

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

---

*На правах рукописи*

**ЧУЙКО ИРИНА АЛЕКСАНДРОВНА**

СИНТЕЗ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ  
ТРИФЕНИЛАМИНА МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

1.4.7 – Высокомолекулярные соединения (химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
д.х.н. Лупоносов Юрий Николаевич

Москва – 2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
1.1. Историческая справка.....	13
1.2. Типы трифениламинсодержащих полимеров .....	15
1.2.1. Линейные полимеры: гомополимеры, сополимеры и полимеры с боковыми трифениламиновыми фрагментами .....	17
1.2.2. Разветвленные и сшитые полимеры .....	25
1.3. Способы синтеза полимеров на основе трифениламина .....	29
1.3.1. Реакции сочетания .....	31
1.3.2. Реакции окислительной полимеризации .....	38
1.3.3. Другие способы получения трифениламинсодержащих полимеров .....	42
1.4. Основные области применения полимеров на основе трифениламина .....	48
1.4.1. Перовскитные солнечные батареи .....	49
1.4.2. Металл-ионные аккумуляторные батареи.....	60
1.4.3. Другие области применения .....	62
ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ .....	68
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	71
2.1. Материалы .....	71
2.2. Методики синтеза соединений .....	73
2.3. Методы характеристики и исследования свойств .....	99
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ .....	108
3.1 Синтез полимеров на основе ТФА .....	113
3.1.1 Синтез модельных полимеров на основе ТФА.....	113

3.1.2 Синтез полимеров на основе ТФА с цианоэфирными ЭА группами .....	117
3.1.3 Синтез полимеров на основе ТФА с дициановинильными ЭА группами .....	120
3.1.4 Синтез полимеров на основе ТФА со фторсодержащими ЭА группами .....	126
3.2 Сравнительный анализ физико-химических свойств полученных полимеров на основе ТФА .....	130
3.2.1 Сравнительный анализ модельных полимеров на основе ТФА .....	130
3.2.2 Сравнительный анализ полимеров на основе ТФА с цианоэфирными и дициановинильными ЭА группами .....	134
3.2.3 Сравнительный анализ полимеров на основе ТФА со фторсодержащими ЭА группами .....	143
3.3 Оценка возможности практического применения полученных полимеров на основе ТФА .....	150
3.3.1 Перовскитные солнечные батареи .....	150
3.3.2 Металл-ионные аккумуляторные батареи .....	159
ВЫВОДЫ .....	162
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ .....	162
БЛАГОДАРНОСТИ .....	165
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	167
ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	200

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы исследования.**

Развитие области органической и гибридной оптоэлектроники неотъемлемо связано с разработкой органических полупроводниковых материалов. Современные исследования показывают высокую перспективность сопряженных трифениламин-содержащих (ТФА-содержащих) соединений в качестве функциональных слоев для создания нового поколения оптоэлектронных устройств: перовскитных солнечных батарей (ПСБ), органических светодиодов, металл-ионных аккумуляторных батарей, электрохромных устройств. ТФА-содержащие материалы представлены как низкомолекулярными соединениями (малые молекулы), так и полимерными. В отличие от малых молекул полимеры обладают рядом преимуществ, таких как аморфная структура, способствующая хорошей растворимости и пленкообразующей способности таких материалов, что, в свою очередь, позволяет наносить пленки полупроводниковых соединений современными растворными и печатными методами. Кроме того, высокая термическая и термоокислительная стабильность полимерных материалов позволяет использовать их в экстремальных условиях, в том числе в условиях космоса, а также изготавливать и проводить постобработку устройств с использованием высокотемпературных методов, исключая деградацию полупроводникового материала и самого устройства. Относительно легкая химическая модификация трифениламина (ТФА) открывает широкие возможности по созданию соединений с различным строением и комплексом востребованных в различных областях физико-химических свойств. Одним из перспективных направлений развития молекулярного дизайна органических полупроводников является создание соединений донорно-акцепторного (Д–А) строения, поскольку использование различных сочетаний электронодонорных (ЭД) и электроноакцепторных (ЭА) групп позволяет тонко настраивать оптоэлектронные свойства получаемых материалов.

### Степень разработанности темы.

На сегодняшний день изучено довольно много полимеров на основе трифениламина разного химического строения, в том числе и Д–А строения. Однако, говоря о Д–А полимерах, наиболее часто линейка таких соединений представлена чередующимися сополимерами, что отчасти может быть связано с особенностями схемы синтеза таких полимеров. Как правило, для синтеза Д–А сопряженных полимеров на основе ТФА используют методы С–С кросс-сочетания (в условиях Стилле или Сузуки), где при получении олово- или борсодержащих мономеров используются специфические химические реакции, в ходе которых могут происходить побочные процессы при взаимодействии с отдельными реагентами, например, таких нуклеофильных реагентов как *n*-бутиллитий, с электроноакцепторной группой. В связи с этим, одно мономерное звено полимера содержит ЭА группу, а второе – нет. Альтернативой методам кросс-сочетания выступает метод окислительной полимеризации, который позволяет получать гомополимеры Д–А строения, избегая проблем возникновения побочных реакций и сокращая этапы синтеза, поскольку для данного способа достаточно иметь только один тип мономера, не содержащий олово- или борорганические функциональные группы. Несмотря на значительный потенциал ТФА как структурного фрагмента для создания Д–А гомополимеров, количество успешных примеров получения таких материалов методом окислительной полимеризации остается весьма ограниченным, а закономерности влияния различных параметров химической структуры на синтез и свойства подобных материалов малоизученными. Как правило, в литературе можно встретить примеры гомополимеров с наиболее простыми типами ЭА групп (например, циано- или нитрогруппами) и не содержащих дополнительных блоков (например,  $\pi$ -сопряженного спейсера) в своей структуре, также влияющих на функциональные свойства синтезируемых материалов. Необходимость расширения базы знаний о синтезе Д–А гомополимеров на основе ТФА различного строения методом окислительной полимеризации обусловлена их перспективностью для

применения в органической и гибридной электронике и фотонике. Решение существующих проблем может открыть новые возможности в создании функциональных материалов более технологичными методами синтеза и с улучшенными свойствами и открыть новые области их практического применения.

**Цель диссертационной работы** заключается в синтезе методом окислительной полимеризации новых сопряженных гомополимеров на основе трифениламина с электроноакцепторными группами, установлении взаимосвязи между их химическим строением и физико-химическими свойствами и оценке перспективности использования в гибридной электронике.

В работе были поставлены следующие **задачи**:

1. с использованием метода окислительной полимеризации синтезировать новые гомополимеры на основе ТФА, отличающиеся типом боковых электроноакцепторных групп, вариантом заместителя при ней и наличием сопряженного спейсера;
2. исследовать химическое строение и молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров;
3. исследовать оптические, электрохимические, термические, структурные свойства и растворимость полученных полимеров;
4. оценить возможность применения полученных полимеров на основе ТФА в качестве функциональных материалов в устройствах гибридной электроники.

**Научная новизна полученных результатов:**

В ходе выполнения диссертационной работы была разработана схема синтеза, с использованием которой были получены новые мономеры и модельные и Д–А полимеры на основе ТФА различного строения, отличающиеся типом боковых электроноакцепторных групп, вариантом заместителя при ней и наличием сопряженного  $\pi$ -спейсера. Были установлены особенности влияния химической структуры полученных полимеров на

комплекс их физико-химических свойств. Было продемонстрировано успешное использование некоторых полимеров в качестве новых дырочно-транспортных слоев (ДТС) в перовскитных солнечных батареях с разной архитектурой и в качестве нового катодного материала в литий-ионных аккумуляторных батареях. Впервые продемонстрирован способ изготовления перовскитных солнечных модулей с p-i-n архитектурой методом слот-матричной печати на интерфейсных слоях, состоящих из смеси молекулы с якорной группой и Д-А полимера схожего химического строения. Показано, что использование оригинального подхода по созданию дырочно-транспортных материалов (ДТМ) на основе смеси двух полимерных материалов, а именно, Д-А полимеров с фторсодержащими электроноакцепторными группами на основе ТФА, полученных в рамках данной работы, и коммерческого РТА позволяет повышать КПД и долговременность работы устройств с n-i-p архитектурой по сравнению с референсным устройством.

**Теоретическая и практическая значимость работы** заключается в возможности применения выявленных закономерностей «структура–свойство» для настройки спектральных, оптических и электрохимических свойств и фазового поведения полимеров на основе трифениламина путём введения различных электроноакцепторных атомов и групп, солюбилизирующих фрагментов и сопряженного  $\pi$ -спейсера. Установлено, что тип электроноакцепторной группы эффективно влияет не только на энергию уровней НСМО и ВЗМО, ширину запрещённой зоны и спектр поглощения полученных полимеров, но и на их температуры стеклования и деструкции. Введение алкильных и фенильных заместителей при электроноакцепторной группе оказывает влияние на термическую стабильность и фазовое поведение полимеров, а наличие сопряженного  $\pi$ -спейсера оказывает комплексное воздействие на данные параметры.

