127,02; 128,31; 128,49; 129,28; 140,17; 144,81; 145,53; 147,22; 147,47. Вычислено (%) для $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{S}$: С, 78,88; Н, 6,04; N, 2,71; S, 6,19. Найдено: С, 79,09; Н, 6,14; N, 2,59; S, 5,98. MALDI-MS: найдено m/z 517,14; вычислено $[\text{M}^+]$ 517,70.

2-(5,5-диметил-2-фенил-1,3-диоксан-2-ил)-5'-(4-дифениламинофен-ил)-2,2'-битиофен (7b). Синтез соединения **7b** проводили аналогично методике синтеза **5** используя соединение **4b** (2,30 г, 4,77 ммоль), (4-бромфенил)дифениламин (1,29 г, 3,98 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (138 мг, 0,12 ммоль), толуол (100 мл), этанол (10 мл) и 2 М р-р Na_2CO_3 (3,1 мл). Чистый продукт 1,62 г (68% от теории) был получен очисткой методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол : гексан = 1 : 1). $T_{\text{пл}} = 285\text{-}286^\circ\text{C}$. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0,89 (с, 3H), 1,17 (с, 3H), 3,62 (д, 2H, $J = 11,0$ Гц), 3,72 (д, 2H, $J = 11,0$ Гц), 6,66 (д, 1H, $J = 3,70$ Гц), 6,94 (д, 1H, $J = 3,70$ Гц), 7,00-7,15 (перекр. пики, 10H), 7,21-7,48 (перекр. пики, 9H), 7,57-7,64 (перекр. пики, 2H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 22,28; 22,73; 30,09; 72,48; 99,61; 122,69; 122,82; 123,15; 123,63; 124,55; 124,63; 126,37; 126,79; 126,90; 128,07; 128,40; 128,56; 129,34; 135,80; 138,17; 140,08; 143,14; 145,87; 147,33; 147,44. Вычислено (%) для $\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{NO}_2\text{S}_2$: С, 76,09; Н, 5,55; N, 2,34; S, 10,69. Найдено: С, 76,31; Н, 5,73; N, 2,19; S, 10,52. MALDI-MS: найдено m/z 599,02; вычислено $[\text{M}^+]$ 599,80.

2-(5,5-диметил-2-фенил-1,3-диоксан-2-ил)-5''-(4-дифениламинофенил)-2,2':5',2''-тертиофен (7c). Синтез соединения **7c** проводили аналогично методике синтеза **5** используя соединение **6** (2,30 г, 4,07 ммоль), (4-бромфенил)дифениламин (1,10 г, 3,39 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (118 мг, 0,10 ммоль), толуол (90 мл), этанол (9 мл) и 2 М р-р Na₂CO₃ (2,6 мл). Чистый продукт 1,49 г (65% от теории) был получен очисткой методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол : гексан = 1 : 1). T_{пл} = 132–133°C. ЯМР ¹H (250 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 0,91 (с, 3H), 1,16 (с, 3H), 3,62 (д, 2H, J = 11,0 Гц), 3,72 (д, 2H, J = 11,0 Гц), 6,71 (д, 1H, J = 3,7 Гц), 6,92–7,24 (перекр. пики, 14H), 7,26–7,49 (перекр. пики, 8H), 7,60 (д, 2H, J = 7,4 Гц). ЯМР ¹³C (75 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 22,24; 22,65; 30,02; 72,45; 99,63; 122,84; 122,95; 123,19; 123,56; 123,92; 124,28; 124,51; 124,59; 124,64; 125,22; 126,45; 126,55; 126,82; 128,13; 128,19; 128,35; 128,93; 129,24; 135,66; 136,21; 136,59; 137,68; 140,54; 143,43; 146,60; 147,57; 147,59. Вычислено (%) для C₄₂H₃₅NO₂S₃: С, 73,97; Н, 5,17; N, 2,05; S, 14,11. Найдено: С, 74,15; Н, 5,22; N, 1,98; S, 13,89. MALDI-MS: найдено m/z 681,94; вычислено [M⁺] 681,93.

бис{4-[5'-(5,5-диметил-2-фенил-1,3-диоксан-2-ил)-2,2'-битиен-5-ил]фенил}фениламин (7d). Синтез соединения **7d** проводили аналогично методике синтеза **5** используя соединение **4b** (3,62 г, 7,50 ммоль), бис(4-бромфенил)фениламин (1,26 г, 3,13 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (217 мг, 0,19 ммоль), толуол (120 мл), этанол (12 мл) и 2 М р-р Na₂CO₃ (4,9 мл). Чистый продукт 1,80 г (60% от теории) был получен очисткой методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол : гексан = 1 : 1). ЯМР ¹H (250 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 0,90 (с, 6H), 1,17 (с, 6H), 3,61 (д, 4H, J = 11,0 Гц), 3,71 (д, 4H, J = 11,1 Гц), 6,67 (д, 2H, J = 3,8 Гц), 6,95 (д, 2H, J = 3,7 Гц), 7,04–7,20 (перекр. пики, 12H), 7,25–7,51 (перекр. пики, 11H), 7,58–7,64 (перекр. пики, 4H). ЯМР ¹³C (75 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 22,25; 22,70; 30,05; 72,45; 99,59; 122,72; 122,95; 123,55; 124,04; 124,62; 124,83; 126,44; 126,74; 126,87; 128,36; 128,52; 129,02; 129,43; 135,96; 138,10; 140,12; 142,97; 145,95; 146,86; 147,05. MALDI-MS: найдено m/z 955,31; вычислено [M⁺] 955,88.

трис{4-[5-(5,5-диметил-2-фенил-1,3-диоксан-2-ил)-2-тиенил]фенил}амин (7e). Синтез соединения **7e** проводили аналогично методике синтеза **5** используя соединение **4a** (3,90 г, 9,70 ммоль), трис(4-бромфенил)амин (1,30 г, 2,70 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (280 мг, 0,20 ммоль), толуол (50 мл), этанол (5 мл) и 2 М р-р Na₂CO₃ (6,3 мл). Чистый продукт 2,35 г (82% от теории) был получен очисткой методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол). ЯМР ¹H (250 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 0,90 (с, 9H), 1,16 (с, 9H),

3,60 (д, 6H, $J=11,0$ Гц), 3,71 (д, 6H, $J = 11,0$ Гц), 6,70 (д, 3H, $J = 3,7$ Гц), 7,00 (д, 3H, $J = 3,7$ Гц), 7,03–7,09 (перекр. пики, 6H), 7,30-7,47 (перекр. пики, 15H), 7,57–7,63 (перекр. пики, 6H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 22,27; 22,68; 30,04; 72,45; 99,69; 121,73; 124,24; 126,68; 126,90; 127,01; 128,29; 128,46; 129,24; 140,25; 144,59; 145,78; 146,47. MALDI-MS: найдено m/z 1062,99; вычислено $[\text{M}^+]$ 1062,43.

***трис*{4-[5'-(5,5-диметил-2-фенил-1,3-диоксан-2-ил)-2,2'-битиен-5-ил]фенил}амин (7f)**. Синтез соединения **7f** проводили аналогично методике синтеза **5** используя **4b** (2,88 г, 6,00 ммоль), *трис*(4-бромфенил)амин (0,80 г, 2,00 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (173 мг, 0,14 ммоль), толуол (50 мл), этанол (5 мл) и 2 М р-р Na_2CO_3 (9,0 мл). Чистый продукт 1,74 г (80%) был получен очисткой методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол). ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0,88 (с, 9H), 1,16 (с, 9H), 3,59 (д, 6H, $J = 11$ Гц), 3,69 (д, 6H, $J = 11$ Гц), 6,64 (д, 3H, $J = 3,7$ Гц), 6,93-6,97 (перекр. пики, 3H), 7,07-7,13 (перекр. пики, 12H), 7,32-7,49 (перекр. пики, 15H), 7,57 (д, 6H, $J = 6,7$ Гц). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 22,21; 22,67; 30,03; 72,43; 99,55; 122,73; 123,06; 124,37; 124,60; 126,48; 126,73; 126,84; 128,35; 128,51; 128,93; 136,06; 138,03; 140,02; 142,80; 145,95; 146,39. Вычислено (%) для $\text{C}_{78}\text{H}_{69}\text{NO}_6\text{S}_6$: С, 71,58; Н, 5,31; S, 14,70; N, 1,07. Найдено: С, 71,41; Н, 5,45; S, 14,57; N, 1,01. MALDI-MS: найдено m/z 1308,73; вычислено $[\text{M}^+]$ 1308,81.

***трис*{4-[5''-(5,5-диметил-2-фенил-1,3-диоксан-2-ил)-2,2':5',2''-тертиен-5-ил]фенил}амин (7g)**. Синтез соединения **7g** проводили аналогично методике синтеза **5** используя соединение **6** (2,32 г, 4,11 ммоль), *трис*(4-бромфенил)амин (0,55 г, 1,14 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (119 мг, 0,10 ммоль), толуол (50 мл), этанол (5 мл) и 2 М р-р Na_2CO_3 (6,2 мл). Чистый продукт 1,26 г (71% от теории) был получен очисткой методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол : гексан = 1:1). ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0,91 (с, 9H), 1,16 (с, 9H), 3,60 (д, 6H, $J = 11$ Гц), 3,70 (д, 6H, $J = 11$ Гц), 6,71 (д, 3H, $J = 3,7$ Гц), 6,94 (д, 3H, $J = 3,7$ Гц), 7,01-7,15 (перекр. пики, 18H), 7,28-7,44 (перекр. пики, 9H), 7,48 (д, 6H, $J = 8,6$ Гц), 7,60 (д, 6H, $J = 8,5$ Гц). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 22,21; 22,63; 30,00; 72,43; 99,60; 122,78; 122,96; 123,16; 124,01; 124,27; 124,45; 124,52; 126,52; 126,61; 126,79; 128,16; 128,32; 129,18; 136,00; 136,33; 136,46; 137,61; 140,54; 143,05; 146,65. MALDI-MS: найдено m/z 1555,58; вычислено $[\text{M}^+]$ 1555,18.

[5-(4-дифениламинофенил)-2-тиенил](фенил)метанон (8a). 1 М водный раствор соляной кислоты (9,0 мл) добавили к раствору соединения **7a** (2,35 г, 4,54 ммоль) в ТГФ

(60 мл) и реакционную смесь перемешивали при кипении в течение 4 часов. Реакционную смесь вылили в 150 мл дистиллированной воды и экстрагировали толуолом (100 мл). Органический слой трижды промывали водой (по 50 мл) и растворитель упаривали на роторном испарителе. Чистый продукт массой 1,86 г (95% от теории) был получен очисткой выделенной реакционной смеси методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – хлористый метилен). $T_{пл} = 99-100^{\circ}\text{C}$. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7,01-7,17 (перекр. пики, 8H), 7,22-7,25 (перекр. пики, 1H), 7,25-7,34 (перекр. пики, 4H), 7,43-7,62 (перекр. пики, 6H), 7,83-7,89 (перекр. пики, 2H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 122,55; 122,72; 123,70; 125,03; 126,51; 127,10; 128,37; 129,03; 129,43; 132,02; 136,31; 138,20; 141,11; 147,01; 148,77; 153,50; 187,95. Вычислено (%) для $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{NOS}$: С, 80,71; Н, 4,90; N, 3,25; S, 7,43. Найдено: С, 80,89; Н, 5,08; N, 3,17; S, 7,52. MALDI-MS: найдено m/z 431,21; вычислено $[\text{M}^+]$ 431,54.

[5'-(4-дифениламинофенил)-2,2'-битиен-5-ил](фенил)метанон (8b). Синтез соединения **8b** проводили аналогично методике синтеза соединения **8a** используя 1 М HCl (7,5 мл), **7b** (1,50 г, 2,5 ммоль), ТГФ (50 мл). Выход соединения **8b** составил 0,96 г, 75% от теории. $T_{пл} = 272-273^{\circ}\text{C}$. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7,00-7,21 (перекр. пики, 10H), 7,24-7,32 (перекр. пики, 5H), 7,44– 7,62 (перекр. пики, 6H), 7,82–7,88 (перекр. пики, 2H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 123,23; 123,43; 123,67; 124,78; 126,58; 126,86; 127,32; 128,47; 129,04; 129,40; 132,16; 135,98; 138,13; 141,21; 145,70; 146,51; 147,29; 147,90; 187,73. Вычислено (%) для $\text{C}_{33}\text{H}_{23}\text{NOS}_2$: С, 77,16; Н, 4,51; N, 2,73; S, 12,48. Найдено: С, 77,31; Н, 4,65; N, 2,58; S, 12,27. MALDI-MS: найдено m/z 513,03; вычислено $[\text{M}^+]$ 513,66.

[5''-(4-дифениламинофенил)-2,2':5',2''-тертиен-5-ил](фенил)метанон (8c). Синтез соединения **8c** проводили аналогично методике синтеза **8a** используя 1 М HCl (6,1 мл), соединение **7b** (1,39 г, 2,0 ммоль), ТГФ (45 мл). Выход соединения **8c** составил 1,01 г, 83% от теории. $T_{пл} = 295-297^{\circ}\text{C}$. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7,00-7,22 (перекр. пики, 12H), 7,23-7,25 (перекр. пики, 1H), 7,25-7,33 (перекр. пики, 4H), 7,42-7,63 (перекр. пики, 6H), 7,81-7,90 (перекр. пики, 2H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 122,94; 123,30; 123,42; 123,77; 124,20; 124,73; 125,22; 126,39; 126,52; 127,85; 128,31; 128,89; 129,27; 131,93; 135,34; 138,36; 138,92; 141,73; 144,34; 145,78; 147,51; 147,83; 187,25. Вычислено (%) для $\text{C}_{37}\text{H}_{25}\text{NOS}_3$: С, 74,59; Н, 4,23; N, 2,35; S, 16,15. Найдено: С, 74,88; Н, 4,41; N, 2,30; S, 16,02. MALDI-MS: найдено m/z 595,96; вычислено $[\text{M}^+]$ 595,80.

[(фенилимино)бис(4,1-фенилен-2,2'-битиен-5',5-диил)]бис(фенилме-танон)

(8d). 1 М водный раствор соляной кислоты (4,0 мл) добавили к раствору соединения **7d** (1,70 г, 1,78 ммоль) в ТГФ (45 мл) и реакционную смесь перемешивали при кипении в течение 4 часов. В ходе протекания реакции продукт выпал в реакционной колбе в виде осадка оранжевого цвета. По окончании реакции реакционную смесь вылили в дистиллированную воду (150 мл) с диэтиловым эфиром (100 мл), органический слой промыли водой и отфильтровали, выделив чистое соединение **8d** (1,36 г, 98% от теории). ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7,05-7,23 (перекр. пики, 11H), 7,28-7,35 (перекр. пики, 4H), 7,46-7,61 (перекр. пики, 12H), 7,86-7,90 (перекр. пики, 4H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 123,35; 123,61; 123,98; 125,22; 126,60; 126,73; 128,28; 128,85; 129,46; 131,88; 134,86; 135,33; 138,37; 141,55; 145,49; 146,16; 146,93; 147,42; 187,23.

[нитрилотрис(4,1-фенилентиен-5,2-диил)]трис(фенилметанон) (8e). Синтез соединения **8e** проводили аналогично методике синтеза **8d** используя 1 М HCl (6,2 мл), соединение **7e** (2,2 г, 2,1 ммоль), ТГФ (30 мл). Выход соединения **8e** составил 1,50 г, 90% от теории. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7,16-7,21 (перекр. пики, 6H), 7,29 (д, 3H, $J = 4,1$ Гц), 7,46-7,65 (перекр. пики, 18H), 7,82-7,91 (перекр. пики, 6H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 123,34; 124,60; 127,49; 128,42; 128,59; 129,05; 132,14; 136,13; 138,11; 141,82; 147,37; 152,68; 187,89.

[нитрилотрис(4,1-фенилен-2,2'-битиен-5',5-диил)]трис(фенилметанон) (8f). Синтез соединения **8f** проводили аналогично методике синтеза **8d** используя 1 М HCl (2,4 мл), соединение **7f** (1,5 г, 1,0 ммоль) и ТГФ (30 мл). Выход соединения **8f** составил 1,15 г, 95% от теории. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7,00-7,28 (перекр. пики, 12H), 7,32 (д, 3H, $J = 3,0$ Гц), 7,44-7,64 (перекр. пики, 18H), 7,84 (д, 6H, $J = 7,3$ Гц). Вычислено (%) для $\text{C}_{63}\text{H}_{39}\text{NO}_3\text{S}_6$: C, 72,04; H, 3,74; N, 1,33; S, 18,32. Найдено: C, 72,21; H, 3,87; N, 1,39; S, 18,19. MALDI-MS: найдено m/z 1050,58; вычислено $[M^+]$ 1050,31.

[нитрилотрис(4,1-фенилен-2,2':5',2''-тертиен-5'',5-диил)]трис(фенилме-танон) (8g). Синтез соединения **8g** проводили аналогично методике синтеза **8d** используя 1 М HCl (1,8 мл), соединение **7g** (0,8 г, 0,5 ммоль) и ТГФ (15 мл). Выход соединения **8g** составил 0,6 г, 90% от теории. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7,07-7,24 (перекр. пики, 18H), 7,27 (д, 3H, $J = 4,0$ Гц), 7,46-7,62 (перекр. пики, 18H), 7,82-7,89 (перекр. пики, 6H). MALDI-MS: найдено m/z 1296,61; вычислено $[M^+]$ 1296,78.

2-(4-дифениламинофенил)-5-(1-фенил-2,2-дицианоэтенил)тиофен (Ph₂N(Ph-T-DCV-Ph)). В круглодонную колбу на 100 мл поместили соединение **8a** (0,87 г, 2,0 ммоль), малонитрил (0,27 г, 4,0 ммоль) и абс. пиридин (10 мл). Нагревание реакционной смеси осуществляли в микроволновом синтезаторе с открытым сосудом при температуре 112°C в течение 22 ч. После завершения реакции из реакционной смеси удаляли пиридин на вакуумном роторном испарителе. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле в хлористом метиле с последующим высаждением из смеси ТГФ-толуол гексаном. Целевое соединение **Ph₂N(Ph-T-DCV-Ph)** получили в виде красного порошка (0,71 г, 76% от теории). $T_{пл} = 224^\circ\text{C}$. ЯМР ¹H (250 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 6,99 (д, 2H, $J = 8,9$ Гц), 7,04-7,16 (перекр. пики, 6H), 7,25-7,34 (перекр. пики, 5H), 7,42-7,62 (перекр. пики, 7H), 7,63 (д, 1H, $J = 4,3$ Гц). ЯМР ¹³C (75 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 75,24; 114,35; 114,97; 121,88; 123,56; 124,12; 125,11; 125,31; 127,32; 128,69; 129,34; 129,50; 131,41; 135,92; 136,11; 138,77; 146,67; 149,54; 156,26; 164,03. Вычислено (%) для C₃₂H₂₁N₃S: C, 80,14; H, 4,41; N, 8,76; S, 6,69. Найдено: C, 80,23; H, 4,42; N, 8,75; S, 6,64. MALDI-MS: найдено m/z 479,11; вычислено [M⁺] 479,56.

2-(4-дифениламинофенил)-5'-(1-фенил-2,2-дицианоэтенил)-2,2'-битиофен (Ph₂N(Ph-2T-DCV-Ph)). Синтез олигомера **Ph₂N(Ph-2T-DCV-Ph)** проводили аналогично методике получения **Ph₂N(Ph-T-DCV-Ph)** используя соединение **8b** (0,87 г, 0,8 ммоль), малонитрил (0,33 г, 5,1 ммоль) и пиридин (13 мл). Олигомер **Ph₂N(Ph-T-DCV-Ph)** получили в виде черного порошка (0,72 г, 76% от теории). $T_{пл} = 183^\circ\text{C}$. ЯМР ¹H (250 МГц, DMSO-D₆, δ, м.д.): 6,92 (д, 2H, $J = 8,9$ Гц), 7,02-7,14 (перекр. пики, 6H), 7,28-7,37 (перекр. пики, 4H), 7,46 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц), 7,55-7,70 (перекр. пики, 10H). ЯМР ¹³C (75 МГц, DMSO-D₆, δ, м.д.): 75,36; 113,90; 114,52; 122,06; 123,43; 124,05; 124,33; 125,14; 125,99; 126,38; 128,38; 128,46; 128,90; 129,25; 131,12; 132,23; 135,32; 135,54; 138,29; 145,88; 146,36; 147,32; 147,47; 162,97. Вычислено (%) для C₃₆H₂₃N₃S₂: C, 76,98; H, 4,13; N, 7,48; S, 11,42. Найдено: C, 76,79; H, 4,30; N, 7,38; S, 11,37. MALDI-MS: найдено m/z 561,62; вычислено [M⁺] 561,72.

2-(4-дифениламинофенил)-5''-(1-фенил-2,2-дицианоэтенил)-2,2':5',2''-тертиофен (Ph₂N(Ph-3T-DCV-Ph)). Синтез олигомера **Ph₂N(Ph-3T-DCV-Ph)** проводили аналогично методике получения **Ph₂N(Ph-T-DCV-Ph)** используя соединение **8c** (0,90 г, 1,5 ммоль), малонитрил (0,30 г, 4,5 ммоль) и пиридин (14 мл). Олигомер **Ph₂N(Ph-3T-DCV-Ph)** получили в виде черного порошка (0,71 г, 73% от теории). ЯМР ¹H (250 МГц,

DMSO-D₆, δ, м.д.): 6,93 (д, 2H, $J = 8,7$ Гц), 7,00–7,13 (перекр. пики, 6H), 7,28–7,42 (перекр. пики, 7H), 7,50–7,68 (перекр. пики, 10H). ЯМР ¹³C (75 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 113,82; 114,86; 122,94; 123,20; 123,32; 124,30; 124,52; 124,71; 125,59; 126,45; 127,42; 127,45; 128,70; 129,18; 129,25; 131,36; 133,35; 134,40; 136,08; 136,42; 137,94; 140,29; 144,81; 147,34; 147,87; 148,24; 163,42. Вычислено (%) для C₄₀H₂₅N₃S₃: C, 74,62; H, 3,91; N, 6,53; S, 14,94. Найдено: C, 74,58; H, 4,06; N, 6,36; S, 15,01. MALDI-MS: найдено m/z 643,91; вычислено [M⁺] 643,84.

2,2'-[(фенилимино)бис(4,1-фенилен-2,2'-битиен-5',5'-диил)]бис(фенилмалононитрил) (PhN(Ph-2T-DCV-Ph)₂). Синтез олигомера **PhN(Ph-2T-DCV-Ph)₂** проводили аналогично методике получения **Ph₂N(Ph-T-DCV-Ph)** используя соединение **8d** (1,29 г, 1,6 ммоль), малононитрил (0,436 г, 6,6 ммоль) и пиридин (25 мл). Олигомер **PhN(Ph-2T-DCV-Ph)₂** получили в виде черного порошка (0,75 г, 52% от теории). T_{пл} = 279 °С. ЯМР ¹H (250 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 7,05–7,18 (перекр. пики, 7H), 7,19 (д, 2H, $J = 4,0$ Гц), 7,22 (д, 2H, $J = 4,3$ Гц), 7,28–7,36 (перекр. пики, 4H), 7,41–7,60 (перекр. пики, 14H), 7,60 (д, 2H, $J = 4,3$ Гц). ЯМР ¹³C (75 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 75,88; 114,22; 114,88; 123,68; 123,90; 124,33; 124,55; 125,41; 126,78; 127,69; 127,92; 128,85; 129,37; 129,66; 131,61; 133,54; 135,99; 136,10; 138,55; 146,61; 146,84; 147,52; 148,88; 163,78. Вычислено (%) для C₅₄H₃₁N₅S₄: C, 73,86; H, 3,56; N, 7,98; S, 14,61. Найдено: C, 73,85; H, 3,54; N, 7,84; S, 14,49. MALDI-MS: найдено m/z 878,21; вычислено [M⁺] 878,12.

трис(4-{5-[дициано(фенил)метил]-2-тиенил}фенил)амин (N(Ph-T-DCV-Ph)₃). Синтез олигомера **N(Ph-T-DCV-Ph)₃** проводили аналогично методике синтеза **Ph₂N(Ph-T-DCV-Ph)** используя соединение **8e** (1,31 г, 1,6 ммоль), малононитрил (0,86 г, 13,0 ммоль) и пиридин (19 мл). Олигомер **N(Ph-T-DCV-Ph)₃** получили в виде черного порошка (1,09 г, 70% от теории). T_{пл} = 209 °С. ЯМР ¹H (250 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 7,11–7,68 (перекр. пики, 6H), 7,34 (д, 3H, $J = 4,3$ Гц), 7,43–7,63 (перекр. пики, 21H), 7,65 (д, 3H, $J = 4,3$ Гц). ЯМР ¹³C (75 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 76,29; 114,10; 114,77; 124,34; 124,66; 127,76; 127,92; 128,79; 129,38; 131,62; 135,97; 136,85; 138,61; 147,62; 154,89; 164,14. Вычислено (%) для C₆₀H₃₃N₇S₃: C, 76,01; H, 3,51; N, 10,34; S, 10,15. Найдено: C, 76,11; H, 3,52; N, 10,29; S, 10,11. MALDI-MS: найдено m/z 948,73; вычислено [M⁺] 948,17.

трис{4-[5'-(2-фенил-1,1-дицианоэт-1-ен-2-ил)-2,2'-битиен-5-ил]фенил}амин N(Ph-2T-DCV-Ph)₃. Синтез олигомера **N(Ph-2T-DCV-Ph)₃** проводили аналогично методике получения **Ph₂N(Ph-T-DCV-Ph)** используя соединение **8f** (0,65 г, 0,6 ммоль),

малононитрил (0,2 г, 3,1 ммоль) и пиридин (15 мл). Олигомер **N(Ph-2Т-DCV-Ph)₃** получили в виде черного порошка (0,55 г, 75% от теории). $T_{пл} = 285^{\circ}\text{C}$. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7,15 (д, 6H, $J = 8,7$ Гц), 7,23 (д, 3H, $J = 4,0$ Гц), 7,26 (д, 3H, $J = 3,8$ Гц), 7,33 (д, 3H, $J = 4,0$ Гц), 7,44-7,66 (перекр. пики, 24H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 114,12; 114,78; 123,87; 124,52; 126,86; 127,85; 128,40; 128,79; 129,30; 131,56; 133,74; 135,88; 136,12; 138,51; 146,44; 146,82; 148,65; 163,73. Вычислено (%) для $\text{C}_{72}\text{H}_{39}\text{N}_7\text{S}_6$: С, 72,40; Н, 3,29; N, 8,21; S, 16,11. Найдено: С, 72,54; Н, 3,29; N, 8,23; S, 16,11. MALDI-MS: найдено m/z 1194,85; вычислено $[M^+]$ 1194,54.

2,2',2''-{нитрилотрис[4,1-фенилен-2,2':5',2''-тертиен-5'',5-диил(фенилметилиден)]}трималононитрил N(Ph-3Т-DCV-Ph)₃. Синтез олигомера **N(Ph-3Т-DCV-Ph)₃** проводили аналогично методике получения **Ph₂N(Ph-Т-DCV-Ph)** используя соединение **8g** (0,52 г, 0,4 ммоль), малононитрил (0,23 г, 3,6 ммоль) и пиридин (11 мл). Олигомер **N(Ph-3Т-DCV-Ph)₃** получили в виде черного порошка (0,41 г, 71% от теории). $T_{пл} = 203^{\circ}\text{C}$. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7,10-7,17 (перекр. пики, 14H), 7,19 (д, 3H, $J = 4,3$ Гц), 7,24 (д, 3H, $J = 3,9$ Гц), 7,41-7,63 (перекр. пики, 25H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 76,17; 114,05; 114,75; 123,45; 124,52; 124,62; 125,70; 126,67; 127,58; 128,72; 128,81; 129,30; 131,56; 133,48; 134,87; 135,94; 136,34; 138,39; 140,05; 144,14; 146,61; 148,23; 163,62. Вычислено (%) для $\text{C}_{84}\text{H}_{45}\text{N}_7\text{S}_9$: С, 70,02; Н, 3,15; N, 6,80; S, 20,03. Найдено: С, 70,01; Н, 3,21; N, 6,76; S, 19,91. MALDI-MS: найдено m/z 1440,53; вычислено 1440,90.

2-(2,2'-битиен-5-ил)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан (9). Синтез соединения **9** проводили по методике, описанной в работе [105], используя соединение **1b** (7,95 г, 47,8 ммоль), н-бутиллитий (1,6 М раствор в гексане, 29,9 мл, 47,8 ммоль), абс. ТГФ (120 мл), IPTMDOV (8,90 г, 47,8 ммоль), получив 13,00 г (93% от теории) соединения **9**. ЯМР ^1H (250 МГц, $\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 1,34 (с, 12H), 6,98-7,04 (перекр. пики, 1H), 7,20-7,25 (перекр. пики, 3H), 7,51 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц). MALDI-MS: найдено m/z 292,26; вычислено $[M^+]$ 292,23.

1-(2,2'-битиен-5-ил)гептан-1-он (10). Синтез соединения **10** проводили аналогично методике получения соединения **2a**, используя соединение **1b** (10 г, 60,1 ммоль), SnCl_4 (16,83 г, 64,6 ммоль) и гептаноилхлорид (8,94 г, 60,1 ммоль). Чистый продукт 13,56 г (80% от теории) был выделен после очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – гексан). ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0,88 (т, 3H, $J = 6,7$ Гц), 1,27-1,42 (перекр. пики, 6H), 1,73 (м, 2H, $M = 5$, $J = 7,3$ Гц), 2,85 (т, 2H,

$J = 7,3$ Гц), 7,05 (дд, 1H, $J_1 = 3,7$ Гц, $J_2 = 1,1$ Гц), 7,15 (д, 1H, $J = 4,3$ Гц), 7,28-7,33 (перекр. пики, 2H), 7,58 (д, 1H, $J = 4,3$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ [м.д.] 14,03; 22,48; 24,85; 28,99; 31,58; 39,02; 124,06; 125,48; 126,33; 128,18; 132,48; 136,38; 142,32; 145,24; 193,27. Рассчитано (%) для $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{OS}_2$: С, 64,71; Н, 6,52; S, 23,03. Найдено: С, 64,87; Н, 6,58; S, 22,97. MALDI-MS: найдено m/z 278,49; рассчитано $[M^+]$ 278,44.

2-(2,2'-битиен-5-ил)-2-гексил-5,5-диметил-1,3-диоксан (11). Синтез соединения **11** проводили аналогично методике получения соединения **3a** используя соединение **10** (16,7 г, 60,1 ммоль), бензол (160 мл), 2,2-диметил-1,3-пропандиол (37,56 г, 360,7 ммоль) и TsOH (0,8 г, 4,2 ммоль). 15,07 г (71% от теории) чистого продукта было получено методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – смесь толуол : гексан : триэтиламин = 49,95 : 49,95 : 0,1). ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0,65 (с, 3H), 0,84 (т, 3H, $J = 6,7$ Гц), 1,21–1,46 (перекрывающиеся сигналы, 11H), 1,82–1,89 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 3,39 (д, 2H, $J = 11$ Гц), 3,71 (д, 2H, $J = 11$ Гц), 6,85 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц), 6,97-7,02 (дд, 1H, $J_1 = 3,7$ Гц, $J_2 = 5,1$ Гц), 7,05 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц), 7,12-7,17 (дд, 1H, $J_1 = 1,1$ Гц, $J_2 = 3,7$ Гц), 7,17-7,23 (дд, 1H, $J_1 = 1,2$ Гц, $J_2 = 5,1$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ [м.д.] 14,05; 21,89; 22,59; 22,80; 23,11; 29,29; 29,80; 31,79; 44,98; 71,84; 100,29; 123,27; 123,49; 124,26; 126,78; 127,75; 137,43; 137,51; 143,62. Рассчитано (%) для $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{S}_2$: С, 65,89; Н, 7,74; S, 17,59. С, 65,45; Н, 7,95; S, 17,32. MALDI-MS: найдено m/z 364,51; рассчитано $[M^+]$ 364,56.

2-гексил-5,5-диметил-2-[5'-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-2,2'-битиен-5-ил]-1,3-диоксан (12). Синтез соединения **12** проводили аналогично методике получения соединения **4a** используя соединение **11** (7,94 г, 22,0 ммоль), *n*-бутиллитий (2,5 М раствор в гексане, 4,05 мл, 22,0 ммоль), ТГФ (200 мл), IPTMDOB (4,05 г, 22,0 ммоль), получив 9,91 г (92% от теории) чистого продукта. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0,64 (с, 3H), 0,81 (т, 3H, $J = 6,7$ Гц), 1,22 (с, 12H), 1,33-1,46 (перекр. сигналы, 11H), 1,82-1,86 (перекр. сигналы, 2H), 3,38 (д, 2H, $J = 11$ Гц), 3,69 (д, 2H, $J = 11$ Гц), 6,85 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц), 7,10 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц), 7,19 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц), 7,49 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ [м.д.] 14,04; 21,88; 22,78; 23,09; 24,73; 29,27; 29,80; 31,78; 44,97; 71,84; 84,14; 100,26; 124,00; 127,70; 126,91; 137,39; 137,90; 144,13; 144,36.

трис[4-(2,2'-битиен-5-ил)фенил]амин (13). Синтез соединения **13** проводили аналогично методике получения соединения **5** используя соединение **9** (13,58 г, 46,47 ммоль), трис(4-бромфенил)амин (5,60 г, 11,62 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (600 мг, 0,5 ммоль),

толуол (170 мл), этанол (20 мл) и 2 М р-р Na_2CO_3 (69 мл). Чистый продукт (7,70 г, 90% от теории) был получен очисткой методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол), с последующей перекристаллизацией из толуола. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7,01 (дд, 3H, $J_1 = 3,7$ Гц, $J_2 = 5,0$ Гц), 7,10-7,23 (перекр. пики, 18H), 7,46-7,54 (перекр. пики, 6H).

трис[4-(5'-бром-2,2'-битиен-5-ил)фенил]амин (14). Содинение **13** (2,77 г, 3,8 ммоль) растворили в смеси толуола (140 мл) и ДМФА (180 мл), смесь охладили до 0°C. В темноте к раствору медленно добавили по каплям раствор NBS (2,10 г, 12,0 ммоль) в 10 мл ДМФА. Охлаждающую баню убрали и реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 18 ч. После окончания реакции смесь вылили в 200 мл воды. Органический слой отделили, промыли до нейтральной реакции и упарили. Чистый продукт **14** (3,16 г, 86%) был выделен перекристаллизацией из толуола. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 6,91 (д, 3H, $J = 4,0$), 6,96 (д, 3H, $J = 3,7$), 7,05 (д, 3H, $J = 3,7$), 7,10-7,18 (перекр. пики, 9H), 7,47 (д, 6H, $J = 8,5$ Гц).

трис{4-[5'''-(2-гексил-5,5-диметил-1,3-диоксан-2-ил)-2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиен-5-ил]фенил}амин (15). Синтез соединения **15** проводили аналогично методике получения соединения **5**, используя соединение **14** (1,81 г, 1,9 ммоль), соединение **11** (3,78 г, 7,70 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (223 мг, 0,2 ммоль), толуол (200 мл), этанол (10 мл) и 2 М р-р Na_2CO_3 (11,6 мл). Согласно данным ГПХ анализа реакционный выход составил 93% (рисунок 47а). Из-за низкой растворимости целевого соединения **15** полную очистку, с выделением чистого вещества, не проводили. Путем пропускания горячего раствора реакционной смеси в толуоле через слой силикагеля избавлялись от остатков палладиевого катализатора и проводили последующую перекристаллизацию из толуола, чтобы избавиться от низкомолекулярных примесей, получив 2,2 г соединения **15**, которое использовали на следующей стадии без дополнительной очистки.

1,1',1''-[нитрилотрис(4,1-фенилен-2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиен-5''',5-диил)]тригептан-1-он (16). Синтез соединения **16** проводили аналогично методике получения соединения **8d**, используя 1 М HCl (3,3 мл), соединение **7b** (2,0 г, 1,1 ммоль), ТГФ (150 мл). Выход соединения **16** составил 1,18 г, 70% от теории. Рассчитано (%) для $\text{C}_{87}\text{H}_{75}\text{NO}_3\text{S}_{12}$: С, 66,67; Н, 4,82; N, 0,89. Найдено: С, 66,61; Н, 4,93; N, 0,87.

2,2',2''-[нитрилотрис(4,1-фенилен-2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиен-5''',5-диилгепт-1-ил-1-илиден)]трималонитрил (N(Ph-4T-DCV-Hex)₃). Синтез олигомера

N(Ph-4T-DCV-Hex)₃ проводили аналогично методике получения соединения **Ph₂N(Ph-T-DCV-Ph)** используя соединение **16** (1,00 г, 0,6 ммоль), малонитрил (0,29 г, 4,5 ммоль) и пиридин (75 мл). Олигомер **N(Ph-4T-DCV-Hex)₃** получили в виде черного порошка (0,13 г, 12% от теории). ЯМР ¹H (250 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 0,93 (т, 9H, J = 7,0 Гц), 1,26 (с, 3H), 1,34–1,49 (перекр. пики, 15H), 1,72 (м, 6H, M = 5, J = 7,0 Гц), 2,89-2,96 (перекр. пики, 6H), 6,85-7,23 (перекр. пики, 21H), 7,23-7,25 (перекр. пики, 3H), 7,27 (д, 3H, J = 3,9 Гц), 7,50 (д, 6H, J = 8,3 Гц), 7,94 (д, 3H, J = 4,1 Гц). Вычислено (%) для C₉₆H₇₅N₇S₁₂: C, 67,37; H, 4,42; N, 5,73; S, 22,48. Найдено: C, 67,29; H, 4,49; N, 5,66; S, 22,59.

2,2'-битиофен-5-карбальдегид (17). 2,5 М раствор н-бутиллития (19,1 мл, 48,0 ммоль) в гексане добавили по каплям к раствору **1b** (7,96 г, 48,0 ммоль) в 160 мл сухого ТГФ при -78 °С. После этого реакционную смесь перемешивали в течение 60 мин при -78 °С, а затем добавили абс. ДМФА (5,25 мл, 72,0 ммоль) одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при -78 °С, затем убрали охлаждающую баню и продолжали перемешивать еще 1 час. После завершения реакции к реакционной смеси добавили 50 мл 1 М HCl, а затем ее вылили в смесь 250 мл дистиллированной воды и 300 мл свежеперегнанного диэтилового эфира. Органическую фазу выделили, промыли водой, осушили над сульфатом натрия, отфильтровали и упарили на роторном испарителе. Выход чистого продукта составил 8,8 г (94% от теории). T_{пл}: 55-56 °С. ЯМР ¹H (250 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 7,05 (дд, 1H, J₁ = 4,0 Гц, J₂ = 4,0 Гц), 7,23 (д, 1H, J = 4,0 Гц), 7,34 (д, 2H, J = 4,3 Гц), 7,65 (д, 1H, J = 4,0 Гц), 9,85 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ [м.д.] 124,26; 126,17; 127,12; 128,38; 136,03; 137,38; 141,68; 147,18; 182,59. Рассчитано (%) для C₉H₆OS₂: C, 55,64; H, 3,11; S, 33,01. Найдено: C, 55,79; H, 3,24; S, 32,97. MALDI MS: найдено 194,27; рассчитано [M⁺] 194,21.

1-(2,2'-битиен-5-ил)этанон (18a). Синтез соединения **18a** проводили аналогично методике получения соединения **2a**, используя SnCl₄ (20,28 г, 77,9 ммоль), соединение **1b** (12,05 г, 72,4 ммоль), этаноилхлорид (5,69 г, 72,4 ммоль) и толуол (80 мл). После очистки методом перекристаллизации из гексана было получено 12,3 г соединения **18a** (82% от теории). ЯМР ¹H (250 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 2,54 (с, 3H), 7,05 (дд, 1H, J₁ = 3,7 Гц, J₂ = 1,1 Гц), 7,15 (д, 1H, J = 4,3 Гц), 7,28-7,33 (перекр. пики, 2H), 7,58 (д, 1H, J = 4,3 Гц), ЯМР ¹³C (75 МГц, CDCl₃): δ [м.д.] 26,49; 124,10; 125,60; 126,46; 128,21; 133,31; 136,29; 142,35; 145,74; 190,39.

1-(2,2'-битиен-5-ил)пропан-1-он (18b). Синтез соединения **18b** проводили аналогично методике синтеза **2a**, используя SnCl₄ (33,43 г, 128,3 ммоль), соединение **1b** (19,85 г, 119,4 ммоль), пропионилхлорид (11,05 г, 119,4 ммоль), толуол (120 мл). После очистки методом перекристаллизации из гексана было получено 26,2 г соединения **18b** (86% от теории). T_{пл.} = 96°C. ЯМР ¹H (250 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 1,23 (т, 3H, J = 7,3 Гц), 2,90 (m, 2H, M = 4, J = 7,3 Гц), 7,05 (дд, 1H, J₁ = 3,7 Гц, J₂ = 1,1 Гц), 7,15 (д, 1H, J = 4,3 Гц), 7,28–7,33 (перекр. пики, 2H), 7,58 (д, 1H, J = 4,3 Гц). ЯМР ¹³C (75 МГц, CDCl₃): δ [м.д.] 8,59; 32,16; 124,04; 125,46; 126,30; 128,16; 132,34; 136,38; 141,98; 145,11; 193,49. MALDI-MS: найдено m/z 222,43; рассчитано [M⁺] 222,33.