Полученные полимеры обладают комбинацией ценных для практического применения свойств, таких как подходящие энергии уровней

ВЗМО для транспорта дырок и приемлемые для аморфных материалов значения дырочной подвижности, эффективное поглощение света в УФ и видимой области спектра, высокие значения растворимости и температуры деструкции и стеклования.

Продemonстрировано успешное использование отдельных полимеров в качестве ДТС/интерфейсных слоев перовскитных солнечных батарей. Полимеры позволяют повышать КПД и стабильность таких устройств, что открывает новые возможности для дальнейшего развития перовскитной солнечной энергетики. В частности, в работе был предложен оригинальный способ оптимизации свойств ДТС смешением Д–А полимера с молекулами схожего химического строения, имеющими якорную группу, приводящий к формированию однородных пленок и уменьшению дефектов на ней при слот-матричной печати перовскитных модулей, что способствует увеличению КПД перовскитных солнечных модулей с 13.98% до 15.83% и более чем трехкратному увеличению долговременности работы при повышенной температуре (65 °C) вплоть до 1630 часов ( $LT_{80}$ ). Использование в качестве ДТМ смеси двух полимерных материалов, а именно Д–А полимеров со фторсодержащими ЭА группами, полученных в работе, и коммерческого РТА, позволяет повышать КПД устройств с n-i-p архитектурой с 18.4% до 19.9% и долговременность работы ( $LT_{40}$ ) при повышенной температуре (50 °C) с 50 до 300 часов.

Возможность успешного использования подобных полимеров в металл-ионных аккумуляторных батареях в качестве катодного материала продемонстрирована на одном из полимеров с высоким потенциалом окисления. Полученные результаты позволяют сделать вывод о перспективности использования подобных полимеров для создания литий-ионных аккумуляторных батарей с повышенным рабочим напряжением.



### **Методология и методы исследования.**

Методология работы заключалась в последовательном синтезе мономеров и целевых полимеров на основе ТФА Д–А строения с различными электроноакцепторными фрагментами, установлении взаимосвязи строения синтезированных полимеров с комплексом их физико-химических свойств и оценке возможности их применения в устройствах гибридной электроники. Чистота и строение промежуточных и целевых соединений подтверждались комплексом современных методов анализа: гель-проникающая хроматография (ГПХ),  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ. При выполнении исследования свойств были использованы следующие основные инструментальные методы: ГПХ (определение молекулярной массы полимеров), абсорбционная спектроскопия, циклическая вольтамперометрия (ЦВА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термогравиметрический анализ (ТГА), рентгеноструктурный анализ. После детального изучения свойств полученных полимеров и выявления основных взаимосвязей «структура–свойства», были отобраны наиболее перспективные материалы для тестирования в прототипах устройств. Отдельные полимеры были апробированы в качестве дырочно-транспортных/интерфейсных слоев в прототипах перовскитных солнечных батарей с прямыми и инвертированными архитектурами, а также в качестве катодного материала в литий-ионной аккумуляторной батарее.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Разработаны схемы синтеза новых Д–А мономеров и Д–А полимеров на основе ТФА. Серия целевых полимеров на основе ТФА получена методом окислительной полимеризации с использованием хлорида железа (III) в качестве окислителя.
2. Выявлен ряд взаимосвязей между химической структурой полимеров и их физико-химическими характеристиками: влияние различных электроноакцепторных фрагментов, типа заместителя и длины алкильного фрагмента при ЭА группе, сопряженного тиюфенового  $\pi$ -спейсера на

растворимость в органических растворителях, оптические, электрохимические и термические свойства полимеров.

2.1. Введение ЭА групп приводит к эффективному изменению энергетических уровней (ВЗМО и НСМО) по сравнению с модельными полимерами без ЭА групп. Замена относительно слабых карбонильных на более сильные цианоэфирные и дициановинильные ЭА группы приводит к снижению энергии НСМО и батохромному сдвигу спектра поглощения света полимеров. Наличие сопряженного тиюфенового  $\pi$ -спейсера приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны и смещению спектра поглощения в длинноволновую область. Использование фторированных фенильных звеньев непосредственно в ТФА фрагменте заметно понижает энергию ВЗМО уровней подобных полимеров и приводит к гипсохромному сдвигу спектров поглощения света.

2.2. Использование цианоэфирных ЭА фрагментов и длинных алкильных заместителей при ЭА фрагментах снижает термическую и термоокислительную стабильность. Тогда как использование коротких метильных фрагментов и замена алкильных фрагментов на фенильный заместитель при ЭА группе, напротив, приводит к заметному увеличению температур деструкции и стеклования.

3. Продемонстрировано успешное применение отдельных синтезированных полимеров на основе ТФА в качестве дырочно-транспортного/интерфейсного слоев в прототипах перовскитных солнечных батарей. При их использовании удалось получить устройства, в том числе с использованием метода слот-матричной печати, которые демонстрируют высокую эффективность и долговременность работы по сравнению с референсными образцами. Продемонстрирована потенциальная возможность использования полученных полимеров в качестве катодного материала литий-ионных аккумуляторных батарей с повышенным напряжением по сравнению с референсными материалами.

**Личный вклад соискателя.**

Автор диссертационной работы провел всю синтетическую часть работы, включая подготовку и очистку реагентов, синтез промежуточных и конечных соединений, принимал непосредственное участие во всех ее этапах – от постановки задач, планирования и проведения экспериментов до анализа, обобщения, интерпретации и публикации полученных результатов.

**Степень достоверности результатов** обеспечивается использованием современных оборудования и измерительной аппаратуры, применением современных методов исследования, обработки и анализа экспериментальных данных. Результаты работы прошли строгое рецензирование и были опубликованы в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК.

**Апробация работы.**

Результаты работы были представлены на 17 международных и российских научных конференциях в виде устных и стендовых докладов:

International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2021, IFSOE-2022, IFSOE-2023, IFSOE-2024); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых («Ломоносов-2021», «Ломоносов 2022», «Ломоносов-2023» «Ломоносов-2024», «Ломоносов-2025»); Всероссийская школа-конференция с международным участием по биосовместимой электронике и робототехнике (2022, 2023, 2024); Всероссийская научная конференция с международным участием «Современные проблемы органической химии» (2022); International School on Hybrid, Organic and Perovskite Photovoltaics (HOPE-PV 2023, HOPE-PV 2025); IX Бакеевская Всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные композиты» (2023); IX Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры 2024»; XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (2024).

**Публикации.**

По теме диссертации опубликовано 5 научных статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Highly electrochemically and thermally stable donor- $\pi$ -acceptor triphenylamine-based hole-transporting homopolymers via oxidative polymerization / Y.N. Luponosov, A.N. Solodukhin, **I.A. Chuyko**, S.M. Peregudova, S.A. Ponomarenko // New J. Chem. – 2022. – Vol. 46. – № 25. – P. 12311-12317, **Q2**

2. Tailoring wetting properties of organic hole-transport interlayers for slot-die coated perovskite solar modules / T.S. Le, **I.A. Chuyko**, L.O. Luchnikov, K.A. Ilicheva, P.O. Sukhorukova, D.O. Balakirev, N.S. Saratovsky, A.O. Alekseev, S.S. Kozlov, D.S. Muratov, V.V. Voronov, P.A. Gostishchev, D. A. Kiselev, T.S. Ilina, A.A. Vasilev, A. Y. Polyakov, E.A. Svidchenko, O.A. Maloshitskaya, Yu. N. Luponosov, D.S. Saranin // Sol. RRL. – 2024. – Vol. 8. – № 22. – P. 2400437. **Q1**

3. **Chuyko, I.A.** Polymers based on triphenylamine: synthesis, properties, and applications / **I.A. Chuyko**, P.A. Troshin, S.A. Ponomarenko, Yu N. Luponosov // Russ. Chem. Rev. – 2025. – Vol. 94. – № 1. – P. RCR5152. **Q1**

4. Modulation of novel self-assembling monolayer materials for perovskite solar cells derived from triphenylamine carboxylic acids:  $\pi$ -spacer length matters / D.O. Balakirev, E.D. Blagodarnaia, E.A. Ilicheva, P.K. Sukhorukova, M.V. Zolotov, N.S. Saratovsky, K.P. Trainov, A.Y. Belyy, **I.A. Chuyko**, S.M. Peregudova, L.O. Luchnikov, D.S. Saranin, Y.N. Luponosov // Synth. Met. – 2025. – Vol. 313. – P. 117908. **Q1**

5. Triphenylamine-based polymers with fluorinated electron-acceptor groups as hole-transport materials for perovskite solar cells / **I.A. Chuyko**, M.N. Kevreva, S.M. Peregudova, A.K. Kalinichenko, V.V. Ozerova, A.V. Bakirov, S.M. Aldoshin, P.A. Troshin, Yu.N. Luponosov // Synth. Met. – 2025. – Vol. 315. – P. 117968. **Q1**

### **Объем и структура диссертации.**

Диссертационная работа содержит введение, литературный обзор, экспериментальную часть, результаты и их обсуждение, выводы, список литературы и приложение. Работа изложена на 202 страницах печатного текста, содержит 70 рисунков, 11 таблиц и 277 ссылки на источники литературы.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Историческая справка

История органической электроники берет начало в 1960-х годах, когда был синтезирован первый проводящий полимер в виде темного порошкообразного вещества – полиацетилен [1,2]. В следующем десятилетии был разработан метод получения полиацетилена в виде тонких пленок, однако данный материал характеризовался низкой стабильностью на воздухе и не подлежал переработке [3]. Значительный импульс развитию данной области был дан в 1980-х годах с началом активного изучения полупроводниковых свойств  $\pi$ -сопряжённых полимеров, таких как политиофен, полипиррол и полианилин [4–6]. Важными открытиями стали создание в 1987 году электролюминесцентного устройства на основе олигомерных материалов [7] и синтез в 1990 году поли(п-фениленвинилена), свойства которого были исследованы в светоизлучающих диодах, фотоэлементах с объемным гетеропереходом и твердотельных лазерах [8–10]. Дальнейший прогресс был связан с открытием зарядово-транспортных свойств сопряжённых ариламинов, которые начали применять в качестве дырочно-транспортных материалов в различных устройствах [11,12]. Введение ариламиновых фрагментов в структуру полимеров позволило повысить их растворимость, улучшить механические свойства и тем самым упростить переработку.

Особый интерес в качестве для ДТМ органической и гибридной электроники представляют политриариламины, отличающиеся высокой стабильностью. Так, синтезированные в 1991 году группой Ясухико Осава полимеры на основе ТФА, в частности наиболее простой представитель таких полимеров поли(4,4'-трифениламин) (РТРА), продемонстрировали высокую термическую и морфологическую стабильность наряду с эффективными дырочно-транспортными свойствами [13]. В дальнейшем сферы применения ТФА-содержащих материалов расширились до электрохимически активных слоев в электрохромных устройствах [14,15], ДТМ в органических

светоизлучающих диодах (ОСИД), органических полевых транзисторах (ОПТ) [16–19]. За последние три десятилетия изучено довольно много ДТМ на основе ТФА: от низкомолекулярных соединений до полимеров [20–24]. Пропеллерообразная структура ТФА способствует снижению  $\pi$ – $\pi$ -взаимодействий и склонности к кристаллизации получаемых материалов на основе трифениламина [25,26]. Подобные материалы, как правило, являются аморфными, обладают хорошей растворимостью и имеют высокие температуры стеклования. Полимеры на основе ТФА превосходят низкомолекулярные аналоги по термостабильности, пленкообразующим и механическим свойствам [27,28].

Одни из самых простых и коммерчески доступных полимеров на основе ТФА – поли[*бис*(4-фенил)(2,4,6-триметилфенил)амин] РТАА [29, 30] и поли(4-бутилфенилдифениламин) poly-TPD [31,32]. РТАА и poly-TPD широко применяются в качестве дырочно-транспортных слоев в перовскитных солнечных батареях [29,31,33–35]. Как дырочно-транспортные материалы, такие полимеры при определенных условиях нанесения пленок и оптимизации устройств показывают достаточно высокую подвижность дырок для аморфных материалов, равную  $4 \times 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  (измерено методом полевых транзисторов) [29,31,36]. Ограничивающий фактор дальнейшего их применения – отсутствие возможности тонко настраивать физико-химические свойства материала в широких диапазонах (температуры фазовых переходов, спектры поглощения и излучения света, значения энергии граничных молекулярных орбиталей). В связи с этим у исследователей, работающих в данной области, актуальной задачей является молекулярный дизайн новых полимеров на основе ТФА с оптимальными характеристиками. Один из способов молекулярного дизайна и, как следствие, настройки свойств полимеров может стать введение различных ЭА групп в мономерное звено гомосопряженных политрифениламинов [37,38] или получение сополимеров, содержащих наряду с ТФА дополнительный сопряженный с ним ЭА фрагмент [39].

В рамках литературного обзора проводится анализ полимеров на основе ТФА, охватывающий широкий спектр структур – от простых гомополимеров до материалов со сшитой архитектурой. Рассматриваются как классические примеры, синтезированные на ранних этапах развития, так и современные перспективные соединения. Особое внимание уделяется стратегиям управления свойствами данных материалов методами молекулярного дизайна, ключевым методам их синтеза и актуальным направлениям практического применения. Проведение сравнительного анализа методов синтеза для представительного ряда полимеров на основе ТФА позволит оценить преимущества и ограничения каждого подхода. Сопоставление физико-химических характеристик этих соединений направлено на систематизацию известных и выявление недостаточно изученных закономерностей «структура–свойство». В заключительной части обзора обобщаются современные и перспективные области применения ТФА-содержащих полимеров.

## **1.2. Типы трифениламинсодержащих полимеров**

Существуют различные типы ТФА-содержащих полимеров. Классификация таких полимеров представлена на рисунок 1.2.1 [40]. Среди ТФА-содержащих полимеров можно выделить основные группы, в которых ТФА-блоки включены в основную цепь макромолекулы в качестве повторяющихся звеньев: линейные гомополимеры [29,31,41–43] и сополимеры [44–46] и полимеры нелинейной архитектуры – разветвленные [47–49] и сшитые полимеры [50–52]. В отдельную группу можно выделить линейные полимеры, у которых ТФА-блок присоединен к основной цепи в виде боковых фрагментов [53–55].

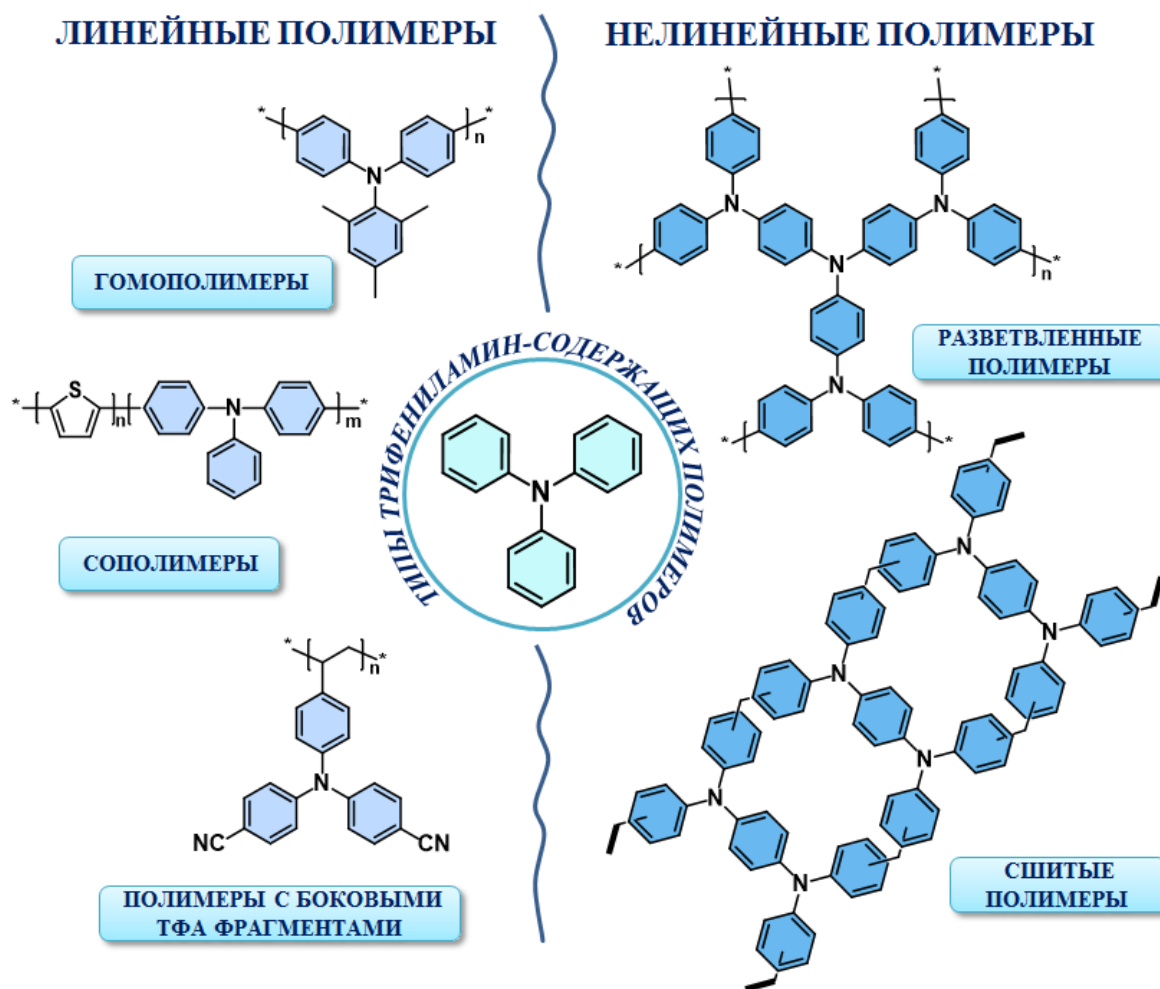


Рисунок 1.2.1 – Классификация ТФА-содержащих полимеров [40]