2-(2,2'-битиен-5-ил)-5,5-диметил-1,3-диоксан (19a). Синтез соединения **19a** проводили аналогично методике синтеза **3a** используя соединение **17** (8,7 г, 44,8 ммоль), абс. бензол (90 мл), 2,2-диметил-1,3-пропандиол (9,32 г, 89,6 ммоль) и TsOH (0,60 г, 3,1 ммоль). В результате 12,15 г (97%) чистого продукта было получено после очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол). T_{пл.} = 61-62°C. ¹H ЯМР (250 МГц, CDCl₃, δ, м.д.м.д.): 0,79 (с, 3H), 1,28 (с, 3H), 3,61 (д, 2H, J = 11 Гц), 3,74 (д, 2H, J = 11 Гц), 5,61 (с, 1H), 6,98-7,05 (перекр. пики, 3H), 7,14 (дд, 1H, J₁ = 1,0 Гц, J₂ = 3,7 Гц), 7,19 (дд, 1H, J₁ = 1,0 Гц, J₂ = 3,7 Гц). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ [м.д.] 21,84; 22,99; 30,23; 77,54; 98,17; 123,12; 123,87; 124,53; 125,70; 127,79; 137,34; 137,72; 140,19. MALDI-MS: найдено 280,15; рассчитано [M⁺] 280,41.

2-(2,2'-битиен-5-ил)-2-метил-1,3-диоксолан (19b). Синтез соединения **19b** проводили аналогично методике синтеза **3a** используя соединение **18a** (8,7 г, 41,9 ммоль), абс. бензол (140 мл), этиленгликоль (84 мл, 1,5 моль) и TsOH (1,59 г, 8,4 ммоль). В результате 5,7 г (54%) чистого продукта было получено после очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол). ЯМР ¹H (250 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 1,78 (с, 3H), 3,97–4,07 (перекр. пики, 4H), 6,93 (д, 1H, J = 3,7 Гц), 6,97 (д, 1H, J = 3,7), 7,01 (д, 1H, J = 3,7 Гц), 7,12 (д, 1H, J = 3,7 Гц), 7,18 (д, 1H, J = 4,3 Гц).

2-(2,2'-битиен-5-ил)-2-этил-5,5-диметил-1,3-диоксан (19c). Синтез соединения **19c** проводили аналогично методике синтеза **3a** используя соединение **18b** (26,1 г, 117,3 ммоль), абс. бензол (250 мл), 2,2-диметил-1,3-пропандиол (73,36 г, 704,8 ммоль) и TsOH (1,56 г, 8,2 ммоль). В результате 33,3 г (86%) чистого продукта было получено после очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол : гексан :

триэтиламин = 49,95 : 49,95 : 0,1). ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0,65 (с, 3H), 0,9 (т, 3H, $J = 7,3$ Гц), 1,22 (с, 3H), 1,84 (м, 2H, $M = 4$, $J = 7,3$ Гц), 3,69 (д, 2H, $J = 11$ Гц), 3,70 (д, 2H, $J = 11$ Гц), 6,85 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц), 6,98 (дд, 1H, $J_1 = 3,7$ Гц, $J_2 = 3,7$ Гц), 7,05 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц), 7,12-7,21 (перекр. пики, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ [м.д.] 7,66; 21,96; 22,81; 29,88; 37,77; 71,92; 100,56; 123,33; 123,56; 124,32; 126,97; 127,80; 137,49; 137,64; 143,33. Рассчитано (%) для $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}_2$: С, 62,30; Н, 6,54; S, 20,79. Найдено: С, 62,45; Н, 6,65; S, 20,72. MALDI-MS: найдено m/z 308,56; рассчитано $[M^+]$ 308,46.

5,5-диметил-2-[5'-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-2,2'-битиен-5-ил]-1,3-диоксан (20a). Синтез соединения **20a** проводили аналогично методике синтеза **4a** используя соединение **19a** (10,9 г, 39,0 ммоль), *n*-бутиллитий (2,5 М раствор в гексане, 15,6 мл, 39,0 ммоль), абс. ТГФ (270 мл), IPTMDOB (7,3 г, 39,0 ммоль). Получили 15,68 г (99% от теории) чистого продукта. $T_{\text{пл}} = 164\text{-}166^\circ\text{C}$. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0,79 (с, 3H), 1,27 (с, 3H), 1,33 (с, 12H), 3,61 (д, 2H, $J = 11$ Гц), 3,73 (д, 2H, $J = 11$ Гц), 5,60 (с, 1H), 7,01 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц), 7,09 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц), 7,20 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц), 7,49 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ [м.д.] 21,83; 22,95; 24,75; 30,21; 77,51; 84,16; 98,09; 123,79; 125,07; 125,81; 137,54; 137,91; 140,81; 144,03. Рассчитано (%) для $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{BO}_4\text{S}_2$: С, 59,11; Н 6,70; S, 15,78. Найдено: С 59,25; Н 6,82; S, 15,70.

2-[5'-(2-метил-1,3-диоксолан-2-ил)-2,2'-битиен-5-ил]-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан (20b). Синтез соединения **20b** проводили аналогично методике синтеза **4a** используя соединение **19b** (5,7 г, 22,6 ммоль), *n*-бутиллитий (2,5 М раствор в гексане, 9,1 мл, 22,6 ммоль), абс. ТГФ (250 мл), IPTMDOB (4,62 мл, 22,6 ммоль). Получили 9,27 г (90% от теории) чистого продукта. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1,34 (с, 12H), 1,78 (с, 3H), 3,97-4,05 (перекр. пики, 4H), 6,93 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц), 7,06 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц), 7,17 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц), 7,49 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ [м.д.] 24,72; 27,43; 64,96; 84,15; 107,00; 124,06; 124,83; 124,89; 136,79; 137,90; 144,02; 146,91. Рассчитано (%) для $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{BO}_4\text{S}_2$: С, 57,15; Н, 6,13; S, 16,95. Найдено: С, 57,18; Н, 6,18; S, 16,79.

2-этил-5,5-диметил-2-[5'-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-2,2'-битиен-5-ил]-1,3-диоксан (20c). Синтез соединения **20c** проводили аналогично методике синтеза **4a** используя соединение **19c** (31,1 г, 101,0 ммоль), *n*-бутиллитий (1,6 М раствор в гексане, 62,0 мл, 101,0 ммоль), абс. ТГФ (620 мл), IPTMDOB (18,78 мл, 101,0 ммоль). Получили 41,5 г (95% от теории) продукта. $T_{\text{пл}} = 119\text{-}120^\circ\text{C}$. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ ,

м.д.): 0,65 (с, 3H), 0,9 (т, 3H, $J = 7,3$ Гц), 1,22 (с, 3H), 1,34 (с, 12H), 1,84 (м, 2H, $M = 4$, $J = 7,3$ Гц), 3,39 (д, 2H, $J = 11,0$ Гц), 3,69 (д, 2H, $J = 11,0$ Гц), 6,85 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц), 7,10 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц), 7,19 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц), 7,50 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ [м.д.] 7,67; 21,96; 22,80; 24,62; 24,81; 29,88; 37,78; 71,93; 84,22; 100,54; 124,06; 124,78; 127,12; 137,51; 137,98; 144,03; 144,19. Рассчитано (%) для $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{VO}_4\text{S}_2$: С, 60,83; Н, 7,19; S, 14,76. Найдено: С, 60,49; Н, 7,25; S, 14,70.

2-этил-5,5-диметил-2-(2,2':5',2''-тертиен-5-ил)-1,3-диоксан (21a). Синтез соединения **21a** проводили аналогично методике синтеза **5** используя соединение **20c** (8,0 г, 18,0 ммоль), 2-бромтиофена (3,75 г, 23,0 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (399 мг, 0,35 ммоль), толуол (100 мл), этанол (10 мл) и 2 М р-р Na_2CO_3 (14,0 мл). Чистый продукт 5,39 г (74% от теории) был получен очисткой методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол : триэтиламин 99,9 : 0,1). $T_{\text{пл}} = 93\text{-}94^\circ\text{C}$. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0,66 (с, 3H), 0,92 (т, 3H, $J = 7,3$ Гц), 1,22 (с, 3H), 1,86 (м, 2H, $M = 4$, $J = 7,3$ Гц), 3,41 (д, 2H, $J = 11,0$ Гц), 3,71 (д, 2H, $J = 11,0$ Гц), 6,86 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц), 6,98–7,08 (перекр. сигн. 4H), 7,15 (дд, 1H, $J_1 = 3,7$ Гц, $J_2 = 0,9$ Гц), 7,20 (дд, 1H, $J_1 = 5,1$ Гц, $J_2 = 0,9$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ [м.д.] 7,65; 21,91; 22,75; 29,84; 37,72; 71,87; 100,49; 123,25; 123,65; 124,08; 124,30; 124,46; 127,06; 127,87; 136,13; 136,17; 137,10; 137,28; 143,39. Рассчитано (%) для $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_3$: С, 61,50; Н, 5,68; S, 24,63. Найдено: С, 61,31; Н, 5,75; S, 24,42.

2-гексил-5,5-диметил-2-(2,2':5',2''-тертиен-5-ил)-1,3-диоксан (21b). Синтез соединения **21b** проводили аналогично методике синтеза **5** используя соединение **11** (8,7 г, 18,0 ммоль), 2-бромтиофена (3,75 г, 23,0 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (384 мг, 0,33 ммоль), толуол (100 мл), этанол (10 мл) и 2 М р-р Na_2CO_3 (14,0 мл). Чистый продукт 5,56 г (71% от теории) был получен очисткой методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол : гексан : триэтиламин 49,95 : 49,95 : 0,1). $T_{\text{пл}} = 78\text{-}80^\circ\text{C}$. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0,65 (с, 3H), 0,84 (т, 3H, $J = 6,7$ Гц), 1,22–1,46 (перекрывающиеся сигналы, 11H), 1,82–1,89 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 3,40 (д, 2H, $J = 11,0$ Гц), 3,70 (д, 2H, $J = 11,0$ Гц), 6,85 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц), 7,00–7,07 (перекрывающиеся сигналы, 4H), 7,16 (дд, 1H, $J_1 = 3,6$ Гц, $J_2 = 1,1$ Гц), 7,20 (дд, 1H, $J_1 = 1,1$ Гц, $J_2 = 5,0$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): 14,10; 21,92; 22,63; 22,81; 23,15; 29,32; 29,85; 31,82; 45,00; 77,44; 100,31; 123,28; 124,09; 124,31; 124,47; 126,92; 127,88; 136,14; 136,21; 137,13; 137,24; 143,81. Рассчитано (%) для

$C_{24}H_{30}O_2S_3$: С, 64,53; Н, 6,77; S, 21,53. Найдено: С, 64,87; Н, 6,63; S, 21,12. MALDI-MS: найдено m/z 446,58; рассчитано $[M^+]$ 446,70.

2-этил-5,5-диметил-2-[5'-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-2,2'битиен-5-ил]-1,3-диоксан (22a). Синтез соединения **22a** проводили аналогично методике синтеза **4a** используя соединение **21a** (5,4 г, 14,0 ммоль), *n*-бутиллитий (2,5 М раствор в гексане, 5,5 мл, 14,0 ммоль), абс. ТГФ (120 мл), IPTMDOV (2,57 г, 14,0 ммоль). Получили 6,92 г (98% от теории) продукта. $T_{пл} = 119-120^\circ\text{C}$. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0,65 (с, 3H), 0,91 (т, 3H, $J = 7,3$ Гц), 1,22 (с, 3H), 1,34 (с, 12H), 1,86 (м, 2H, $M = 4$, $J = 7,3$ Гц), 3,40 (д, 2H, $J = 11,0$ Гц), 3,70 (д, 2H, $J = 11,0$ Гц), 6,86 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц), 7,04 (т, 2H, $J = 3,7$ Гц), 7,12 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц), 7,21 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц), 7,51 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ [м.д.] 7,62; 21,92; 22,76; 24,75; 25,60; 29,85; 37,72; 71,90; 77,42; 84,20; 100,50; 123,44; 124,23; 124,82; 125,00; 127,07; 135,99; 136,89; 137,20; 137,96; 143,68; 143,75. Рассчитано (%) для $C_{26}H_{33}BO_4S_3$: С, 60,46; Н, 6,44; S, 18,62. Найдено: С, 60,18; Н, 6,28; S, 18,09.

2-гексил-5,5-диметил-2-[5'-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-2,2':5',2''-тертиен-5-ил]-1,3-диоксан (22b). Синтез соединения **22b** проводили аналогично методике синтеза **4a** используя соединение **21b** (4,3 г, 10,0 ммоль), *n*-бутиллитий (2,5 М раствор в гексане, 3,9 мл, 10,0 ммоль), абс. ТГФ (90 мл), IPTMDOV (1,8 г, 10,0 ммоль) Получили 5,45 г (98% от теории) продукта. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0,65 (с, 3H), 0,81 (т, 3H, $J = 6,7$ Гц), 1,22 (с, 12H), 1,33–1,46 (перекрывающиеся сигналы, 11H), 1,82–1,87 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 3,39 (д, 2H, $J = 11$ Гц), 3,69 (д, 2H, $J = 11$ Гц), 6,85 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц), 7,03–7,07 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 7,12 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц), 7,21 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц), 7,51 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ [м.д.] 14,04; 21,88; 22,78; 23,09; 24,75; 29,27; 29,80; 31,78; 44,98; 71,90; 84,20; 100,50; 123,44; 124,23; 124,82; 125,00; 127,07; 135,99; 136,89; 137,20; 137,96; 143,68; 143,75. Рассчитано (%) для $C_{30}H_{41}BO_4S_3$: С, 62,92; Н, 7,22; S, 16,80. Найдено: С, 63,38; Н, 7,54; S, 16,97.

трис{4-[5'-(5,5-диметил-1,3-диоксан-2-ил)-2,2'-битиен-5-ил]-2-метокси-фенил}амин (23a). Синтез соединения **23a** проводили аналогично методике синтеза **5** используя соединение **20a** (6,4 г, 15,7 ммоль), *трис*(4-бromo-2-метоксифенил)амин (2,5 г, 4,37 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (545 мг, 0,47 ммоль), толуол (110 мл), этанол (11 мл) и 2 М *p-p*

Na_2CO_3 (23,6 мл). Чистый продукт 4,25 г (83% от теории) был получен очисткой методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол : этилацетат = 20 : 1). $T_{\text{пл}} = 239\text{-}241^\circ\text{C}$. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0,80 (с, 9H), 1,29 (с, 9H), 3,62 (д, 6H, $J = 11,0$ Гц), 3,65 (с, 9H), 3,74 (д, 6H, $J = 11,0$ Гц), 5,61 (с, 3H), 6,77-6,92 (перекр. пики, 3H), 7,02-7,09 (перекр. пики, 12H), 7,10 (д, 3H, $J = 3,7$ Гц), 7,12-7,20 (перекр. пики, 3H). Вычислено (%) для $\text{C}_{63}\text{H}_{63}\text{NO}_9\text{S}_6$: С, 64,64; Н, 5,42; N, 1,20; S, 14,43. Найдено: С, 64,87; Н, 5,73; N, 1,27; S, 14,43.

***трис*{2-метокси-4-[5'-(2-метил-1,3-диоксолан-2-ил)-2,2'-битиен-5-ил]фенил}амин (23b)**. Синтез соединения **23b** проводили аналогично методике синтеза **5** используя соединение **20b** (5,3 г, 14,1 ммоль), *трис*(4-бromo-2-метоксифенил)амин (2,2 г, 3,9 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (489 мг, 0,4 ммоль), толуол (70 мл), этанол (7 мл) и 2 М р-р Na_2CO_3 (21,1 мл). Чистый продукт 3,6 г (84% от теории) был получен очисткой методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол). ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1,79 (с, 9H), 3,66 (с, 9H), 3,92–4,15 (перекр. пики, 12H), 6,83 (д, 3H, $J = 8,7$ Гц), 6,93 (д, 3H, $J = 3,7$ Гц), 7,01 (д, 3H, $J = 3,7$ Гц), 7,04–7,12 (перекр. пики, 9H), 7,15 (д, 3H, $J = 3,7$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ [м.д.] 27,51; 55,96; 65,05; 107,11; 109,82; 118,17; 123,04; 123,10; 124,51; 124,76; 124,91; 130,1; 135,91; 136,68; 137,19; 143,43; 146,14; 153,14. Вычислено (%) для $\text{C}_{57}\text{H}_{51}\text{NO}_9\text{S}_6$: С, 63,02; Н, 4,73; N, 1,29; S, 17,71. Найдено: С, 62,88; Н, 4,75; N, 1,22; S, 17,47.

***трис*{4-[5''-(2-этил-5,5-диметил-1,3-диоксан-2-ил)-2,2':5',2''-терти-ен-5-ил]-2-метоксифенил}амин (23c)**. Синтез соединения **23c** проводили аналогично методике синтеза **5** используя соединение **22a** (5,6 г, 10,8 ммоль), *трис*(4-бromo-2-метоксифенил)амин (1,7 г, 3,0 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (373 мг, 0,3 ммоль), толуол (120 мл), этанол (12 мл) и 2 М р-р Na_2CO_3 (16,1 мл). Чистый продукт 4,06 г (89% от теории) был получен очисткой методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол). $T_{\text{пл}} = 185\text{-}187^\circ\text{C}$. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0,67 (с, 9H), 0,93 (т, 9H, $J = 7,3$ Гц), 1,24 (с, 9H), 1,87 (м, 6H, $M=4$, $J = 7,4$ Гц), 3,41 (д, 6H, $J = 11,0$ Гц), 3,67 (с, 9H), 3,72 (д, 6H, $J = 11,0$ Гц), 6,81-6,98 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 7,02-7,21 (перекрывающиеся сигналы, 21H). Рассчитано (%) для $\text{C}_{81}\text{H}_{81}\text{NO}_9\text{S}_9$: С, 64,81; Н, 5,44; N, 0,93; S, 19,22. Найдено: С, 64,57; Н, 5,63; N, 0,95; S, 19,11. MALDI-MS: найдено m/z 1501,12; рассчитано $[\text{M}^+]$ 1501,10.

трис{4-[5''-(2-гексил-5,5-диметил-1,3-диоксан-2-ил)-2,2':5',2''-терти-ен-5-ил]-2-метоксифенил}амин (23d). Синтез соединения **23d** проводили аналогично методике синтеза **5** используя соединение **22b** (3,6 г, 6,3 ммоль), *трис*(4-бromo-2-метоксифенил)амин (1,0 г, 1,8 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (218 мг, 0,2 ммоль), толуол (60 мл), этанол (6 мл) и 2 М р-р Na₂CO₃ (9,4 мл). Чистый продукт 2,04 г (70% от теории) был получен очисткой методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол). T_{пл} = 92-93°C. ЯМР ¹H (250 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 0,66 (с, 9H), 0,82 (т, 9H, J = 6,7 Гц), 1,19–1,48 (перекрывающиеся сигналы, 33H), 1,72–2,01 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 3,40 (д, 6H, J = 11,0 Гц), 3,67 (с, 9H), 3,70 (д, 6H, J = 11,0 Гц), 6,87 (д, 6H, J = 3,7 Гц), 7,04–7,20 (перекрывающиеся сигналы, 21H). Вычислено (%) для C₉₃H₁₀₅NO₉S₉: C, 66,91; H, 6,34; N, 0,84; S, 17,29. Найдено: C, 66,87; H, 6,53; N, 0,89; S, 17,12. MALDI-MS: найдено m/z 1669,32; вычислено [M⁺] 1669,41.

5',5'',5'''-[нитрилотрис(3-метокси-4,1-фенилен)]трис(2,2'-битиофен-5-карбальдегид) (24a). Синтез соединения **24a** проводили аналогично методике синтеза **8d** используя 1 М HCl (9,0 мл), соединение **23a** (3,4 г, 2,9 ммоль), ТГФ (90 мл). Получили соединение **24a** (2,5 г, 95% от теории). T_{пл} = 194-196°C. ЯМР ¹H (250 МГц, DMSO-d₆, δ, м.д.): 3,62 (с, 9H), 6,67 (д, 3H, J = 8,3 Гц), 7,16 (дд, 3H, J₁ = 1,8 Гц, J₂ = 8,2 Гц), 7,30 (д, 3H, J = 2,1 Гц), 7,53 (д, 3H, J = 4,0 Гц), 7,57 (дд, 6H, J₁ = 4,0 Гц, J₂ = 11,9 Гц), 7,98 (д, 3H, J = 4,0 Гц), 9,87 (с, 3H). Вычислено (%) для C₄₈H₃₃NO₆S₆: C, 63,20; H, 3,65; N, 1,54; S, 21,09. Найдено: C, 63,31; H, 3,56; N, 1,58; S, 21,18. MALDI-MS: найдено m/z 912,76; вычислено [M⁺] 912,17.

1,1',1''-{нитрилотрис[(3-метокси-4,1-фенилен)-2,2'-битиен-5',5-диил]}триэтанол (24b). Синтез соединения **24b** проводили аналогично методике синтеза **8d** используя 1 М HCl (5,5 мл), соединение **23b** (3,0 г, 2,8 ммоль), ТГФ (20 мл). Получили соединение **24b** (2,3 г, 86% от теории). ЯМР ¹H (250 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 2,54 (с, 9H), 3,67 (с, 9H), 6,85 (д, 3H, J = 9,1 Гц), 7,02–7,14 (перекр. пики, 6H), 7,16 (д, 3H, J = 4,3 Гц), 7,20 (д, 3H, J = 4,3 Гц), 7,27 (д, 3H, J = 3,7 Гц), 7,58 (д, 3H, J = 4,3 Гц). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ [м.д.] 26,65; 56,13; 110,17; 118,59; 123,59; 123,88; 124,99; 126,75; 129,91; 133,55; 134,88; 137,12; 142,28; 145,81; 146,03; 153,33; 190,38. Вычислено (%) для C₅₁H₃₉NO₆S₆: C, 64,19; H, 4,12; N, 1,47; S, 20,16. Найдено: C, 64,27; H, 4,26; N, 1,46; S, 20,21.

1,1',1''-{нитрилотрис[(3-метокси-4,1-фенилен)-2,2':5',2''-тертиен-5'',5-диил]}трипропан-1-он (24c). Синтез соединения **24c** проводили аналогично методике

синтеза **8d** используя 1 М HCl (4,5 мл), соединение **23c** (3,35 г, 2,2 ммоль), ТГФ (67 мл). Получили соединение **24c** (2,45 г, 87% от теории). $T_{пл} = 256-257^{\circ}\text{C}$. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1,21 (т, 9H, $J = 7,0$ Гц), 2,85-2,98 (м, 6H, $M = 4$, $J = 7,3$ Гц), 3,67 (с, 9H), 6,85 (д, 3H, $J = 8,5$ Гц), 7,07–7,09 (перекр. пики, 4H), 7,11 (д, 4H, $J = 3,7$ Гц), 7,14 (д, 4H, $J = 3,7$ Гц), 7,18 (д, 4H, $J = 3,7$ Гц), 7,21 (перекр. пики, 1H), 7,22-7,24 (перекр. пики, 4H), 7,59 (д, 3H, $J = 4,0$ Гц). Вычислено (%) для $\text{C}_{66}\text{H}_{51}\text{NO}_6\text{S}_9$: С, 63,79; Н, 4,14; N, 1,13; S, 23,22. Найдено: С, 63,31; Н, 4,26; N, 1,22; S, 23,58. MALDI-MS: найдено m/z 1242,42; вычислено $[\text{M}^+]$ 1242,51.

1,1',1''-{нитрилотрис[(3-метокси-4,1-фенилен)-2,2':5',2''-тертиен-5'',5-диил]}тергептан-1-он (24d). Синтез соединения **24d** проводили аналогично методике синтеза **8d** используя 1 М HCl (2,7 мл), соединение **23d** (1,52 г, 0,9 ммоль), ТГФ (55 мл). Получили соединение **24d** (1,17 г, 91% от теории). $T_{пл} = 245-247^{\circ}\text{C}$. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0,85 (т, 9H, $J = 6,7$ Гц), 1,22-1,47 (перекр. пики, 24H), 2,00 (т, 6H, $J = 7,3$ Гц), 3,67 (с, 9H), 6,89 (д, 3H, $J = 3,7$ Гц), 6,98–7,09 (перекр. пики, 9H), 7,11-7,18 (перекр. пики, 12H), 7,48 (д, 3H, $J = 4,1$ Гц). Вычислено (%) для $\text{C}_{78}\text{H}_{75}\text{NO}_6\text{S}_9$: С, 66,40; Н, 5,36; N, 0,99; S, 20,45. Найдено: С, 66,48; Н, 5,49; N, 1,01; S, 21,01.

трис{4-[5'-(1,1-дицианоэт-1-ен-2-ил)-2,2'-битиен-5-ил]-2-метоксифенил}амин N(Ph-OMe-2T-DCV)₃. Синтез олигомера **N(Ph-OMe-2T-DCV)₃** проводили аналогично методике синтеза **Ph₂N(Ph-T-DCV-Ph)** используя соединение **24a** (0,74 г, 0,8 ммоль), малонитрил (0,32 г, 4,9 ммоль) и абс. пиридин (15 мл). Олигомер **N(Ph-OMe-2T-DCV)₃** был получен в виде черного порошка (0,43 г, 51% от теории). $T_{пл} = 200^{\circ}\text{C}$. ЯМР ^1H (250 МГц, $\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 3,62 (с, 9H), 6,75 (д, 3H, $J = 8,6$ Гц), 7,18–7,24 (перекр. пики, 3H), 7,29–7,34 (перекр. пики, 3H), 7,61 (т, 6H, $J = 3,7$ Гц), 7,70 (д, 3H, $J = 3,7$ Гц), 7,88 (д, 3H, $J = 4,3$ Гц), 8,61 (с, 3H). Вычислено (%) для $\text{C}_{57}\text{H}_{33}\text{N}_7\text{O}_3\text{S}_6$: С, 64,81; Н, 3,15; N, 9,28; S, 18,21. Найдено: С, 64,59; Н, 3,24; N, 9,11; S, 18,36. MALDI-MS: найдено m/z 1056,68; вычислено $[\text{M}^+]$ 1056,21.

2,2',2''-{нитрилотрис[(3-метокси-4,1-фенилен)-2,2'-битиен-5',5-диилэт-1-ил-1-илиден]}трималонитрил (N(Ph-OMe-2T-DCV-Me)₃). Синтез олигомера **N(Ph-OMe-2T-DCV-Me)₃** проводили аналогично методике синтеза **Ph₂N(Ph-T-DCV-Ph)** используя соединение **24b** (2,4 г, 2,5 ммоль), малонитрил (1,17 г, 4,9 ммоль) и абс. пиридин (50 мл). Олигомер **N(Ph-OMe-2T-DCV-Me)₃** был получен в виде черного порошка (1,82 г,

67% от теории). ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 2,67 (с, 9H), 3,68 (с, 9H), 6,87 (д, 3H, $J = 7,9$ Гц), 7,07-7,15 (перекр. пики, 6H), 7,23-7,25 (перекр. пики, 3H), 7,26 (д, 3H, $J = 4,3$ Гц), 7,35 (д, 3H, $J = 4,3$ Гц), 7,94 (д, 3H, $J = 4,3$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ [м.д.] 23,18; 56,15; 110,17; 114,14; 114,69; 118,68; 123,92; 124,66; 125,06; 127,82; 129,69; 133,68; 135,56; 135,78; 137,28; 147,17; 153,37; 161,12. Вычислено (%) для $\text{C}_{60}\text{H}_{39}\text{N}_7\text{O}_3\text{S}_6$: С, 65,61; Н, 3,58; N, 8,93; S, 17,51. Найдено: С, 65,82; Н, 3,72; N, 8,71; S, 17,29. MALDI-MS: найдено m/z 1097,01; вычислено $[\text{M}^+]$ 1097,14.

трис{4-[5''-(1,1-дицианобут-1-ен-2-ил)-2,2':5',2''-тертиен-5-ил]-2-метоксифенил}амин ($\text{N}(\text{Ph-OМе-3Т-DCV-Et})_3$). Синтез олигомера $\text{N}(\text{Ph-OМе-3Т-DCV-Et})_3$ проводили аналогично методике синтеза $\text{Ph}_2\text{N}(\text{Ph-T-DCV-Ph})$ используя соединение **24c** (2,1 г, 1,7 ммоль), малонитрил (0,56 г, 8,5 ммоль) и абс. пиридин (60 мл). Олигомер $\text{N}(\text{Ph-OМе-2Т-DCV-Me})_3$ был получен в виде черного порошка (0,40 г, 18% от теории). $T_{\text{пл}} = 243^\circ\text{C}$. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1,34 (т, 9H, $J = 7,3$ Гц), 2,92 (м, 6H, $M = 4$, $J = 7$ Гц), 3,68 (с, 9H), 6,86 (д, 3H, $J = 8,6$ Гц), 7,04-7,13 (перекр. пики, 6H), 7,14 (д, 3H, $J = 3,7$ Гц), 7,18-7,23 (перекр. пики, 6H), 7,26-7,28 (перекр. пики, 3H), 7,29 (д, 3H, $J = 3,7$ Гц), 7,96 (д, 3H, $J = 3,7$ Гц). Вычислено (%) для $\text{C}_{75}\text{H}_{51}\text{N}_7\text{O}_3\text{S}_9$: С, 64,95; Н, 3,71; N, 7,07; S, 20,81. Найдено: С, 64,39; Н, 3,64; N, 7,20; S, 20,34. MALDI-MS: найдено m/z 1386,71; вычислено $[\text{M}^+]$ 1386,84.

трис{4-[5''-(1,1-дицианоокт-1-ен-2-ил)-2,2':5',2''-тертиен-5-ил]-2-метоксифенил}амин ($\text{N}(\text{Ph-OМе-3Т-DCV-Hex})_3$). Синтез олигомера $\text{N}(\text{Ph-OМе-3Т-DCV-Hex})_3$ проводили аналогично методике синтеза $\text{Ph}_2\text{N}(\text{Ph-T-DCV-Ph})$ используя соединение **24d** (1,0 г, 0,7 ммоль), малонитрил (0,33 г, 5,0 ммоль) и абс. пиридин (45 мл). Олигомер $\text{N}(\text{Ph-OМе-3Т-DCV-Hex})_3$ был получен в виде черного порошка (0,70 г, 70% от теории). $T_{\text{пл}} = 173^\circ\text{C}$. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0,87 (т, 9H, $J = 6,7$ Гц), 1,29-1,51 (перекр. пики, 18H), 1,63-1,76 (перекр. пики, 6H), 2,88 (т, 6H, $J = 7,3$ Гц), 3,68 (с, 9H), 6,86 (д, 3H, $J = 8,6$ Гц), 7,06-7,25 (перекр. пики, 18H), 7,29 (д, 3H, $J = 3,7$ Гц), 7,94 (д, 3H, $J = 4,3$ Гц). Вычислено (%) для $\text{C}_{87}\text{H}_{75}\text{N}_7\text{O}_3\text{S}_9$: С, 67,19; Н, 4,86; N, 6,30; S, 18,56. Найдено: С, 67,09; Н, 4,93; N, 6,22; S, 18,31. MALDI-MS: найдено m/z 1555,21; вычислено $[\text{M}^+]$ 1555,16.

3,6-бис[5'-(2-гексил-5,5-диметил-1,3-диоксан-2-ил)-2,2'-битиен-5-ил]-9-{4-[5'-(2-гексил-5,5-диметил-1,3-диоксан-2-ил)-2,2'-битиен-5-ил]фе-нил}-9H-карбазола

(25a). Синтез соединения **25a** проводили аналогично методике синтеза **5** используя соединение **11** (4,6 г, 9,5 ммоль), 3,6-дибром-9-(4-бромфенил)-9H-карбазола (**s-CBZ**) (1,26 г, 2,6 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (330 мг, 0,28 ммоль), толуол (100 мл), этанол (10 мл) и 2 М р-р Na₂CO₃ (14,2 мл). Чистый продукт 2,45 г (70% от теории) был получен очисткой методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: смесь толуол: гексан, 1:1). ЯМР ¹H (250 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 0,67 (с, 9H), 0,79-0,91 (перекрывающиеся сигналы, 9H), 1,16-1,36 (перекрывающиеся сигналы, 27H), 1,38-1,52 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 1,79-1,96 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 3,42 (д, 6H, *J* = 11,0 Гц), 3,74 (д, 6H, *J* = 11,00 Гц), 6,85-6,93 (перекрывающиеся сигналы, 3H), 7,08-7,18 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 7,28 (д, 2H, *J* = 3,8 Гц), 7,32 (д, 1H, *J* = 3,8 Гц), 7,42 (д, 2H, *J* = 8,5 Гц), 7,56 (д, 2H, *J* = 8,4 Гц), 7,66 (д, 1H, *J* = 1,9 Гц), 7,69 (д, 1H, *J* = 1,8 Гц), 7,82 (д, 2H, *J* = 8,5 Гц), 8,37 (д, 2H, *J* = 1,6 Гц). ЯМР ¹³C (75 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 14,09; 21,94; 22,64; 22,84; 23,18; 29,34; 29,86; 31,84; 45,03; 71,92; 100,37; 110,45; 117,58; 122,94; 123,00; 123,51; 123,88; 124,44; 124,49; 124,58; 126,92; 127,26; 133,53; 135,92; 136,29; 137,30; 137,54; 137,80; 140,72; 141,68; 143,43; 144,00; 144,16. Рассчитано (%) для C₇₈H₉₁NO₆S₆: C, 70,39; H, 6,89; N, 1,05; S, 14,45. Найдено: C, 70,57; H, 6,70; N, 1,19; S, 14,66.

1-(5'-{4-[3,6-бис(5'-гептаноил-2,2'-битиен-5-ил)-9H-карбазол-9-ил]фенил}-2,2'-битиен-5-ил)гептан-1-он (26a). Синтез соединения **26a** проводили аналогично методике синтеза **8d** используя 1 М HCl (3,0 мл), соединение **25a** (1,35 г, 1,0 ммоль), ТГФ (20 мл). Получили соединение **26a** (1,04 г, 95% от теории). ЯМР ¹H (250 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 0,81-0,99 (перекрывающиеся сигналы, 9H), 1,24-1,48 (перекрывающиеся сигналы, 18H), 1,68-1,84 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 2,80-2,96 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 7,18-7,23 (перекрывающиеся сигналы, 3H), 7,29-7,39 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 7,42 (д, 2H, *J* = 8,6 Гц), 7,55-7,71 (перекрывающиеся сигналы, 7H), 7,82 (д, 2H, *J* = 8,6 Гц), 8,37 (д, 2H, *J* = 1,2 Гц). Рассчитано (%) для C₆₃H₆₁NO₃S₆: C, 70,55; H, 5,73; N, 1,31; S, 17,94. Найдено: C, 70,76; H, 5,51; N, 1,19; S, 17,66.

{1-[5'-(4-{3,6-бис[5'-(2,2-дициано-1-гексил)-2,2'-битиен-5-ил]-9H-карбазол-9-ил}фенил)-2,2'-битиен-5-ил]гептилиден}малононитрил (s-CBZ(2T-DCV-Hex)₃). Синтез олигомера **s-CBZ(2T-DCV-Hex)₃** проводили аналогично методике синтеза **Ph₂N(Ph-T-DCV-Ph)** используя соединение **26a** (0,95 г, 0,9 ммоль), малононитрил (0,41 г, 6,2 ммоль) и абс. пиридин (21 мл). Олигомер **s-CBZ(2T-DCV-Hex)₃** был получен в виде черного порошка (0,9 г, 82% от теории). ЯМР ¹H (250 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 0,84-0,95

(перекрывающиеся сигналы, 9H), 1,26-1,38 (перекрывающиеся сигналы, 12H), 1,39-1,52 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 1,60-1,78 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 2,73-3,01 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 7,21 (д, 2H, $J = 4,1$ Гц), 7,26-7,46 (перекрывающиеся сигналы, 9H), 7,44 (д, 2H, $J = 8,5$ Гц), 7,51-7,57 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 7,78 (д, 2H, $J = 8,5$ Гц), 7,87 (д, 2H, $J = 4,3$ Гц), 7,92 (д, 1H, $J = 4,3$ Гц), 8,23 (д, 2H, $J = 1,5$ Гц). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 13,98; 22,44; 29,22; 30,49; 31,24; 37,32; 75,97; 110,59; 113,72; 113,89; 114,59; 114,78; 117,64; 123,52; 123,80; 124,41; 124,59; 125,06; 126,21; 127,00; 127,19; 127,66; 132,71; 133,37; 133,80; 135,02; 135,30; 135,46; 136,56; 140,76; 144,97; 146,12; 146,96; 147,47; 166,14; 166,35. Рассчитано (%) для $\text{C}_{72}\text{H}_{61}\text{N}_7\text{S}_6$: С, 71,08; Н, 5,05; N, 8,06; S, 15,81. Найдено: С, 71,18; Н, 5,13; N, 7,96, С, 15,75.

2,7-бис[5'-(2-гексил-5,5-диметил-1,3-диоксан-2-ил)-2,2'-битиен-5-ил]-9-{4-[5'-(2-гексил-5,5-диметил-1,3-диоксан-2-ил)-2,2'-битиен-5-ил]фенил}-9H-карбазол (25b). Синтез соединения **25b** проводили аналогично методике синтеза **5** используя соединение **11** (2,3 г, 4,65 ммоль), 3,6-дибром-9-(4-бромфенил)-9H-карбазола (**t-CBZ**) (0,62 г, 1,3 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (160 мг, 0,14 ммоль), толуол (50 мл), этанол (5 мл) и 2 М р-р Na_2CO_3 (7 мл). Чистый продукт 1,2 г (70% от теории) был получен очисткой методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: смесь толуол: гексан, 1:1). ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0,58-0,74 (перекрывающиеся сигналы, 9H), 0,80-0,89 (перекрывающиеся сигналы, 9H), 1,13-1,30 (перекрывающиеся сигналы, 27H), 1,36-1,48 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 1,81-1,90 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 3,33-3,52 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 3,64-3,82 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 6,85 (д, 2H, $J = 3,7$ Гц), 6,90 (д, 1H, $J = 3,7$ Гц), 7,05-7,18 перекрывающиеся сигналы, 6H), 7,27-7,29 (перекрывающиеся сигналы, 1H), 7,37 (д, 1H, $J = 4,0$ Гц), 7,54-7,67 (перекрывающиеся сигналы, 7H), 7,88 (д, 2H, $J = 8,6$ Гц), 8,08 (д, 2H, $J = 8,0$ Гц). Рассчитано (%) для $\text{C}_{78}\text{H}_{91}\text{NO}_6\text{S}_6$: С, 70,39; Н, 6,89; N, 1,05; S, 14,45. Найдено: С, 70,51; Н, 6,73; N, 1,02, С, 14,68.

1-(5'-{4-[2,7-бис(5'-гептаноил-2,2'-битиен-5-ил)-9H-карбазол-9-ил]фенил}-2,2'-битиен-5-ил)гептан-1-он (26b). Синтез соединения **26b** проводили аналогично методике синтеза **8d** используя 1 М HCl (2,0 мл), соединение **25b** (0,9 г, 0,7 ммоль), ТГФ (17 мл). Получили соединение **26b** (0,69 г, 96% от теории). ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0,84-0,95 (перекрывающиеся сигналы, 9H), 1,24-1,41 (перекрывающиеся сигналы, 18H), 1,66-1,83 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 2,78-2,95 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 7,15 (д, 2H, $J = 3,97$ Гц), 7,23 (д, 1H, $J = 3,97$ Гц), 7,26-7,45 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 7,47-

7,70 (перекрывающиеся сигналы, 9H), 7,88 (д, 2H, $J = 8,24$ Гц), 8,07 (д, 2H, $J = 8,54$ Гц). Рассчитано (%) для $C_{63}H_{61}NO_3S_6$: С, 70,55; Н, 5,73; N, 1,31; S, 17,94. Найдено: С, 70,72; Н, 5,58; N, 1,21, С, 17,74.

{1-[5'-(4-{2,7-бис[5'-(2,2-дициано-1-гексилвинил)-2,2'-битиен-5-ил]-9H-карбазол-9-ил}фенил)-2,2'-битиен-5-ил]гептилиден}малононитрил (t-CBZ(2T-DCV-Hex)₃). Синтез олигомера **t-CBZ(2T-DCV-Hex)₃** проводили аналогично методике синтеза **Ph₂N(Ph-T-DCV-Ph)** используя соединение **26b** (0,57 г, 0,53 ммоль), малононитрил (0,24 г, 3,7 ммоль) и абс. пиридин (12 мл). Олигомер **t-CBZ(2T-DCV-Hex)₃** был получен в виде черного порошка (0,43 г, 67% от теории). ЯМР ¹H (250 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 0,85-0,97 (ушир. сигнал, 9H), 1,27-1,49 (перекр. сигналы, 18H), 1,65-1,79 (уширенный сигнал, 6H), 2,85-3,00 (уширенный сигнал, 6H), 7,29-7,62 (перекр. сигналы, 13H), 7,64 (д, 2H, $J = 8,2$ Гц), 7,89-8,02 (уширенный сигнал, 5H), 8,11 (д, 2H, $J = 8,9$ Гц). ЯМР ¹³C (75 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 13,97; 22,43; 29,19; 30,45; 31,26; 37,41; 76,40; 106,63; 113,72; 113,82; 114,58; 114,69; 118,94; 121,06; 123,26; 124,51; 124,75; 125,13; 127,50; 131,64; 133,01; 134,21; 135,10; 135,12; 135,17; 135,50; 136,66; 141,72; 145,00; 146,12; 146,59; 147,25; 166,27; 166,40. Рассчитано (%) для $C_{72}H_{61}N_7S_6$: С, 71,08; Н, 5,05; N, 8,06; S, 15,81. Найдено: С, 71,21; Н, 5,17; N, 7,96, С, 15,69.