Каждый тип ТФА-содержащих полимеров обладает рядом преимуществ и недостатков. Гомополимеры, как правило, отличаются простотой получения [43], поскольку для их синтеза достаточно одного мономера, что обуславливает относительно низкую стоимость. Синтез сополимеров, хотя и является более сложным и дорогостоящим из-за необходимости использования двух или более мономеров, предоставляет возможность комбинирования свойств различных структурных блоков, что значительно расширяет вариативность для направленной модификации свойств материала [44]. Разветвленные полимеры на основе ТФА, в отличие от линейных полимеров, обладают высокой плотностью свободных радикалов и увеличенной площадью поверхности, которая является благоприятной для переноса заряда [49]. Как линейные, так и разветвленные полимеры, как



правило, хорошо растворимы [50], что дает возможность получения растворными методами тонких полимерных пленок. В противоположность этому, сшитые полимеры отличаются ограниченной растворимостью. Данное свойство является критически важным для создания многослойных оптоэлектронных устройств, так как предотвращает растворение нижележащего функционального слоя при нанесении последующих слоев из раствора. Кроме того, пленки сшитых полимеров могут формироваться непосредственно на подложке устройства, что упрощает технологический процесс, уменьшая количество стадий изготовления [52]. Полимеры с боковыми ТФА группами, как правило, получают для улучшения свойств исходного полимера, например, увеличения растворимости, снижения температуры плавления, а также для придания дырочно-транспортных свойств. В данной главе проводится сравнительный анализ полимеров на основе ТФА с различной архитектурой, рассматриваются стратегии управления их свойствами и устанавливается взаимосвязь между строением полимеров и их свойствами.

### **1.2.1. Линейные полимеры: гомополимеры, сополимеры и полимеры с боковыми трифениламиновыми фрагментами**

Самый простой представитель гомополимеров на основе ТФА – политрифениламин РТРА [13] (рисунок 1.2.2). Этот полимер не имеет в своей структуре каких-либо солюбилизирующих групп, что приводит к плохой растворимости полимера и ограничивает его сферы применения. Решением проблемы с растворимостью стало введение в структуру РТРА различных солюбилизирующих групп, например, метильных или *n*-бутильных заместителей в случае наиболее известных на сегодняшний день и коммерчески доступных гомополимеров на основе ТФА – РТАА [29,33–35] и poly-TPD [31,56–59]. Они являются перспективными полимерами для промышленного применения в оптоэлектронных устройствах благодаря простоте синтеза, аморфной природе, хорошей растворимости в широком

диапазоне органических растворителей и относительно высокой дырочной подвижности, измеренной методом тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ) ( $3\text{--}4 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  для РТАА и  $1 \times 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  для poly-TPD) [60,61]. За последние несколько лет увеличилось количество исследований с использованием РТАА и poly-TPD в качестве ДТС. Однако РТАА и poly-TPD имеют некоторые недостатки, связанные с ограниченными возможностями по настройке свойств материалов, которые подбираются в зависимости от применения полимеров в конкретных устройствах. К таким важным параметрам РТАА и poly-TPD относят настройку уровня высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) ( $-5.2 \text{ эВ}$ ), ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) ( $\sim 2.8 \text{ эВ}$ ), спектров поглощения света (в области  $300\text{--}400 \text{ нм}$ ) [29,31–35, 56–59].

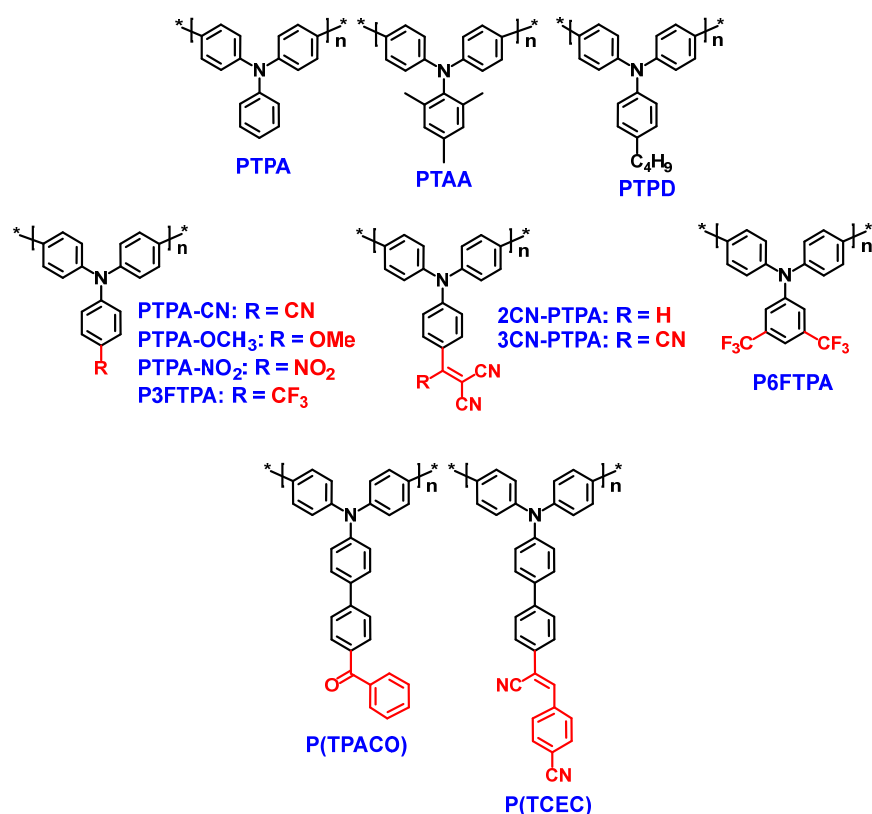


Рисунок 1.2.2 – Структурные формулы гомополимеров на основе ТФА

Настроить свойства полимерных материалов на основе трифениламина можно относительно легким, но при этом эффективным, способом – путем введения различных ЭА и ЭД групп в структуру мономерного звена. Вводя в

структуру полимеров ЭА группы, можно варьировать значения граничных молекулярных орбиталей, от которых зависит ширина запрещенной зоны [62]. Для полупроводниковых соединений  $E_g$  – один из важных параметров, который влияет на проводимость и диапазон спектра поглощения и излучения света.

Например, в работе [63] было показано, что ЭА группы снижают уровень энергии ВЗМО полимера, и наоборот, ЭД группы увеличивают его. Так, значение энергии ВЗМО для полимера, содержащего ЭА цианогруппу (РТРА-CN) (рисунок 1.2.2) равно  $-5.33$  эВ, что меньше ВЗМО РТАА и poly-TPD на  $0.17$  эВ. Значение энергии ВЗМО полимера РТРА-ОСН<sub>3</sub>, содержащего ЭД метоксильную группу, напротив, увеличилось до  $-4.89$  эВ по сравнению с РТАА и poly-TPD.

Присоединение ЭА групп к донорному трифениламиновому фрагменту также может использоваться для батохромного смещения спектров поглощения полимеров. Например, в сравнении с РТАА, у которого основная полоса поглощения (относится к  $\pi$ - $\pi^*$ -переходу) находится в районе  $325$ – $362$  нм, его аналоги РТРА-CN, 2CN-РТРА, 3CN-РТРА и РТРА-NO<sub>2</sub> (рисунок 1.2.2) имеют интенсивные полосы поглощения в области  $412$ – $543$  нм, соответствующие внутримолекулярному переносу зарядов. В ряду РТАА  $\rightarrow$  РТРА-CN  $\rightarrow$  2CN-РТРА  $\rightarrow$  3CN-РТРА можно также наблюдать заметное уменьшение ширины запрещенной зоны от  $2.98$  до  $1.72$  эВ при увеличении количества цианогрупп [43].

Структурные фрагменты полимеров, содержащие атомы фтора влияют не только на энергетические уровни ВЗМО, но и на низшую занятую молекулярную орбиталь (НСМО), а за счет стерического фактора могут смещать спектр поглощения в коротковолновую область спектра и повышать растворимость целевых соединений [64-66]. Полимеры Р3ФТРА и Р6ФТРА (рисунок 1.2.2) с трифторметильными группами показали отличную растворимость в диметилформамиде (ДМФА), хлороформе и тетрагидрофуране (ТГФ), что делает возможным получение тонких пленок на

их основе растворными методами [67]. Они также обладают люминесцентными свойствами и значительно более высокой температурой стеклования  $T_{ст}$  (от 209 до 225 °C) по сравнению с РТАА ( $T_{ст} = 73$  °C) [68], что, безусловно, может расширить области применения политрифениламинов и улучшить долговременную стабильность устройств на их основе.

Для увеличения сопряжения в молекуле ЭД и ЭА фрагменты могут связывать между собой через сопряженный  $\pi$ -спейсер, например, фениленовый или тиофеновый. На примере низкомолекулярных соединений хорошо известно, что введение сопряженного  $\pi$ -спейсера между ЭД и ЭА фрагментами молекулы приводит к снижению энергии уровня ВЗМО, уменьшению ширины запрещенной зоны и сдвигу полос поглощения в длинноволновую область спектра [69,70,71]. Известны Д–А полимеры на основе ТФА, содержащие фениленовый  $\pi$ -спейсер между ЭД и ЭА блоками, которые отличаются наличием ЭА-кето- (Р(ТРАСО)) и цианогрупп (Р(ТСЕС)) (рисунок 1.2.2) [72]. Р(ТРАСО) демонстрирует два пика поглощения при 255 и 384 нм, которые приписываются переходам  $\pi$ – $\pi^*$  и внутримолекулярному переносу соответственно. Обе полосы поглощения мало изменяются при смене полярности растворителя. Р(ТСЕС) также показывает две полосы поглощения при 329 нм и в диапазоне от 400 до 417 нм. В отличие от Р(ТРАСО), последняя полоса смещается гипсохромно от 417 до 400 нм с увеличением полярности растворителя, что предполагает, что Р(ТСЕС) имеет более выраженный внутримолекулярный перенос заряда даже в основном состоянии из-за сильной электроноакцепторной способности группы CN.

Часто добавление в структуру мономерного звена ЭА групп или сопряженных  $\pi$ -спейсеров недостаточно для получения нужных характеристик полимеров: оптимальных уровней ВЗМО и НСМО, поглощения или излучения света в определенной области спектра, высоких температур деструкции, стеклования и др. По этой причине исследователи обращают внимание на другой класс высокомолекулярных соединений на основе ТФА –

сополимеры, химическая структура которых позволяет комбинировать сразу несколько различных строительных блоков с разными свойствами.

Например, известный поли-3-гексилтиофен (РЗНТ), обладающий интересными оптическими и электрическими свойствами и хорошей растворимостью в органических растворителях, имеет такие недостатки, как плохая устойчивость к окислению при высокой температуре. Для повышения стабильности РЗНТ был синтезирован Р(НТ-ТРА) (рисунок 1.2.3) – сополимер 3-гексилтиофена и трифениламина [44], поскольку производные политрифениламина более устойчивы к окислению при высоких температурах [73,74]. Потеря массы РЗНТ начинается при 325 °С, а при достижении температуры 450°С уже наблюдается коксовый остаток в 40%. Сополимер Р(НТ-ТРА) демонстрирует превосходную термическую стабильность, поскольку потеря веса этого полимера составляет менее 5% при температуре 400 °С на воздухе. Этот результат показал, что присутствие ТФА в основной цепи полимера значительно улучшило термическую стабильность сополимера.

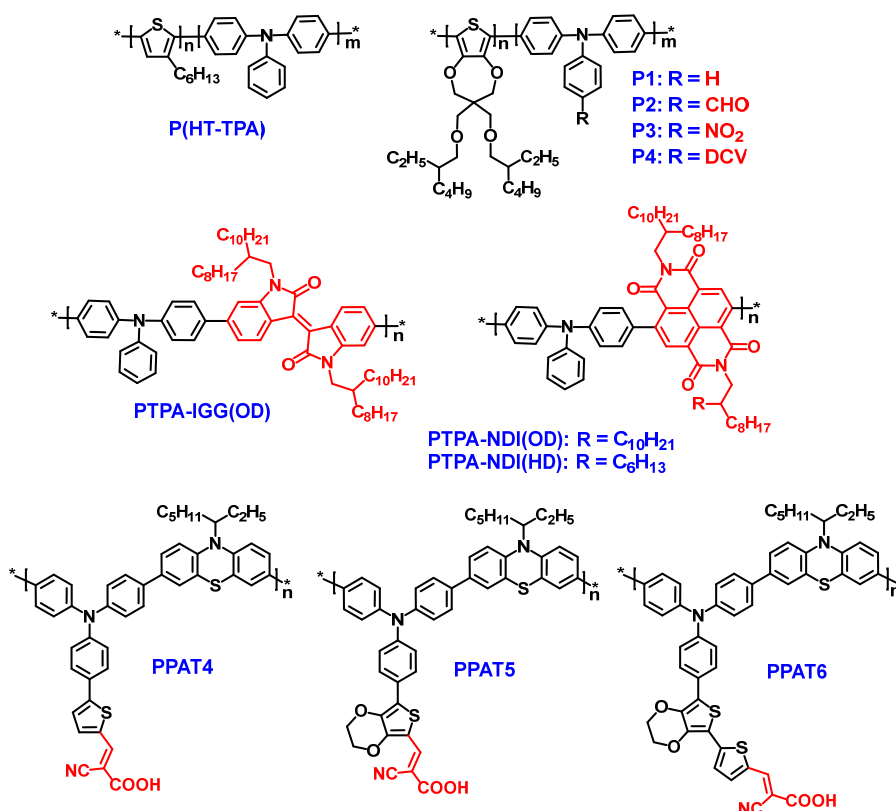


Рисунок 1.2.3 – Структурные формулы сополимеров на основе ТФА

Аналогично гомополимерам на основе ТФА, настройка комплекса свойств синтезируемых сополимеров возможна благодаря введению ЭА фрагментов в структуру полимерных молекул. ЭА фрагментом может выступать один из мономеров, что наиболее часто и реализуется на практике. Более редки случаи, когда для настройки свойств таких сополимеров боковая ЭА группа присоединяется к фенильному кольцу ТФА. Например, была получена серия сополимеров P1–P4 (рисунок 1.2.3) на основе трифениламина и тиофена с различными по силе электроноакцепторными группами в *para*-положении ТФА: карбонильной (CHO), дициановинильной (DCV) и нитрогруппой (NO<sub>2</sub>) [45]. Использование ЭА групп в структуре ТФА приводило к значительному снижению НСМО от –2.67 эВ (P1) до –3.27 эВ (P4) и при этом почти не влияло на энергию ВЗМО уровней. Это, в свою очередь, привело к постепенному уменьшению значений  $E_g$  от 2.71 эВ (P1) до 2.29 эВ (P4). Благодаря длинным алкокси-группам при тиофеновом звене все полученные полимеры обладают хорошей растворимостью в органических растворителях и способны образовывать тонкие пленки приемлемого качества при использовании растворных методов.

Как среди гомополимеров, так и среди сополимеров встречаются примеры с присоединением боковой электроноакцепторной группы к ТФА не напрямую, а через  $\pi$ -сопряженный спейсер. Например, был синтезирован ряд сопряженных полимеров на основе поли(трифениламин-фенотиазина) с боковыми цианоуксусными ЭА группами PPAT4, PPAT5 и PPAT6 (рисунок 1.2.3) [75]. Фенотиазин в данном случае выбран с целью увеличения сопряжения в основной цепи макромолекулы. Полимеры имеют сопряженную боковую цепь, состоящую из тиофенового звена (PPAT4), чередующегося либо с 3,4-этилендиокситиофеном (EDOT) (PPAT5), либо с EDOT-тиофеном (PPAT6) в качестве  $\pi$ -спейсера. Эта стратегия, как и в предыдущих случаях, направлена на регулировку энергии молекулярных орбиталей полимеров, расширению и смещению спектра поглощения в красную область. Уровни

ВЗМО РРАТ4, РРАТ5 и РРАТ6, полученные из результатов ЦВА, составили – 5.04, –5.03 и –5.15 эВ соответственно.

Еще одна группа ТФА-содержащих полимеров – полимеры с боковыми ТФА звеньями. В таких полимерах основная цепь может состоять как из несопряженных звеньев [53–55], так и из сопряженных [76,77]. В первом случае полимеры получают с целью объединения механических свойств известных полиолефинов, синтезируемых широко используемым в промышленности методом радикальной полимеризации, с проводящими свойствами трифениламина. Во втором случае – ТФА чаще добавляют в качестве дополнительного дырочно-транспортного блока.

Например, были получены два гомополимера на основе полиолефина: РVТРА с ТФА-фрагментом и РСNVТРА [53] с ТФА-фрагментом, содержащим две ЭА цианогруппы (рисунок 1.2.4). РСNVТРА обладает более высокими температурами деструкции  $T_d$  (404 °С) и стеклования  $T_{ст}$  (211 °С), чем РVТРА ( $T_d = 387$  °С,  $T_{ст} = 140$  °С) за счет введения ЭА цианогрупп, которые усиливают межмолекулярные взаимодействия. Максимумы спектров поглощения РVТРА и РСNVТРА находятся при 306 и 353 нм, а максимумы излучения при 437 и 429 нм соответственно. Оба полимера обладают люминесценцией, однако квантовый выход люминесценции в пленках для РСNVТРА в разы выше, чем у РVТРА: 20.3% против 3.7%. Уровень ВЗМО РСNVТРА составил –5.63 эВ, что ниже, чем у РVТРА на 0.28 эВ. Такое значение ВЗМО для РСNVТРА способствует более эффективной инжекции дырок и улучшает эффективность иридий-содержащих фосфоресцентных ОСИД, исследуемых в работе [53].