трис{4-[5'-(5,5-диметил-1,3-диоксан-2-ил)-2,2'-битиен-5-ил]фенил}амин (27). Синтез соединения **27** проводили аналогично методике синтеза **5** используя соединение **20a** (2,8 г, 6,9 ммоль), трис(4-бромфенил)амин (0,92 г, 1,91 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (238 мг, 0,20 ммоль), толуол (50 мл), этанол (5 мл) и 2 М р-р Na₂CO₃ (10 мл). Чистый продукт 1,7 г (81% от теории) был получен очисткой методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: толуол : этилацетат = 20 : 1). T_{пл} = 247-248°C. ЯМР ¹H (250 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 0,8 (с, 9H), 1,28 (с, 9H), 3,61 (д, 6H, $J = 11,0$ Гц), 3,74 (д, 6H, $J = 11,0$ Гц), 5,61 (с, 3H), 7,01-7,06 (перекр, пики, 6H), 7,09-7,17 (перекр, пики, 12H), 7,46 (д, 6H, $J = 8,5$ Гц). Вычислено (%) для $C_{60}H_{57}NO_6S_6$: С, 66,70; Н, 5,32; N, 1,30; S, 17,80. Найдено: С, 66,57; Н, 5,33; N, 1,27; S, 17,81. MALDI-MS: найдено m/z 1080,63; вычислено [M⁺] 1080,51.

трис[4-(5-формил-2,2'-битиофен-5-ил)фенил]амин (28). Синтез соединения **28** проводили аналогично методике синтеза **8d** используя 1 М HCl (3,0 мл), соединение **27** (0,8 г, 0,8 ммоль), ТГФ (20 мл). Получили соединение **28** (0,61 г, 95% от теории). ЯМР ¹H

(250 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 7,14 (д, 6H, $J = 8,7$ Гц), 7,21 (д, 3H, $J = 3,7$ Гц), 7,25 (д, 3H, $J = 3,7$ Гц), 7,32 (д, 3H, $J = 3,7$ Гц), 7,51 (д, 6H, $J = 8,7$ Гц), 7,66 (д, 3H, $J = 3,7$ Гц), 9,85 (с, 3H). Вычислено (%) для C₄₅H₂₇NS₆: С, 65,75; Н, 3,31; N, 1,70; S, 23,40. Найдено: С, 65,88; Н, 3,27; N, 1,66; S, 23,30.

(5Z,5'Z)-5,5'-{[(4-{5'-[(E)-(3-этил-4-оксо-2-тиоко-1,3-тиазолидин-5-илиден)метил]-2,2'-битиен-5-ил}фенил)имино]бис[4,1-фенилен-2,2'-битиен-5',5-диил(Z)метилилиден]}бис(3-этил-2-тиоксо-1,3-тиазолидин-4-он) (N(Ph-2T-Rh-Et)₃). Синтез олигомера N(Ph-2T-Rh-Et)₃ проводили аналогично методике синтеза Ph₂N(Ph-T-DCV-Ph) используя соединение **28** (0,48 г, 0,6 ммоль), *n*-этилроданин (0,56 г, 3,5 ммоль) и абс. пиридин (15 мл). Олигомер N(Ph-2T-Rh-Et)₃ получен в виде черного порошка (0,37 г, 50% от теории). ЯМР ¹H (250 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 1,25 (т, 9H, $J = 7,0$ Гц), 4,10-4,24 (перекр, пики, 6H), 6,85 (д, 3H, $J = 8,9$ Гц), 7,06–7,15 (перекр, пики, 6H), 7,19–7,25 (перекр, пики, 6H), 7,28-7,34 (дд, 6H, $J_1 = 3,7$ Гц, $J_2 = 8,0$ Гц), 7,52 (д, 3H, $J = 8,9$ Гц), 7,82 (с, 3H). Вычислено (%) для C₆₀H₄₂N₄O₃S₁₂: С, 57,57; Н, 3,38; N, 4,48; S, 30,74. Найдено: С, 57,49; Н, 3,29; N, 4,41; S, 30,70. MALDI-MS: найдено *m/z* 1251,60; вычислено [M⁺] 1251,79.

(5Z,5'Z)-5,5'-{[(4-{5'-[(E)-(3-этил-4-оксо-2-тиоксо-1,3-тиазолидин-5-илиден)метил]-2,2'-битиен-5-ил}фенил)имино]бис[4,1-фенилен-2,2'-битиен-5',5-диил(Z)метилилиден]}бис(3-этил-2-тиоксо-1,3-тиазолидин-4-он) (N(Ph-OMe-2T-Rh-Et)₃). Синтез олигомера N(Ph-OMe-2T-Rh-Et)₃ проводили аналогично методике синтеза Ph₂N(Ph-T-DCV-Ph) используя соединение **23a** (0,5 г, 0,5 ммоль), *N*-этилроданин (0,40 г, 2,7 ммоль) и абс. пиридин (17 мл). Олигомер N(Ph-OMe-2T-Rh-Et)₃ получен в виде черного порошка (0,48 г, 65% от теории). ЯМР ¹H (250 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 1,28 (т, 9H, $J = 7,00$ Гц), 3,68 (с, 9H), 4,08-4,27 (перекр. пики, 6H), 6,85 (д, 3H, $J = 8,9$ Гц), 7,05–7,16 (перекр. пики, 6H), 7,20–7,25 (перекр. пики, 6H), 7,27-7,35 (дд, 6H, $J_1 = 3,7$ Гц, $J_2 = 7,9$ Гц), 7,82 (с, 3H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ [м.д.] 12,23; 39,86; 55,90; 109,74; 118,31; 120,25; 123,52; 124,46; 124,78; 124,89; 126,35; 129,62; 134,44; 135,30; 136,18; 136,83; 145,52; 145,62; 153,08; 167,14; 191,75. Вычислено (%) для C₆₃H₄₈N₄O₆S₁₂: С, 56,39; Н, 3,61; N, 4,18; S, 28,67. Найдено: С, 56,35; Н, 3,65; N, 4,19; S, 28,70. MALDI-MS: найдено *m/z* 1341,61; вычислено [M⁺] 1341,88.

2.3. Методы исследования и физико-химического анализа

^1H ЯМР спектры регистрировали на спектрометре Bruker “WP-250 SY” (250,13 МГц). В качестве стандарта сравнения использовали остаточный сигнал растворителя CDCl_3 (7,25 м.д.) и DMSO-d_6 (2,50 м.д.). ^{13}C ЯМР спектры регистрировали на спектрометре «Bruker Avance II 300” (75,48 МГц). Спектры обрабатывали с использованием программы “ACDLABS”.

Масс-спектры (MALDI) были зарегистрированы на приборе Autoflex II (FWHM 18000) Bruker, оснащенный азотным лазером (рабочая длина волны 337 нм) и времяпролетным детектором в режиме отражения. В качестве матрицы использовали 2,5-дигидроксибензойную кислоту (Acros, 99%) и α -циано-4-гидроксикоричную кислоту (Acros, 99%).

Аналитический ГПХ-анализ проводили на приборе “Shimadzu” (Япония), детекторы – рефрактометр RID-10A и диодная матрица SPD-M10AVP, на колонке “Phenomenex”(США) 7,8x300 мм, заполненной сорбентом “Phenogel” с размерами пор 500Å, а качестве элюента использовали ТГФ со скоростью потока 1 мл/мин.

Элементный анализ элементов С, Н, N, проводили с помощью автоматического анализатора СНN CE1106 (Италия). Для анализа содержания серы применяли титрование по методу осаждения с использованием BaCl_2 .

Конденсацию Кнёвенагеля проводили в системе микроволнового синтеза «Discovery» (СЕМ, США), используя стандартный метод, открытый сосуд.

Препаративную очистку методом колоночной хроматографии проводили с использованием силикагеля 60 («Merck», зернистость 40-60 мкм).

Спектры поглощения регистрировали с помощью абсорбционного спектрометра Shimadzu UV 2501 PC от 350 до 1100 нм. Все измерения проводили при комнатной температуре в разбавленных растворах (10^{-5} М) ТГФ. Пленки отливали из растворов ТГФ на кварцевой подложке.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) образцов проводили на приборе Mettler Toledo DSC30 в токе азота (50 мл/мин) со скоростью нагрев/охлаждение 20°C/мин для всех образцов, кроме **Ph₂N(Ph-T-DCV-Ph)**, **Ph₂N(Ph-2T-DCV-Ph)**, **Ph₂N(Ph-3T-DCV-Ph)**, анализ которых проводили на приборе Mettler Toledo DSC-822e, со скоростью нагрева 20°C/мин в аргоне.

Термогравиметрический анализ (ТГА) всех образцов, кроме **Ph₂N(Ph-T-DCV-Ph)**, **Ph₂N(Ph-2T-DCV-Ph)**, **Ph₂N(Ph-3T-DCV-Ph)**, проводили на приборе Mettler Toledo TG50 при скорости нагревания 10°C/мин в температурном интервале 30 ÷ 700°C, вес навесок от 1 до 150 мг с точностью определения веса образца до 1 мкг, измерения проводились в токе азота (скорость потока 200 мл/мин) и на воздухе. ТГА образцов **Ph₂N(Ph-T-DCV-Ph)**, **Ph₂N(Ph-2T-DCV-Ph)**, **Ph₂N(Ph-3T-DCV-Ph)** проводили с помощью прибора Derivatograph-C (MOM, Венгрия) со скоростью нагрева 10°C/мин на воздухе и в аргоне.

Электрохимические свойства изучались методом циклической вольтамперометрии. Исследуемые образцы наносили на стеклянный углеродный электрод, используемый в качестве рабочего электрода. Измерения проводили в растворе ацетонитрила с использованием 0,1 М тетрабутиламмония гексафторфосфата (Bu₄NPF₆) потенциостатом IPC-Pro M. Скорость сканирования составляла 200 мВ/с. Потенциалы измерялись относительно насыщенного каломельного электрода. Значения ВЗМО и НСМО были рассчитаны с использованием первых стандартных формальных потенциалов окисления и восстановления, полученных из экспериментов ЦВА в пленках, в соответствии со следующими уравнениями: НСМО = $e(\varphi_{\text{вос}} + 4,40)$ (эВ) и ВЗМО = $-e(\varphi_{\text{ок}} + 4,40)$ (эВ).

Структуру изучаемых соединений и образованных ими фаз исследовали методом рентгеновского рассеяния в больших и малых углах при помощи системы *S3-Micropix (Hecus)* (CuK_α-излучение, $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$). Для формирования рентгеновского пучка использовали брэгговские зеркала *Fox 3D*, диаметр формирующих щелей в коллиматоре Кратки выбирали равным 0.1 и 0.2 мм соответственно, позволяющем осуществить надежное измерение интенсивности рентгеновского рассеяния в диапазоне волновых векторов $q = 0.003 \div 1.9 \text{ \AA}^{-1}$. Регистрацию рентгеновского пучка осуществляли детекторами двух типов: двумерным *Pilatus 100K* и линейным *PSD-50*. Время накопления, в зависимости от интенсивности рассеянного пучка, варьировали в интервале от 600 до 5000 секунд. Кроме того, рентгеновскую дифракцию в больших углах в режиме «на просвет» изучали с помощью порошкового дифрактометра *Bruker D8 Advance* (CuK_α-излучение, $\lambda = 1.5408 \text{ \AA}$, двумерный детектор *Vantec*).

Для молекулярного моделирования синтезированных соединений использовали вычислительный комплекс *Accelrys Materials Studio*.

Растворимость измеряли из насыщенного раствора в *o*-ДХБ при комнатной температуре. Раствор фильтровали через пористый мембранный фильтр (мембрана PTFE, поры 0,25 мкм) и растворитель выпаривали с использованием роторного испарителя. После этого остаток сушили в вакууме при 130°C до достижения постоянной массы, значение которой использовалось для расчета величины растворимости.

Изготовление фотовольтаических устройств. В 1 мл *o*-дихлорбензола растворяли необходимое количество исследуемого олигомера и PCBM[70] в необходимом массовом соотношении, получая раствор фотоактивного слоя фотоэлемента. Раствор фильтровали через пористый мембранный фильтр (мембрана PTFE, поры 0,25 мкм) и наносили на подложки. Фотоэлементы изготавливали на стеклянных подложках с нанесенным проводящим слоем из оксида индия-олова (ITO), предварительно очищенные толуолом, водой и изопропиловым спиртом. Их покрывали слоем PEDOT-PSS (комплекс поли(3,4-этилендиокситиофена) с полистиролсульфокислотой, 50 нм), выполняющим роль дырочно-транспортного слоя. На слой PEDOT-PSS путем полива подложки раствором наносился фотоактивный слой. На подложке образовывалась гомогенная пленка, толщиной 90 нм. На фотоактивный слой через специальную структурированную маску в вакууме напыляли металлические электроды. Вольтамперные характеристики в темноте и при освещении измерялись в аргоновом боксе, при помощи симулятора солнечного излучения со спектром AM1,5G и интенсивностью падающего излучения 100 мВт/см². Плотность тока короткого замыкания, напряжение холостого хода, фактор заполнения и эффективность фотоэлементов определялись из вольтамперной характеристики при освещении, используя в качестве высокоточного источника Keithley Model 2401.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Синтез звездообразных донорно-акцепторных олигомеров на основе трифениламина и его аналогов и донорно-акцепторных олигомеров с различным числом электроноакцепторных групп

Новые ЗДАО на основе ТФА и его аналогов были получены, опираясь на ранее разработанную в лаборатории методику, основанную на получении звездообразного трикетонного прекурсора и последующей его конденсацией Кнёвенагеля с малонитрилом в растворе пиридина при нагревании микроволновым излучением. [13,15] В ходе выполнения диссертационной работы данная схема была подвержена ряду изменений, направленных на снижение стоимости исходных реагентов и повышение реакционных выходов за счет повышения стабильности промежуточных тиофенсодержащих соединений. Используемые для этого подходы будут представлены при рассмотрении общей схемы синтеза (рисунок 42). В целом, сначала были синтезированы би- и тертиофеновые борорганические прекурсоры с защитными группами на основе 2,2-диметил-1,3-пропандиола (DioX) или этиленгликоля (DoX) (рисунок 42А). Из синтезированных прекурсоров были получены ЗДАО с DCV, алкил-DCV или фенил-DCV группами (рисунок 42В), а также линейные аналоги синтезированных ЗДАО – Д-А олигомеры с одной и двумя Э-А группами (рисунок 42С).

Синтез би- и тертиофеновых прекурсоров состоял из следующих этапов (рисунок 42А): (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 литийорганического производного при пониженной температуре с последующим взаимодействием с ДМФА. В отличие от опубликованной ранее методики формилирования 2,2'-битиофена [106], мы использовали вместо избытка $n\text{-BuLi}$ его эквимолярное **2Т** количество и более разбавленный (в 2,75 раза) раствор реакционной смеси в ТГФ. В результате удалось получить чистый по данным аналитической ГПХ продукт **2Т-С(О)-Н** с характерным сигналом альдегидного протона на спектре ПМР при 9,85 м.д. с выходом 94%, что на 8% выше описанного ранее. Кроме того, нам не

потребовалось применять какую-либо дополнительную очистку, как в публикации [106], так как, выделенный продукт 2Т-С(О)-Н, согласно данным ГПХ и ПМР не содержал примесей.

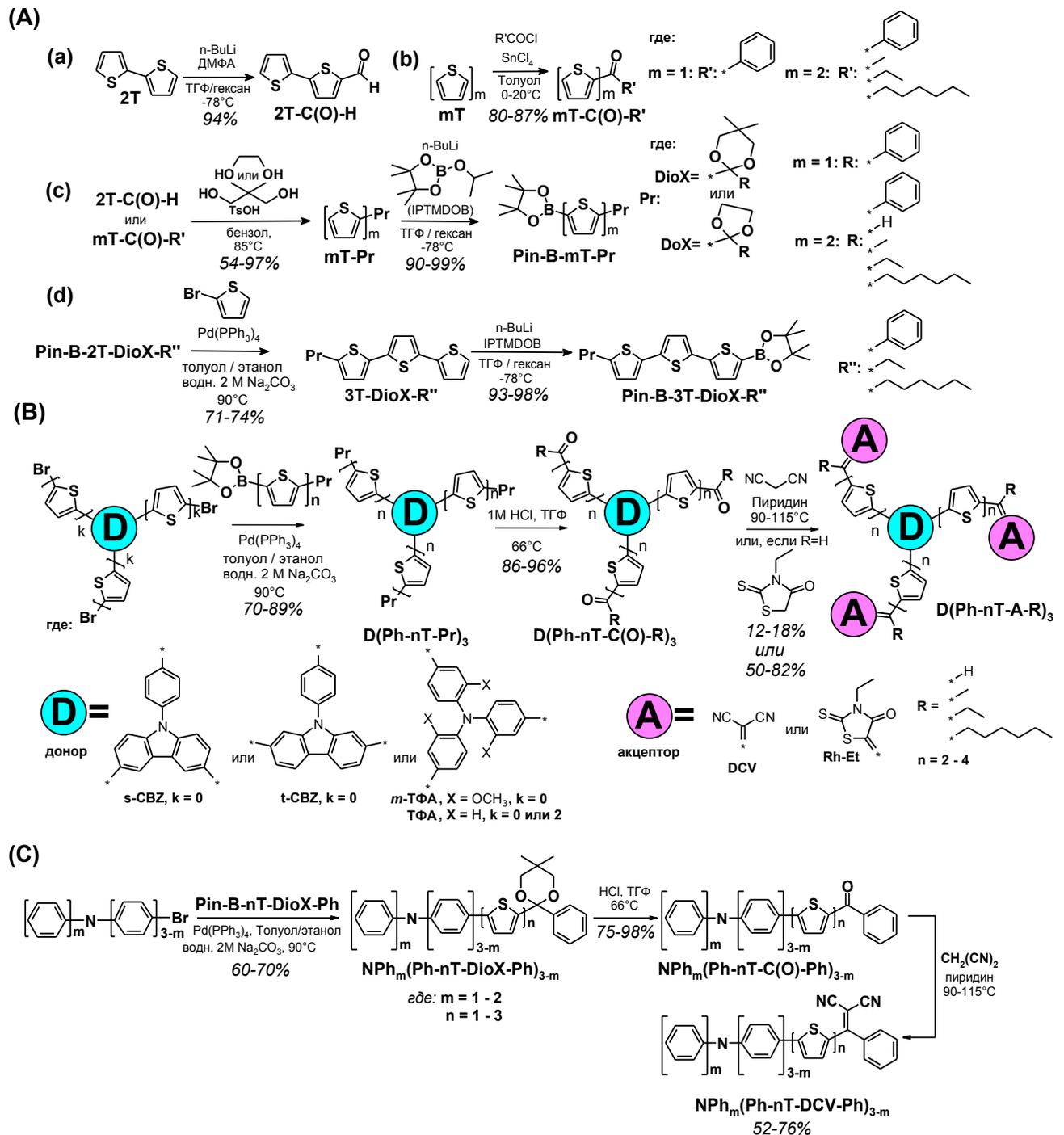


Рисунок 42 – Общая схема синтеза ЗДАО на основе ТФА и его аналогов с DCV, алкил-DCV, фенил-DCV или Rh-Et Э-А группами и различной длиной спейсеров (А,В), а также Д-А олигомеров с различным числом Э-А групп (С)

Ацилирование по Фриделю-Крафтсу тиофена и 2,2'-битиофена (**mT**) соответствующими хлорангидридами карбоновых кислот проводили по известной методике синтеза 1-(2,2'-битиофен-5-ил)гексан-1-она [107], используя в качестве катализатора четыреххлористое олово, в растворе толуола, получая тиофенсодержащие кетоны (**mT-C(O)-R'**) после очистки методом перекристаллизации или колоночной хроматографии с выходом 80-87%. Такой подход получения тиофенсодержащих кетонов позволил отказаться от использования дорогостоящего 5-бром-2,2'-битиофена, используемого в лаборатории ранее для синтеза 2T-C(O)-R.[13, 14] А кетоны с R = -CH₃ и -C₂H₅ были получены с большими выходами (82% и 86% против ранее полученных 72% и 74% соответственно).

Для проведения последующей реакции литиирования, карбонильную группу кетонов **mT-C(O)-R'** и альдегида **2T-C(O)-H** защищали ацетальной или кетальной защитой. Для этого их переводили в ацетальную или кетальную форму взаимодействием с 2,2-диметил-1,3-пропандиолом или этиленгликолем в присутствии *n*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора. Выход очищенных методом колоночной хроматографии чистых ацеталей и кеталей **mT-Pr**, в случае более стабильной диоксановой защиты (на основе 2,2-диметил-1,3-пропандиола [108]) составил 71-97%, а в случае менее стабильной диоксолановой (на основе этиленгликоля) – 54%. [15, 16]

Тиофеновый и битиофеновые борорганические прекурсоры **Pin-B-mT-Pr** были получены литиированием *n*-бутиллитием (*n*-BuLi) соединений **mT-Pr** с последующим взаимодействием полученных литиевых производных с изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксабороланом (IPTMDOB) *in situ*. Выход соединений **Pin-B-mT-Pr** составил 90-99%.

Синтез тертиофеновых борорганических прекурсоров проводили путем увеличения длины олиготиофенового фрагмента **Pin-B-2T-DioX-R''** его взаимодействием с 2-бромтиофеном по реакции металлорганического синтеза в условиях Сузуки [109], хорошо зарекомендовавшей себя при синтезе олиготиофенсодержащих соединений. [110, 111] Выход после очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле тертиофеновых кеталей **3T-DioX-R''** составил 71-74%. Тертиофеновые борорганические прекурсоры **Pin-B-3T-DioX-R''** были получены аналогично тиофеновому и битиофеновым (**Pin-B-mT-Pr**) и их выход составил 93-98%. Такой подход к синтезу тертиофеновых борорганических прекурсоров позволил также исключить использование

дорогостоящего 5-бром-2,2':5',2''-тертиофена, используемого для получения аналогичных соединений ранее. [15]

ЗДАО с DCV, фенил- или алкил-DCV группами были получены из синтезированных прекурсоров в три стадии (рисунок 42В). На первой стадии проводили взаимодействие трибромпроизводных ТФА, *трис*[4-(2,2'-битиен-5-ил)фенил]амин, *м*-ТФА, *s*-CBZ и *t*-CBZ по реакции металлорганического синтеза в условиях Сузуки с соответствующими борорганическими прекурсорами (**Pin-B-mT-Pr** или **Pin-B-3T-DioX-R''**). Выход очищенных методом колоночной хроматографии соединений **D(Ph-nT-Pr)₃** составил от 70% до 89%. Затем проводили снятие защитных диоксановых и диоксолановых групп соляной кислотой в водно-тетрагидрофурановой смеси при перемешивании с нагревом при кипении. В результате с выходом 86-96% были получены звездообразные трикетоны или триальдегиды **D(Ph-nT-C(O)-R)₃**, которые в процессе протекания реакции выпадали в осадок. ЗДАО **N(Ph-T-DCV-Ph)₃**, **N(Ph-2T-DCV-Ph)₃**, **N(Ph-3T-DCV-Ph)₃**, **N(Ph-4T-DCV-Hex)₃**, **s-CBZ(2T-DCV-Hex)₃**, **t-CBZ(2T-DCV-Hex)₃**, **N(Ph-OMe-2T-DCV)₃**, **N(Ph-OMe-2T-DCV-Me)₃**, **N(Ph-OMe-3T-DCV-Et)₃**, **N(Ph-OMe-3T-DCV-Hex)₃**, **N(Ph-2T-Rh-Et)₃** и **N(Ph-OMe-2T-Rh-Et)₃** были получены по реакции конденсации Кнёвенагеля взаимодействием соответствующих звездообразных трикетонов или триальдегидов с избытком малонитрила или *N*-этилроданина в пиридине, играющем роль как основания, так и растворителя. Нагревание реакционной смеси проводили с помощью микроволнового излучения, что позволило сократить время реакции и снизить вероятность образования побочных продуктов. Очистку ЗДАО проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле с последующим осаждением из раствора в смеси ТГФ-толуол гексаном с выходом 50 - 82%, 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, использующихся в качестве элюента для хроматографии.

Для сравнения были также получены линейные Д-А олигомеры с одной и двумя Э-А группами (рисунок 42С). 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. Завершенность вышеописанных реакций контролировали с помощью ГПХ на приборе с диодным матричным детектором. Чистота и химическое строение промежуточных и конечных соединений были доказаны методами ^1H и ^{13}C ЯМР и масс-спектрологии, данными аналитической ГПХ и элементного анализа (см. Экспериментальную часть). [27, 38, 112-121]

Рассмотрим более подробно особенности синтеза каждой серии Д-А олигомеров.

3.1.1. Синтез донорно-акцепторных олигомеров на основе трифениламина с различным числом фенилдициановинильных электроноакцепторных групп и разной длиной олиготиофенового спейсера

Схема синтеза новых Д-А олигомеров на основе ТФА с различным числом электроноакцепторных групп и разной длиной олиготиофенового спейсера представлена на рисунке 43.

Сначала, как и описывалось выше, были получены моно-, би- или тертиофеновые борорганических прекурсоры с DioX защитными группами (рисунок 43А), а затем синтезированы Д-А олигомеры с различным числом Э-А групп и разной длиной олиготиофенового спейсера (рисунок 43Б).

Синтез моно-, би- и тертиофеновых борорганических прекурсоров с DioX защитными группами состоял из трех последовательных этапов (рисунок 43А): (а) ацилирование тиофена и 2,2'-битиофена; (б) синтез тиофеновых и битиофеновых борорганических прекурсоров; (с) синтез тертиофенового борорганического прекурсора.

Ацилирование тиофена и 2,2'-битиофена (**1a,b**) бензоилхлоридом проводили в растворе толуола при 0°C , используя в качестве катализатора четыреххлористое олово. Контроль за прохождением реакции проводили методом ГПХ, до полного исчезновения сигнала исходного 2,2'-битиофена. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле кетоны **2a** и **2b** были получены с выходом 80 и 87%, соответственно.

Кетали 5,5-диметил-2-фенил-2-(2-тиенил)-1,3-диоксан **3a** и 2-(2,2'-битиен-5-ил)-5,5-диметил-2-фенил-1,3-диоксан **3b** были получены взаимодействием кетонов **2a,b** с 2,2-диметил-1,3-пропандиолом в присутствии TsOH. Завершенность реакции контролировали также методом ГПХ, по исчезновению сигнала соответствующего кетона. Выход кеталей **3a,b**, очищенных методом колоночной хроматографии на

силикагеле, составил 73% и 87%, соответственно. Моно- и битиофеновые борорганические прекурсоры **4a,b** были получены литированием соединений **3a,b** *n*-BuLi с последующим взаимодействием полученных литиевых производных с IPTMDOB *in situ*, с выходом 93 и 99%, соответственно. Полученные соединения использовались в дальнейшем синтезе без предварительной очистки.

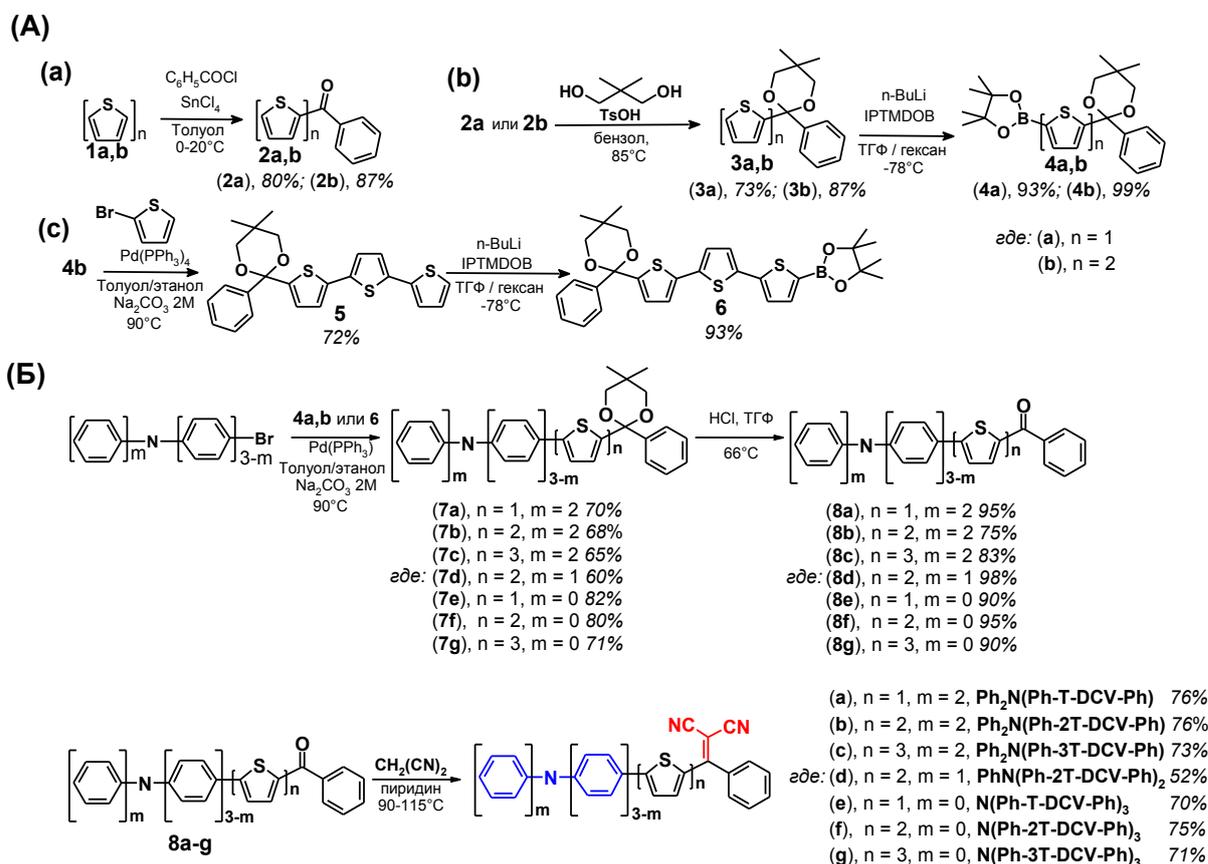


Рисунок 43 – Схема синтеза Д-А олигомеров на основе ТФА с различным числом электроноакцепторных групп и разной длиной олиготиофенового спейсера: Ph₂N(Ph-T-DCV-Ph), Ph₂N(Ph-2T-DCV-Ph), Ph₂N(Ph-3T-DCV-Ph), PhN(Ph-2T-DCV-Ph)₂, N(Ph-T-DCV-Ph)₃, N(Ph-2T-DCV-Ph)₃ и N(Ph-3T-DCV-Ph)₃

На третьем этапе (с) синтез тертиофенового борорганического прекурсора проводили путем увеличения длины олиготиофенового фрагмента **4b** по реакции металлорганического синтеза с 2-бромтиофеном в условиях Сузуки в присутствии *тетраakis*(трифенилфосфин) палладия (0) (Pd(PPh₃)₄) и 2М водного раствора Na₂CO₃ в качестве катализатора и основания, соответственно. Выход после очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле в толуоле 5,5-диметил-2-фенил-2-(2,2':5',2''-

тертиен-5-ил)-1,3-диоксана **5** составил 72%. Тertiофеновый борорганический прекурсор **6** был получен аналогично соединениям **4a,b**, при этом его выход составил 93%.

Синтез Д-А олигомеров с различным числом Э-А групп и разной длиной олиготиофенового спейсера состоял из трех стадий (рисунок 43Б). На первой из них были получены кетали **7a-g** взаимодействием (4-бромфенил)дифениламина, *бис*(4-бромфенил)фениламина или *трис*(4-бромфенил)амина по реакции Сузуки с соответствующими борорганическими прекурсорами (**4a, 4b** или **6**). Выход кеталей **7a-g**, очищенных методом колоночной хроматографии на силикагеле составил от 60 до 82%.

На второй стадии проводили снятия защитных диоксановых групп с олигомеров **7a-g** в водно-тетрагидрофурановой смеси с соляной кислотой при перемешивании с нагревом до кипения. Олигомеры с одной карбонильной группой **8a-c** выделяли в чистом виде методом колоночной хроматографии на силикагеле с выходом 75-95%. Соединения **8d-g** выпадали в ходе реакции в осадок и были получены с выходом 90-98%. Д-А олигомеры на основе ТФА с различным числом электроноакцепторных групп и разной длиной олиготиофенового спейсера – $\text{Ph}_2\text{N}(\text{Ph-T-DCV-Ph})$, $\text{Ph}_2\text{N}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})$, $\text{Ph}_2\text{N}(\text{Ph-3T-DCV-Ph})$, $\text{PhN}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_2$, $\text{N}(\text{Ph-T-DCV-Ph})_3$, $\text{N}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$, $\text{N}(\text{Ph-3T-DCV-Ph})_3$ – были получены по реакции конденсации Кнёвенагеля взаимодействием соответствующих кетонов **8a-g** с малонитрилом в пиридине. На рисунке 44 представлены ГПХ-кривые реакционной смеси синтеза $\text{N}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$ через 10 и 25 часов после начала реакции конденсации Кнёвенагеля.

Анализ ГПХ проводили на гель-проникающем хроматографе с олигомерной колонкой Phenomenex, рассчитанной на молекулярные массы с диапазоне от 100 до 15000 Да, в режиме эксклюзии с диодным матричным детектором. Использование такой системы позволяет получать совместно с кривой ГПХ спектр поглощения всех присутствующих в пробе соединений в диапазоне от 200 до 800 нм. Это позволяет следить не только за прохождением реакции, но и в ряде случаев идентифицировать получаемые соединения прямо в реакционной смеси по их спектру поглощения. Приведенные на рисунке 44 данные ГПХ демонстрируют протекание реакции Кнёвенагеля.

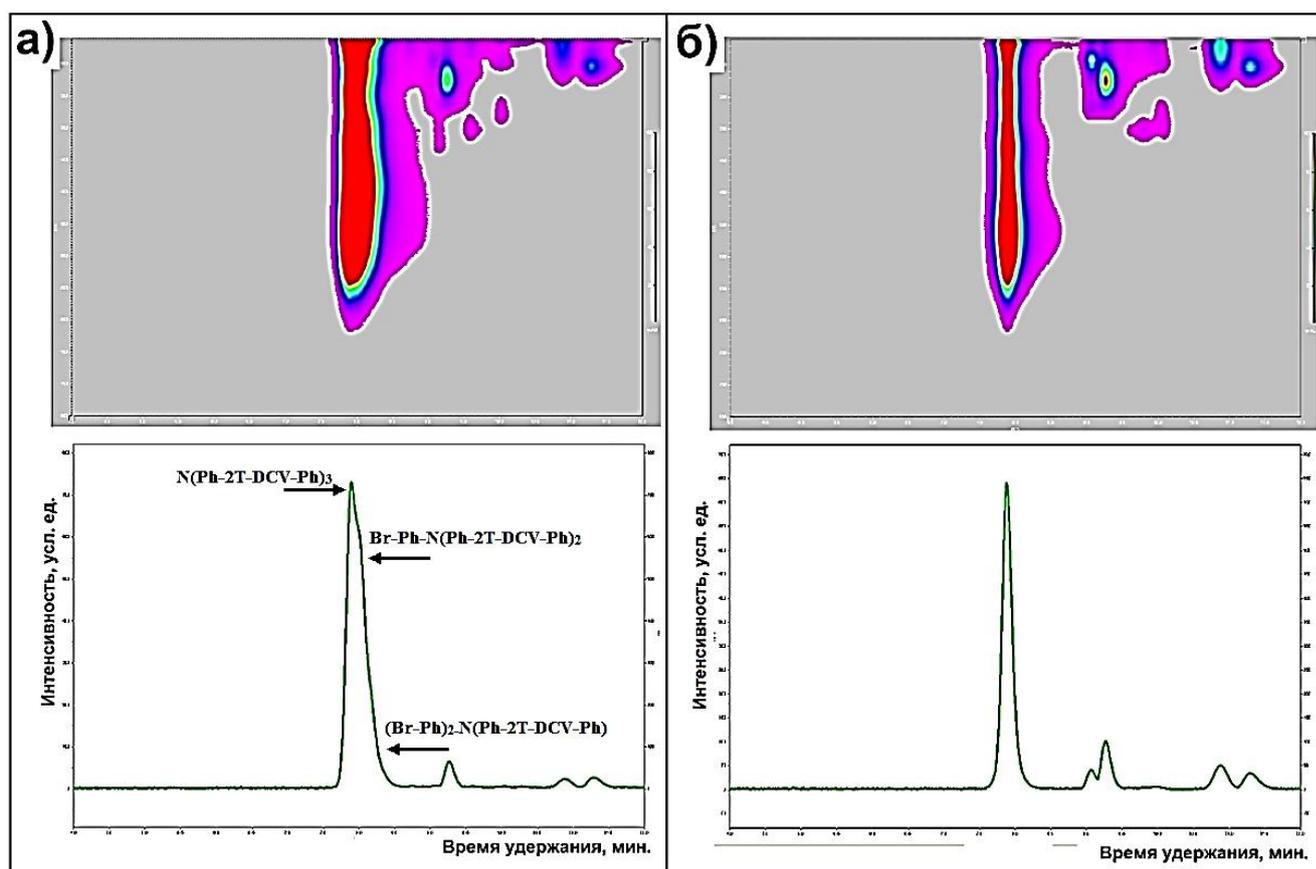


Рисунок 44 – ГПХ-кривые в сочетании с 3D ГПХ-кривыми в координатах время удерживания – спектр поглощения реакционной смеси синтеза олигомера $N(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$ через 10 (а) и 25 (б) часов после начала реакции Кнёвенагеля

На хроматограмме, соответствующей реакционной смеси после 10 часов протекания реакции (рисунок 44а), присутствует уширенный пик с плечом справа, которое соответствует продуктам моно- и дизамещения карбонильных групп прекурсора **8f** и исчезает при полном прохождении реакции через 25 часов (рисунок 44б). Чистые Д-А олигомеры, получали очисткой реакционной смеси методом колоночной хроматографии на силикагеле с последующим переосаждением из раствора в ТГФ-толуоле гексаном с выходом 52 - 76%. На рисунке 45 представлены кривые ГПХ после очистки серии ЗДАО $N(\text{Ph-T-DCV-Ph})_3$, $N(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$ и $N(\text{Ph-3T-DCV-Ph})_3$, отличающихся длиной сопряженного олиготиофенового спейсера и серии $\text{Ph}_2\text{N}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})$, $\text{PhN}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_2$, $N(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$, отличающихся количеством электроноакцепторных групп сопряженного олиготиофенового спейсера, демонстрирующие снижение времени удержания с ростом молекулярных масс олигомеров.

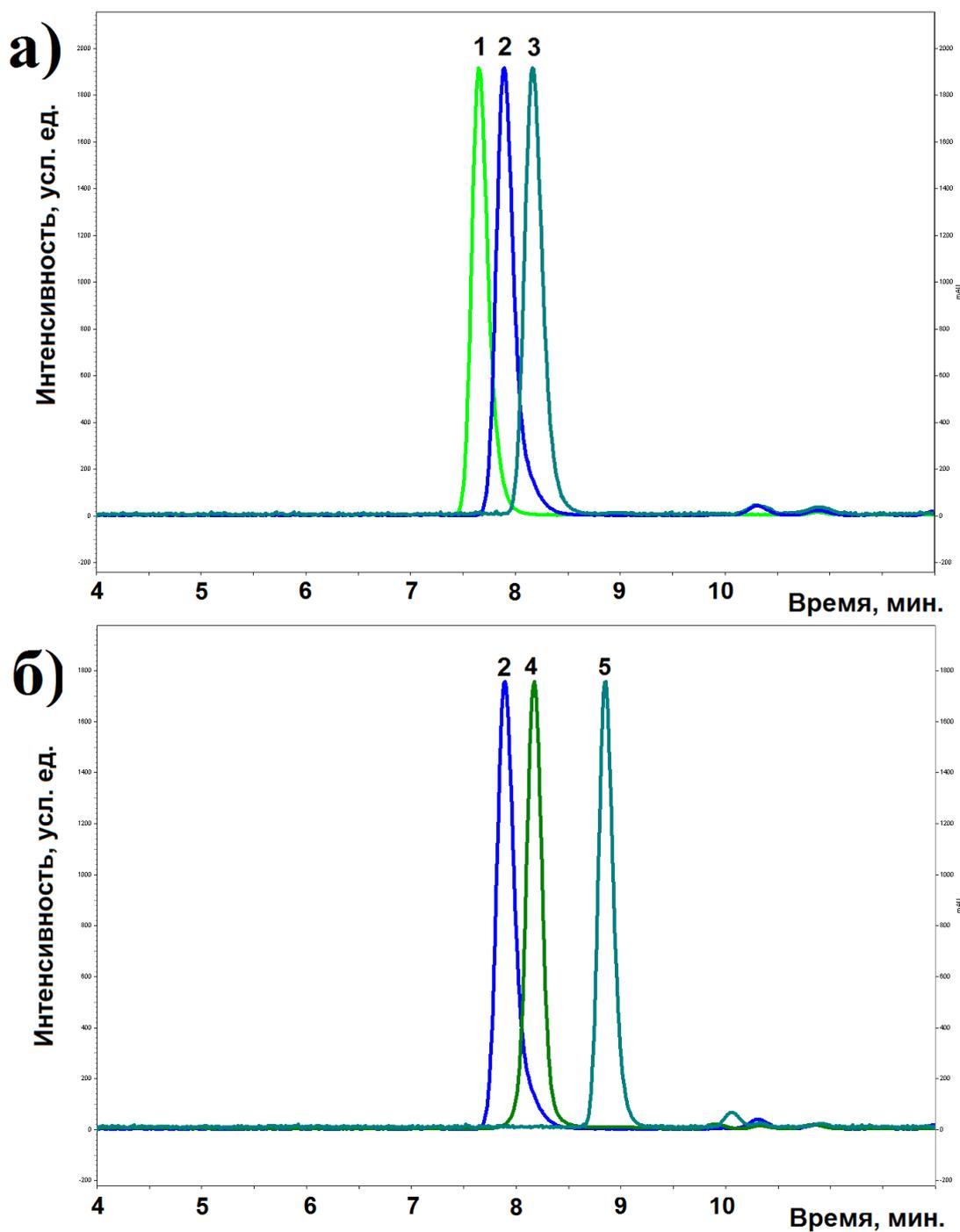


Рисунок 45 – ГПХ-кривые ЗДАО а) $N(\text{Ph-3T-DCV-Ph})_3$ (1), $N(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$ (2), $N(\text{Ph-T-DCV-Ph})_3$ (3); б) $N(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$ (2), $\text{PhN}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_2$ (4), $\text{Ph}_2\text{N}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})$ (5) после очистки

3.1.2. Синтез звездообразного донорно-акцепторного олигомера на основе трифениламина с кватротиофеновыми сопряженными спейсерами и гексилдициановинильными электроноакцепторными группами

Схема синтеза нового ЗДАО на основе ТФА с кватротиофеновыми сопряженными спейсерами и гексил-DCV Э-А группами представлена на рисунке 46. Также, как и в случае синтеза новых Д-А олигомеров на основе ТФА с различным числом электроноакцепторных групп, сначала были синтезированы тиофенсодержащие борорганические прекурсоры (рисунок 46А).

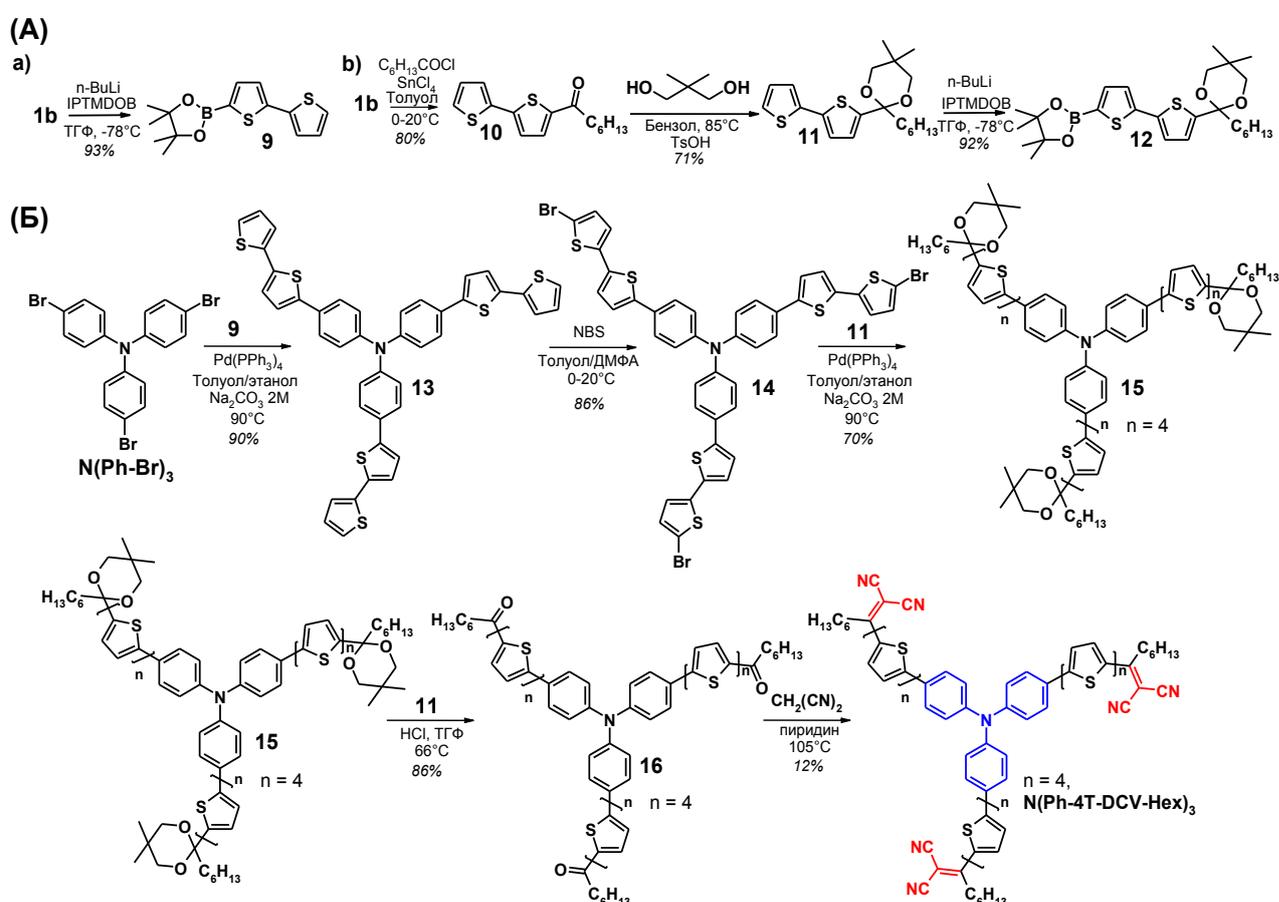


Рисунок 46 – Схема синтеза ЗДАО на основе ТФА с кватротиофеновыми сопряженными спейсерами и гексил-DCV Э-А группами ($N(\text{Ph-4T-DCV-Hex})_3$)

2-(2,2'-битиен-5-ил)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан (**9**) был получен путем литирования 2,2'-битиофена (**1b**) *n*-BuLi в растворе ТГФ с последующим взаимодействием полученного литиевого производного с IPTMDOVB *in situ*, с выходом 93% (a) (рисунок 46А). [122] 2-гексил-5,5-диметил-2-[5'-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-2,2'-битиен-5-ил]-1,3-диоксан (**12**) был получен в три стадии. На

первой стадии получали 1-(2,2'-битиен-5-ил)гептан-1-он (**10**) с 80% выходом в условиях, описанных для синтеза соединений **2a,b**, взаимодействием 2,2'-битиофена (**1b**) с гептаноилхлоридом. На второй стадии 2-(2,2'-битиен-5-ил)-2-гексил-5,5-диметил-1,3-диоксан (**11**) был получен взаимодействием кетона **10** с 2,2-диметил-1,3-пропандиолом аналогично синтезу соединений **3a,b** с выходом 71%. Борорганический прекурсор **12** был синтезирован аналогично соединениям **4a,b** с выходом 92%.

Синтез ЗДАО на основе ТФА с кватротиофеновыми сопряженными спейсерами и гексил-DCV Э-А группами **N(Ph-4T-DCV-Hex)₃** состоял из пяти стадий (рисунок 46Б). На первых двух стадиях получали звездообразное трибромпроизводное трифениламинового разветвляющего центра с битиофеновыми фрагментами – *трис*[4-(5'-бром-2,2'-битиен-5-ил)фенил]амин (**14**). Для этого сначала по реакции Сузуки путем взаимодействия *трис*(4-бромфенил)амин с борорганическим прекурсором **9**, обеспечивающим полноту замещения всех трех бромидных групп исходного разветвляющего центра получали *трис*[4-(2,2'-битиен-5-ил)фенил]амин (**13**) с 90% выходом. На второй стадии трифункциональное бромпроизводное **14** было получено путем бромирования соединения **13** N-бромсукцинимидом (NBS) в смеси толуол/ДМФА. Выход соединения **14** после очистки реакционной смеси методом колоночной хроматографии на силикагеле с последующей перекристаллизацией составил 86%. На третьей стадии проводили удлинение битиофенового фрагмента до кватротиофенового путем взаимодействия трифункционального бромпроизводного **14** и битиофенового борорганического прекурсора **12** реакцией металлорганического синтеза в условиях Сузуки. Из-за низкой растворимости полученного *трис*{4-[5'''-(2-гексил-5,5-диметил-1,3-диоксан-2-ил)-2,2':5',2'':5'',2'''-кватротиен-5-ил]фенил}амин (**15**) (согласно данным ГПХ анализа реакционный выход составил 93%, рисунок 47а) полную очистку, с выделением чистого кетала **15**, не проводили. Путем пропускания горячего раствора реакционной смеси в толуоле через слой силикагеля, избавлялись от остатков палладиевого катализатора и проводили последующую перекристаллизацию, чтобы избавиться от низкомолекулярных примесей (рисунок 47б).

С выделенного таким образом продукта снимали защитные диоксановые группы перемешиванием соединения **15** с нагревом при кипении в водно-тетрагидрофурановой смеси в присутствии соляной кислоты в качестве катализатора, с образованием

звездообразного кетона – 1,1',1''-[нитрилотрис(4,1-фенилен-2,2':5',2'':5'',2'''-кватротиен-5''',5-диил)]тригептан-1-она (**16**), выпадающего в ходе реакции в виде красного осадка.

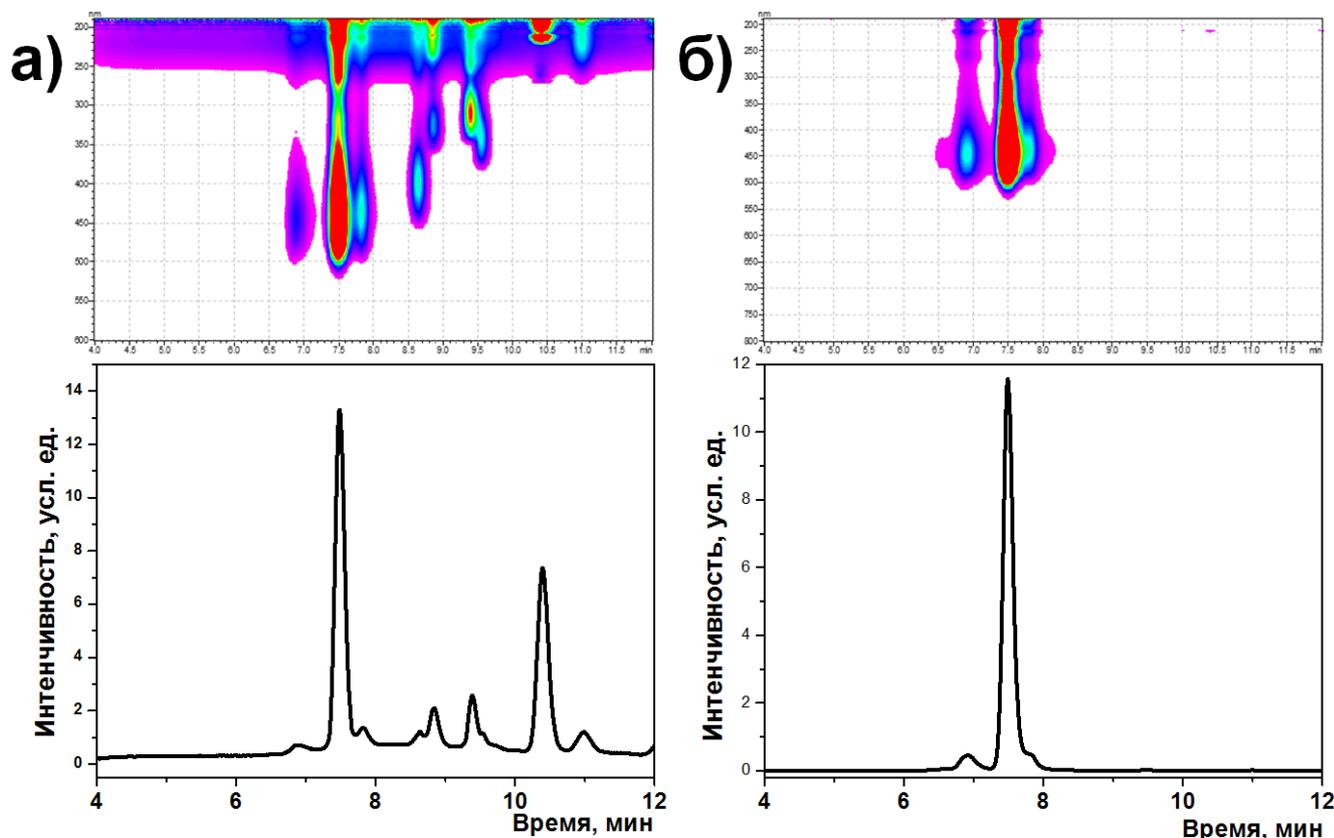


Рисунок 47 – ГПХ-кривые в сочетании с 3D ГПХ-кривыми в координатах время удерживания – спектр поглощения реакционной смеси (а) после окончания синтеза соединения **15** и после его очистки перекристаллизацией (б)

ЗДАО на основе ТФА с кватротиофеновыми сопряженными спейсерами и гексил-DCV Э-А группами $N(\text{Ph-4T-DCV-Hex})_3$ был получен по реакции конденсации Кнёвенагеля взаимодействием кетона **16** с двукратным избытком малонитрила в разбавленном растворе пиридина. Олигомер $N(\text{Ph-4T-DCV-Hex})_3$ очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле в хлороформе с последующей перекристаллизацией из смеси ТГФ-толуол с выходом 12% (кривая ГПХ олигомера $N(\text{Ph-4T-DCV-Hex})_3$ после очистки – рисунок 48). Низкий выход олигомера $N(\text{Ph-4T-DCV-Hex})_3$ обусловлен его плохой растворимостью в дихлорметане, используемом в качестве элюента для колоночной хроматографии.

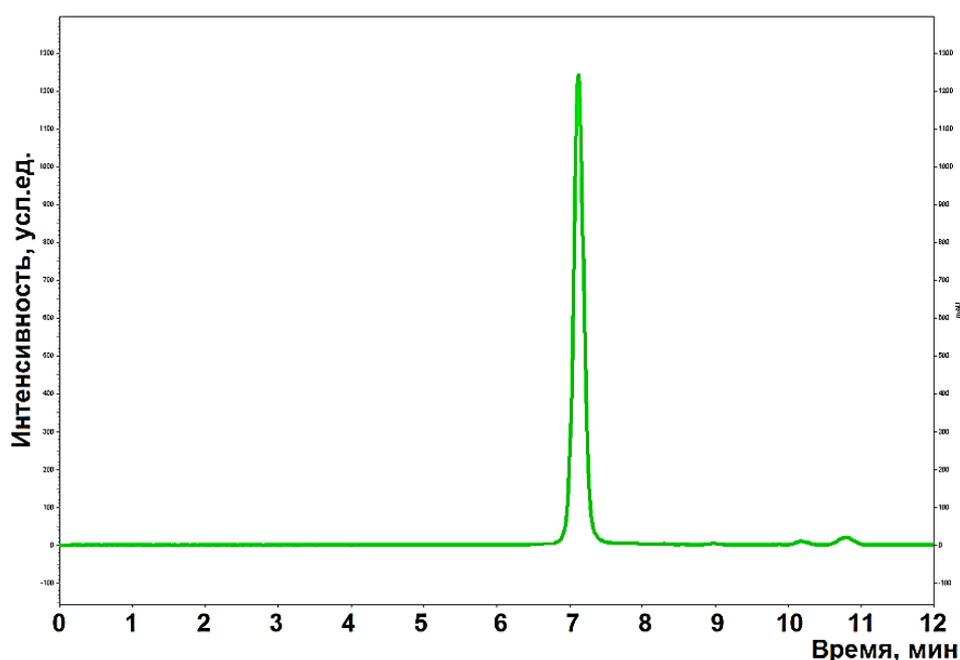


Рисунок 48 – ГПХ-кривая ЗДАО N(Ph-4T-DCV-Hex)₃ после очистки

3.1.3. Синтез звездообразных донорно-акцепторных олигомеров на основе трис(2-метоксифенил)амин с дициановинильными или алкилдициановинильными электроакцепторными группами

Синтез новых ЗДАО на основе *m*-ТФА разветвляющего центра с DCV или алкил-DCV Э-А группами представлен на рисунке 49. Для этих олигомеров были выбраны би- или тертиофеновые сопряженные спейсеры как наиболее перспективные.

Также, как и в случае синтеза новых Д-А олигомеров на основе ТФА с различным числом Э-А групп и длиной олиготиофенового спейсера, сначала были получены би- и тертиофеновые борорганические прекурсоры с защитными группами на основе DioX или этиленгликоля (DoX) (рисунок 49А), а затем ЗДАО с DCV или алкил-DCV группами (рисунок 49Б).

Синтез би- и тертиофеновых борорганических прекурсоров с DioX или DoX защитными группами состоял из четырех последовательных этапов (рисунок 49А): формилирование или ацилирование 2,2'-битиофена (**1b**), соответственно этапы (a) и (b); синтез битиофеновых борорганических прекурсоров (c); синтез тертиофеновых борорганических прекурсоров (d).

Описание реакции формилирования 2,2'-битиофена (**1b**) представлено выше, при описании общей схемы синтеза (стр. 83, рисунок 42А, синтез **2Т-С(О)-Н**).

Ацилирование 2,2'-битиофена (**1b**) этаноилхлоридом и пропионилхлоридом проводили аналогично синтезу соединений **2a,b** в растворе толуола при 0°C, используя в качестве катализатора четыреххлористое олово. Очищенные методом перекристаллизации из гексана 1-(2,2'-битиен-5-ил)этанон (**18a**) и 1-(2,2'-битиен-5-ил)пропан-1-он (**18b**) были получены с выходом 82% и 86%, соответственно.

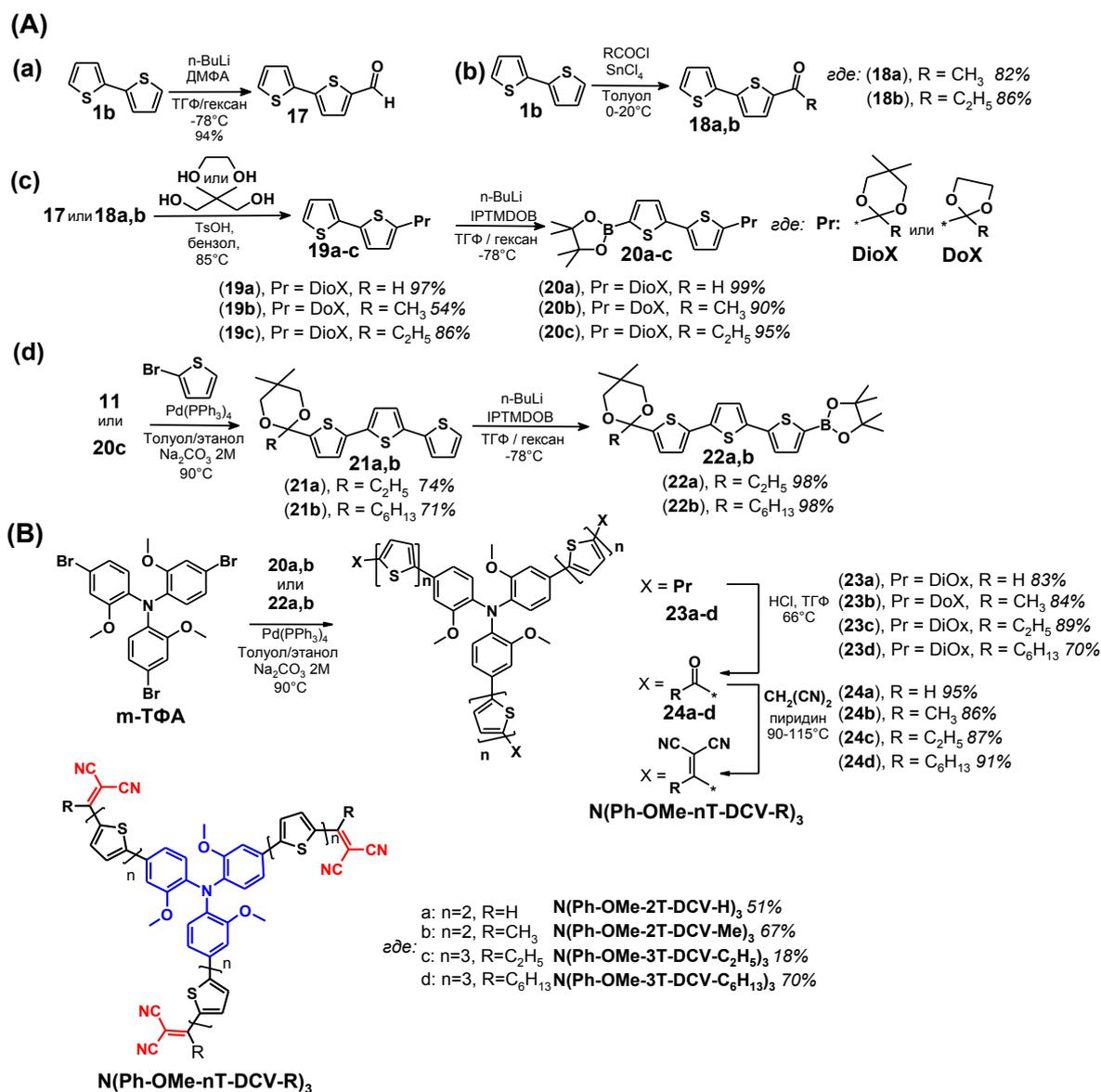


Рисунок 49 – Схема синтеза ЗДАО на основе *трис*(2-метоксифенил)амин: **N(Ph-OMe-2T-DCV)₃**, **N(Ph-OMe-2T-DCV-Me)₃**, **N(Ph-OMe-3T-DCV-Et)₃** и **N(Ph-OMe-3T-DCV-Hex)₃**

Для проведения реакции литиирования, карбонильную группу альдегида **17** и кетонов **18a,b** переводили соответственно в ацетальную и кетальную путем их взаимодействия с 2,2-диметил-1,3-пропандиолом или этиленгликолем [14], используя в

качестве катализатора TsOH. Выход соединений 2-(2,2'-битиен-5-ил)-5,5-диметил-1,3-диоксана (**19a**), 2-(2,2'-битиен-5-ил)-2-метил-1,3-диоксолана (**19b**) и 2-(2,2'-битиен-5-ил)-2-этил-5,5-диметил-1,3-диоксана (**19c**) после очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле составил 97, 54 и 86%, соответственно. Борорганические прекурсоры **20a-c** были синтезированы литиированием *n*-BuLi соединений **19a-c**, с последующим взаимодействием с IPTMDOB с выходом 90-99%.

На четвертом этапе (d) синтез тертиофеновых борорганических прекурсоров проводили путем увеличения длины олиготиофенового фрагмента **11** или **20c** их взаимодействием с 2-бромтиофеном по реакции Сузуки аналогично получению соединения **6**. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле выход тертиофеновых кеталей 2-этил-5,5-диметил-2-(2,2':5',2''-тертиен-5-ил)-1,3-диоксана (**21a**) и 2-гексил-5,5-диметил-2-(2,2':5',2''-тертиен-5-ил)-1,3-диоксана (**21b**) составил 74% и 71%, соответственно. Тертиофеновые борорганические прекурсоры **22a,b** были получены аналогично битиофеновым, при этом их выход составил 98% в обоих случаях.

Синтез ЗДАО с DCV или алкил-DCV группами (рисунок 49Б) состоял из трех стадий. На первой, взаимодействием трибромпроизводного *m*-ТФА по реакции в условиях Сузуки с соответствующими борорганическими прекурсорами (**20a,b** и **22a,b**) получали соединения **23a-d** с выходом после очистки методом колоночной хроматографии от 70% до 89%. Затем проводили снятие защитных диоксановых групп с молекул **23a,c-d** или диоксолановой защиты с **23b** их перемешиванием при кипении в водно-тетрагидрофурановой смеси в присутствии соляной кислотой в качестве катализатора. Соединения **24a-d** выпадали в ходе реакции в осадок и были получены с выходом 86-95%. ЗДАО **N(Ph-OMe-2T-DCV)₃**, **N(Ph-OMe-2T-DCV-Me)₃**, **N(Ph-OMe-3T-DCV-Et)₃**, и **N(Ph-OMe-3T-DCV-Hex)₃** были синтезированы по реакции конденсации Кнёвенагеля взаимодействием соответствующих кетонов **24a,c-d** или альдегида **21b** с избытком малонитрила в пиридине. ЗДАО получали очисткой выделенного из реакционной смеси продукта методом колоночной хроматографии с последующим переосаждением из раствора в смеси ТГФ-толуол гексаном с выходом 18 - 70%. Низкий выход **N(Ph-OMe-3T-DCV-Et)₃** (18%) связан с его плохой растворимостью в дихлорметане, который использовался в качестве элюента для колоночной хроматографии.

На рисунке 50 в качестве примера представлены спектры ^1H и ^{13}C ЯМР ЗДАО $\text{N}(\text{Ph-OMe-2T-DCV-Me})_3$ с соотнесенными сигналами к различным структурным фрагментам.

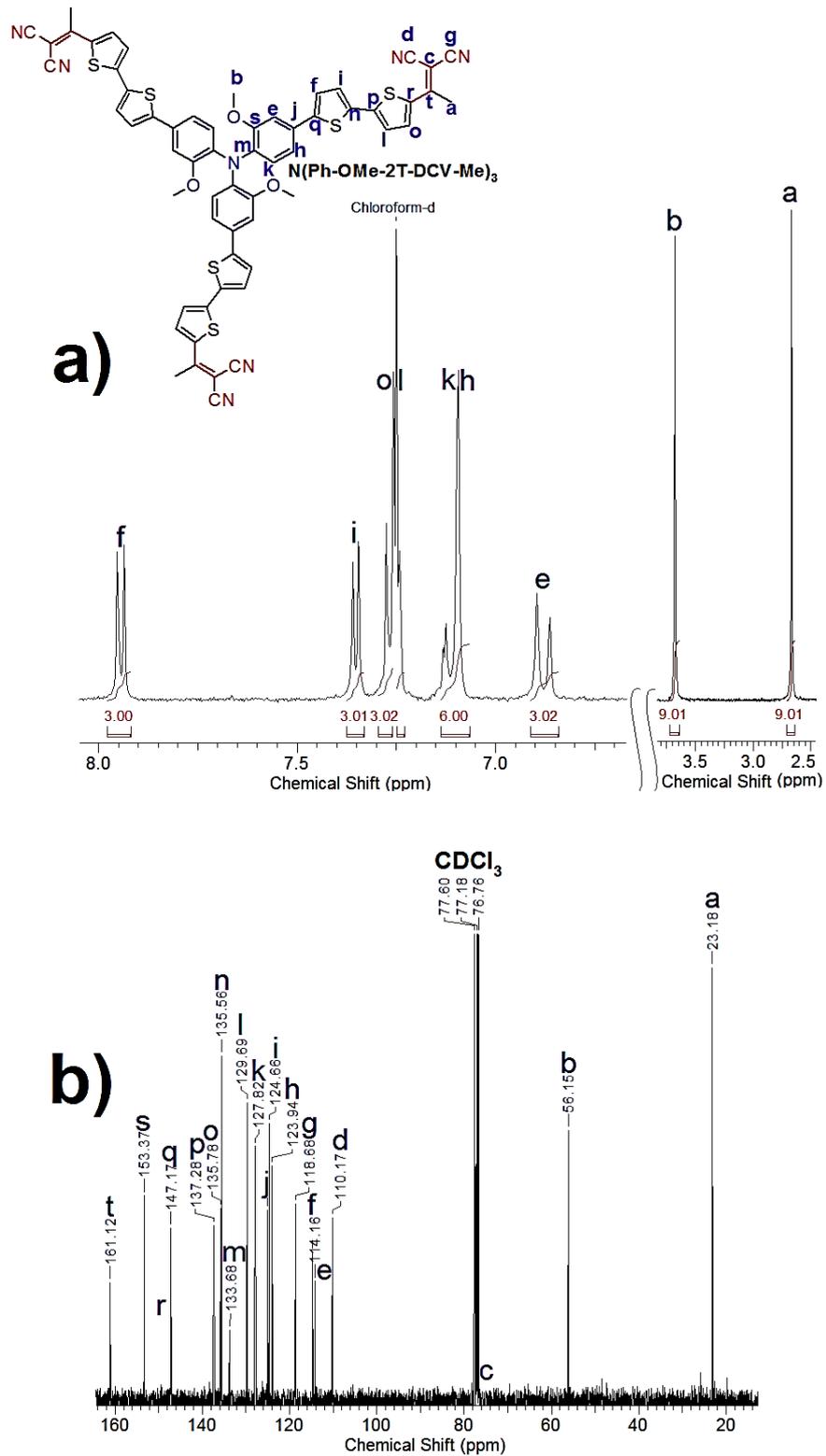


Рисунок 50 – Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C олигомера $\text{N}(\text{Ph-OMe-2T-DCV-Me})_3$ с соотнесенными сигналами.

3.1.4. Синтез звездообразных донорно-акцепторных олигомеров на основе 9-фенил-9Н-карбазола с гексилдициановинильными электроноакцепторными группами

Новые ЗДАО на основе 9-фенил-9Н-карбазола были получены в три стадии из полученных ранее прекурсоров (рисунок 51).

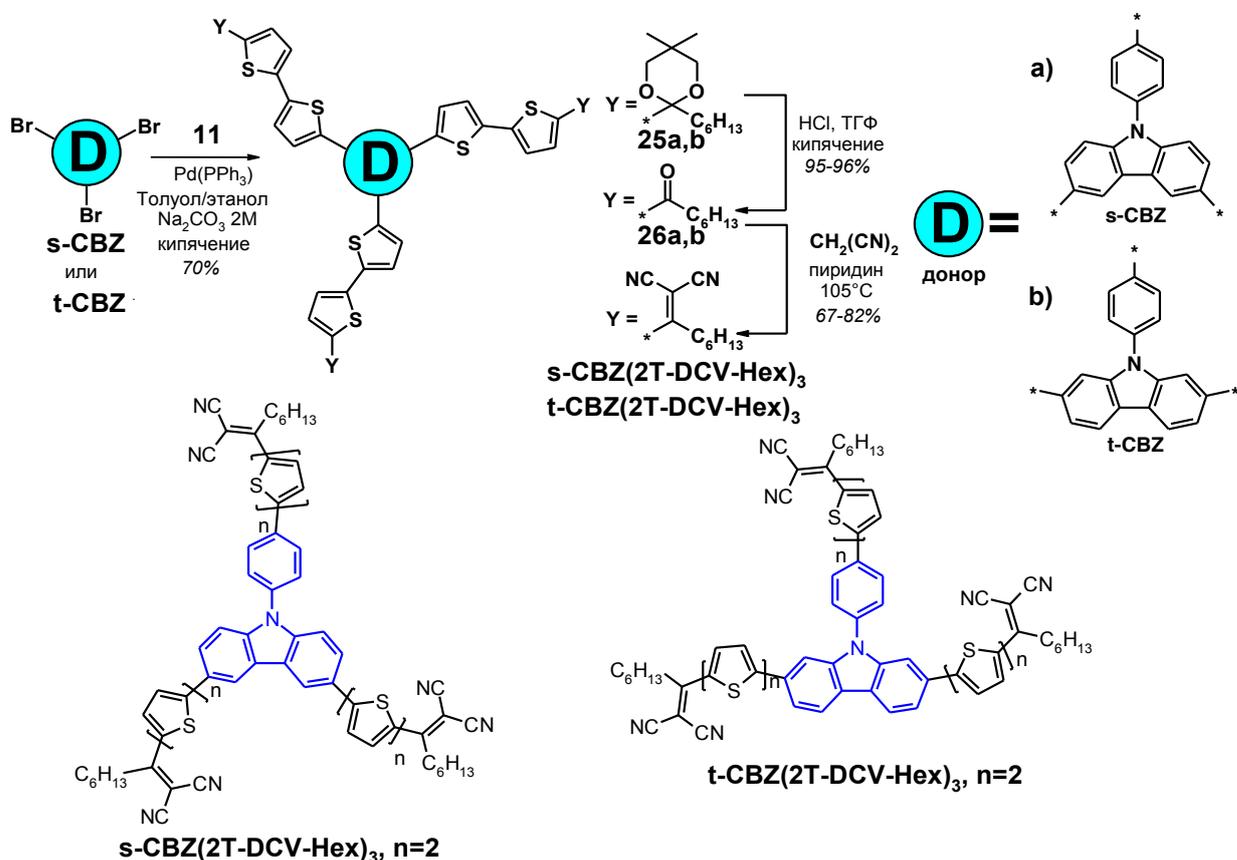


Рисунок 51 – Схема синтеза ЗДАО на основе 9-фенил-9Н-карбазола: **s-CBZ(2T-DCV-Hex)₃** и **t-CBZ(2T-DCV-Hex)₃**

На первой стадии, ранее полученное соединение **11** вводили в реакцию Сузуки с соответствующим трехфункциональным бромпроизводным 9-фенил-9Н-карбазола (3,6-дибром-9-(4-бромфенил)-9Н-карбазол – **s-CBZ** или 2,7-дибром-9-(4-бромфенил)-9Н-карбазол – **t-CBZ**). Выход очищенных методом колоночной хроматографии соединений **25a,b** в обоих случаях составил 70%. Затем проводили снятие защитных диоксановых групп. Соединения **25a** и **25b** кипятили в водно-тетрагидрофурановой смеси с соляной кислотой, образующиеся соединения **26a,b** выпадали в ходе реакции в виде желтого осадка и были получены выходом 95-96%. Олигомеры **s-CBZ(2T-DCV-Hex)₃** и **t-CBZ(2T-DCV-Hex)₃** были получены по реакции конденсации Кнёвенагеля взаимодействием соответствующих кетонов **26a** и **26b** с избытком малонитрила в

пиридине. Чистые ЗДАО **s-CBZ(2T-DCV-Hex)₃** и **t-CBZ(2T-DCV-Hex)₃** получали очисткой реакционной смеси методом колоночной хроматографии с последующим переосаждением из раствора в смеси ТГФ-толуол гексаном с выходом 82% и 67%, соответственно.

3.1.5. Синтез звездообразных донорно-акцепторных олигомеров с *N*-этилроданиновыми электроакцепторными группами

На рисунке 52 представлен синтез первых представителей ЗДАО на основе ТФА и *m*-ТФА с Rh-Et группами.

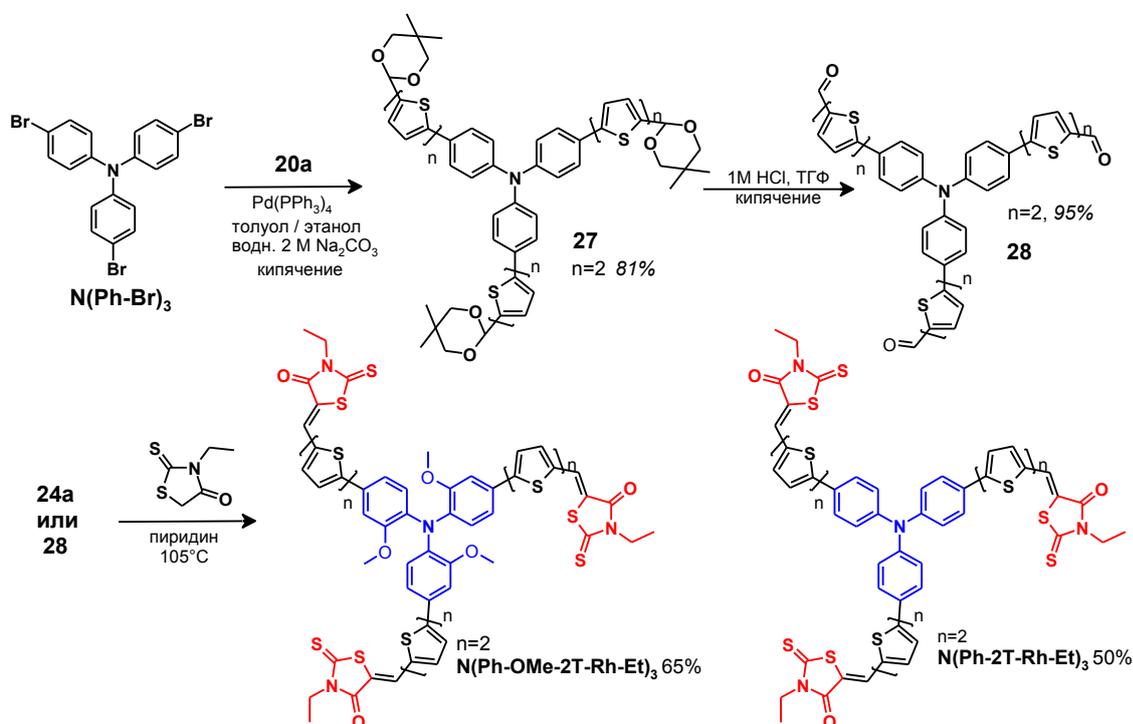


Рисунок 52 – Схема синтеза ЗДАО с Rh-Et Э-А группами на основе ТФА и *m*-ТФА:



Синтез ЗДАО с Rh-Et группами проводили в три стадии (рисунок 52). На первой получали звездообразный триацеталь с защитными DioX группами реакцией в условиях Сузуки путем взаимодействия *tris*(4-бромфенил)амин ($N(\text{Ph-Br})_3$) с 5,5-диметил-2-[5'-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-2,2'-битиен-5-ил]-1,3-диоксаном **20a**. Выход очищенного методом колоночной хроматографии соединения **27** составил 81%. Затем проводили снятие защитных диоксановых групп с соединения **27** перемешиванием при кипении в водно-тетрагидрофурановой смеси с соляной кислотой. Выпавшее в ходе

реакции в осадок соединение **28** было получено с выходом 95%. ЗДАО $N(\text{Ph-2T-Rh-Et})_3$ и $N(\text{Ph-OMe-2T-Rh-Et})_3$ были получены по реакции конденсации Кнёвенагеля взаимодействием соответствующих звездообразных альдегидов **24a** и **28** с избытком *N*-этилроданина в пиридине нагреванием реакционной смеси микроволновым излучением. Чистые ЗДАО получали очисткой реакционной смеси методом колоночной хроматографии с последующим переосаждением гексаном из раствора смеси ТГФ-толуол с выходом 50 и 65% для ЗДАО на основе ТФА и *m*-ТФА, соответственно. Более высокий выход олигомера $N(\text{Ph-OMe-2T-Rh-Et})_3$ связан с его лучшей растворимостью в органических растворителях по сравнению с $N(\text{Ph-2T-Rh-Et})_3$, что привело к снижению потерь на стадии очистки.

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

Влияние количества Э-А групп на свойства Д-А систем было исследовано на серии новых олигомеров $N\text{Ph}_m(\text{Ph-nT-DCV-Ph})_{3-m}$, где *m* и *n* были проварьированы от 1 до 3 (рисунок 53).

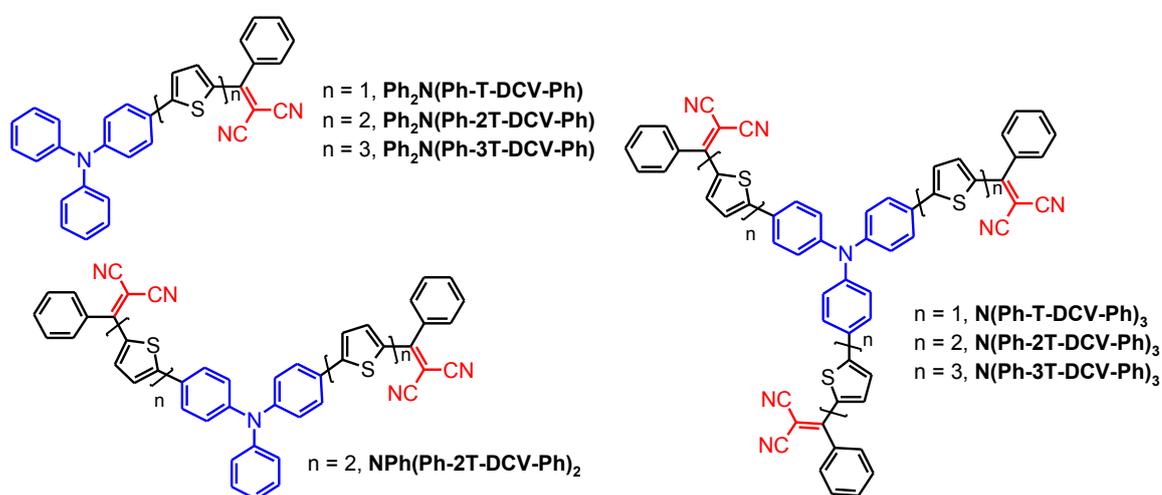


Рисунок 53 – Структурные формулы Д-А олигомеров на основе ТФА с различным числом Э-А групп

Анализ термической и термоокислительной стабильности данной серии Д-А олигомеров методом ТГА показал (рисунок 54, таблица 7), что все полученные

материалы, независимо от количества Э-А групп, обладали очень высокой термостабильностью как на воздухе, так и в инертной атмосфере (инерт.).