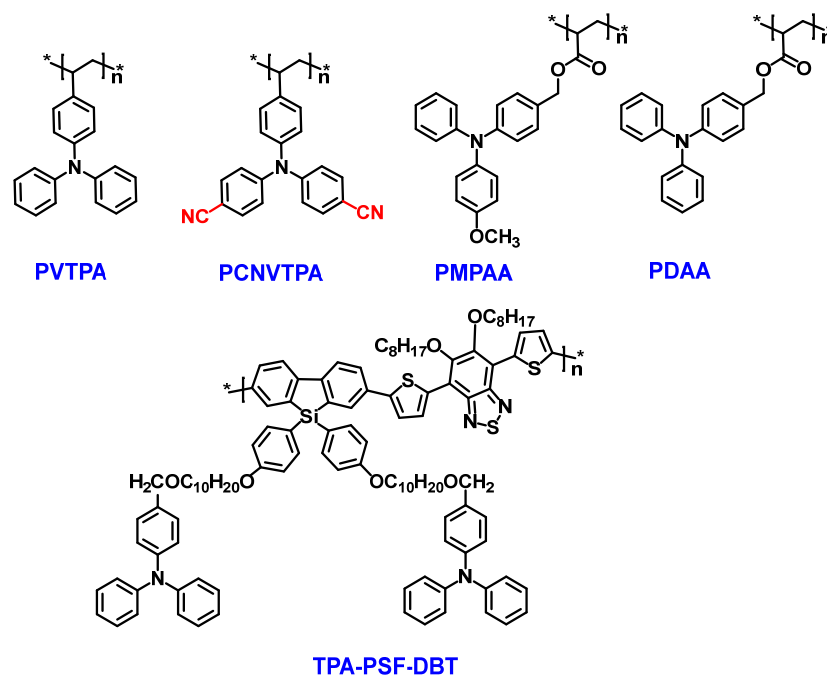


Рисунок 1.2.4 – Структурные формулы полимеров с боковыми ТФА фрагментами

Полимеры на основе полиакрилата с боковыми ТФА фрагментами РМРАА и РДАА (рисунок 1.2.4) [55] были получены для фоторефрактивных (ФР) устройств. Фотопроводящие ТФА полимеры РМРАА или РДАА служат дисперсионной матрицей для других компонентов и обеспечивают среду для переноса заряда. Предпочтительными свойствами фотопроводящего полимера, входящего в состав такого устройства, считаются высокая подвижность дырок, высокое значение энергии ВЗМО, низкая  $T_{ст}$ , которая способствует лучшей переориентации хромофора в композите. В случае высокой температуры стеклования полимера в композит добавляется пластификатор [78]. Полимеры РДАА и РМРАА имеют относительно низкую  $T_{ст}$  (75 и 74 °С соответственно). Полиакрилат в данном случае был выбран именно для снижения  $T_{ст}$  и получения низкой вязкости полимера. Введение метокси-заместителя в РМРАА сдвигает уровень ВЗМО с  $-5.69$  до  $-5.57$  эВ [55].

Среди сополимеров также встречаются соединения, где ТФА является боковым фрагментом основной цепи сопряженной макромолекулы. В работе был синтезирован сополимер на основе 2,7-силафлуорена и 5,6-



*бис*(октилокси)-4,7-ди(тиофен-2-ил)бензо[с][1,2,5]тиадиазола, к которым в качестве боковых групп был присоединен трифениламин (TPA-PSF-DBT) (рисунок 1.2.4) [76]. При таком варианте трифениламиновые группы обеспечивают более низкую температуру плавления целевого материала и более высокую растворимость в большинстве органических растворителей. Это влияет на параметры смешиваемости материала в тонких плёнках с другими органическими полупроводниками, что важно, например, для достижения оптимальной морфологии в фотоактивном слое органических солнечных батарей. Кроме того, в подобных полимерах фрагменты ТФА могут формировать каналы для эффективного транспорта дырок.

### 1.2.2. Разветвленные и сшитые полимеры

Следующая группа полимеров на основе ТФА – полимеры с разветвленной структурой [47–49,79]. Особенностью этих полимеров считается то, что на их основе можно получить полимеры, имеющие мезо/микропористую структуру, что обуславливает их практическую значимость. [49,80,81]. Сопряженные микропористые полимеры привлекли большое внимание благодаря их высокой удельной поверхности, малому размеру пор ( $< 2$  нм), высокой химической и термической стабильности в агрессивных средах. Благодаря большой удельной площади поверхности микропористые органические полимеры обладают повышенной электрохимической активностью. Сочетание этих свойств позволяет использовать такие полимеры в качестве электродных материалов для метал-ионных аккумуляторов.

Разветвленные полимеры PTDATA [49] и РТРАТTh [80] (рисунок 1.2.5) по сравнению с линейным РТРА [82,83], имеющим относительно малую удельную площадь поверхности ( $5.6 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ), демонстрируют увеличенную на два порядка площадь поверхности, равную  $561 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  и  $594 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  соответственно. Разветвленная структура полимера может обеспечить улучшенную диффузию электролита и, в конечном итоге, улучшить

характеристики литий-ионных аккумуляторов, например, повысить удельную емкость [54].

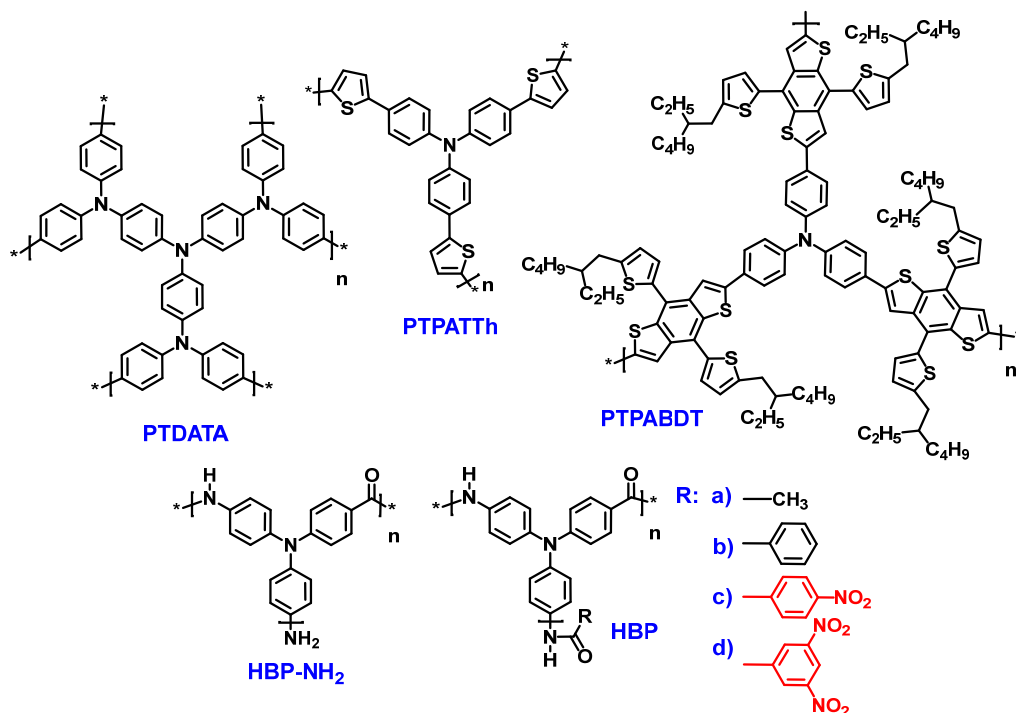


Рисунок 1.2.5 – Структурные формулы разветвленных полимеров на основе ТФА

Кроме того, некоторые разветвленные полимеры обладают хорошей растворимостью в органических растворителях по сравнению с линейными аналогами, что позволяет использовать растворные методы при изготовлении функциональных слоев на их основе [84]. Известно, что ароматические полиамиды обладают превосходными термическими, механическими и химическими свойствами. Однако жесткость молекул и сильные водородные связи приводят к высоким температурам плавления или стеклования и ограниченной растворимости полимеров в большинстве органических растворителей. Одним из способов улучшения растворимости является получение таких полимеров с разветвленной структурой и ТФА блоком в качестве ароматического звена. Например, были получены разветвленные полимеры HBP-NH<sub>2</sub>, HBP(a–d) [85] (рисунок 1.2.5) имеющие хорошую растворимость в таких растворителях, как *N*-метил-2-пирролидон (NMP), диметилацетамид (ДМАА), ДМФА и диметилсульфоксиде (ДМСО).