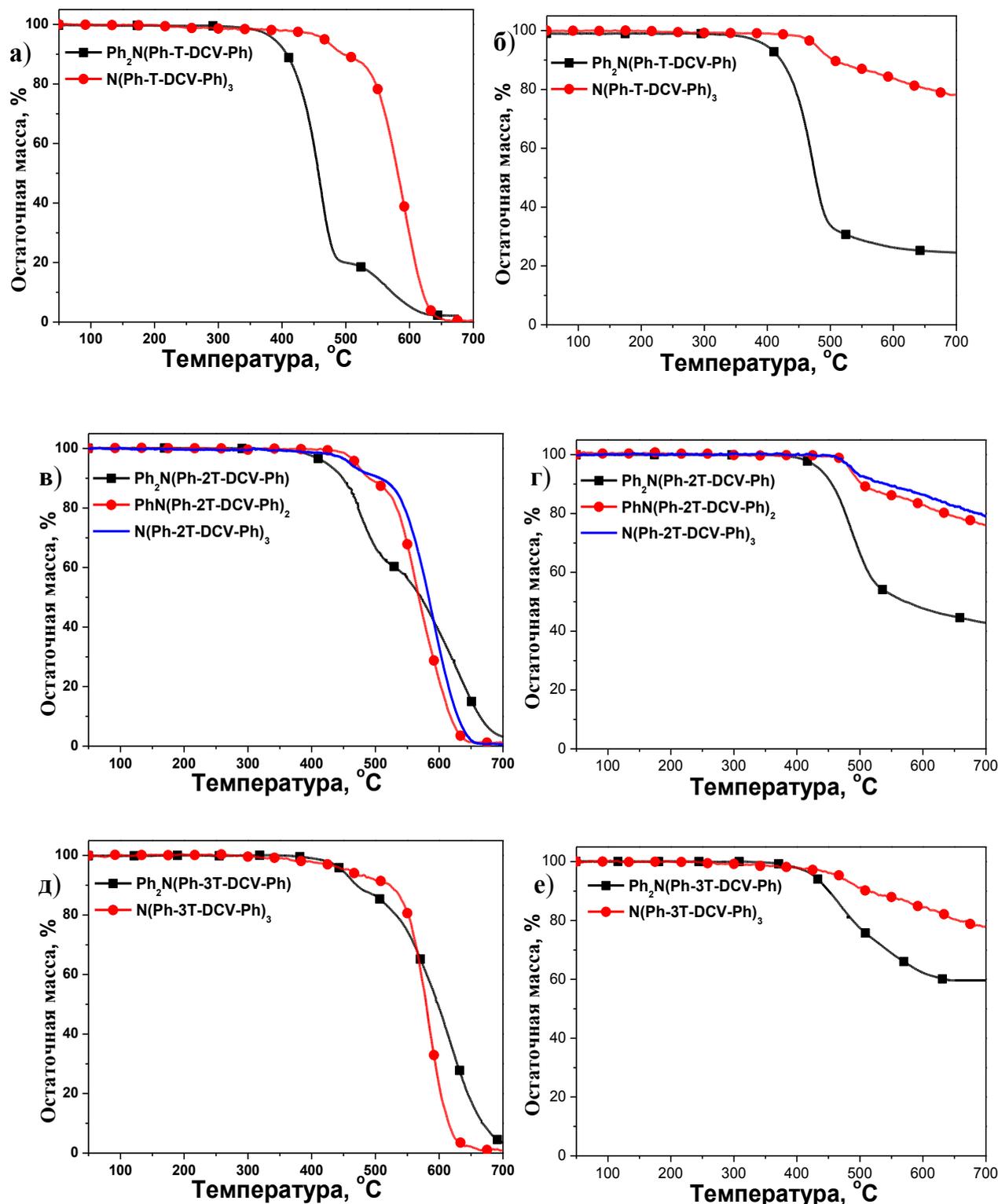


Рисунок 54 – Кривые ТГА полученные при нагревании олигомеров с различным числом Э-А групп на воздухе (а, в, д) и в инертной атмосфере (б, г, е)

Для них температура начала разложения (в присутствии кислорода воздуха – T_b ; в инертной атмосфере – T_i), соответствующая 5% потери массы лежала в интервале от 390°C до 490°C. При этом звездообразные олигомеры имели более высокие значения температур начала разложения, чем их аналоги с одной Э-А группой (таблица 7), а олигомер с двумя Э-А группами **Ph(Ph-2Т-DCV-Ph)₂** проявлял схожую термостабильность со своим звездообразным аналогом **N(Ph-2Т-DCV-Ph)₃**.

Изучение фазового поведения Д-А олигомеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показало, что практически все полученные олигомеры, кроме соединений с тертиофеновыми спейсерами, могут являться кристаллическими материалами с достаточно высокими значениями температур плавления ($T_{пл}$) от 183 до 285°C и теплот плавления ($\Delta H_{пл}$) от 31 до 106 Дж/г (рисунок 55 и таблица 7, первый нагрев).

Таблица 7 – Растворимость и термические свойства Д-А олигомеров с различным числом Э-А групп на основе ТФА

Соединение	ММ	S, г/л	ДСК				ТГА	
			Первый нагрев		Второй нагрев		воздух	инерт
			$T_{пл},$ °С	$\Delta H_{пл},$ Дж/г	$T_{ст},$ °С	$\Delta C_p,$ Дж/(г·К)	$T_b,$ °С	$T_i,$ °С
Ph₂N(Ph-Т-DCV-Ph)	479	25	223	106	73	0,43	390	400
N(Ph-Т-DCV-Ph)₃	947	42	209	31	144	0,28	466	477
Ph₂N(Ph-2Т-DCV-Ph)	561	30	183	69	76	0,40	423	437
PhN(Ph-2Т-DCV-Ph)₂	877	24	276	79	130	0,33	470	484
N(Ph-2Т-DCV-Ph)₃	1193	30	285	74	146	0,28	460	490
Ph₂N(Ph-3Т-DCV-Ph)	643	41	-	-	78	0,36	448	428
N(Ph-3Т-DCV-Ph)₃	1439	17	203	5	146	0,28	460	468

Примечание: ММ – молекулярная масса (г/моль); S – растворимость в *o*-ДХБ; $T_{пл}$ – температура плавления; $\Delta H_{пл}$ – теплота плавления; $T_{ст}$ – температура стеклования; ΔC_p – скачок теплоемкости; температуры начала разложения, соответствующие 5% потери массы: T_b – на воздухе; T_i – в инертной атмосфере

В ряду битиофенсодержащих олигомеров **Ph₂N(Ph-2Т-DCV-Ph)**, **PhN(Ph-2Т-DCV-Ph)₂** и **N(Ph-2Т-DCV-Ph)₃** наблюдался рост $T_{пл}$ с увеличением количества акцепторных групп от одной до трех. Для остальных же материалов

зависимостей влияния количества Э-А групп на значение $T_{пл}$ и $\Delta H_{пл}$ выявлено не было. Олигомеры $\text{Ph}_2\text{N}(\text{Ph-T-DCV-Ph})$, $\text{Ph}_2\text{N}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})$ и $\text{N}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$ изначально были получены в аморфном состоянии, а $\text{PhN}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_2$ в частично кристаллическом, но их последующий отжиг выше $T_{ст}$ при 150°C , 170°C , 230°C и 245°C соответственно, позволил перевести их в кристаллическое состояние (рисунок 55а-с).

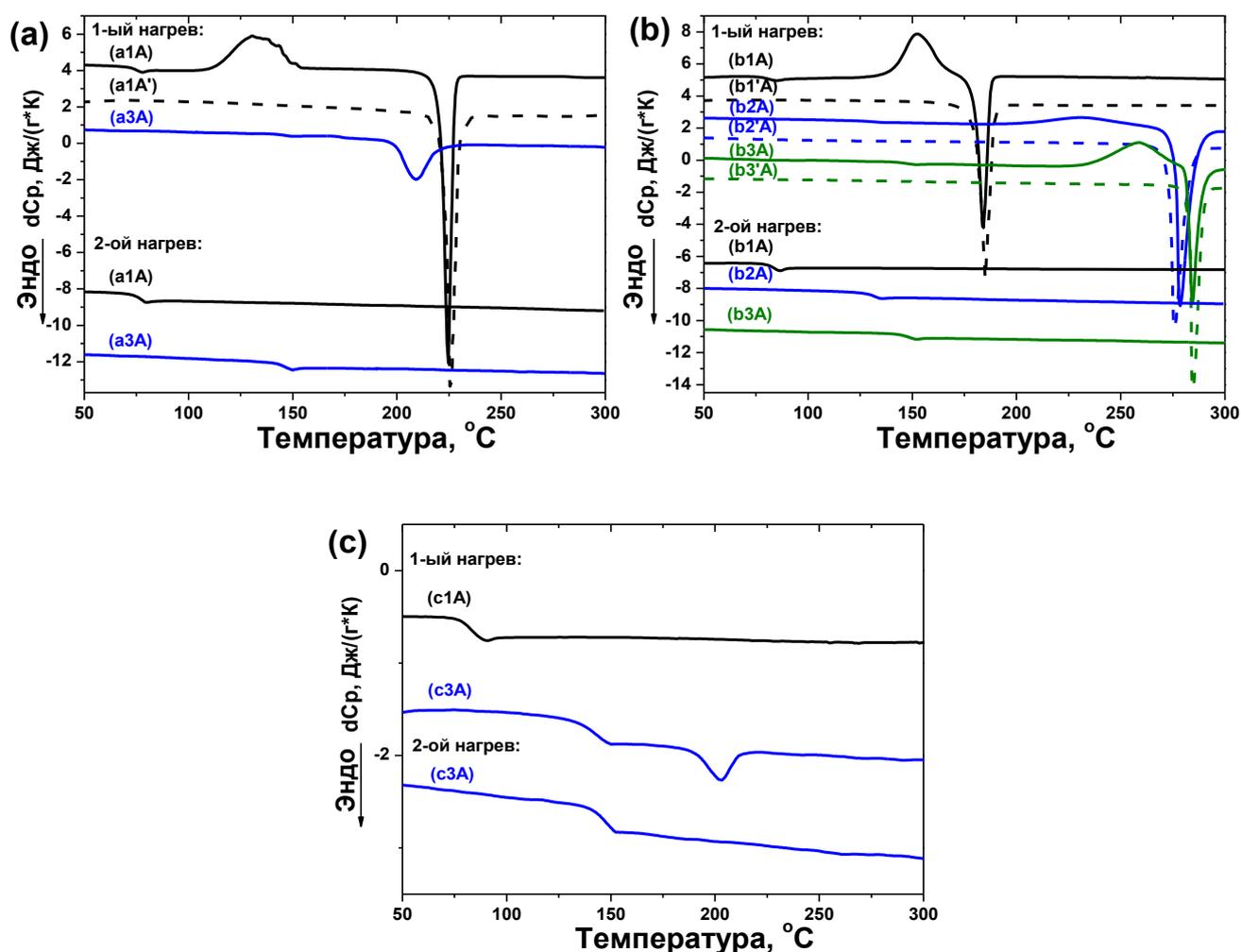


Рисунок 55 – ДСК кривые Д-А олигомеров с различным числом Э-А групп первый и второй нагрев: а) $\text{Ph}_2\text{N}(\text{Ph-T-DCV-Ph})$ (a1A; a1A' - отожжен при 150°C), $\text{N}(\text{Ph-T-DCV-Ph})_3$ (a3A); б) $\text{Ph}_2\text{N}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})$ (b1A; b1A' - отожжен при 170°C), $\text{PhN}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_2$ (b2A; b2A' - отожжен при 245°C), $\text{N}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$ (b3A; b3A' - отожжен при 230°C); в) $\text{Ph}_2\text{N}(\text{Ph-3T-DCV-Ph})$ (c1A), $\text{N}(\text{Ph-3T-DCV-Ph})_3$ (c3A)

Следует отметить, что после первого плавления и последующего охлаждения до комнатной температуры кристаллическая структура всех полученных олигомеров не восстанавливалась (рисунок 55). При повторном нагреве наблюдалось только

расстекловывание образцов в диапазоне 73-146°C. При этом увеличение количества электроноакцепторных групп приводило к росту температуры стеклования ($T_{ст}$) (таблица 7, второй нагрев). Следует отметить слабую зависимость температуры стеклования от длины сопряженного спейсера в ряду олигомеров с одним и тем же числом электроноакцепторных групп.

Измеренные значения растворимости (S) для всех полученных Д-А олигомеров в *o*-ДХБ при комнатной температуре не показали ее зависимости от количества Э-А групп (таблица 7). В целом, все рассмотренные олигомеры продемонстрировали достаточно высокие значения S , варьирующейся от 17 до 42 г/л.

Оптические свойства полученных Д-А олигомеров на основе ТФА с различным числом Э-А групп были изучены методом абсорбционной спектроскопии как в растворах, так и в тонких плёнках (таблица 8, рисунок 56).

Таблица 8 – 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 , эВ
	$\lambda_{\text{макс}}$ нм	$\lambda_{\text{макс}}$ нм	$\varphi_{\text{ок}}/\text{ВЗМО}$ В/эВ	$\varphi_{\text{вос}}/\text{НСМО}$ В/эВ	
Ph₂N(Ph-T-DCV-Ph)	-/489	-/514	1,00/-5,40	-1,02/-3,38	2,02
N(Ph-T-DCV-Ph)₃	367/501	387/535	1,11/-5,51	-1,01/-3,39	2,12
Ph₂N(Ph-2T-DCV-Ph)	356/501	370/532	0,94/-5,34	-1,02/-3,38	1,96
PhN(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
Ph₂N(Ph-3T-DCV-Ph)	387/509	404/543	0,87/-5,27	-1,02/-3,38	1,89
N(Ph-3T-DCV-Ph)₃	413/515	432/549	0,86/-5,26	-0,98/-3,42	1,84

Примечание: а) Измерено в растворе ТГФ; б) Плёнки получены раствором методом; $\lambda_{\text{макс}}$ – максимум поглощения; $\varphi_{\text{ок}}$ – потенциал ЭХ окисления; $\varphi_{\text{вос}}$ – потенциал ЭХ восстановления; E_g – ширина запрещенной зоны

На спектрах поглощения наблюдалось две полосы, первую из которых в коротковолновой области (300-450 нм), обычно относят к π - π^* переходу в сопряженном фенилолиготиофеновом фрагменте, а вторую, более интенсивную полосу в длинноволновой области (450-650 нм) относят к внутримолекулярному переносу заряда между Э-Д и Э-А блоками. [67, 123].

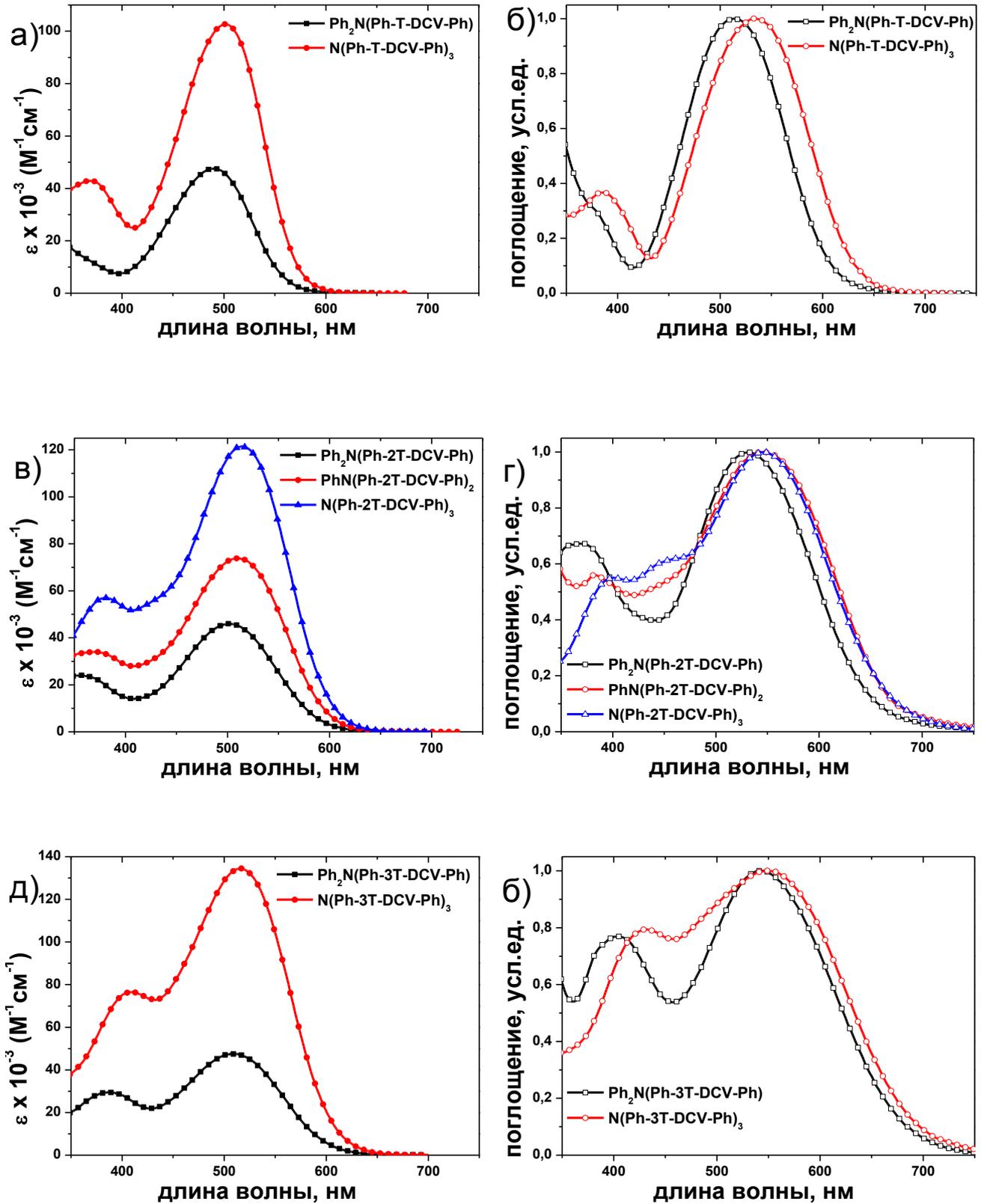


Рисунок 56 – Спектры поглощения олигомеров с различным числом Э-А групп растворов в координатах ϵ – длина волны (а, в, д) и нормированные по максимуму спектры поглощения тонких пленок (б, г, е)

В то же время, исследования похожих ЗДАО показали, что вклад внутримолекулярного переноса заряда есть в обоих переходах. [19] Увеличение количества Э-А групп привело к значительному росту молярного коэффициента экстинкции (ϵ) (рисунок 56а,в,д) 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 молекулы (рисунок 55 и таблица 8), что связано с частичным сопряжением (делокализацией электронных орбиталей) фенилбитиофен-DCV блоков через центральный атом азота. Это подтверждают данные компьютерного моделирования $N(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$ (рисунок 57) на основе методов теории функционалов электронной плотности (DFT).

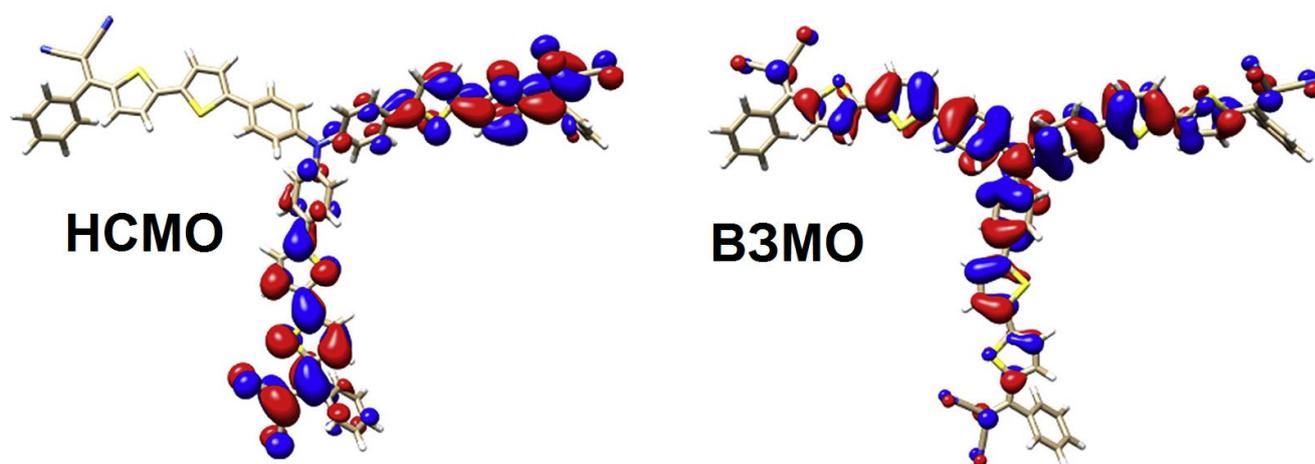


Рисунок 57 – Визуализация граничных электронных орбиталей HOMO и LUMO для оптимизированной конформации $N(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$ из данных компьютерного моделирования на основе метода DFT B3LYP/6-31G[d] [119]

Спектры и максимумы поглощения полученных олигомеров в разбавленных растворах в 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 25-34 нм.

С использованием метода ЦВА были исследованы электрохимические свойства синтезированных Д-А олигомеров. В качестве примера на рисунке 58 представлены

кривые ЦВА и диаграммы уровней граничных электронных орбиталей для олигомеров $\text{Ph}_2\text{N}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})$, $\text{PhN}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_2$ и $\text{N}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$.

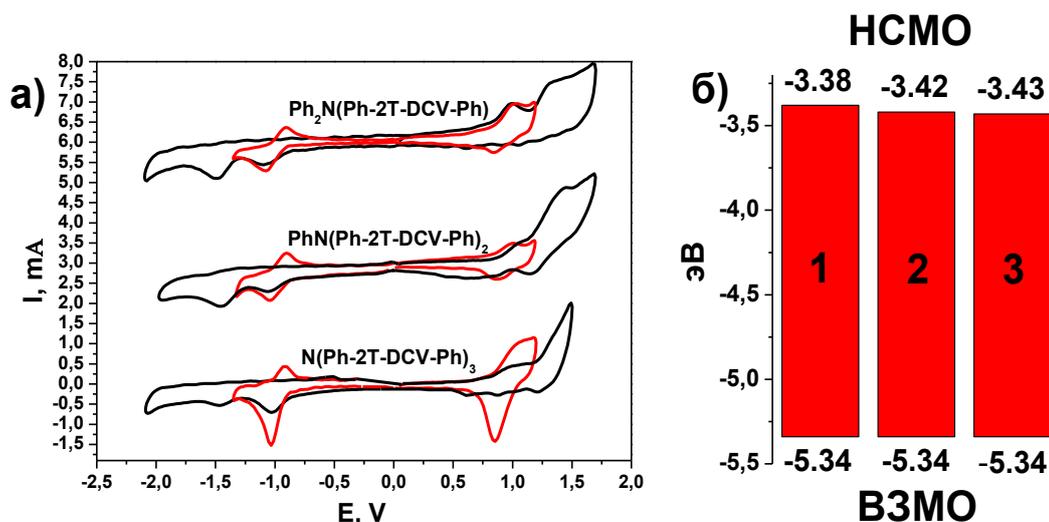


Рисунок 58 – (а) Кривые ЦВА пленок (красные кривые соответствуют ЦВА первой волны) и (б) диаграммы уровней энергии ВЗМО / НСМО $\text{Ph}_2\text{N}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})$ (1), $\text{PhN}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_2$ (2), $\text{N}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$ (3).

Все олигомеры данной серии в пленке окислялись в две последовательные стадии. Первые стадии были квазиобратимые, вторые – необратимые. Первые потенциалы окисления ($\varphi_{\text{ок}}$) представлены в таблице 8, вторые $\varphi_{\text{ок}}$ $\text{Ph}_2\text{N}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})$, $\text{PhN}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_2$, $\text{N}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$ равны 1,29 В; 1,38 В и 1,30 В, соответственно. Восстановление данных олигомеров осуществлялось в две последовательные стадии, первые из которых обратимые, а вторые – необратимые. Первые потенциалы восстановления ($\varphi_{\text{вос}}$) представлены в таблице 8, а вторые $\varphi_{\text{вос}}$ составили 1,42 В; -1,39 В и -1,40 В для $\text{Ph}_2\text{N}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})$, $\text{PhN}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_2$ и $\text{N}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$, соответственно. Из сравнения электрохимических данных для рассматриваемого ряда олигомеров можно сделать вывод о том, что количество Э-А групп не влияет на процесс окисления Д-А олигомеров с битиофеновыми сопряженными спейсерами. При этом с ростом количества Э-А групп наблюдается облегчение процесса восстановления. Выявленные закономерности для серии олигомеров с битиофеновыми спейсерами $\text{Ph}_2\text{N}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})$, $\text{PhN}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_2$ и $\text{N}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$ справедливы и для олигомеров с тертиофеновыми сопряженными спейсерами $\text{Ph}_2\text{N}(\text{Ph-3T-DCV-Ph})$ и $\text{N}(\text{Ph-3T-DCV-Ph})_3$. Однако в ряду олигомеров с тиофеновыми спейсерами

$\text{Ph}_2\text{N}(\text{Ph-T-DCV-Ph})$ и $\text{N}(\text{Ph-T-DCV-Ph})_3$ наблюдалась обратная картина: увеличение количества Э-А групп привело к росту $\varphi_{\text{ок}}$ и практически не влияло на $\varphi_{\text{вос}}$.

Из полученных значений первых $\varphi_{\text{ок}}$ и $\varphi_{\text{вос}}$ были рассчитаны значения ВЗМО и НСМО, а также E_g (таблица 8; НСМО = $e(\varphi_{\text{вос}} + 4,40)$ (эВ) и ВЗМО = $-e(\varphi_{\text{ок}} + 4,40)$ (эВ) [124, 125]). Увеличение количества электроноакцепторных групп привело к снижению значения уровней НСМО, не оказывая влияния на ВЗМО, и соответственно, к сужению ширины запрещенной зоны Д-А олигомеров с би- и тертиофеновыми спейсерами (таблица 8).

Полученные при исследовании оптических и электрохимических свойств результаты показали, что синтезированные новые донорно-акцепторные олигомеры по своим свойствам не уступают их раннее изученным аналогам как линейного [16], так и звездообразного строения [13, 15], которые были использованы в органических фотовольтаических элементах с объемным гетеропереходом в качестве донорного компонента активного слоя [126, 127] (рисунок 59а).

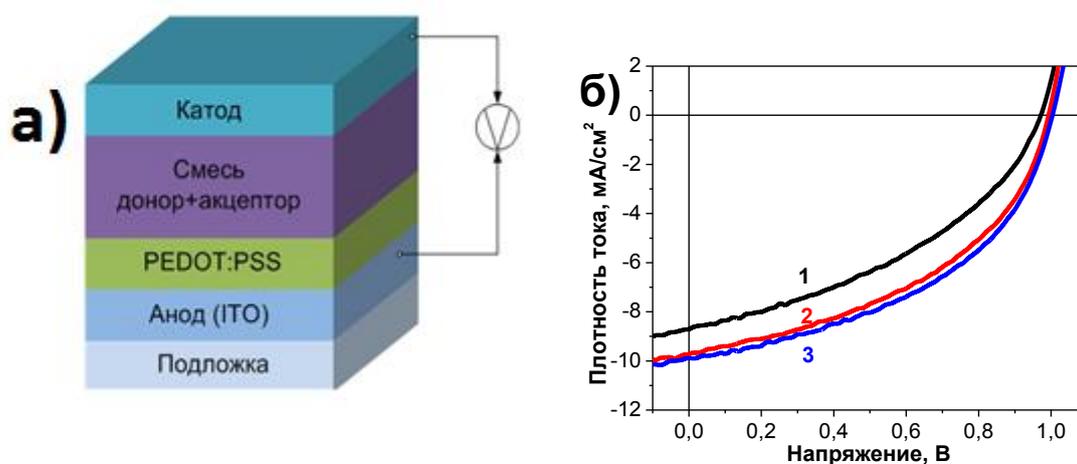


Рисунок 59 – Схема устройства органического фотозлемента с объемным гетеропереходом (а); вольт-амперные характеристики (б) для фотозлемента на основе $\text{Ph}_2\text{N}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})$ (1), $\text{PhN}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_2$ (2) и $\text{N}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$ (3) в качестве донора и PCBM[70] в качестве акцептора

Влияние количества Э-А групп на фотовольтаические свойства устройств были исследованы на примере олигомеров $\text{Ph}_2\text{N}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})$, $\text{PhN}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_2$ и $\text{N}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$. 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 9, а их вольтамперные характеристики (ВАХ) представлены на рисунке 59б.

Таблица 9 – Фотовольтаические характеристики ОФЭ с объемным гетеропереходом на основе Д-А олигомеров и PCBM[70]

Соединение	Соотношение Д-А олигомер: PCBM[70]	V_{xx} [В]	$J_{кз}$ [мА/см ²]	FF [%]	η [%]
Ph₂N(Ph-2Т-DCV-Ph)	1:3	0,97	8,73	40	3,38
PhN(Ph-2Т-DCV-Ph)₂	1:2,5	0,99	9,74	45	4,36
N(Ph-2Т-DCV-Ph)₃	1:2	1,00	9,88	47	4,61

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

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.

Устройство на основе звездообразного олигомера **N(Ph-2Т-DCV-Ph)₃**, имеющего наименьшее значение ширины запрещенной зоны, показало наибольшее значение $J_{кз}$, FF и КПД преобразования солнечного излучения в электрическую энергию.

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

3.3. Сравнительный анализ свойств донорно-акцепторных олигомеров на основе трифениламина и трис(2-метоксифенил)амина 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 – представлено при сравнительном анализе свойств соединений $\text{NPh}_2(\text{Ph-nT-DCV-Ph})$ (n от 1 до 3), $\text{N}(\text{Ph-OMe-nT-DCV-R})_3$ (n от 2 до 3) и $\text{N}(\text{Ph-nT-DCV-R})_3$ (n от 1 до 4, $R = \text{Ph, Hex}$), рисунок 60.

Измеренные значения растворимости для исследуемых ЗДАО в *o*-ДХБ при комнатной температуре показали типичную для олиготиофенов зависимость: снижение растворимости с увеличением длины (олиго)тиофеновых π -спейсеров. [128] Во всех рассматриваемых сериях ЗДАО с ростом длины π -спейсеров наблюдалось снижение растворимости (таблица 7), а при переходе к олигомеру $\text{N}(\text{Ph-4T-DCV-Hex})_3$ с кватротиофеновыми π -спейсерами наблюдалось резкое падение растворимости до 1 г/л (таблица 10).

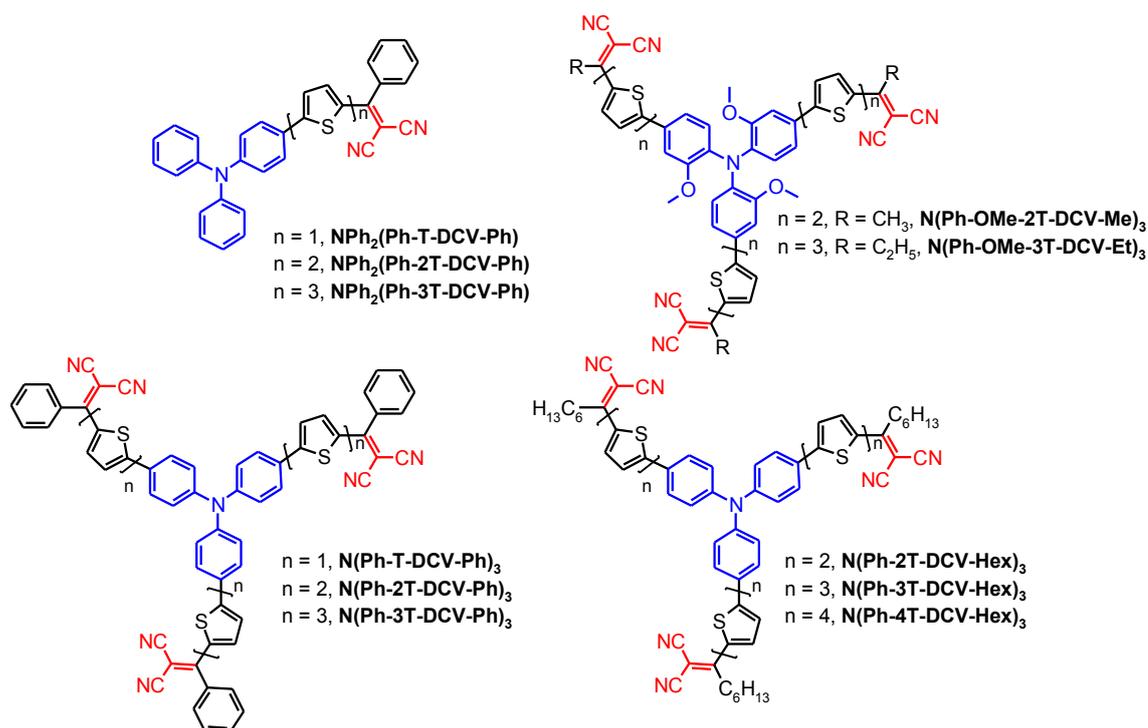


Рисунок 60 – Структурные формулы Д-А олигомеров на основе ТФА и *m*-ТФА с различной длиной олиготиофенового спейсера

Интересно отметить, что растворимость несимметричных Д-А олигомеров $\text{Ph}_2\text{N}(\text{Ph-T-DCV-Ph})$, $\text{Ph}_2\text{N}(\text{Ph-2T-DCV-Ph})$ и $\text{Ph}_2\text{N}(\text{Ph-3T-DCV-Ph})$ с ростом длины

олиготиофенового фрагмента увеличивалась с 25 до 41 г/л (таблица 7). Такое поведение рассматриваемых несимметричных Д-А систем хорошо согласовывалось с данными ДСК (рисунок 55, стр. 103), так как с ростом длины олиготиофенового спейсера снижалась их способность к кристаллизации. Так, при переходе от олигомера **Ph₂N(Ph-T-DCV-Ph)** к олигомеру **Ph₂N(Ph-2T-DCV-Ph)** уменьшались и температура, и энтальпия плавления, а олигомер **Ph₂N(Ph-3T-DCV-Ph)** вообще является аморфным.

Таблица 10 – Растворимость и термические свойства ЗДАО на основе *m*-ТФА и ТФА с различной длиной олиготиофенового спейсера

Соединение	ММ	S, г/л	ДСК				ТГА	
			Первый нагрев		Второй нагрев		воздух	инерт.
			T _{пл} , °С	ΔH _{пл} , Дж/г	T _{ст} , °С	ΔC _p , Дж/(г·К)	T _в , °С	T _и , °С
N(Ph-OMe-2T-DCV-Me)₃	1097	14	248	54	130	0,23	415	402
N(Ph-OMe-3T-DCV-Et)₃	1385	8	243	50	119	0,27	403	391
N(Ph-2T-DCV-Hex)₃	1203	20	-	-	64	0,25	371	403
N(Ph-3T-DCV-Hex)₃	1463	12	-	-	75	0,29	388	388
N(Ph-4T-DCV-Hex)₃	1709	1	185	10	-	-	395	386

Примечание: ММ – молекулярная масса (г/моль); S – растворимость в *o*-ДХБ; T_{пл} – температура плавления; ΔH_{пл} – теплота плавления; T_{ст} – температура стеклования; ΔC_p – скачок теплоемкости; температуры начала разложения, соответствующие 5% потери массы: T_в – на воздухе; T_и – в инертной атмосфере

Анализ термической и термоокислительной стабильностей ЗДАО показал, что все полученные материалы, независимо от длины олиготиофенового фрагмента, обладали высокой термостабильностью как на воздухе, так и в инертной атмосфере, при этом температура разложения превышала 370°C (рисунок 54 (стр.101) и рисунок 61, таблица 7 (стр. 102) и таблица 10).

Исследование влияния длины сопряженного тиофенового спейсера на фазовое поведение несимметричных Д-А олигомеров **Ph₂N(Ph-T-DCV-Ph)**, **Ph₂N(Ph-2T-DCV-Ph)** и **N(Ph-2T-DCV-Ph)₃** методом ДСК показало, что увеличение длины спейсера препятствовало кристаллизации молекул и с ростом молекулярной массы повышалась T_c (рисунок 55 (стр.103), таблица 7 (стр.102)). Сравнительный анализ фазового поведения материалов **N(Ph-T-DCV-Ph)₃**, **N(Ph-2T-DCV-Ph)₃** и

$N(\text{Ph-3T-DCV-Ph})_3$ (рисунок 55, таблица 7) продемонстрировал, что олигомеры с монотиофеновыми $N(\text{Ph-T-DCV-Ph})_3$ и тертиофеновыми $N(\text{Ph-3T-DCV-Ph})_3$ сопряженными спейсерами, в отличие от $N(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$, фазовое поведение которого было рассмотрено выше, были получены в частично кристаллическом состоянии. Среди них наибольшими $T_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{пл}}$ обладал олигомер $N(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$, а наименьшими - $N(\text{Ph-3T-DCV-Ph})_3$, что свидетельствовало о снижении способности к упорядочению при увеличении длины сопряженного спейсера с двух до трех тиофеновых звеньев.

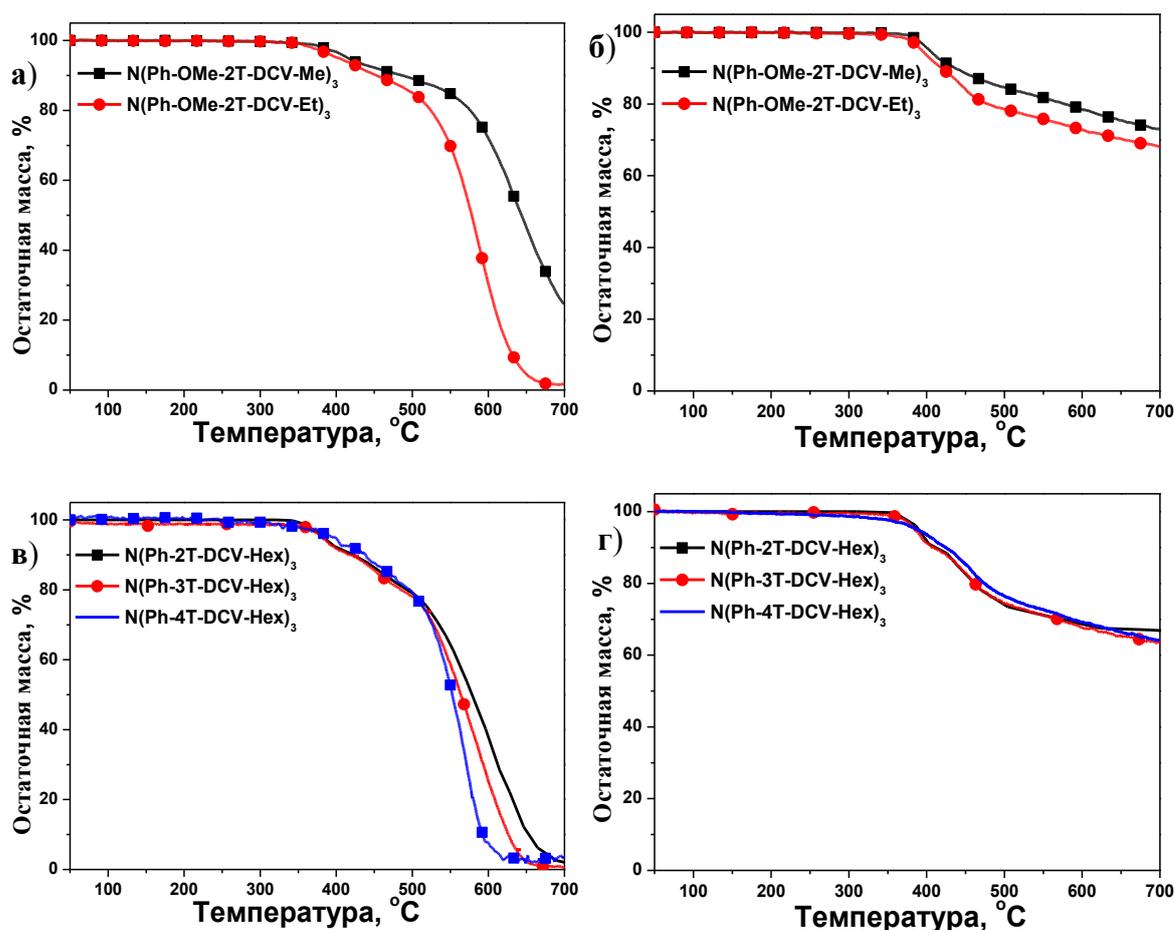


Рисунок 61 – Кривые ТГА полученные при нагревании ЗДАО на основе *m*-ТФА и ТФА с различной длиной олиготиофенового спейсера на воздухе (а, в) и в инертной атмосфере (б, г)

Анализ данных ДСК ЗДАО на основе *m*-ТФА ($N(\text{Ph-OMe-2T-DCV-Me})_3$ и $N(\text{Ph-OMe-3T-DCV-Et})_3$, рисунок 62а и таблица 10) не показал влияния длины сопряжения спейсера на фазовое поведение олигомеров, что связано с особенностями данного разветвляющего центра (см. раздел 3.4 ниже). После первого плавления и

последующего охлаждения до комнатной температуры кристаллическая структура ни одного из рассматриваемых в работе звездообразных олигомеров не восстанавливалась.

Сравнение данных ДСК нового ЗДАО, имеющего кватротиофеновые сопряженные спейсеры $N(\text{Ph-4T-DCV-Hex})_3$, с данными ДСК его гомологов, опубликованных ранее, в $N(\text{Ph-2T-DCV-Hex})_3$ и $N(\text{Ph-3T-DCV-Hex})_3$ [15] (таблица 10, рисунок 62б) 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. На втором нагреве эндотермических эффектов не наблюдалось. При этом для ранее полученных гомологов с би- и тертиофеновым спейсером на кривых ДСК проявлялся только перегиб базовой линии, соответствующий температуре стеклования.

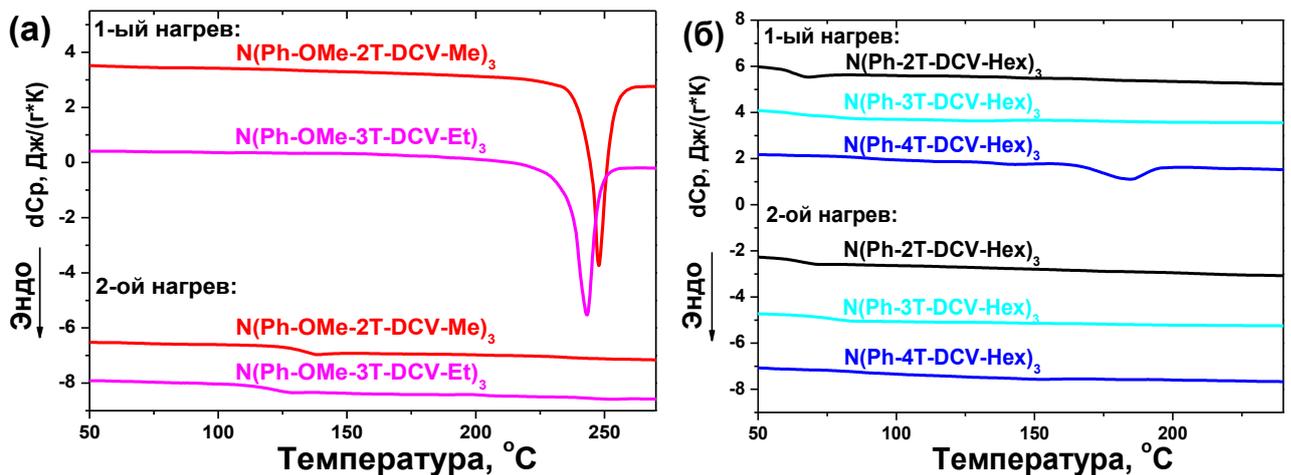


Рисунок 62 – ДСК кривые первого и второго нагрева ЗДАО с различной длиной сопряженного спейсера: а) на основе *m*-ТФА; б) на основе ТФА.

Для получения более детальной информации о фазовом поведении синтезированных ЗДАО было проведено рентгенофазовое исследование в малых и больших углах при нагревании и последующем охлаждении (рисунок 63). На кривых рентгеновского рассеяния (рисунок 63а) для ЗДАО $N(\text{Ph-T-DCV-Ph})_3$ при комнатной температуре наблюдались два рефлекса в малоугловой области при $0,27$ и $0,41 \text{ \AA}^{-1}$, а также большое число рефлексов в большеугловой области. При его нагревании наблюдалось плавление при 200°C с исчезновением рефлексов в малых и больших углах, что

соответствовало температуре плавления 209°C, определенной из ДСК. Охлаждение образца не привело к образованию исходной кристаллической фазы.

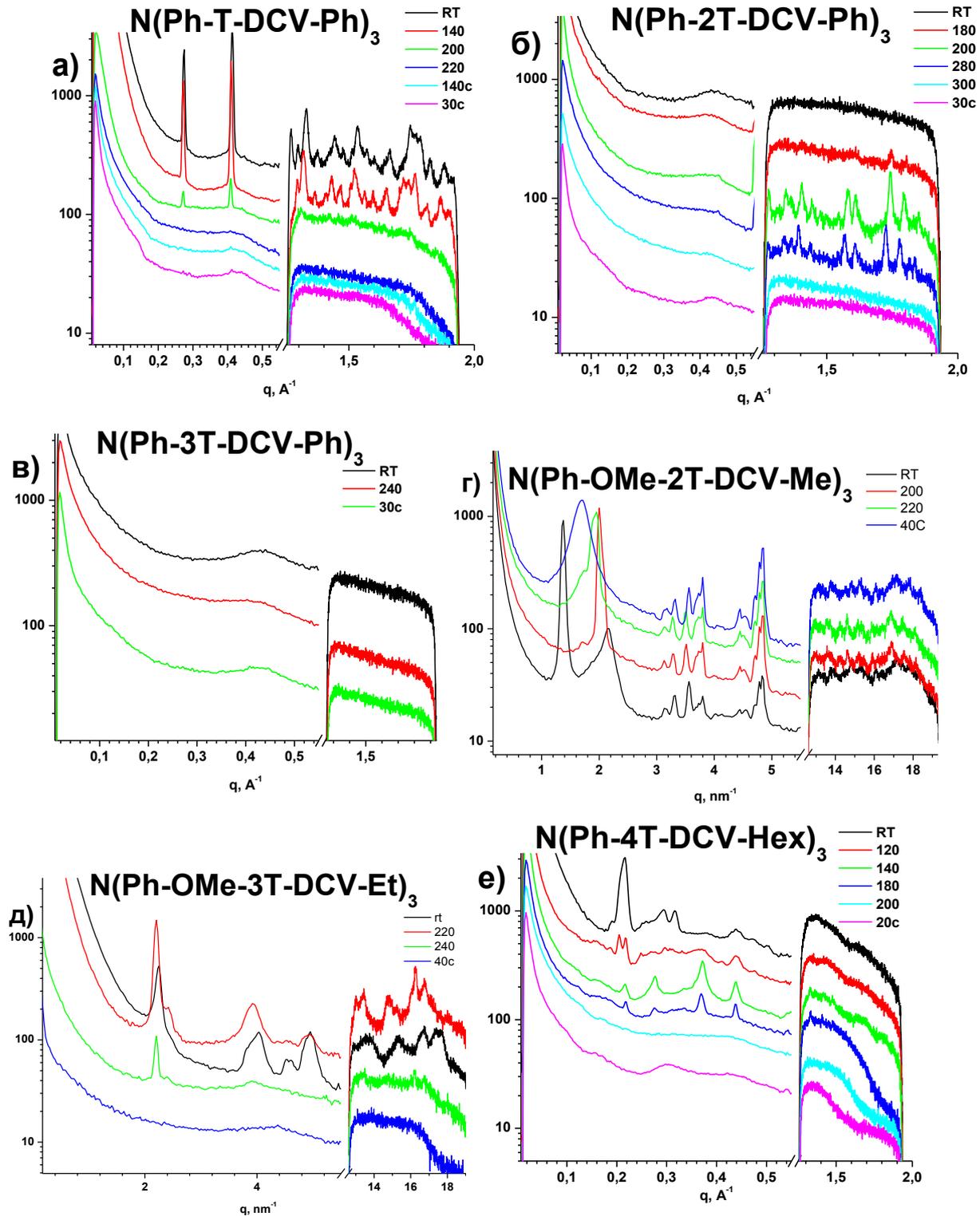


Рисунок 63 – Картина рентгеновского рассеяния при нагревании и охлаждении ЗДАО с различной длиной сопряженного спейсера: $N(\text{Ph-T-DCV-Ph})_3$ (а), $N(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$ (б), $N(\text{Ph-3T-DCV-Ph})_3$ (в), $N(\text{Ph-OMe-2T-DCV-Me})_3$ (г), $N(\text{Ph-OMe-3T-DCV-Et})_3$ (д) и $N(\text{Ph-3T-DCV-Hex})_3$ (е)

Увеличение длины тиофеновых фрагментов привело к исчезновению всякого упорядочения при комнатной температуре, как видно из данных рентгенофазового анализа для образцов $N(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$ (рисунок 63б) и $N(\text{Ph-3T-DCV-Ph})_3$ (рисунок 63в). Однако ЗДАО $N(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$ при нагревании до 200°C рекристаллизовался с появлением большого числа узких рефлексов. При дальнейшем нагревании до 300°C происходило плавление образца. При нагревании ЗДАО $N(\text{Ph-3T-DCV-Ph})_3$ не наблюдалось рефлексов вплоть до высоких температур, что совпадало с данными ДСК.

В образце $N(\text{Ph-OMe-2T-DCV-Me})_3$ при комнатной температуре наблюдалась картина рентгеновского рассеяния с рефлексами как в малоугловом, так и в широкоугловом диапазонах (рисунок 63г). При нагревании до 40°C наблюдалось исчезновение первого рефлекса, а дальнейшее нагревание привело к переходу в изотропный расплав при температуре выше 240°C . На картине рассеяния образца $N(\text{Ph-OMe-3T-DCV-Et})_3$ в малых углах наблюдался набор рефлексов, который смещался при нагревании образца (рисунок 63д). В широких углах также наблюдалось несколько рефлексов, свидетельствующих о кристаллическом упорядочении образца. Нагревание образца приводит к уменьшению полуширины рефлексов вплоть до плавления выше 240°C . Температура перехода соответствовала данным ДСК и переход был необратим. Таким образом, проведенные рентгенофазовые исследования подтвердили данные ДСК.

При сравнении картин рентгеновского рассеяния ЗДАО с кватротиофеновыми сопряженными спейсерами $N(\text{Ph-4T-DCV-Hex})_3$ (рисунок 63е) с данными для ранее опубликованному его гомолога с тертиофеновыми сопряженными спейсерами $N(\text{Ph-3T-DCV-Hex})_3$ было обнаружено значительное изменение типа упорядочения. На рентгенограммах олигомера $N(\text{Ph-4T-DCV-Hex})_3$ при комнатной температуре наблюдался набор малоугловых рефлексов, говорящих о мезофазном упорядочении в образце, в то время как при исследовании его аналога $N(\text{Ph-3T-DCV-Hex})_3$ наблюдалась мезофаза гексагонального колончатого типа с размером $d = 23,7 \text{ \AA}$ [15]. При нагревании $N(\text{Ph-4T-DCV-Hex})_3$ исходный набор малоугловых рефлексов изменялся. При температуре 120°C наблюдалось переходное состояние, сопровождающееся разделением самого интенсивного пика на два, с последующим формированием новой высокотемпературной мезофазы при 140°C и существовавшей до 180°C . При дальнейшем нагревании наблюдалась необратимая изотропизация вещества, и, видимо, мезофазные переходы не сопровождались существенными изменениями упорядочения, о чем

свидетельствовали данные ДСК, на которых наблюдался лишь один эндотермический пик.

Таким образом, для ЗДАО с фенил-DCV Э-А группами уменьшение длины олиготиофенового фрагмента привело к увеличению способности материала к образованию кристаллических фаз. В случае ЗДАО с тертиофеновыми и кватротиофеновыми спейсерами и гексил-DCV Э-А блоками наблюдалось мезофазное упорядочение в широком диапазоне температур. На олигомеры с *m*-ТФА разветвляющим центром – $N(\text{Ph-OMe-2T-DCV-Me})_3$ и $N(\text{Ph-OMe-3T-DCV-Et})_3$ – длина сопряженного спейсера не оказывала существенного влияния на фазовое поведение.

Для олигомера $N(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$ была изучена структура кристаллической фазы после его отжига при 230°C в течение одного часа (рисунок 64а). Как описано выше, такая процедура позволила получить кристаллический материал, для которого было изучено взаимное расположение молекул в кристаллической решетке путем оптимизации молекулярных геометрий методом DFT. [119] На рисунке 64b представлена кристаллическая упаковка олигомера $N(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$, из которого видно, что каждая звездообразная молекула олигомера участвует в образовании трех соседних колон (три ветви звездообразного олигомера находятся в трех разных колонках). Такая π - π укладка ветвей ЗДАО друг с другом может способствовать эффективному переносу носителей заряда в кристаллической фазе материала.

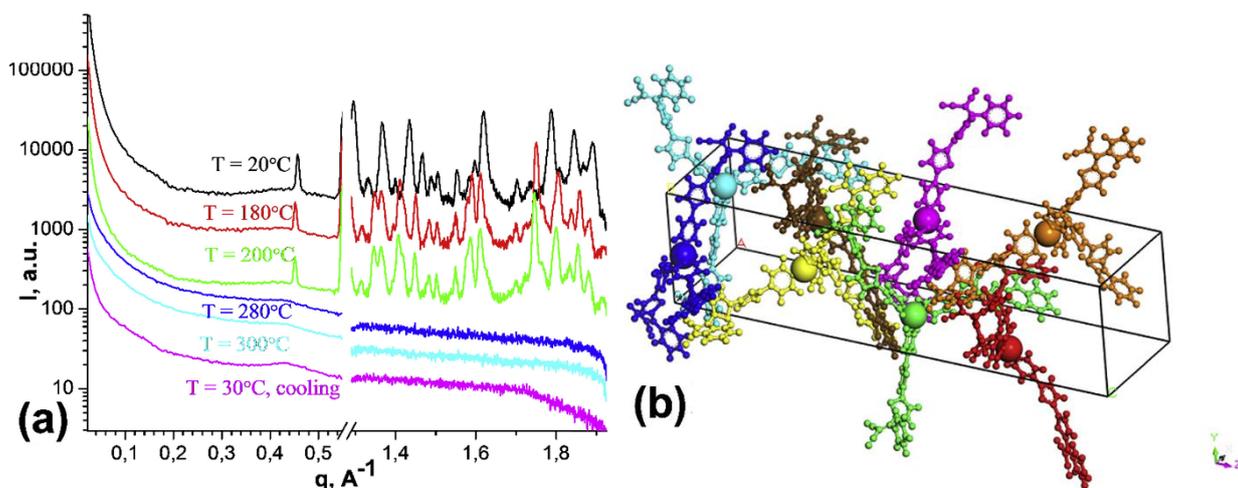


Рисунок 64 – Картина рентгеновского рассеяния для $N(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$, предварительно отожженого при 230°C (а) и его кристаллическая упаковка (б).

На рисунках 56 (стр.105) и 65 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 полоса поглощения в коротковолновой области (300-450 нм) и вторая, более интенсивная полоса в длинноволновой области (450-650 нм).

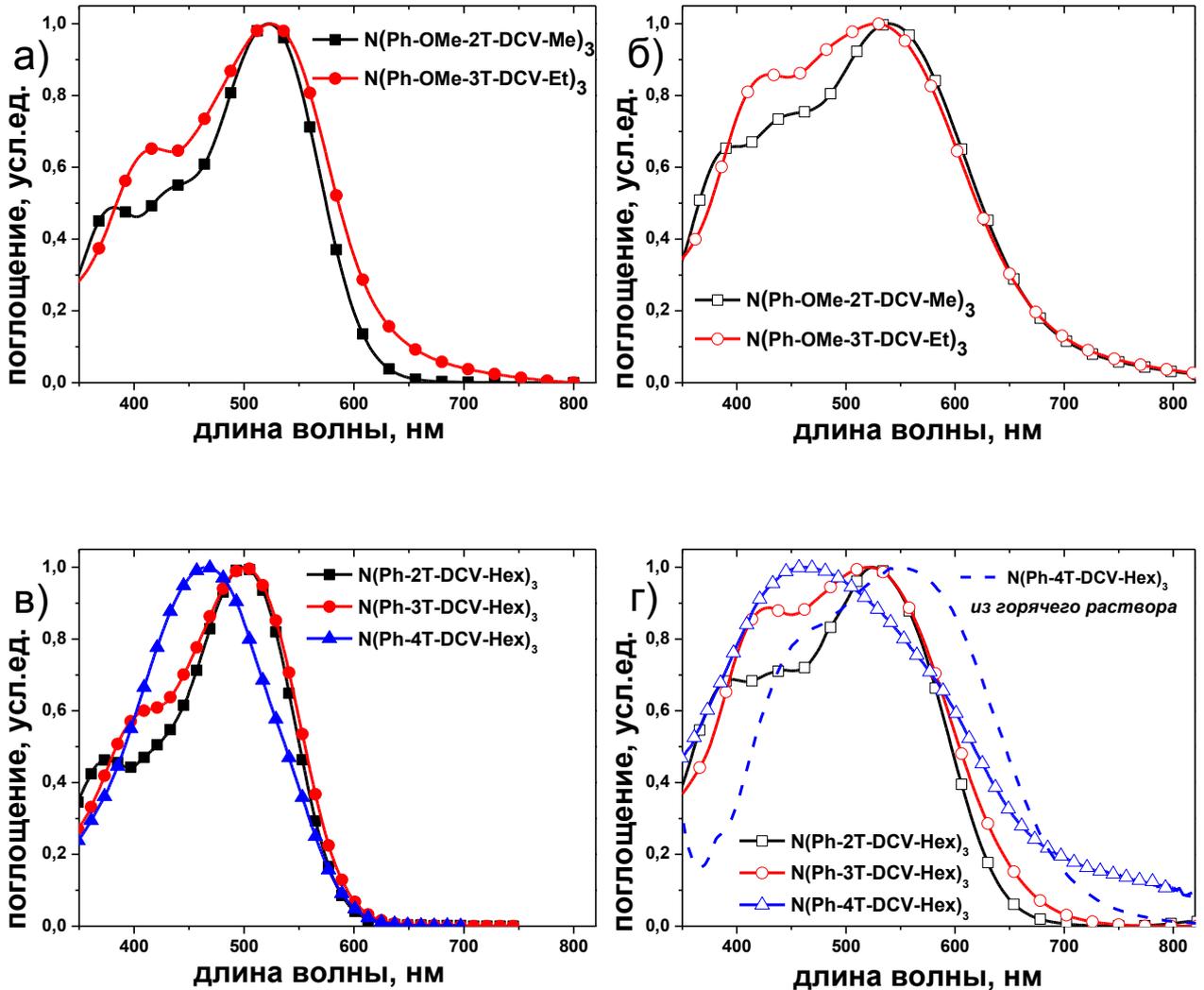


Рисунок 65 – Нормированные спектры поглощения растворов (а, в) и тонких пленок (б, г) ЗДАО с различной длиной сопряженного спейсера

С увеличением длины π -сопряженного олиготиофенового фрагмента Д-А олигомеров $N\text{Ph}_2(\text{Ph-nT-DCV-Ph})$ и ЗДАО $N(\text{Ph-nT-DCV-Ph})_3$ от одного до трех тиофенов коротковолновые пики смещались в красную область с 356 нм до 413 нм, что объясняется более сильным локализованным π - π^* -переходом для тертиофенового

фрагмента (рисунок 56 (стр.105), таблица 8 (стр.104)). При этом переход от битиофенового к тертиофеновому спейсеру для ЗДАО 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 электронодонорной трифениламиновой и электроноакцепторными группами в молекуле из-за роста расстояния между ними и наличие больших внутримолекулярных колебаний в тертиофеновом фрагменте по сравнению с битиофеновым.

Схожие зависимости характерны и для серии ЗДАО с би- и тертиофеновыми сопряженными спейсерами на основе *m*-ТФА (рисунок 65а,б; таблица 11) и с гексил-DCV группами **N(Ph-nT-DCV-Hex)** (рисунок 65 в,г; таблица 11). Наличие кватротиофенового спейсера в молекуле **N(Ph-4T-DCV-Hex)₃** приводило к значительному гипсохромному сдвигу максимума поглощения спектра в растворе по сравнению с ранее полученными би- и тертиофеносодержащими гомологами (рисунок 65в), что также объясняется значительным снижением взаимодействия между электронодонорным ТФА центром и электроакцепторными гексил-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 (рисунок 65г).

Таблица 11 – Оптические и электрохимические свойства ЗДАО с различной длиной сопряженного спейсера на основе разветвляющего центра *m*-ТФА и ТФА

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-OMe-2T-DCV-Me)₃	376/524	452/542	0,80/-5,20	-1,02/-3,38	1,82
N(Ph-OMe-3T-DCV-Et)₃	412/524	428/531	0,74/-5,14	-1,03/-3,37	1,77
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	-/466	0,98/-5,38	-1,00/-3,40	1,98

Примечание: а) Измерено в растворе ТГФ; б) Плёнки получены раствором методом; $\lambda_{\text{макс}}$ – максимум поглощения; $\varphi_{\text{ок}}$ – потенциал ЭХ окисления; $\varphi_{\text{вос}}$ – потенциал ЭХ восстановления; E_g – ширина запрещенной зоны

Следует отметить, что форма и положение максимума поглощения тонкой пленки, полученной из олигомера **N(Ph-4T-DCV-Hex)₃**, имеющего низкую растворимость в органических растворителях, сильно зависит от условий ее получения. Так, при нанесении пленки в обычных условиях из холодного раствора на холодную подложку максимум поглощения, как и в растворе, составляет 466 нм. Оптимизация данного процесса путем нагревания подложки и нанесение на нее горячего растворителя позволила получить качественную пленку, имеющую более широкий спектр поглощения и наибольшее смещение в длинноволновую область ($\lambda_{\text{макс}} = 548$ нм). Данный факт можно объяснить особенностью укладки молекулы этого олигомера в тонкой пленке, и меньшей агрегацией вещества с низкой растворимостью при использовании оптимальных условий.

Исследование электрохимических свойств, рассматриваемых Д-А олигомеров и ЗДАО методом ЦВА показало, что увеличение длины олиготиофенового фрагмента с одного тиофенового кольца до трех привело к облегчению процесса окисления и наблюдалось снижение $\varphi_{\text{ок}}$ (таблицы 8 и 11). Увеличение количества тиофеновых звеньев до четырех оказало обратный эффект и привело к существенному затруднению окисления. На значение $\varphi_{\text{вос}}$ длина олиготиофенового спейсера не оказала значительного влияния, кроме перехода от ЗДАО с тиофеновыми спейсерами, **N(Ph-T-DCV-Ph)₃**, к ЗДАО с битиофеновыми спейсерами, **N(Ph-2T-DCV-Ph)₃**, для которого наблюдался рост $\varphi_{\text{вос}}$ на 40 мВ.

Расчет значений ВЗМО и НСМО, а также ширины запрещенной зоны показал, что увеличение длины олиготиофенового фрагмента от 1 до 3 приводит к росту значений ВЗМО уровней, практически не влияя на положение НСМО, что снижает значение ширины запрещенной зоны. Переход к кватротиофеновому сопряженному спейсеру приводит к значительному снижению ВЗМО и росту ширины запрещенной зоны из-за снижения взаимодействия между Э-Д центром и Э-А группами.

На основе олигомеров **N(Ph-nT-DCV-Ph)₃**, **N(Ph-OMe-nT-DCV-R)₃** и **N(Ph-4T-DCV-Hex)₃** были изготовлены фотовольтаические ячейки с объемным гетеропереходом с использованием синтезированных ЗДАО в качестве донорного и РСВМ[70] в качестве акцепторного полупроводникового материала. Основные характеристики полученных фотовольтаических устройств представлены в таблице 12.

На рисунке 66 представлены ВАХ и спектры ВКЭ для образцов солнечных фотоэлементов на основе **N(Ph-T-DCV-Ph)₃**, **N(Ph-2T-DCV-Ph)₃**, **N(Ph-3T-DCV-Ph)₃**,

$N(\text{Ph-O}Me\text{-}2\text{T-DCV-Me})_3$, $N(\text{Ph-O}Me\text{-}3\text{T-DCV-Hex})_3$ и $N(\text{Ph-}4\text{T-DCV-Hex})_3$ в качестве донорного и РСВМ[70] в качестве акцепторного полупроводникового материала. Сравнение фотовольтаических характеристик устройств на основе $N(\text{Ph-T-DCV-Ph})_3$, $N(\text{Ph-}2\text{T-DCV-Ph})_3$ и $N(\text{Ph-}3\text{T-DCV-Ph})_3$ (таблица 12) показало, что фотоэлемент на основе олигомера $N(\text{Ph-}2\text{T-DCV-Ph})_3$ имеет наиболее высокие характеристики и эффективность, а фотоэлемент на основе $N(\text{Ph-T-DCV-Ph})_3$ имеет низкие $J_{кз}$ и FF.

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

Соединение	Соотношение Д-А олигомер: РСВМ[70]	V_{xx} [В]	$J_{кз}$ [мА/см ²]	FF [%]	η [%]
$N(\text{Ph-T-DCV-Ph})_3$	1:2	0,99	3,64	32	1,14
$N(\text{Ph-}2\text{T-DCV-Ph})_3$	1:2	1,01	8,98	48	4,36
$N(\text{Ph-}3\text{T-DCV-Ph})_3$	1:2	0,92	7,94	47	3,40
$N(\text{Ph-O}Me\text{-}2\text{T-DCV-Me})_3$	1:2	0,92	9,01	53	4,38
$N(\text{Ph-O}Me\text{-}3\text{T-DCV-Et})_3$	1:2	0,82	8,65	50	3,55
$N(\text{Ph-}2\text{T-DCV-Hex})_3$	1:2	0,98	8,07	43	3,41
$N(\text{Ph-}3\text{T-DCV-Hex})_3$	1:2	0,93	8,51	50	3,96
$N(\text{Ph-}4\text{T-DCV-Hex})_3$	1:3	0,87	6,41	50	2,80

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

Для всех устройств на основе рассматриваемых олигомеров с би- и тертиофеновыми спейсерами выявлено снижение V_{xx} , связанное с ростом уровня ВЗМО при увеличении длины сопряжения от двух до трех тиофеновых звеньев.

Сравнивая основные характеристики фотоэлементов на основе $N(\text{Ph-}4\text{T-DCV-Hex})_3$ (таблица 12) с характеристиками фотоэлементов на основе ранее полученных $N(\text{Ph-}2\text{T-DCV-Hex})_3$ и $N(\text{Ph-}3\text{T-DCV-Hex})_3$ [16] можно сделать вывод о том, что увеличение длины сопряжения до четырех тиофеновых колец снизило η , что главным образом связано со снижением $J_{кз}$ в 1,3 раза в следствие смещения края спектра ВКЭ в

коротковолновую область (рисунок 66е) и меньшим перекрытием спектра поглощения донора с солнечным спектром.

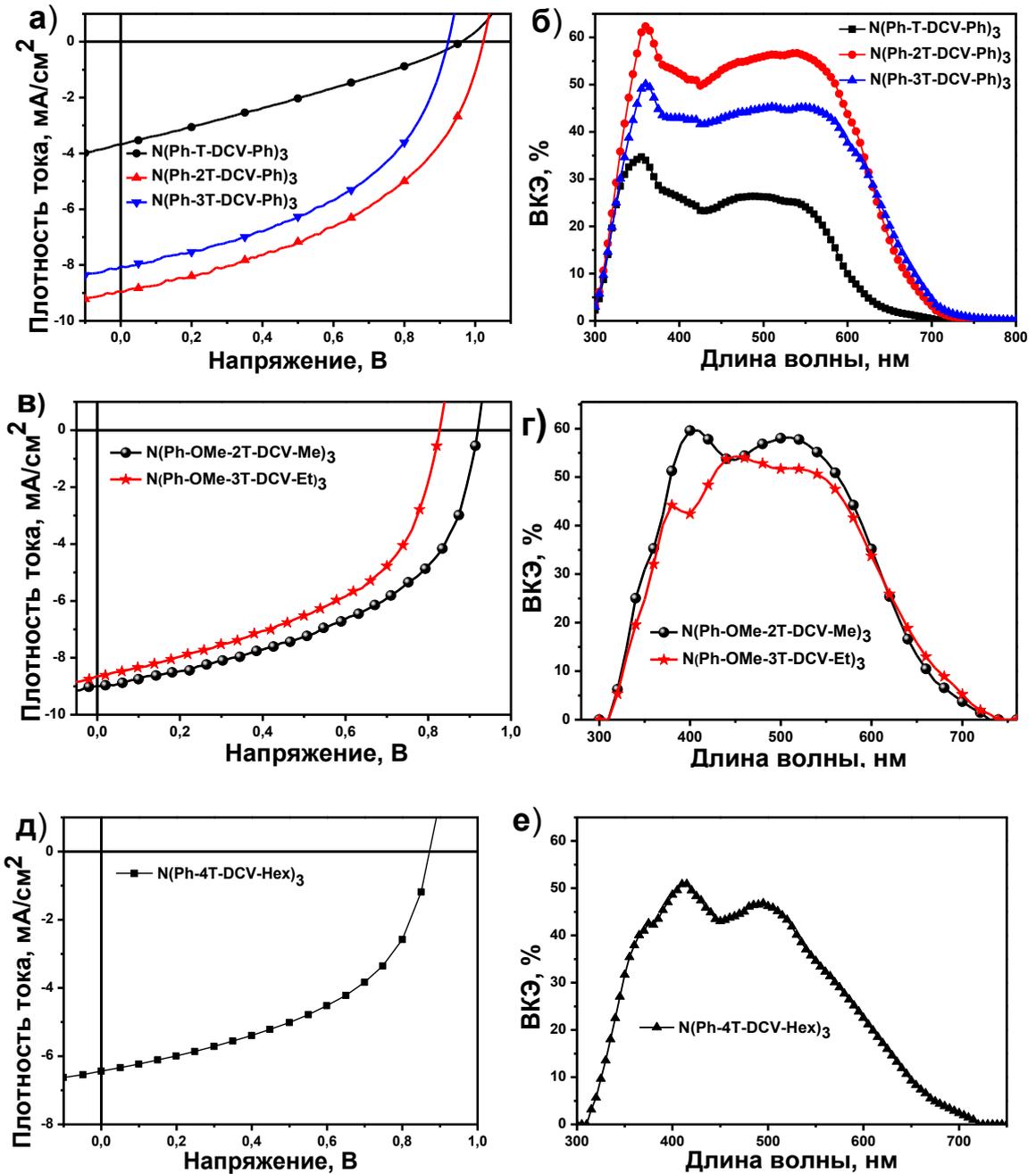


Рисунок 66 – ВАХ (а, в, д) и спектры ВКЭ (б, г, е) для лучших фотоэлементов

Таким образом, сравнение характеристик образцов фотоэлементов на основе N(Ph-T-DCV-Ph)₃, N(Ph-2T-DCV-Ph)₃, N(Ph-3T-DCV-Ph)₃, N(Ph-OMe-2T-DCV-Me)₃, N(Ph-OMe-3T-DCV-Hex)₃ и N(Ph-4T-DCV-Hex)₃ с характеристиками фотоэлементов на основе их ранее опубликованных аналогов показало, что олигомеры с би- и

тертиофеновыми сопряженными спейсерами **N(Ph-2T-DCV-Ph)₃** являются более перспективным с точки зрения применения в органических фотоэлементах, что связано с оптимальным сочетанием их хорошей растворимости и спектральных свойств в тонких пленках.

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. Рост длины сопряжения тиофеновых спейсеров ЗДАО от 1 до 3 приводит к снижению значения ширины запрещенной зоны за счет роста значения ВЗМО. Дальнейшее увеличение длины спейсера до четырех тиофеновых фрагментов снижает значение ВЗМО из-за снижения взаимодействия между Э-Д разветвляющим центром и Э-А группами. Увеличение длины тиофенового спейсера до четырех звеньев приводит к 12-кратному снижению растворимости по сравнению с тертиофеновым аналогом, что чрезвычайно усложняет получение пленок **N(Ph-4T-DCV-Hex)₃** из раствора, а высокая молекулярная масса данного ЗДАО не позволяет использовать методы вакуумного напыления. В случае ЗДАО с фенил-DCV Э-А группами уменьшение длины тиофенового фрагмента приводит к увеличению способности материала к образованию кристаллических фаз. Для ЗДАО с гексил-DCV Э-А группами и тер- или кватротиофеновыми спейсерами наблюдается мезофазное упорядочение в широком диапазоне температур. На олигомеры с *m*-ТФА разветвляющим центром – **N(Ph-OMe-2T-DCV-Me)₃** и **N(Ph-OMe-3T-DCV-Et)₃** – длина сопряженного спейсера не оказывала существенного влияния на фазовое поведение.

3.4. Влияние природы разветвляющего центра на свойства звездообразных донорно-акцепторных олигомеров

Сравнительный анализ влияния природы разветвляющего центра на свойства ЗДАО был проведен для серии новых олигомеров на основе 9-фенил-9Н-карбазола (**CBZ(2T-DCV-Hex)₃** и **t-CBZ(2T-DCV-Hex)₃**), *m*-ТФА (**N(Ph-OMe-nT-DCV-R)₃**), где $n=2$, $R=CH_3$; $n=2$, $R=C_6H_{13}$) с их ранее опубликованными ТФА аналогами (рисунок 67).

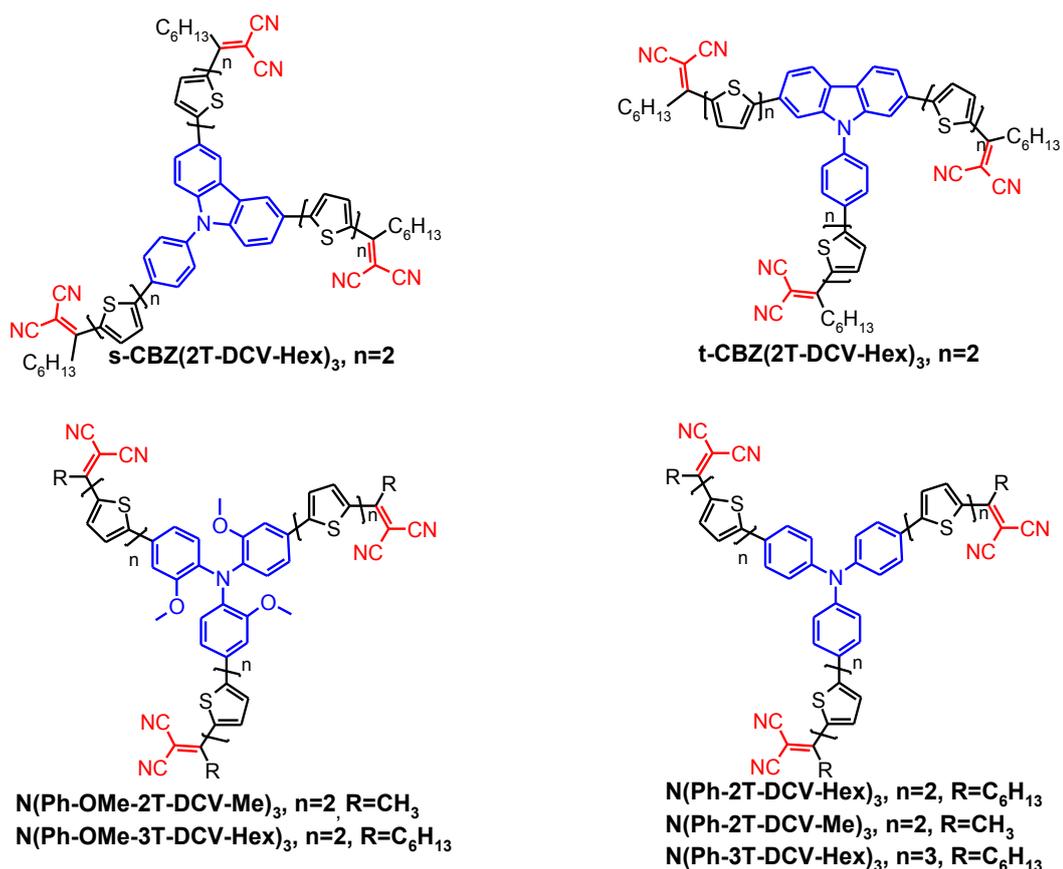


Рисунок 67 – Структурные формулы ЗДАО на основе 9-фенил-9Н-карбазола, *m*-ТФА и их ТФА аналогов [15, 27, 117]

Полученные олигомеры имели хорошую растворимость в обычных органических растворителях, таких как ТГФ, хлороформ, дихлорметан и *o*-ДХБ. Измеренные значения растворимости (таблица 13) 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.

Исследование термической стабильности методом ТГА продемонстрировало, что все полученные олигомеры независимо от типа разветвляющего центра обладали высокой термостабильностью как на воздухе, так и в инертной атмосфере (рисунок 68, таблица 13). Температуры 5% потери массы превышали 370°C.

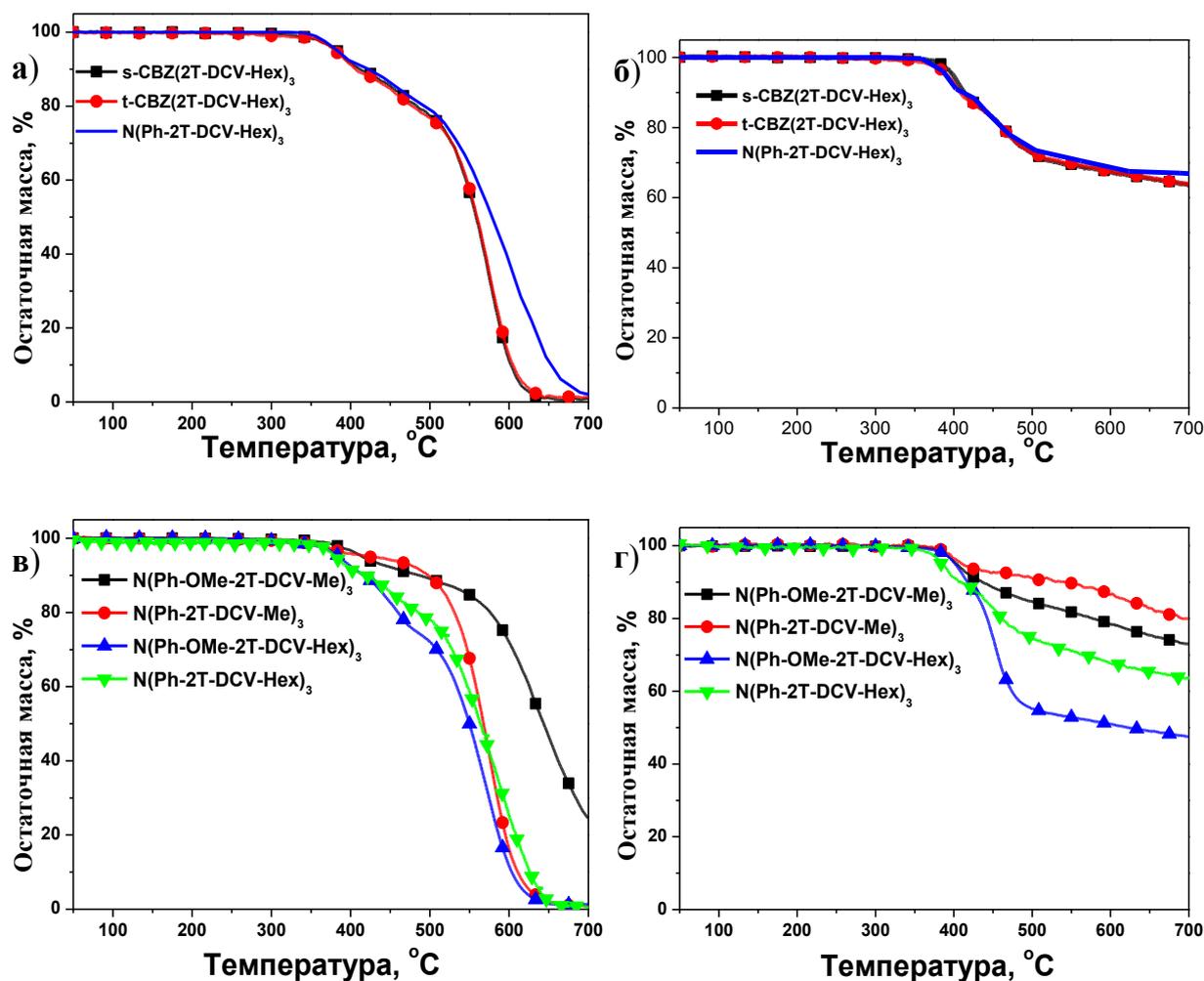


Рисунок 68 – Кривые ТГА полученные при нагревании ЗДАО на основе 9-фенил-9Н-карбазола, *m*-ТФА и их полных ТФА на воздухе (а, в) и в инертной атмосфере (б, г)

Изучение фазового поведения ЗДАО методом ДСК продемонстрировало, что $s\text{-CBZ}(2\text{T-DCV-Hex})_3$, как и его полный аналог на основе ТФА $\text{N}(\text{Ph-2T-DCV-Hex})_3$, является аморфным (рисунок 69а). На термограмме наблюдалось только перегиб базовой линии, соответствующий расстекловыванию 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 олигоптофеновых блоков. Об этом свидетельствует в 1,5 раза больший скачок

теплоемкости ($\Delta C_p = 0,39$ Дж/(г·К)) на термограмме ДСК соединения **s-CBZ(2T-DCV-Hex)₃**, по сравнению с $\Delta C_p = 0,25$ Дж/(г·К) для **N(Ph-2T-DCV-Hex)₃**.

Таблица 13 – Растворимость и термические свойства ЗДАО на основе 9-фенил-9Н-карбазола, *m*-ТФА и их полных ТФА аналогов

Соединение	ММ	S, г/л	ДСК				ТГА	
			Первый нагрев		Второй нагрев		воздух	инерт
			T _{пл} , °С	ΔH _{пл} , Дж/г	T _{ст} , °С	ΔC _p , Дж/(г·К)	T _в , °С	T _и , °С
t-CBZ(2T-DCV-Hex)₃	1215	30	120	7	64	0,21	379	389
s-CBZ(2T-DCV-Hex)₃	1215	24	-	-	66	0,39	379	397
N(Ph-2T-DCV-Hex)₃	1217	20	-	-	64	0,25	371	403
N(Ph-OMe-2T-DCV-Me)₃	1097	14	248	54	130	0,23	415	402
N(Ph-2T-DCV-Me)₃	1007	3	270	82	136	0,26	416	416
N(Ph-OMe-3T-DCV-Hex)₃	1553	20	173	30	76	0,33	386	400
N(Ph-3T-DCV-Hex)₃	1463	12	-	-	75	0,29	388	388

Примечание: ММ – молекулярная масса (г/моль); S – растворимость в *o*-ДХБ; T_{пл} – температура плавления; ΔH_{пл} – теплота плавления; T_{ст} – температура стеклования; ΔC_p – скачок теплоемкости; температуры начала разложения, соответствующие 5% потери массы: T_в – на воздухе; T_и – в инертной атмосфере

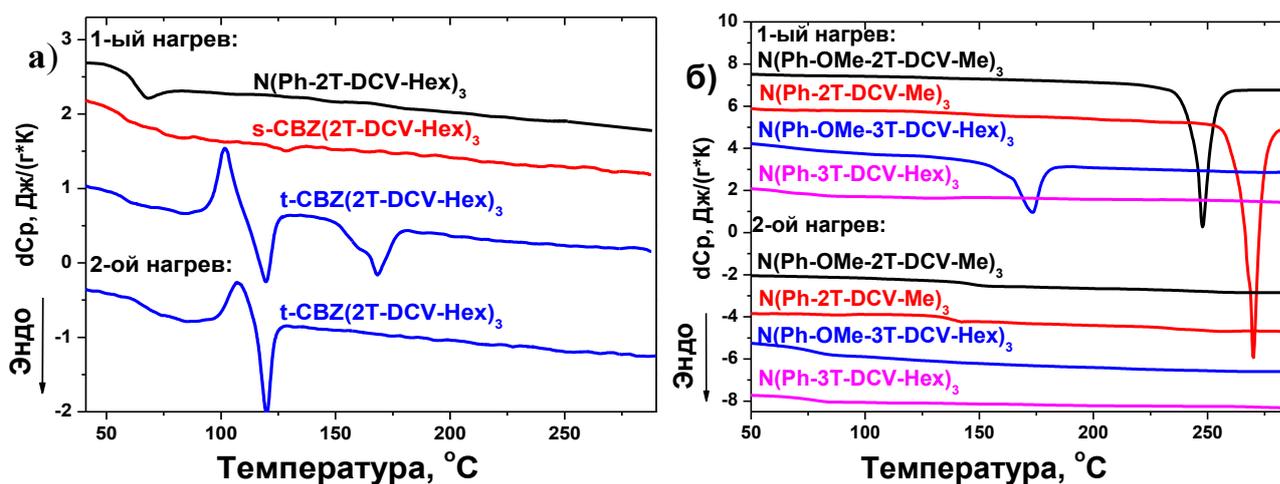


Рисунок 69 – Кривые ДСК первого и второго нагревания образцов ЗДАО на основе 9-фенил-9Н-карбазола, *m*-ТФА и их полных ТФА аналогов

Изменение же положения присоединения тиофеновых фрагментов к карбазольному блоку на **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 (рисунок 69а) при первом нагреве ЗДАО **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). Стоит отметить, что при втором нагреве **t-CBZ(2T-DCV-Hex)₃**, также наблюдалось расстекловывание при температуре 66°C с $\Delta C_p = 0,21$ Дж/(г·К), холодная кристаллизация и плавление при температурах 107°C и 120°C, соответственно. Исследование методом рентгеновского рассеяния упорядоченной фазы, сформированной молекулами **t-CBZ(2T-DCV-Hex)₃** показало (рисунок 70а), что при комнатной температуре в образце, вероятно, сформировалась частично-кристаллическая мезофаза, характеризующаяся косоугольной двумерной решеткой с параметрами $a = 1,85$ нм, $b = 2,43$ нм, $\beta = 95,7^\circ$ (рисунок 70б).