Разветвленный полимер НВРа-d интересен тем, что имеет различные ЭА и ЭД концевые группы, влияющие на оптические, электрохимические и термические свойства материалов. Фотолюминесценция таких разветвлённых полиамидов представляет собой сине-зеленое излучение в диапазоне 430–510 нм. Поли(трифениламинамид) с ЭА *n*-нитробензольной концевой группой излучает на самой короткой длине волны 433 нм, а поли(трифениламинамид) с сильной ЭД концевой аминогруппой 457 (НВР-NH<sub>2</sub>) – на самой большой длине волны 505 нм. Величина ширины запрещенной зоны полимеров с разными концевыми группами составляет около 2.93 эВ и не зависит от концевых групп, поскольку поглощение полимеров находится в одной области спектра с максимумами при 354–358 нм. При этом уровни энергии ВЗМО и НСМО зависят от концевых групп. Полимер НВР-NH<sub>2</sub> с ЭА аминогруппами имеет самые высокие значения энергии ВЗМО (–4.99 эВ) и НСМО (–2.07 эВ). Полимер с ЭА *n*-нитробензольной концевой группой НВР(с), напротив, показал самые низкие значения ВЗМО (–5.34 эВ) и НСМО (–2.42 эВ). Наличие концевых групп повлияло на термические свойства полимеров. Так, полимер с концевой фенильной группой НВР(б) оказался наиболее термостабильным, его температура деструкции при потере массы в 5% составила 338 °С, а полимера НВР-NH<sub>2</sub> – 270 °С.

Еще один интересный пример разветвленного полимера на основе ТФА с бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофеном (BDT) – РТРАВDT (рисунок 1.2.5) [86]. BDT характеризуется своей симметричной и планарной структурой, которая способствует более сильным  $\pi$ – $\pi$ -взаимодействиям и упорядочению молекул в упаковке для облегчения транспорта зарядов. Синтезированный полимер обладает относительно малой шириной запрещенной зоны 1.69 эВ, уровни ВЗМО и НСМО составили –5.29 и –3.60 эВ, соответственно. Полимер довольно термостабилен ( $T_d = 385$  °С). Интересно отметить, что тонкие пленки РТРАВDT демонстрируют довольно высокую дырочную подвижность, которая изменяется в зависимости от температуры отжига. Максимальная измеренная дырочная подвижность в органических полевых транзисторах

составила  $2.08 \times 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $1.22 \times 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $1.02 \times 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $7.28 \times 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при 0, 100, 150 и 200 °С соответственно, что сопоставимо с дырочной подвижностью коммерчески доступных РТАА и poly-TPD.

Сшитые полимеры на основе ТФА также являются перспективными материалами для органической и гибридной электроники. Плохая растворимость или полное отсутствие растворимости в органических растворителях и электролитах сшитых полимеров позволяет получать прочные пленки, устойчивые к растворению. Благодаря этому они могут быть использованы в качестве функциональных материалов для изготовления устройств органической и гибридной электроники, в которых требуется последовательное нанесение некоторых слоев растворным способом, так как сшитый полимерный слой не может быть смыт или подвергнут коррозии во время нанесения последующего слоя из раствора.

Пожалуй, наибольший интерес представляет использование сшитых ТФА-содержащих полимеров в качестве органических электродов металл-ионных аккумуляторов из-за их устойчивости к прямому контакту с электролитом, что повышает стабильность аккумуляторов при заряд-разрядном циклировании. Например, морфология пленок сшитого полимера PTNDI (рисунок 1.2.6) сохраняет первоначальное состояние после нескольких циклов зарядки и разрядки, что указывает на то, что катод на его основе не имеет явных структурных повреждений и разрушений [50]. Емкость аккумулятора с PTNDI в качестве катода остается на высоком уровне ( $125 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ) даже после 100 циклов.

Прочные однородные и устойчивые к растворителям пленки полимеров P-TPABZ [51] и X-IFTPA [52] (рисунок 1.2.6) показали себя перспективными материалами для дырочно-транспортных слоев ОСИД. X-IFTPA обладает энергией ВЗМО =  $-5.30 \text{ эВ}$ , а P-TPABZ  $-5.16 \text{ эВ}$ . Такие значения ВЗМО этих полимеров указывают на то, что они могут инжектировать и осуществлять транспорт дырок от анода к эмиссионному слою. Сшитая структура полимеров может улучшать зарядово-транспортные свойства. Данный факт был

продемонстрирован на примере полимера Р-ТРАВЗ и его мономера (17) (структура представлена на рисунке 1.3.10 в разделе 1.3) в устройствах со структурой ИТО/ДТС/АІ. Плотность тока устройства с Р-ТРАВЗ оказалась выше, чем у устройства на основе мономера 17, что предполагает бóльшую способность к инжекции/транспорту дырок первого устройства. Следует отметить, что уровни энергии ВЗМО для мономера 17 и Р-ТРАВЗ почти идентичны ( $-5.17$  и  $-5.16$  эВ соответственно). Следовательно, свойства инжекции/транспорта дырок могут частично связаны с результатом образования сшитой структуры.

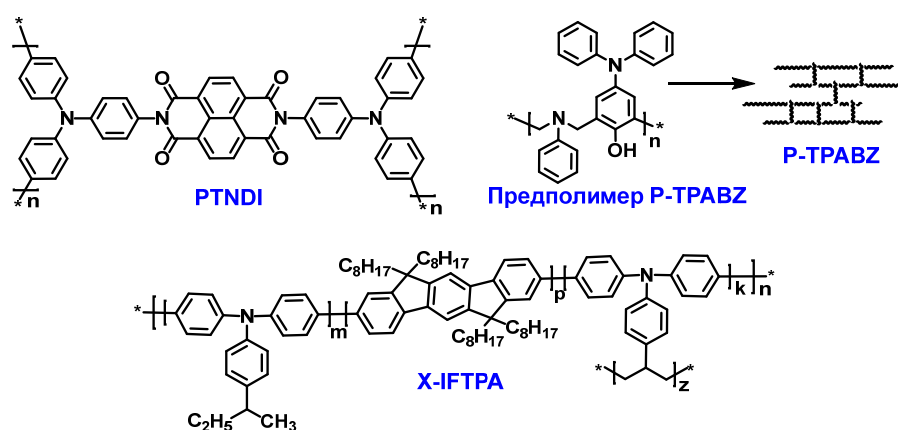


Рисунок 1.2.6 – Структурные формулы сшитых полимеров на основе ТФА

Таким образом, подводя итог в этой главе, можно сделать вывод о том, что существует широкий спектр типов полимеров на основе трифениламина, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. Исследователи, исходя из целевого применения полимеров на основе ТФА, могут выбрать необходимую структуру, которая будет наиболее оптимальной для каждого типа устройств, о которых рассказано в разделе 1.4 данной работы.

### 1.3. Способы синтеза полимеров на основе трифениламина

Разработка функциональных полимеров на основе трифениламина представляет собой актуальное направление научных исследований. Одной из ключевых задач в данной области является создание универсальных и

масштабируемых методов синтеза, направленных на получение новых эффективных и экономически целесообразных материалов для практического применения.

Синтез полимеров на основе ТФА традиционно начинается с получения ТФА-содержащих мономеров [87]. Ключевыми методами синтеза ТФА являются реакции кросс-сочетания, такие как реакции Ульмана или Бухвальда-Хартвига [88,89], которые отличаются применением различных оснований, растворителей и катализаторов. Аминирование по реакции Ульмана – это сочетание арилгалогенидов и аминов, катализируемое солями  $\text{Cu(I)}$  в присутствии основания. В реакции N–C-кросс-сочетания Бухвальда-Хартвига в качестве катализатора вместо меди используются комплексы никеля или палладия с подходящим лигандом. ТФА, являясь дешевым и коммерчески доступным субстратом, используется для получения ТФА-содержащих мономеров с использованием различных реакций. Например, введение ЭА фрагментов можно осуществить реакцией конденсации Кневенагеля соединений с активными метиленовыми группами с карбонилсодержащими производными ТФА [43], присоединение к ТФА различных  $\pi$ -спейсеров осуществляют посредством реакций кросс-сочетания Сузуки [90] или Стилле [89], а синтез разветвленных мономеров – с помощью реакций Ульмана [88,89]. Поскольку синтез мономеров является хорошо изученным и подробно описан в цитируемой литературе, сфокусируемся на более детальном обсуждении синтеза из них полимеров.

В ходе проведенного литературного обзора были проанализированы и систематизированы различные подходы к синтезу трифениламин-содержащих полимеров (рисунок 1.3.1). Все методы синтеза могут быть разделены на две основные группы: реакции C–C- и C–N-кросс-сочетания и реакции окислительной полимеризации. К альтернативным методам синтеза относятся поликонденсация по Кневенагелю, радикальная полимеризация, ацилирование по Фриделю-Крафтсу и термическая сшивка. Гомополимеры и сополимеры синтезируют чаще всего методами химической окислительной

полимеризации или поликонденсации по Сузуки и Стилле [43–46]. Разветвленные полимеры на основе ТФА можно получать методами химической и электрохимической окислительной полимеризации или реакциями кросс-сочетания [49,86,91]. Для синтеза полимеров с боковыми ТФА группами используют преимущественно радикальную полимеризацию [53–55]. Сопряженные полимеры, в которых ТФА присоединен в виде боковых фрагментов, получают также и методами кросс-сочетания, например, поликонденсацией по Стилле [77]. Наиболее популярные способы синтеза сшитых полимеров – метод термической сшивки [51,52], однако нередко сшитые полимеры получают методом окислительной полимеризации [50].