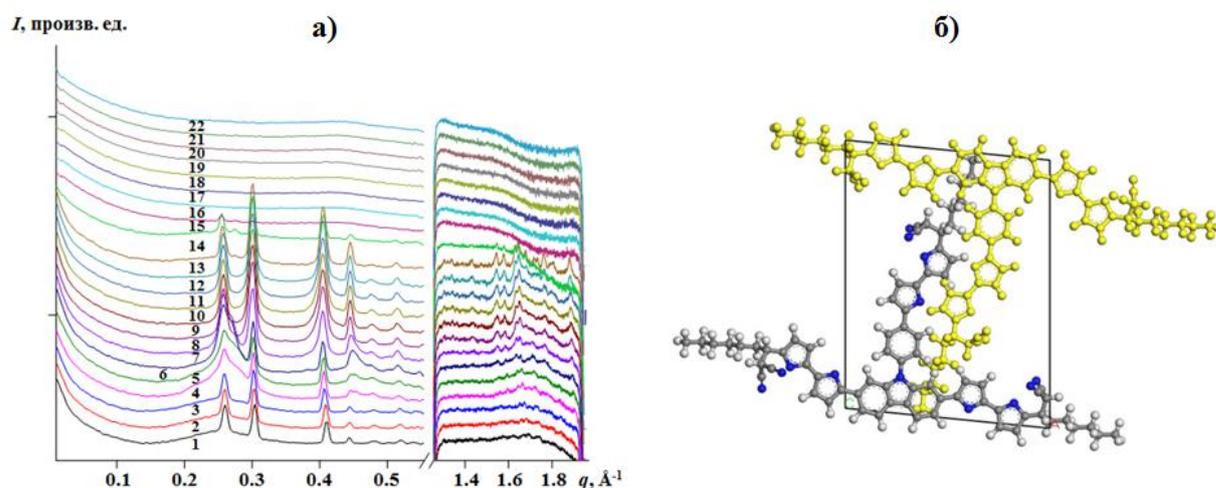


Рисунок 70 – а) Картины рентгеновского рассеяния для образцов олигомера **t-CBZ(2T-DCV-Hex)₃** при температурах 30°C (1), 40°C (2), 60°C (3), 80°C (4), 90°C (5), 105°C (6), 110°C (7), 115°C (8), 120°C (9), 125°C (10), 130°C (11), 140°C (12), 150°C (13), 160°C (14), 165°C (15), 170°C (16), 175°C (17), 180°C (18), 190°C (19), а также при охлаждении до 130°C (20), 110°C (21), 80°C (22); б) соответствующая индексированию наблюдаемых рефлексов двумерная кристаллическая моноклинная решетка с параметрами $a = 1,85$ нм, $b = 2,43$ нм, $\beta = 95,7^\circ$ [117]

Сравнение фазового поведения олигомеров на основе *m*-ТФА с их полными ТФА-аналогами (рисунок 69б, таблица 13) продемонстрировало, что в целом введение метоксигрупп в разветвляющий центр ТФА привело к повышению способности к кристаллизации олигомеров. ЗДАО 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 упорядоченная структура олигомеров на основе *m*-ТФА также, как и олигомеров на основе ТФА, не восстанавливалась и при повторном нагреве наблюдался только перегиб базовой линии, соответствующий расстекловыванию образцов.

Рентгеновские исследования всех полученных образцов на основе *m*-ТФА (рисунок 49 (стр.95)) продемонстрировали, что введение метоксигрупп в разветвляющий центр привело к получению высококристаллических материалов (рисунок 71), независимо от длины олиготиофенового спейсера, а также наличия алкильного заместителя при Э-А группе и его длины.

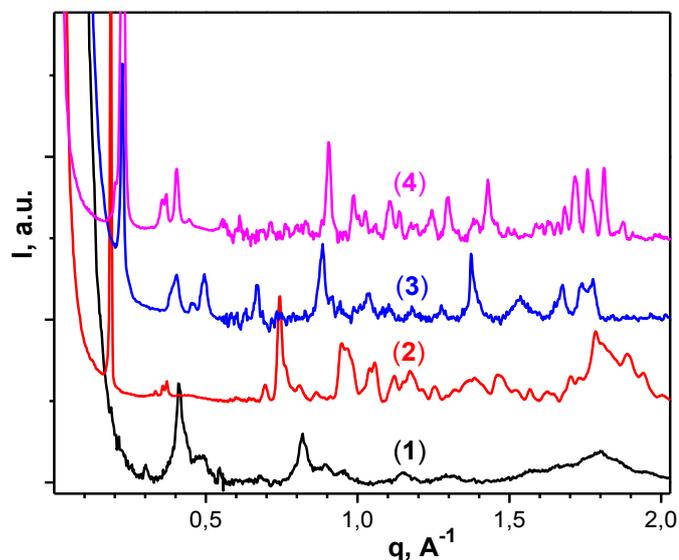


Рисунок 71 – Картина рентгеновского рассеяния образцов: **N(Ph-OMe-2T-DCV)₃** (1), **N(Ph-OMe-2T-DCV-Me)₃** (2), **N(Ph-OMe-3T-DCV-Et)₃** (3) и **N(Ph-OMe-3T-DCV-Et)₃**

(4)

Моделирование упаковки молекул на основе *m*-ТФА в кристаллических решетках, рассчитанное на основе данных спектров рассеяния рентгеновского излучения, продемонстрировало способность данных олигомеров, независимо от длины сопряженного олиготиофенового спейсера и заместителя при Э-А DCV группе, к образованию структур, представляющих собой закристаллизованные колонки (рисунок 72). [113] Таким образом, можно сделать вывод, что метоксигруппы играют определяющую роль в формировании упорядоченных структур.

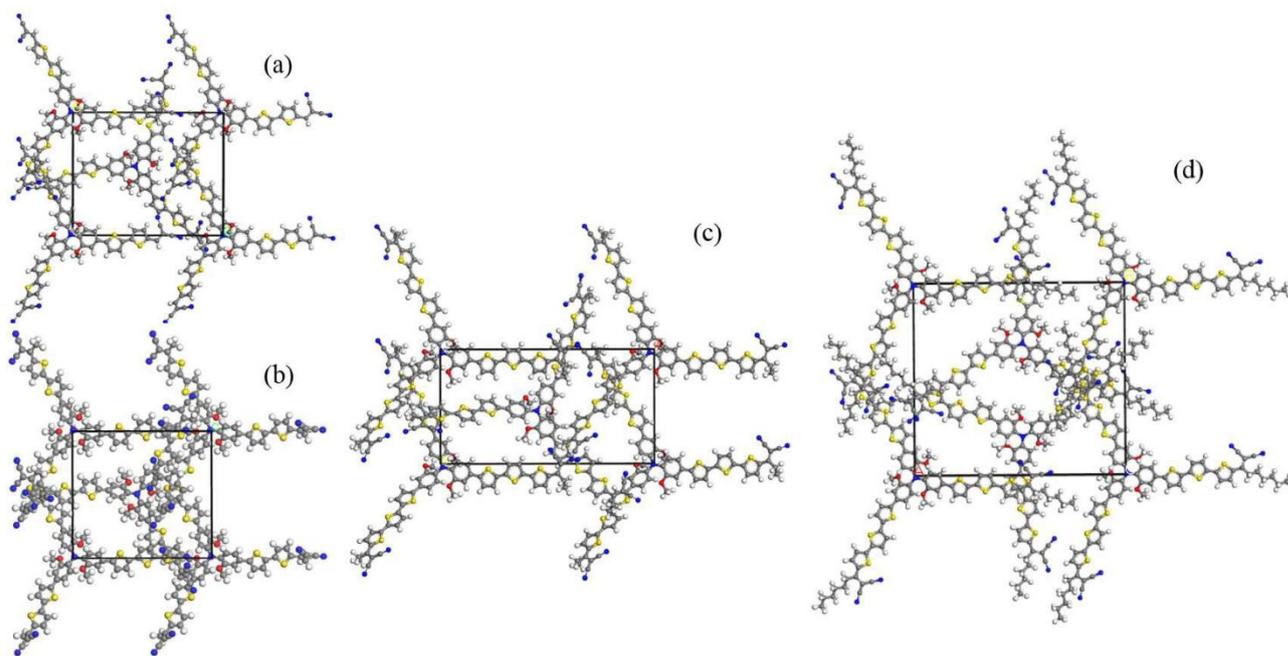


Рисунок 72 – Упаковка молекул в кристаллических решетках, рассчитанная на основе данных спектров рассеяния рентгеновского излучения для $N(\text{Ph-OMe-2T-DCV})_3$ (a), $N(\text{Ph-OMe-2T-DCV-Me})_3$ (b), $N(\text{Ph-OMe-3T-DCV-Et})_3$ (c) и $N(\text{Ph-OMe-3T-DCV-Hex})_3$ (d)

Исследование оптических свойств ЗДАО на основе 9-фенилкарбазола и *m*-ТФА методом абсорбционной спектроскопии показало, что спектры олигомеров $s\text{-CBZ}(2\text{T-DCV-Hex})_3$ и $t\text{-CBZ}(2\text{T-DCV-Hex})_3$ имеют схожий вид и близкие значения максимумов поглощения как в разбавленных растворах ТТФ, так и тонких пленках (рисунок 73а,б; таблица 14). На спектрах поглощения, как и в случае ЗДАО на основе ТФА, можно выделить две полосы: в коротковолновой и в длинноволновой областях. Спектры поглощения тонких плёнок демонстрировали батохромный сдвиг максимумов на 27 и 20 нм для образцов $s\text{-CBZ}(2\text{T-DCV-Hex})_3$ и $t\text{-CBZ}(2\text{T-DCV-Hex})_3$,

соответственно. Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что положение олиготиофеновых «ветвей» на разветвляющем карбазолсодержащем центре оказывает незначительное влияние на максимумы и спектры поглощения ЗДАО.

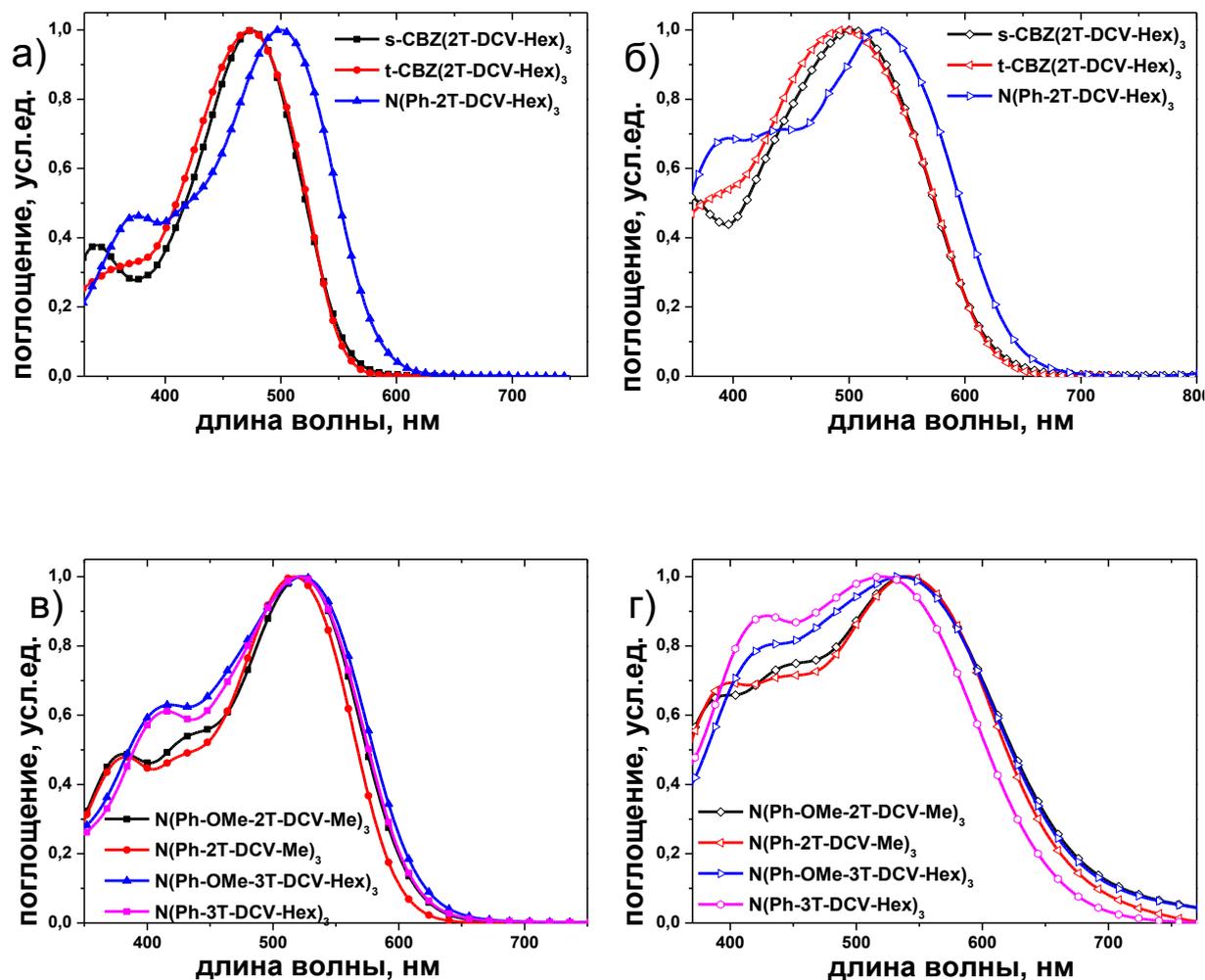


Рисунок 73 – Нормированные спектры поглощения растворов и тонких пленок ЗДАО:
а) на основе 9-фенил-9Н-карбазола; б) *m*-ТФА и их ТФА аналогов

Сравнение спектров поглощения олигомеров $s\text{-CBZ}(2\text{T-DCV-Hex})_3$ и $t\text{-CBZ}(2\text{T-DCV-Hex})_3$ (рисунок 73а, таблица 14) со спектрами их аналога на основе ТФА $\text{N}(\text{Ph-2T-DCV-Hex})_3$, показало, что как в растворе, так и в тонкой пленке использование более плоского карбазолсодержащего разветвляющего центра привело к значительному гипсохромному сдвигу спектров. Данный факт, вероятно, связан с тем, что разветвляющие центры на основе карбазола ($s\text{-CBZ}$ и $t\text{-CBZ}$) являются более слабыми электронодонорными фрагментами по сравнению с ТФА, что приводит к увеличению

ширины запрещенной зоны олигомеров на их основе и гипсохромному смещению спектров поглощения.

Таблица 14 – Оптические и электрохимические свойства полученных олигомеров на основе 9-фенил-9Н-карбазола, *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	$\varphi_{\text{ок}}/\text{ВЗМО В/эВ}$	$\varphi_{\text{вос}}/\text{НСМО В/эВ}$	
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 растворным методом; $\lambda_{\text{макс}}$ – максимум поглощения; $\varphi_{\text{ок}}$ – потенциал ЭХ окисления; $\varphi_{\text{вос}}$ – потенциал ЭХ восстановления; E_g – ширина запрещенной зоны

Сравнение оптических свойств новых олигомеров на основе *m*-ТФА с их полными ТФА аналогами (рисунок 73в,г; таблица 14) показало, что как в растворе, так и в тонкой пленке введение метоксигрупп в трифениламиноновый 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 14. 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 14) 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. Окисление олигомеров $N(\text{Ph-OMe-2T-DCV-Me})_3$ и $N(\text{Ph-OMe-3T-DCV-Hex})_3$ протекало в две последовательные квазиобратимые стадии, а восстановление в две последовательные стадии, где первая стадия квазиобратимая, а вторая – необратимая

Результаты изучения основных характеристик органических фотоэлементов на основе рассматриваемых олигомеров представлены на рисунке 74 и в таблице 15.

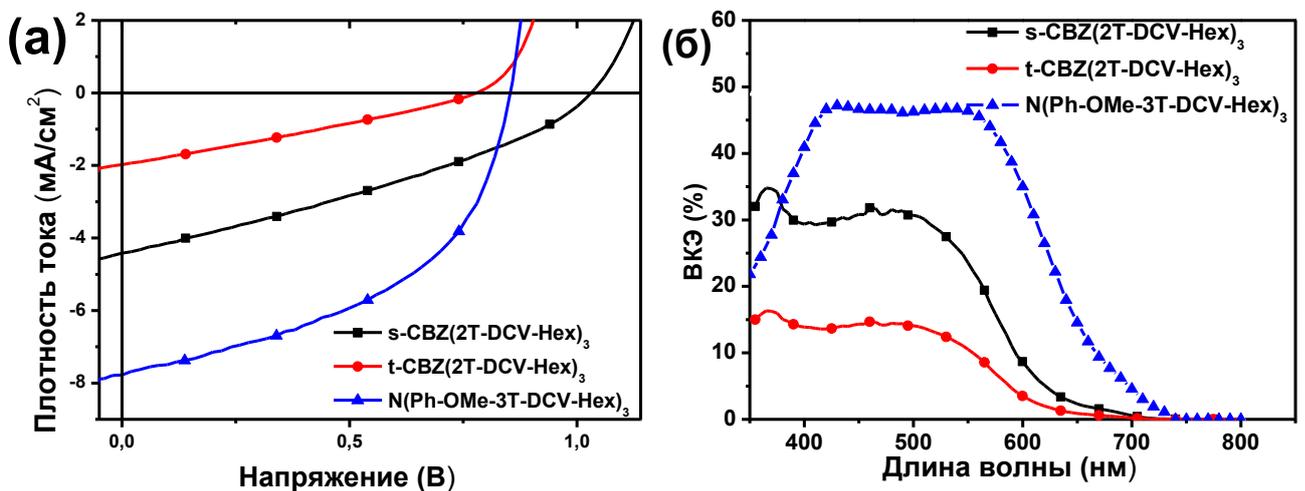


Рисунок 74 – ВАХ (а) и спектры ВКЭ (б) для лучших фотоэлементов на основе $s\text{-CBZ}(2\text{T-DCV-Hex})_3$, $t\text{-CBZ}(2\text{T-DCV-Hex})_3$ и $N(\text{Ph-OMe-3T-DCV-Hex})_3$

Исследование влияния использования в структуре олигомеров производных 9-фенил-9Н-карбазола на фотовольтаические свойства показало, что замена ТФА-центра в олигомере $N(\text{Ph-2T-DCV-Hex})_3$ на *s*-CBZ привело к снижению $J_{кз}$ в 1,6 раза; FF в 1,4 раза и η более чем в 2 раза. Изменение положения присоединения олиготиофеновых фрагментов к карбазольному фрагменту с 3,6 (*s*-CBZ) на 2,7 (*t*-CBZ) привело к дальнейшему снижению фотовольтаических характеристик.

Таблица 15 – Фотовольтаические характеристики ОФЭ 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(2T-DCV-Hex)₃	1:2	0,96	4,39	32	1,44
t-CBZ(2T-DCV-Hex)₃	1:2	0,72	1,83	29	0,40
N(Ph-2T-DCV-Hex) ₃	1:2	0,98	8,07	43	3,41
N(Ph-OMe-2T-DCV-Me)₃	1:2	0,92	9,01	53	4,38
N(Ph-2T-DCV-Me) ₃	1:2	0,98	8,87	54	4,76
N(Ph-OMe-3T-DCV-Hex)₃	1:2,5	0,86	7,78	48	3,18
N(Ph-3T-DCV-Hex) ₃	1:2	0,93	8,51	50	3,96

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

Фотоэлементы на основе *m*-ТФА (N(Ph-OMe-2T-DCV-Me)₃ и N(Ph-OMe-3T-DCV-Hex)₃) немного уступали по эффективности своим ТФА-аналогам, при этом показав схожие фотовольтаические характеристики (таблица 15, рисунок 66 (стр.121) и рисунок 74).

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. Использование разветвляющих центров на основе 9-фенил-9Н-карбазола повышает НСМО, понижает ВЗМО и приводит к увеличению значения ширины запрещенной зоны. Введение метоксигрупп в разветвляющий центр повышает значение как ВЗМО, так и НСМО, а также снижает ширину запрещенной зоны. Кроме того, выявлена интересная особенность разветвляющего центра с Э-Д метоксигруппами (*m*-ТФА), введение которых в ЗДАО кроме повышения их способности к кристаллизации еще и улучшило растворимость олигомеров по сравнению с ТФА аналогами.

3.5. Влияние природы электроноакцепторных групп на свойства звездообразных донорно-акцепторных олигомеров

Влияние природы Э-А групп на свойства ЗДАО рассмотрено на примере сравнительного анализа серии новых олигомеров на основе ТФА и *m*-ТФА (рисунок 75), содержащих *N*-этилроданиновые группы – $N(\text{Ph-2T-Rh-Et})_3$ и $N(\text{Ph-OMe-2T-Rh-Et})_3$ – с их полными аналогами, имеющими дициановинильные Э-А группы – $N(\text{Ph-2T-DCV})_3$ [27] и $N(\text{Ph-OMe-2T-DCV})_3$ [112].

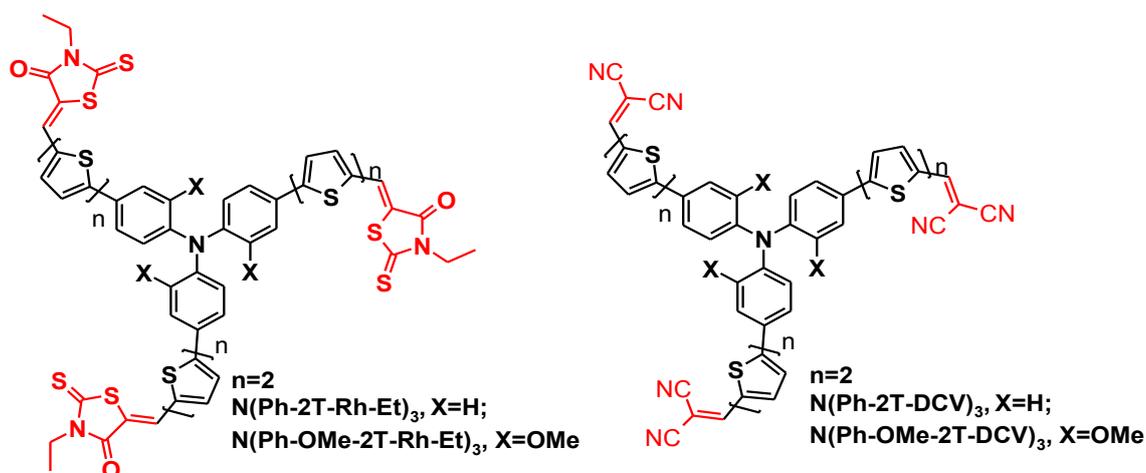


Рисунок 75 – Структурные формулы ЗДАО на основе ТФА и *m*-ТФА с этилроданиновыми группами и их аналогов с дициановинильными группами.

Полученные олигомеры продемонстрировали умеренную растворимость в обычных органических растворителях, таких как ТГФ, хлороформ и *o*-ДХБ. Измеренные значения растворимости (таблица 16) 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, что объясняется снижением межмолекулярных взаимодействий олигомеров, имеющих дополнительные алифатические группы в своих химических структурах.

Анализ термической и термоокислительной стабильностей ЗДАО с Rh-Et группами показал, что все рассмотренные олигомеры обладали высокой термической стабильностью как на воздухе, так и в инертной атмосфере (температура 5% потери массы превышала 386°C, рисунок 76, таблица 16).

Таблица 16 – Растворимость и термические свойства ЗДАО с N-этилроданиновыми акцепторными группами и их полных аналогов с дициановинильными группами

Соединение	ММ	S, г/л	ДСК				ТГА	
			Первый нагрев		Второй нагрев		воздух	инерт.
			$T_{пл},$ °С	$\Delta H_{пл},$ Дж/г	$T_{ст},$ °С	$\Delta C_p,$ Дж/(г·К)	$T_v, °C$	$T_{и}, °C$
N(Ph-2T-Rh-Et) ₃	1252	8	-	-	146	0,25	393	408
N(Ph-2T-DCV) ₃	965	2	276	28	146	0,29	406	407
N(Ph-OMe-2T-Rh-Et) ₃	1342	11	266	45	143	0,24	386	400
N(Ph-OMe-2T-DCV) ₃	1055	9	200	32	147	0,33	403	408

Примечание: ММ – молекулярная масса (г/моль); S – растворимость в *o*-ДХБ; $T_{пл}$ – температура плавления; $\Delta H_{пл}$ – теплота плавления; $T_{ст}$ – температура стеклования; ΔC_p – скачок теплоемкости; температуры начала разложения, соответствующие 5% потери массы: T_v – на воздухе; $T_{и}$ – в инертной атмосфере

Сравнение остаточных масс при нагревании образцов в диапазоне 400-550°С показало, что начало разрушения молекул главным образом связано с разложением DCV или Rh-Et акцепторных групп. На воздухе молекулы с Rh-Et группами имеют меньшую температуру T_v 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.

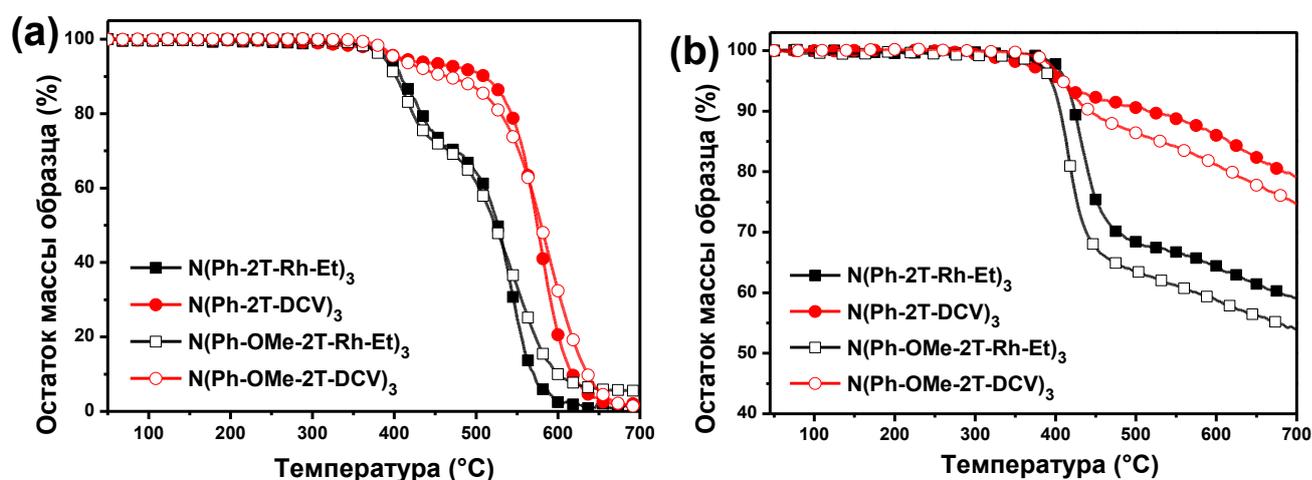


Рисунок 76 – ТГА кривые, полученные при нагревании на воздухе (а) и в инертной атмосфере (б) ЗДАО с Rh-Et и их полных аналогов с DCV группами

Анализ фазового поведения методом ДСК (рисунок 77, таблица 16) показал, что, в отличие от материалов с Rh-Et группами, олигомеры с DCV группами могут быть получены в кристаллическом состоянии из раствора. При первом нагреве $N(\text{Ph-2T-Rh-Et})_3$ проявляется только перегиб базовой линии, соответствующий температуре стеклования при 146°C , в то время как его аналог $N(\text{Ph-OMe-2T-Rh-Et})_3$, кроме перегиба базовой линии при 146°C , демонстрирует еще экзотермический пик в диапазоне $180\text{-}220^\circ\text{C}$, соответствующий кристаллизации, с последующим эндотермическим пиком при 266°C , соответствующим плавлению. Это подтверждает сделанный выше вывод о том, что введение метоксигрупп в разветвляющийся центр стимулирует упорядочение 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 кривые ДСК для второго нагрева. Интересно отметить, что все изученные олигомеры имели близкие температуры стеклования, независимо от их химической структуры.

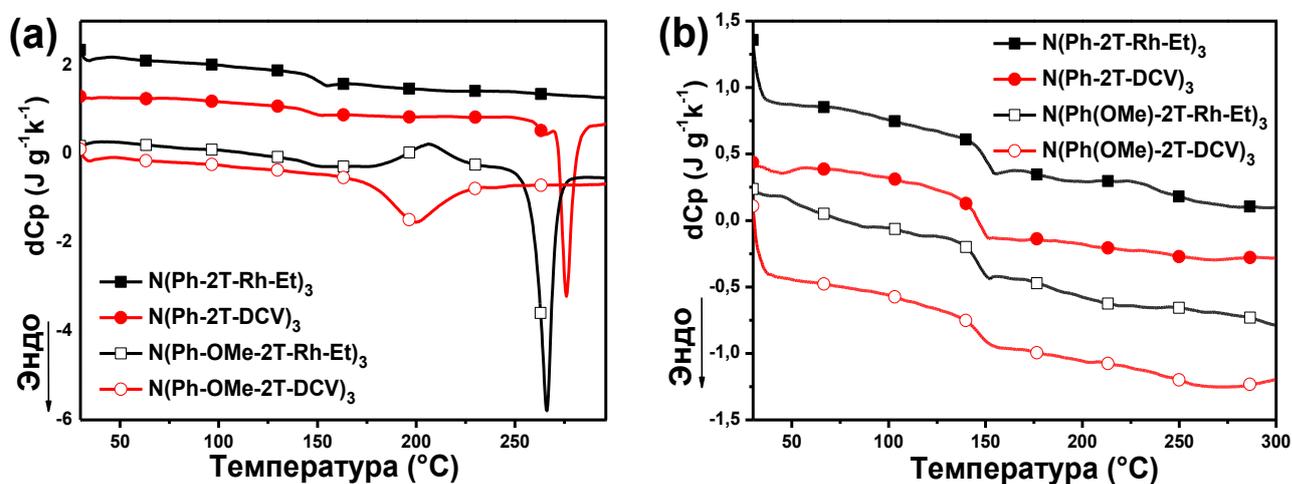


Рисунок 77 – ДСК кривые, полученные при первом (a) и втором нагревании (b) ЗДАО с Rh-Et и их полных аналогов с DCV группами

Спектры поглощения полученных олигомеров с Rh-Et и их полных аналогов с DCV группами представлены на рисунке 78. 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 (рисунок 78, таблица 17).

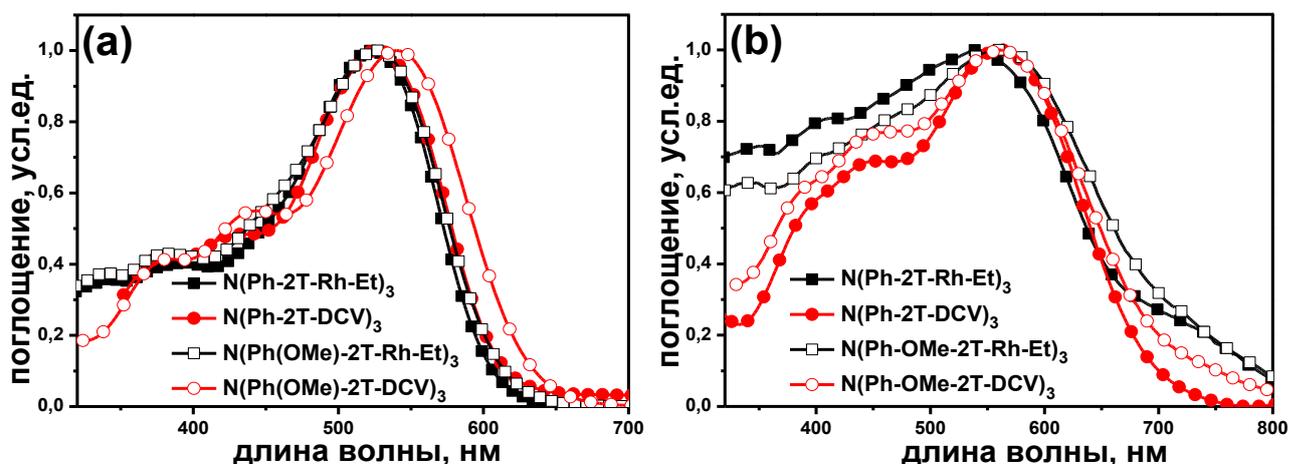


Рисунок 78 – Нормированные спектры поглощения олигомеров $N(\text{Ph-2T-Rh-Et})_3$ и $N(\text{Ph-OMe-2T-Rh-Et})_3$ и их полных аналогов с DCV группами в разбавленных растворах *o*-ДХБ (а) и в тонких пленках (б)

В тонких пленках наблюдается схожая тенденция для олигомеров на основе ТФА, а олигомеры с *m*-ТФА разветвляющим спектром имеют практически одинаковые максимумы поглощения. Кроме того спектры пленок всех олигомеров имеют уширенный вид по сравнению со спектрами их растворов.

Таблица 17 – Оптические и электрохимические свойства полученных олигомеров с Rh-Et электроноакцепторными группами и их ближайших аналогов с DCV электроноакцепторными группами

Соединению	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	
$N(\text{Ph-2T-Rh-Et})_3$	387/524	401/541	0,90/-5,30	-0,98/-3,42	1,88
$N(\text{Ph-2T-DCV})_3$	382/528	392/560	0,92/-5,32	-0,91/-3,49	1,83
$N(\text{Ph-OMe-2T-Rh-Et})_3$	384/527	451/562	0,82/-5,22	-1,02/-3,38	1,84
$N(\text{Ph-OMe-2T-DCV})_3$	377/540	456/561	0,80/-5,20	-0,94/-3,46	1,74

Примечание: а) Измерено в растворе ТГФ; б) Плёнки получены растворным методом; $\lambda_{\text{макс}}$ – максимум поглощения; $\varphi_{\text{ок}}$ – потенциал ЭХ окисления; $\varphi_{\text{вос}}$ – потенциал ЭХ восстановления; E_g – ширина запрещенной зоны

Исследование электрохимических свойств ЗДАО методом ЦВА показало, что процесс окисления олигомеров $N(\text{Ph-2T-Rh-Et})_3$ и $N(\text{Ph-OMe-2T-Rh-Et})_3$ проходит необратимо, в отличие от олигомеров с DCV группами, и тип электроноакцепторной группы практически не оказывает влияния на значение потенциала окисления (рисунок 79а, таблица 17). 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 15 видно, что замена акцепторной дициановинильной группы на алкилроданиновую приводит к понижению $\varphi_{\text{вос}}$. Расчет ширины запрещенной зоны и значений уровней энергии ВЗМО и НСМО показал, что использование DCV в ЗДАО приводит к сужению ширины запрещенной зоны за счет снижения уровней НСМО (рисунок 79б, таблица 17).

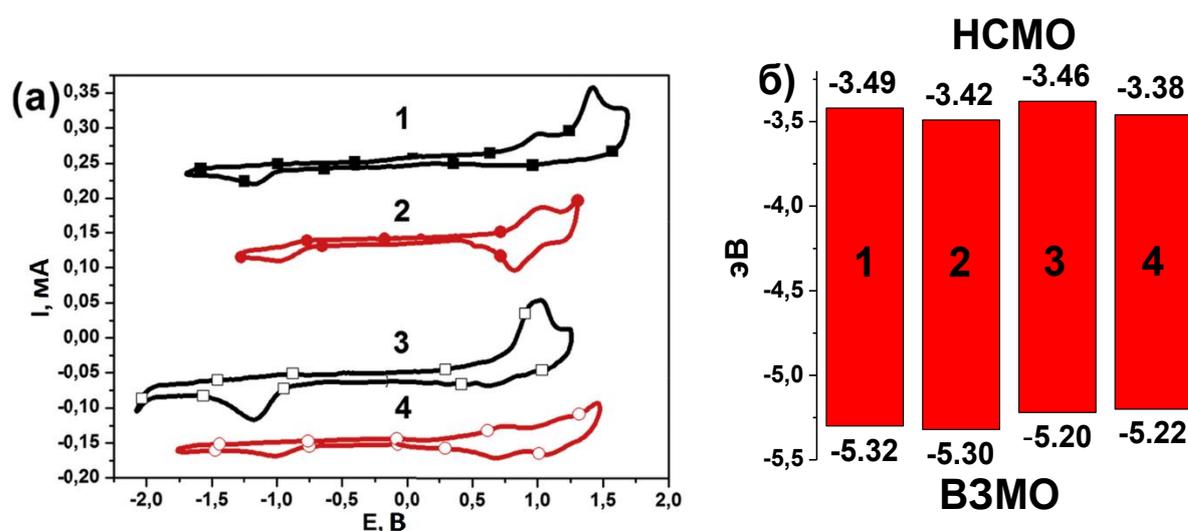


Рисунок 79 – (а) Кривые ЦВА пленок и (б) диаграммы уровней энергии ВЗМО / НСМО $N(\text{Ph-2T-Rh-Et})_3$ (1), $N(\text{Ph-2T-DCV})_3$ (2), $N(\text{Ph-OMe-2T-Rh-Et})_3$ (3) и $N(\text{Ph-OMe-2T-DCV})_3$ (4)

На основе новых ЗДАО с Rh-Et группами и их аналогов с DCV группами в смеси с РСВМ[70] были получены органические фотоэлементы с объемным гетеропереходом. Фотовольтаические характеристики устройств представлены на рисунке 80 и в таблице 18. Все органические фотоэлементы имеют относительно высокие значения V_{xx} (более 0,90 В), что связано с низким расположением уровня ВЗМО рассматриваемых ЗДАО.

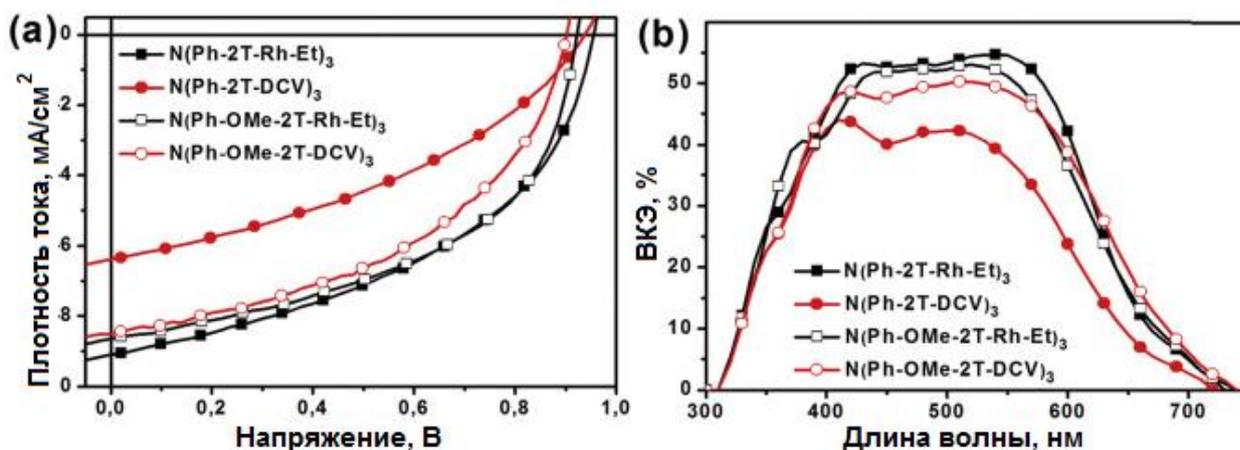


Рисунок 80 – ВАХ (а) и спектры ВКЭ (б) для лучших фотоэлементов на основе олигомеров с Rh-Et группами их полных аналогов с DCV группами

Фотоэлементы на основе более сильного Э-Д м-ТФА ($N(\text{Ph-OMe-2T-Rh-Et})_3$ и $N(\text{Ph-OMe-2T-DCV})_3$), имеющие более высокие значения ВЗМО по сравнению с ТФА аналогами, уступили им по значению $V_{\text{хх}}$ (0,92 В и 0,90 В против 0,96 В и 0,92 В соответственно, таблица 18).

Таблица 18 – Фотовольтаические характеристики ОФЭ с объемным гетеропереходом на основе ЗДАО и РСВМ[70]

Соединение	Соотношение ЗДАО: РСВМ[70]	$V_{\text{хх}}$ [В]	$J_{\text{кз}}$ [mA/cm²]	FF [%]	η [%]
$N(\text{Ph-2T-Rh-Et})_3$	1:3	0,96	9,10	46	4,0
$N(\text{Ph-2T-DCV})_3$	1:2	0,92	6,54	38	2,31
$N(\text{Ph-OMe-2T-Rh-Et})_3$	1:4	0,92	8,60	50	4,0
$N(\text{Ph-OMe-2T-DCV})_3$	1:2	0,90	8,52	49	3,73

Примечание: $V_{\text{хх}}$ – напряжение холостого хода; $J_{\text{кз}}$ – плотность тока короткого замыкания; FF– фактор заполнения; η – эффективность преобразования энергии.

Фотоэлементы на основе олигомеров с Rh-Et акцепторными группами продемонстрировали более высокое $V_{\text{хх}}$ по сравнению с аналогами, имеющими DCV группы. Кроме того, по сравнению с устройствами на основе $N(\text{Ph-2T-DCV})_3$, фотоэлемент на основе $N(\text{Ph-2T-Rh-Et})_3$ имел более высокую плотность тока короткого замыкания и больший фактор заполнения (9,10 mA/cm² и 46% против 6,54 mA/cm² и 38%). Худшие характеристики устройства на основе $N(\text{Ph-2T-DCV})_3$ могут быть связаны с

низкой растворимостью этого ЗДАО (2 мг/мл в *o*-ДХБ), что, вероятно, приводит к неоптимальной наноморфологии активного слоя. Это подтверждают фотовольтаические характеристики, полученные для фотоэлемента на основе хорошо растворимого **N(Ph-OMe-2T-DCV)₃**, которые имеют довольно схожие их 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 использование объемных Rh-Et групп снижает способность ЗДАО к кристаллизации и повышает растворимость ЗДАО. Кроме того, введение Rh-Et группы вместо DCV привело к гипсохромному смещению спектров поглощения и повышению уровня НСМО при сохранении уровня ВЗМО, что увеличивает ширину запрещенной зоны. В целом же, использование Э-А Rh-Et является эффективным инструментом настройки свойств 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 высокие растворимости, 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)амина (*м*-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 *м*-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 фуллерена PCBM[70] в качестве акцептора с КПД до 4,6%.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность:

научному руководителю д.х.н., член-корр. РАН Пономаренко С.А. за поддержку и помощь на всех этапах работы;

Лупоносову Ю.Н. (ИСПМ РАН) за содействие в получении отдельных соединений;

Бузину М.И. (ИНЭОС РАН) и Дмитрякову П.В. (НИЦ «Курчатовский институт») за регистрацию кривых ДСК и ТГА;

Перегудовой С.М. (ИНЭОС РАН) за измерения методом ЦВА и помощь в интерпретации электрохимических свойств Д-А олигомеров;

группе под руководством профессора С. J. Brabec (Institute of Materials for Electronics and Energy Technology (I-MEET) в Германии, а именно J. Min за изготовление фотовольтаических ячеек на основе олигомеров с *m*-ТФА разветвляющим центром, с *N*-этилроданиновыми Э-А группами и олигомера **N(Ph-4T-DCV-Hex)₃** и исследование их фотовольтаических характеристик;

Маннанову А.Л., Труханову В.А., Парашуку Д.Ю. (МГУ) за исследование фотовольтаических свойств Д-А олигомеров на основе 9-фенил-9Н-карбазола и олигомеров с Ph-DCV электроноакцепторными группами;

Бакирову А.В., Щербине М.А., Чвалуну С.Н. (ИСПМ РАН) за эксперименты по рентгеновскому рассеянию;

Черкаеву Г.В. за регистрацию спектров ЯМР и помощь в их интерпретации;

Свидченко Е.А. (ИСПМ РАН) и Сурину Н.М. (ИСПМ РАН) за регистрацию спектров поглощения Д-А олигомеров;

а также всему коллективу лаборатории за возможность работать в дружественной и теплой обстановке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yun D.-H., Yoo H.-S., Heo S.-W., Song H.-J., Moon D.-K., Woo J.-W., Park Y.-S. Synthesis and photovoltaic characterization of D/A structure compound based on N-substituted phenothiazine and benzothiadiazole // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2013. – V.19, № 2. – P. 421–426.
2. Park Y., Kim B., Lee C., Hyun A., Jang S., Lee J.-H., Gal Y.-S., Kim T.H., Kim K.-S., Park J. Highly Efficient New Hole Injection Materials for OLEDs Based on Dimeric Phenothiazine and Phenoxazine Derivatives // *J. Phys. Chem. C*. – 2011. – V.115, №11, P. 4843-4850.
3. Kwak J., Lyu Y.-Y., Noh S., Lee H., Park M., Choi B., Char K., Lee C. Hole transport materials with high glass transition temperatures for highly stable organic light-emitting diodes // *Thin Solid Films*. – 2012. – V.520, №24. – P. 7157-7163.
4. Figueira-Duarte T.M., Müllen K. Pyrene-Based Materials for Organic Electronics // *Chem. Rev.* – 2011. – V.111, №11. – P. 7260–7314.
5. O'Neill M., Kelly S.M. Ordered Materials for Organic Electronics and Photonics // *Adv. Mater.* – 2010 – V.23, №5. – P. 566–584.
6. Pron A., Gawrys P., Zagorska M., Djurado D., Demadrille R. Electroactive materials for organic electronics: preparation strategies, structural aspects and characterization techniques // *Chem. Soc. Rev.* – V.39, №7. – P. 2577-2632.
7. Wang C., Dong H., Hu W., Liu Y., Zhu D. Semiconducting π -Conjugated Systems in Field-Effect Transistors: A Material Odyssey of Organic Electronics // *Chem. Rev.* – 2012. – V.112, №4. – P. 2208–2267.
8. Berggren M., Nilsson D., Robinson N. D. Organic materials for printed electronics // *Nature Materials*. – 2007. – V.6. – P. 3–5.
9. Zhan X., Facchetti A., Barlow S., Marks T. J., Ratner, M. A. Wasielewski M. R., Marder S. R. Rylene and Related Diimides for Organic Electronics // *Adv. Mater.* – 2010. – V.23, №2. – P. 268–284.
10. Anthony J. E., Facchetti A., Heeney M., Marder S. R., Zhan X. n-Type Organic Semiconductors in Organic Electronics // *Adv. Mater.* – 2010. – V.22, №34. – P. 3876-3892.
11. Stolar M., Baumgartner T. Phosphorus-Containing Materials for Organic Electronics // *Chem. Asian J.* – 2014. – V.9, №5. – P. 1212 – 1225.

-
12. Osaka I., Takimiya K. Naphthobischalcogenadiazole Conjugated Polymers: Emerging Materials for Organic Electronics // *Adv. Mater.* – 2017. – V.29, №25. – P. 1605218.
 13. Min J., Luponosov Y.N., Ameri T., Elschner A., Peregudova S.M., Baran D., Heumüller T., Li N., Machui F., Ponomarenko S., Brabec C.J. A solution-processable star-shaped molecule for high-performance organic solar cells via alkyl chain engineering and solvent additive // *Org. Electronics.* – 2013. – V. 14, № 1. – P. 219-229.
 14. Min J., Luponosov Y.N., Polinskaya M.S., Peregudova S.M., Dmitryakov P.V., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Kausch-Busies N., Ponomarenko S.A., Ameri T., Brabec C.J. Alkyl Chain Engineering of Solution-Processable Star-Shaped Molecules for High-Performance Organic Solar Cells // *Adv. Energy Mater.* – 2014. – V. 4, № 5. – P. 1301234.
 15. Min J., Luponosov Y.N., Baran D., Chvalun S.N., Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Dmitryakov P.V., Peregudova S.M., Kausch-Busies N., Ponomarenko S.A., Ameri T., Brabec C.J. Effects of oligothiophene π -bridge length on physical and photovoltaic properties of star-shaped molecules for bulk heterojunction solar cells // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – V.2, №38. – P. 16135-16147.
 16. Luponosov Y.N., Min J., Ameri T., Brabec C.J., Ponomarenko S.A. A new dithienosilole-based oligothiophene with methyldicyanovinyl groups for high performance solution-processed organic solar cells // *Org. Electronics.* – 2014. – V. 15, № 2. – P. 3800-3804.
 17. Min J., Luponosov Y.N., Gasparini N., Xue L., Drozdov F.V., Peregudova S.M., Dmitryakov P.V., Gerasimov K.L., Anokhin D.V., Zhang Z.-G., Ameri T., Chvalun S.N., Ivanov D.A., Li Y., Ponomarenko S.A., Brabec C.J. Integrated molecular, morphological and interfacial engineering towards highly efficient and stable solution-processed small molecule solar cells // *J. Mater. Chem. A.* – 2015. – V. 3, №45. – P. 22695-22707.
 18. Luponosov Y.N., Min J., Khanin D.A., Baran D., Pisarev S.A., Peregudova S.M., Dmitryakov P.V., Chvalun S.N., Cherkaev G.V, Svidchenko E.A., Ameri T., Brabec C.J., Ponomarenko S.A. Synthesis and photovoltaic effect in red/near-infrared absorbing ADADA-type oligothiophenes containing benzothiadiazole and thienothiadiazole central units // *J. of Photonics for Energy.* – 2015. – V.5, №1. – P. 057213.
 19. Kozlov O.V., Luponosov Y.N., Ponomarenko S.A., Kausch-Busies N., Paraschuk D.Y., Olivier Y., Beljonne D., Cornil J., Pshenichnikov M.S. Ultrafast Charge Generation Pathways in Photovoltaic Blends Based on Novel Star-Shaped Conjugated Molecules // *Adv. Energy Mater.* – 2015. – V. 5, № 7. – P. 1401657.

-
20. Min J., Luponosov Y.N., Gasparini N., Richter M., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Grodd L., Grigorian S., Ameri T., Ponomarenko S.A., Brabec C.J. Effects of Alkyl Terminal Chains on Morphology, Charge Generation, Transport, and Recombination Mechanisms in Solution-Processed Small Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells // *Adv. Energy Mater.* – 2015. – V. 5, № 17. – P. 1500386.
21. Luponosov Y.N., Min J., Bakirov A.V., Dmitryakov P.V., Chvalun S.N., Peregudova S.M., Ameri T., Brabec C.J., Ponomarenko S.A. 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 // *Dyes and Pigments.* – 2015. – V.122. – P. 213-223.
22. Min J., Bronnbauer C., Zhang Z.-G., Cui C., Luponosov Y.N., Ata I., Schweizer P., Przybilla T., Guo F., Ameri T., Forberich K., Spiecker E., Bäuerle P., Ponomarenko S.A., Li Y., Brabec C.J. Fully Solution-Processed Small Molecule Semitransparent Solar Cells: Optimization of Transparent Cathode Architecture and Four Absorbing Layers // *Adv. Funct. Mater.* – 2016. – V26., №25. – P. 4543-4550.
23. Min J., Luponosov Y.N., Khanin D.A., Dmitryakov P.V., Svidchenko E.A., Peregudova S.M., Grodd L., Grigorian S., Chvalun S.N., Ponomarenko S.A., Brabec C.J. Effects of bridging atom in donor units and nature of acceptor groups on physical and photovoltaic properties of A- π -D- π -A oligomers // *Org. Electronics.* – 2018. – V.55. – P. 42-49.
24. Meier H. Conjugated Oligomers with Terminal Donor-Acceptor Substitution // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2005. – V.44, № 17. – P. 2482-2506.
25. Steinberger S., Mishra A., Reinold E., Mena-Osteritz E., Muller H., Urich C., Pfeiffer M., Bauerle P. Synthesis and characterizations of red/near-IR absorbing A-D-A-D-A-type oligothiophenes containing thienothiadiazole and thienopyrazine central units // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22, №6. – P. 2701-2712.
26. Ni W., Wan X., Li M., Wang Y., Chen Y. A-D-A small molecules for solution-processed organic photovoltaic cells // *Chem. Commun.* – 2015. – V.51, №24. – P. 4936-4950.
27. Ponomarenko S.A., Luponosov Y.N., Min J., Solodukhin A.N., Surin N.M., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Ameri T., Brabec C. Design of donor-acceptor star-shaped oligomers for efficient solution-processible organic photovoltaics // *Faraday Discuss.* – 2014. – V.174 – P. 313-339.
28. Roncali J., Leriche P., Blanchard P. Molecular Materials for Organic Photovoltaics: Small is Beautiful // *Advanced Materials.* – 2014. – V.26, №23. – P. 3821-3838.

-
29. Effenberger F., Wurthner F., Steybe F. Synthesis and Solvatochromic Properties of Donor-Acceptor-Substituted Oligothiophenes // *J. Org. Chem.* – 1995. – V.60, №7. – P. 2082-2091.
30. Effenberger F., Wurthner F. 5-Dimethylamino-5'-nitro-2,2'-bithiophene—a New Dye with Pronounced Positive Solvatochromism // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1993. – V. 32, №5. – P. 719-721.
31. Würthner F., Effenberger F., Wortmann R., Krämer P. Second-order polarizability of donor—acceptor substituted oligothiophenes: substituent variation and conjugation length dependence // *Chemical Physics.* – 1993. – V. 173, №2. – P. 305-314.
32. Yen H.-J., Liou G.-S. Recent Advances in Triphenylamine-based Electrochromic Derivatives and Polymers // *Polymer Chemistry.* – 2018. – V.9, №2. – P. 3001–3018.
33. Rybakiewicz R., Zagorska M., Pron, A. Triphenylamine-based electroactive compounds: synthesis, properties and application to organic electronics // *Chem. Pap.* – 2016. – V.71, №2. – P. 243-268.
34. Manifar T., Rohani S. Synthesis and Analysis of Triphenylamine: A Review // *The Canadian Journal of Chemical Engineering.* – 2008. – V. 82, №22. – P. 323-334.
35. Agarwala P., Kabra D. A review on triphenylamine (TPA) based organic hole transport materials (HTM) for dye sensitized solar Cells (DSSCs) and perovskite solar cells (PSCs): Evolution and molecular engineering // *J. Mater. Chem. A.* – 2017. – V.5, №4. – P. 1348-1373.
36. Shirota Y., Kageyama H. Charge Carrier Transporting Molecular Materials and Their Applications in Devices // *Chem. Rev.* – 2007. – V. 107, №4. – P. 953-1010.
37. Kozlov O.V., Liu X., Luponosov Y.N., Solodukhin A.N., Toropynina V.Y., Min J., Buzin M.I., Peregudova S.M., Brabec C.J., Ponomarenko S.A., Pshenichnikov M.S. Triphenylamine-based push–pull molecule for photovoltaic applications: from synthesis to ultrafast device photophysics // *J. Phys. Chem. C.* – 2017. – V. 121, №12. – P. 6424-6435.
38. Лупоносов Ю.Н., Солодухин А.Н., Пономаренко С.А. Разветвленные олигомеры на основе трифениламина для органической электроники // *Высокомолярные Соединения. Серия С.* – 2014. – т. 56, №1. – с. 111-143.
39. Roncali J. Molecular Bulk Heterojunctions: An Emerging Approach to Organic Solar Cells // *Acc. Chem. Res.* – 2009. – V.42, №11. – P. 1719-1730.
40. Walker B., Kim C., Nguyen T.-Q. Small Molecule Solution-Processed Bulk Heterojunction Solar Cells // *Chem. Mater.* – 2011. – V.23, №3. – P. 470-482.

-
41. Roquet S., Cravino A., Leriche P., Alévêque O., Frère P., Roncali J. Triphenylamine–Thienylenevinylene Hybrid Systems with Internal Charge Transfer as Donor Materials for Heterojunction Solar Cells // *Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128, №10. – P. 3459–3466.
42. Shang H., Fan H., Liu Y., Hu W., Li Y., Zhan X. A Solution-Processable Star-Shaped Molecule for High-Performance Organic Solar Cells // *Adv. Mater.* – 2011. – V.23, №13. – P. 1554–1557.
43. Cravino A., Leriche P., Alévêque O., Roquet S., Roncali J. Light-Emitting Organic Solar Cells Based on a 3D Conjugated System with Internal Charge Transfer // *Adv. Mater.* – 2006. – V. 18, №22. – P. 3033–3337.
44. Пономаренко С.А. Линейные и разветвленные олигомеры на основе тиофена для органической электроники // Сборник трудов XI Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров, Ярославль, 9-14 сент. 2015 г. – Черногловка: ИПХФ РАН, 2013. – Т.1. – С. 66-85.
45. Lin H.-W., Lin L.-Y., Chen Y.-H., Chen C.-W., Lin Y.-T., Chiu S.-W., Wong K.-T. A new donor–acceptor molecule with uniaxial anisotropy for efficient vacuum-deposited organic solar cells // *Chem. Commun.* – 2011. – V.47, №27. – P. 7872–7874.
46. Lin L.-Y., Chen Y.-H., Huang Z.-Y., Lin H.-W., Chou S.-H., Lin F., Chen C.-W., Liu Y.-H., Wong K.-T. A Low-Energy-Gap Organic Dye for High-Performance Small-Molecule Organic Solar Cells // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V.133, №40, – P. 15822–15825.
47. Chui S.-W., Lin L.-Y., Lin H.-W., Chen Y.-H., Hunag Z.-Y., Lin Y.-T., Lin F., Liu Y.-H., Wong K.-T. A donor–acceptor–acceptor molecule for vacuum-processed organic solar cells with a power conversion efficiency of 6.4% // *Chem. Commun.* – 2012. – V.48, №13. – P. 1857–1859.
48. Chen Y.-H., Lin L.-Y., Lu C.-W., Lin F., Huang Z.-Y., Lin H.-W., Wang P.-H., Liu Y.-H., Wong K.-T., Wen J., Miller D.J., Darling S.B. Vacuum-Deposited Small-Molecule Organic Solar Cells with High Power Conversion Efficiencies by Judicious Molecular Design and Device Optimization // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134, №33. – P. 13616–13623.
49. Cho M.J., Seo J., Oh H.S., Jee H., Kim W.J., K.H. Kim, Hoang M.H., Choi D.H., Prasad P.N. Tricyanofuran-based donor–acceptor type chromophores for bulk heterojunction organic solar cells // *Solar Energy Materials & Solar Cells.* – 2012. – V. 98. – P. 71–77.

-
50. Bernède J. C., Cattin L., Makha M., Leriche P., Roncali J., Froger V., Morsli M., Addou M. MoO₃/CuI hybrid buffer layer for the optimization of organic solar cells based on a donor–acceptor triphenylamine // *Solar Energy Mater.* – 2013. – V.110. – P. 107-114.
51. Sissa C., Parthasarathy V., Drouin-Kucma D., Werts M.H.V., Blanchard-Desce M., Terenziani F. The effectiveness of essential-state models in the description of optical properties of branched push–pull chromophores // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – V. 12, №37. – P. 11715-11727.
52. Leliège A., Le Régent C.-H., Allain M., Blanchard P., Roncali J. Structural modulation of internal charge transfer in small molecular donors for organic solar cells // *Chem Commun.* – 2012. – V. 48, №71. – P. 8907-8909.
53. Leliège A., Demeter D., Jeux V., Rousseau T., Leriche P., Blanchard P., Roncali J. Small D–p–A Systems with o-Phenylene-Bridged Accepting Units as Active Materials for Organic Photovoltaics // *Chem. Eur. J.* – 2013. – V. 19, №30. – P. 9948-9960.
54. Demeter D., Jeux V., Leriche P., Blanchard P., Olivier Y., Cornil J., Po R., Roncali J. Tuning of the Photovoltaic Parameters of Molecular Donors by Covalent Bridging // *Adv. Funct. Mater.* – 2013. – V. 23, №38. – P. 4854-4861.
55. Jeux V., Demeter D., Leriche P., Roncali J. Miniaturization of molecular conjugated systems for organic solar cells: towards pigmy donors // *RSC Advances.* – 2013. – V. 3, №17. – P. 5811-5814.
56. Brisset H., Blanchard P., Illien B., Riou A., Roncali J. Bandgap control through reduction of bond length alternation in bridged poly(diethienylethylene)s // *Chem. Commun.* – 1997. – P. 569-570.
57. Raimundo J. M., Blanchard P., Gallego- Planas N., Mercier N., Ledoux-Rak I., Hierle R., Roncali J. Design and Synthesis of Push–Pull Chromophores for Second-Order Nonlinear Optics Derived from Rigidified Thiophene-Based π -Conjugating Spacers // *J. Org. Chem.* – 2002. – V.67, №1. – P. 205-218.
58. Choi J.W., Kim C. H., Pison J., Oyedele A., Derbal-Habak H., Tondelier D., Leliège A., Kirchner E., Blanchard P., Roncali J., Geffroy B. Exploiting the potential of 2-((5-(4-(diphenylamino)phenyl)thiophen-2-yl)methylene)malononitrile as an efficient donor molecule in vacuum-processed bulk-heterojunction organic solar cells // *RSC Advances.* – 2014. – V.4, №10. – P. 5236-5242.

-
59. Xia P.F., Feng X.J., Lu J., Tsang S.-W., Movileanu R., Tao Y., Wong M.S. Donor-Acceptor Oligothiophenes as Low Optical Gap Chromophores for Photovoltaic Applications // *Adv. Mater.* – 2008. – V.20, №24. – P. 4810–4815.
60. Do K., Kim C., Song K., Yun S.J., Lee J.K., Ko J. Efficient planar organic semiconductors containing fused triphenylamine for solution processed small molecule organic solar cells // *Solar Energy Materials & Solar Cells.* – 2013. – V.115. – P. 52–57.
61. Ohshita J., Nodono M., Kai H., Watanabe T., Kunai A., Komaguchi K., Shiotani M., Adachi A., Okita K., Harima Y., Yamashita K., Ishikawa M. Synthesis and Optical, Electrochemical, and Electron-Transporting Properties of Silicon-Bridged Bithiophenes // *Organometallics.* – 1999. – V. 18, №8. – P. 1453–1459.
62. Chen C.-H., Hsu Y.-C., Chou H.-H., Justin Thomas K. R., Lin J.T., Hsu C.-P. Dipolar Compounds Containing Fluorene and a Heteroaromatic Ring as the Conjugating Bridge for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells // *Chem. Eur. J.* – 2010. – V.16, №10. – P. 3184 – 3193.
63. Xue J., Rand B.P., Uchida S., Forrest S.R. A Hybrid Planar–Mixed Molecular Heterojunction Photovoltaic Cell // *Adv. Mater.* – V.17, №1. – P. 66-71.
64. Cravino A., Roquet S., Aleveque O., Leriche P., Frere P., Roncali J. Triphenylamine–Oligothiophene Conjugated Systems as Organic Semiconductors for Opto-Electronics // *Chem. Mater.* – 2006. – V. 18, № 10. – P. 2584-2590.
65. Brabec C. J., Shaheen S. E., Winder C., Sariciftci N. S., Denk P., Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V.80, №7. – P. 1288.
66. Bernède J.C., Cattin L., Makha M., Leriche P., Roncali J., Froger V., Morsli M., Addou M. MoO₃/CuI hybrid buffer layer for the optimization of organic solar cells based on a donor–acceptor triphenylamine // *Solar Energy Mater.* – 2013. – V. 110. – P. 107-114.
67. Ripaud E., Rousseau T., Leriche P., Roncali J. Unsymmetrical Triphenylamine–Oligothiophene Hybrid Conjugated Systems as Donor Materials for High-Voltage Solution-Processed Organic Solar Cells // *Adv. Energy Mater.* – V.1, №4. – P. 540-545.
68. Zhang j., Deng D., He C., He Y., Zhang M., Zhang Z-G., Zhang Z., Li Y. Solution-Processable Star-Shaped Molecules with Triphenylamine Core and Dicyanovinyl Endgroups for Organic Solar Cells // *Chem. Mater.* – 2011. – V.23, №3. – P. 817–822.

-
69. Yang Y., Zhou Y., He Q., He C., Yang C., Bai F., Li Y. Solution-Processable Red-Emission Organic Materials Containing Triphenylamine and Benzothiadiazole Units: Synthesis and Applications in Organic Light-Emitting Diodes // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – V.113, №22. – P. 7745–7752.
70. He C., He Q., Yi Y., Wu G., Bai F., Shuaia Z., Li Y. Improving the efficiency of solution processable organic photovoltaic devices by a star-shaped molecular geometry // *J. Mater. Chem.* – 2008. – V.18, №34. – P. 4085-4090.
71. Kato S., Matsumoto T., Shigeiwa M., Gorohmaru H., Maeda S., Ishi-i T., Mataka S. Novel 2,1,3-Benzothiadiazole-Based Red-Fluorescent Dyes with Enhanced Two-Photon Absorption Cross-Sections // *Chem. Eur. J.* – 2006. – V.12, №8. – P. 2303–2317.
72. Zhang J., Yang Y., He C., Deng D., Li Z., Li Y. Effect of molecular spatial configuration on the photovoltaic properties of triphenylamine-containing D–A structured organic molecules // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2011. – V.44, №47. – P. 475101.
73. Shang H., Fan H., Liu Y., Hu W., Li Y., Zhan X. A Solution-Processable Star-Shaped Molecule for High-Performance Organic Solar Cells // *Adv. Mater.* – 2011. – V.23, №13. – P. 1554–1557.
74. Burgués-Ceballos I., Machui F., Min J., Ameri T., Voigt M.M., Luponosov Y.N., Ponomarenko S. A., Lacharmoise P.D., Campoy-Quiles M., Brabec C.J. Solubility Based Identification of Green Solvents for Small Molecule Organic Solar Cells // *Adv. Funct. Mater.* – 2014. – V. 24, № 10. – P. 1449-1457.
75. Min J., Zhang H., Stubhan T., Luponosov Y.N., Kraft M., Ponomarenko S.A., Ameri T., Scherf U., Brabec C.J. Combination of Al-Doped ZnO and a Conjugated Polyelectrolyte interlayers for small molecule solution-processed solar cells with inverted structure // *J. Mater. Chem. A.* – 2013. – V.1, №37. – P. 11306-11311.
76. Min J., Luponosov Y.N., Zhang Z.-G., Ponomarenko S.A., Ameri T., Li Y., Brabec C.J. Interface Design to Improve the Performance and Stability of Solution-Processed Small-Molecule Conventional Solar Cells // *Adv. Energy Mater.* – 2014. – V.4, №16. – P. 1400816.
77. Brown P. J., Thomas D. S., Kohler A., Wilson J. S., Kim J. S., Ramsdale C. M., Siringhaus H., Friend R. H. Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly(3-hexylthiophene) // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* – 2003. – V.67, №6. – P. 642031.

-
78. Lin Y., Cheng P., Li Y., Zhan X. A 3D star-shaped non-fullerene acceptor for solution-processed organic solar cells with a high open-circuit voltage of 1.18 V // *Chem. Commun.* – 2012. – V.48, №39. – P. 4773–4775.
79. Lin Y., Wang H., Li Y., Zhu D., Zhan X. A star-shaped electron acceptor based on 5,5'-bibenzothiadiazole for solution processed solar cells // *J. Mater. Chem. A.* – 2013. – V.1, №46. – P. 14627-14632.
80. Tang A., Li L., Lu Z., Huang J., Jia H. Zhan C., Tan Z., Li Y., Yao J. Significant improvement of photovoltaic performance by embedding thiophene in solution-processed star-shaped TPA-DPP backbone // *J. Mater. Chem. A.* – 2013. – V.1, №18. – P. 5747–5757.
81. Luo Z., Xiong W., Liu T., Cheng W., Wu K., Sun Y., Yang C. Triphenylamine- cored star-shape compounds as non-fullerene acceptor for high-efficiency organic solar cells: Tuning the optoelectronic properties by S/Se-annulated perylene diimide // *Organic Electronics.* – 2016. – V.41. – P. 166-172.
82. Yang Y., Zhang J., Zhou Y., Zhao G., He C., Li Y., Andersson M., Inganas O., Zhang F. Solution-Processable Organic Molecule with Triphenylamine Core and Two Benzothiadiazole-Thiophene Arms for Photovoltaic Application // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V.114, №8 – P. 3701-3706.
83. Zhang J., Yang Y., He C., He Y., Zhao G., Li Y. Solution-Processable Star-Shaped Photovoltaic Organic Molecule with Triphenylamine Core and Benzothiadiazole-Thiophene Arms // *Macromolecules* – 2009. – V.42, №20. – P. 7619-7622.
84. Qu Y., Jin B., Liu Y., Wu Y., Yang L., Wu J., Hua J. A new triphenylamine fluorescent dye for sensing of cyanide anion in living cell // *Tetrahedron Letters.* – 2013. – V.54, №36. – P. 4942–4944.
85. Niamnont N., Kimpitak N., Wongravee K., Rashatasakhon P., Baldrige K. K., Siegel J. S., Sukwattanasinitt M. Tunable star-shaped triphenylamine fluorophores for fluorescence quenching detection and identification of nitro-aromatic explosives // *Chem. Commun.* – 2013. – V.49, №8. – P. 780–782.
86. Mahapatra A. K., Hazra G., Das N. K., Goswami S. A highly selective triphenylamine-based indolylmethane derivatives as colorimetric and turn-off fluorimetric sensor toward Cu²⁺ detection by deprotonation of secondary amines // *Sensors and Actuators B.* – 2011. – V.156, №1. – P. 456–462.

-
87. Liu J., Teng M.-Y., Zhang X.-P., Wang K., Li C.-H., Zheng Y.-X., You X.-Z. Efficient blue emitters based on 1,3,5-triazine for nondoped organic light emitting diode applications // *Organic Electronics*. – 2012 – V.13, №10. – P. 2177–2184.
88. Li Z., Wu Z., Jiao B., Liu P., Wang D., Hou X. Novel 2,4-difluorophenyl-functionalized arylamine as hole-injecting/hole-transporting layers in organic light-emitting devices // *Chemical Physics Letters*. – 2012. – V.527. – P. 36–41.
89. Jeong S., Kim M.-K., Kim S.H., Hong J.-I. Efficient deep-blue emitters based on triphenylamine-linked benzimidazole derivatives for nondoped fluorescent organic light-emitting diodes // *Organic Electronics*. – 2013. – V.14, №10. – P. 2497–2504.
90. Zhang J., Yang Y., He C., Li Y. Red-emission organic light-emitting diodes based on solution-processable molecules with triphenylamine core and benzothiadiazole-thiophene arms // *Sci. China Chem.* – 2011. – V. 54, №4. – P. 695-698.
91. Xiao J., Deng Z. Synthesis and electroluminescent characterization of a symmetric starburst orange-red light material // *Journal of Luminescence*. – 2012. – V. 132, №11. – P. 2863-2867.
92. Wex B., Kaafarani B.R. Perspective on carbazole-based organic compounds as emitters and hosts in TADF applications // *J. Mater. Chem. C*. – 2017. – V.5, №34. – P. 8622-8653.
93. Jiang H., Sun J., Zhang J. A Review on Synthesis of Carbazole-based Chromophores as Organic Light-emitting Materials // *Current Organic Chemistry*. – 2012 – V.16, №17. – P. 2014-2025.
94. Kato S., Yamada Y., Hiyoshi H., Umezumi K., Nakamura Y. Series of Carbazole–Pyrimidine Conjugates: Syntheses and Electronic, Photophysical, and Electrochemical Properties // *J. Org. Chem.* – 2015. – V.80, №18. – P. 9076–9090.
95. Damit E. F., Nordin N., Ariffin A., Sulaiman K. Synthesis of Novel Derivatives of Carbazole-Thiophene, Their Electronic Properties, and Computational Studies // *Journal of Chemistry* – 2016 – V.2016 – P. 1–14.
96. Higginbotham H., Karon K., Ledwon P., Data P. Carbazoles in Optoelectronic Applications // *Display and Imaging*. – 2016. – V.2 – P. 207–216.
97. Wang H.-M., Hsiao S.-H. Substituent effects on electrochemical and electrochromic properties of aromatic polyimides with 4-(carbazol-9-yl)triphenylamine moieties // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2014. – V.52, №8. – P. 1172–1184.

-
98. Holliday S., Ashraf R.S., Nielsen C.B., Kirkus M., Röhr J.A., Tan C.-H., McCulloch, I. A Rhodanine Flanked Nonfullerene Acceptor for Solution-Processed Organic Photovoltaics // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V.137, №2. – P. 898–904.
99. Kim Y., Song C.E., Moon S.-J., Lim E. Rhodanine dye-based small molecule acceptors for organic photovoltaic cells // *Chem. Commun.* – 2014. – V.50, №60. – P. 8235–8238.
100. Li Z., He G., Wan X., Liu Y., Zhou J., Long G., Chen, Y. Solution Processable Rhodanine-Based Small Molecule Organic Photovoltaic Cells with a Power Conversion Efficiency of 6.1% // *Adv. Energy Mater.* –2011. – V.2, №1. – P. 74–77.
101. Zhou Y., Xiao M., Liu D., Du Z., Chen W., Ouyang D., Yang R. Synthesis and photovoltaic properties of new small molecules with rhodanine derivative as the end-capped blocks // *Organic Electronics.* – 2015. – V.17. – P. 355–363.
102. Chen Y., Wan X., Long G. High Performance Photovoltaic Applications Using Solution-Processed Small Molecules // *Accounts of Chemical Research.* – 2013. – V.46, №11. – P. 2645–2655.
103. Гордон А. Спутник химика / Гордон А., Форд Р. – М.: Мир, 1976.
104. Armarego W. L. F. Purification of laboratory chemicals / Armarego W. L. F., Perrin D. D. – Oxford: Elsevier Science, 2002.
105. Haid S., Marszalek M., Mishra A., Wielopolski M., Teuscher J., Moser J.-E., Bäuerle P. Significant Improvement of Dye-Sensitized Solar Cell Performance by Small Structural Modification in π -Conjugated Donor-Acceptor Dyes // *Adv. Funct. Mater.* – 2012. – V.22, №6. – P. 1291-1302.
106. Liu L., Guo Q., Li J., Yao B., Tian W. Synthesis, Characterization and Properties of Novel Star-Shaped π -Conjugated Oligomers with Triphenylamine Core // *Chin. J. Chem.* – 2013. – V. 31, №4. – P. 456-464.
107. Meng Q., Gao J., Li R., Jiang L., Wang C., Zhao H., Liu C., Li H., Hu W. New type of organic semiconductors for field-effect transistors with carbon-carbon triple bonds // *J. Mater. Chem.* – 2009. – V. 19, №10. – P. 1477-1482.
108. Lama M., Mamula O., Scopelliti R. Enantiopure Oxygen-Functionalized Bipyridine Derivatives: Synthesis and Characterization // *Synlett.* – 2004. – V. 10 – P. 1808-1810.
109. Suzuki A. Organoborates in New Synthetic Reactions // *Acc. Chem. Res.* – 1982. – V. 15, №6. – P. 178-184.

-
110. Ponomarenko S., Kirchmeyer S., Huisman B.-H., Elschner A., Karbach A., Drechsler D. Star-shaped oligothiophenes for solution-processible organic field effect transistors // *Adv. Funct. Mater.* – 2003. – V. 13, №8. – P. 591-596.
111. Didier D., Sergeyev S., Geerts Y.-H. Non-symmetrical oligothiophenes with ‘incompatible’ substituents // *Tetrahedron.* – 2007. – V. 63, №4. – P. 941-946.
112. Min J., Luponosov Y.N., Solodukhin A.N., Kausch-Busies N., Ponomarenko S.A., Ameri T., Brabec C.J. A star-shaped D- π -A small molecule based on a *tris*(2-methoxyphenyl)amine core for highly efficient solution-processed organic solar cells // *J. Mater. Chem. C.* – 2014. – V.36, №2. – P. 7614-7620.
113. Luponosov Y.N., Min J., Solodukhin A.N., Bakirov A.V., Dmitryakov P.V., Shcherbina M.A., Peregudova S.M., Cherkaev G.V., Chvalun S.N., Brabec C.J., Ponomarenko S.A. Star-shaped D- π -A oligothiophenes with a *tris*(2-methoxyphenyl)amine core and alkyldicyanovinyl groups: synthesis and physical and photovoltaic properties // *J. Mater. Chem. C.* – 2016. – V.4, №29. – P. 7061-7076.
114. Luponosov Y.N., Min J., Solodukhin A.N., Kozlov O.V., Obrezkova M.A., Peregudova S.M., Ameri T., Chvalun S.N., Pshenichnikov M.S., Brabec C.J., Ponomarenko S.A., Effects of electron-withdrawing group and electron-donating core combinations on physical properties and photovoltaic performance in D- π -A star-shaped small molecules // *Organic Electronics.* – 2016. – V.32. – P. 157-168.
115. Trukhanov V.A., Mannanov A.L., Burgués-Ceballos I., Savva A., Choulis S.A., Solodukhin A.N., Luponosov Y.N., Ponomarenko S.A., Paraschuk D.Y. Solution-processed star-shaped oligomers in normal and inverted organic solar cells // *Synthetic Metals.* – 2016. – V.215. – P. 229-234.
116. Kozlov O.V., Luponosov Y.N., Solodukhin A.N., Flament B., Olivier Y., Lazzaroni R., Cornil J., Ponomarenko S.A., Pshenichnikov M.S. Ultrafast Exciton-to-Polaron Conversion in Densely Packed Small Organic Semiconducting Molecules // *Adv. Optical Mater.* – 2017. – V.5, №7. – P. 1700024.
117. Бакиров А.В., Солодухин А.Н., Лупоносков Ю.Н., Свидченко Е.А., Обрезкова М.А., Перегудова С.М., Щербина М.А., Пономаренко С.А., Чвалун С.Н. Влияние симметрии звездообразных олиготиофенов с карбазольным ядром на их структурные и оптические свойства // *Российские нанотехнологии.* – 2017. – т.12, №7–8. – с. 15-24.

-
118. Luponosov Y.N., Solodukhin A.N., Trukhanov V.A., Paraschuk D.Y., Peregudova S.M., Dmitryakov P.V., Chvalun S.N., Ponomarenko S.A. Effect of core modification in star-shaped donor-acceptor oligomers on physical properties and photovoltaic performance // *Proc. of SPIE*. – 2017. – V.10363. – P. 103632R.
119. Luponosov Y.N., Solodukhin A.N., Mannanov A.L., Trukhanov V.A., Peregudova S.M., Pisarev S.A., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Paraschuk D.Y., Ponomarenko S.A. Highly soluble and thermally stable alkyl-free star-shaped D- π -A oligomer with electron-withdrawing phenyldicyanovinyl groups for organic photovoltaics // *Organic Electronics*. – 2017. – V.51. – P. 180-189.
120. Kozlov O.V., Luponosov Y.N., Solodukhin A.N., Flament B., Douhéret O., Viville P., Beljonne D., Lazzaroni R., Cornil J., Ponomarenko S.A., Pshenichnikov M.S. Simple donor-acceptor molecule with long exciton diffusion length for organic photovoltaics // *Organic Electronics*. – 2018. – V.53. – P. 185-190.
121. Solodukhin A.N., Luponosov Y.N., Buzin M.I., Peregudova S.M., Svidchenko E.A., Ponomarenko S.A. Unsymmetrical donor-acceptor oligothiophenes end-capped with triphenylamine and phenyldicyanovinyl units // *Mendeleev Commun.* – 2018. – V.28, №4. – P. 415–417.
122. Haid S., Marszalek M., Mishra A., Wielopolski M., Teuscher J., Moser J.-E., Humphry-Baker R., Zakeeruddin S.M., Grätzel M., Bäuerle P. Significant Improvement of Dye-Sensitized Solar Cell Performance by Small Structural Modification in π -Conjugated Donor-Acceptor Dyes // *Adv. Funct. Mater.* – 2012. – V.22, №6. – P. 1291–1302.
123. Leliège A., Grolleau J., Allain M., Blanchard P., Demeter D., Rousseau T., Roncali J. Small D- π -A Systems with o-Phenylene-Bridged Accepting Units as Active Materials for Organic Photovoltaics // *Chem. Eur. J.* – 2013. – V.19, №30 – P. 9948-9960.
124. Ponomarenko S.A., Kirchmeyer S., Elschner A., Alpatova N.M., Halik M., Klauk H., Zschieschang U., Schmid G. Decyl-End-Capped Thiophene-Phenylene Oligomers as Organic Semiconducting Materials with Improved Oxidation Stability // *Chem. Mater.* – 2006. – V.18, №2. – P. 579-586.
125. Ponomarenko S.A., Rasulova N.N., Luponosov Y.N., Surin N.M., Buzin M.I., Leshchiner I., Peregudova S.M., Muzafarov A.M. Bithiophenesilane-Based Dendronized Polymers: Facile

Synthesis and Properties of Novel Highly Branched Organosilicon Macromolecular Structures

// *Macromolecules* – 2012. – V.45, №4. – P. 2014-2024.

126. Трошин П.А., Любовская Р.Н., Разумов В.Ф. Органические солнечные батареи: структура, материалы, критические параметры и перспективы развития // *Рос. Нанотехнол.* – 2008. – Т. 3., № 5–6. – С. 56-78.

127. Дроздов Ф.В., Пономаренко С.А. Органические солнечные батареи – легкие, гибкие, полупрозрачные // *Природа.* – 2016. – №4. – с. 3-14.

128. Kagan J., Arora S.K. Synthesis of α -Thiophene Oligomers via 1,3-Butadiynes // *J. Org. Chem.* – 1983 – V.48, №23. – P. 4317-4320.