Рисунок 1.3.1 – Способы синтеза полимеров на основе ТФА [40]

### 1.3.1. Реакции сочетания

Один из основных способов синтеза полимеров на основе ТФА – реакции сочетания (рисунок 1.3.1), к которым относятся реакции

поликонденсации по Стилле [45,77], Сузуки [46,92], Ямамото [41,93], арилирование по Ульману [92,94] и поликонденсация по Бухвальду-Хартвигу [95–97].

Важным и очевидным требованием для успешного проведения поликонденсации методом кросс-сочетания является использование, как минимум, двух бифункциональных мономеров. Исключением является реакция Ямамото, для которой достаточно одного бифункционального соединения. Использование мономеров с функциональностью более двух позволяет получать разветвленные или сшитые полимеры.

Реакция кросс-сочетания Сузуки является одной из наиболее важных реакций образования C–C связей, с помощью которой получают  $\pi$ -сопряженные полимеры. Ее преимуществами является высокий выход продукта, относительно мягкие условия процесса, хорошая воспроизводимость, высокая стерео- и региоселективность, а также использование легкодоступных исходных реагентов [98]. Реакция поликонденсации по Сузуки протекает между галогенорганическим и борорганическим соединениями. Последние характеризуются значительно меньшей токсичностью по сравнению с оловоорганическими соединениями, используемыми в аналогичных реакциях кросс-сочетания Стилле, они также обладают высокой термической и химической стабильностью, относительной инертностью по отношению к влаге и кислороду. Эти преимущества делают кросс-сочетание Сузуки одним из самых мощных инструментов для синтеза сопряженных полимеров [30,98–102].

В разделе 1.2 были рассмотрены некоторые полимеры, полученные методом поликонденсации по Сузуки, например, серия полимеров РТРА-IGG(OD), РТРА-NDI(OD), РТРА-NDI(HD) [46] или РРАТ4 – РРАТ6 [75]. На рисунке 1.3.2а приведены реакции получения сополимеров на основе ТФА данным методом. Были сополимеризованы два мономера, один из которых – борорганическое производное ТФА (1), другой – бромпроизводное изоиндиготина (2). Реакцию проводили в присутствии



*трис*(дибензилиденацетон)дипалладия(0)  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  и *трис*(*о*-толил)фосфина  $\text{P}-(\text{o-tol})_3$  в среде толуола и воды. Полимер был очищен в экстракторе Сокслета с выходом 66%. Среднечисловая молекулярная масса ( $M_N$ ) составила 36.2 кДа, дисперсия ( $D_M$ ) = 3.2 [51]

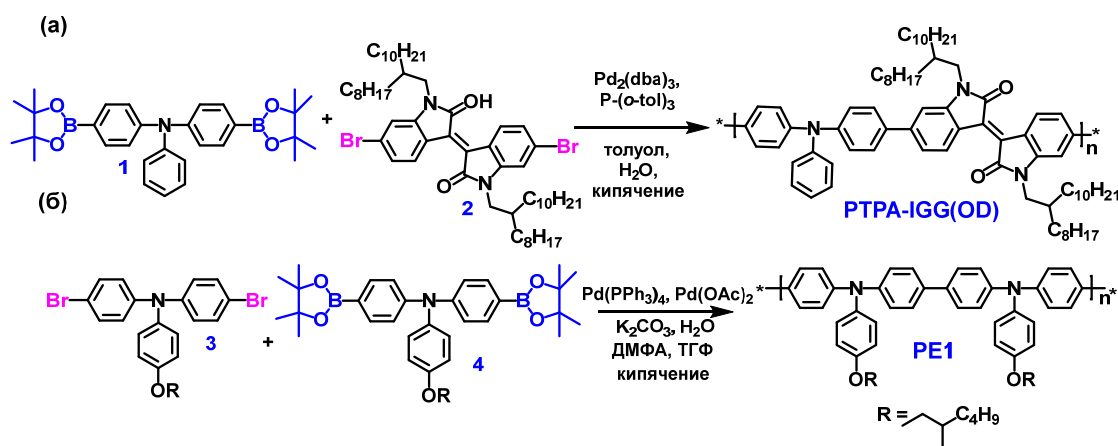


Рисунок 1.3.2 – Схема синтеза полимеров на основе ТФА методом поликонденсации по Сузуки

В случае синтеза гомополимеров на основе ТФА используют исключительно ТФА-содержащие мономеры (3, 4), но отличающиеся типом функциональных групп. Например, синтез гомополимера PE1 проводили в растворе ТГФ в присутствии водного основания  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и ДМФА с добавлением палладиевых катализаторов *тетраakis*(трифенилфосфин)палладия  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  и ацетата палладия(II)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (рисунок 1.3.2б) [103]. После очистки получили продукт с выходом 66% ( $M_N$  = 10.3 кДа, средневесовая молекулярная масса ( $M_W$ ) = 15.8 кДа).

Важную роль в реакциях поликонденсации Сузуки играют каталитическая система и растворитель. Они оказывают существенное влияние на выход реакции кросс-сочетания и молекулярно-массовые характеристики. Наиболее часто в литературе поликонденсация трифениламиновых производных описывается с использованием таких каталитических систем, как  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$  и  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{P}(\text{o-tol})_3$  [100]. Стандартными растворителями для поликонденсации Сузуки являются

толуол, ТГФ или 1,2,4-трихлорбензол, но выбор растворителя, как правило, обоснован растворимостью реагентов и продуктов.

Альтернативой реакции Сузуки является реакция кросс-сочетания Стилле. В главах выше были представлены полимеры, полученные данным методом: сополимеры P1–P4 [45]. Таким же способом можно получать и разветвленные полимеры, например, полимер РТРABDT [86]. Пример реакции поликонденсации Стилле представлен на рисунке 1.3.3. Реакцию проводили между *трис*(4-бромфенил)амином (5), *бис*(триметилолово)-4,8-*бис*(5-(2-этилгексил)тиофен-2-ил)бензо[1,2-*b*;4,5-*b'*]дитиофеном (6) в присутствии  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  в смеси сухого ДМФА и сухого толуола в качестве растворителя (выход продукта составил 76%,  $M_N = 11.8$  кДа,  $M_W = 22.7$  кДа).

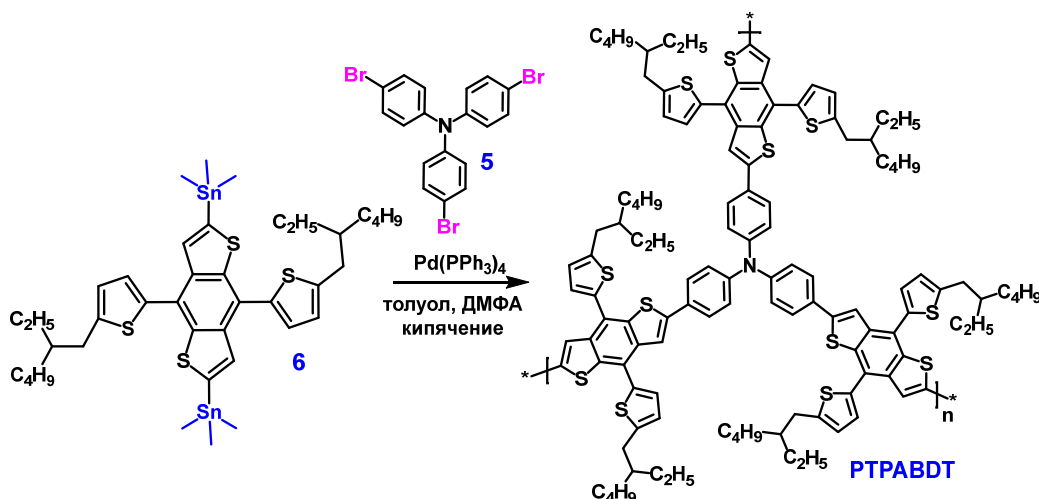


Рисунок 1.3.3 – Схема синтеза полимеров на основе ТФА методом поликонденсации по Стилле

Реакция Стилле – это реакция между оловоорганическим и галогенорганическим соединением в присутствии палладиевого катализатора с образованием новой связи С–С. Оловоорганические соединения более стабильны в условиях проведения реакции по сравнению с борсодержащими соединениями. Это преимущество позволяет получать полимеры с более высокой молекулярной массой (ММ) и более узким молекулярно-массовым распределением (ММР). Ещё одно преимущество поликонденсации Стилле – отсутствие в реакции оснований, которые могут влиять на реакционную

способность и стабильность чувствительных к щелочной среде мономеров [104,105].

Значимая проблема поликонденсации Стилле связана с токсичностью оловосодержащих мономеров. Такие соединения могут вызвать загрязнение окружающей среды и нанести вред здоровью человека. Остатки оловосодержащих примесей трудно полностью удалить из конечного продукта [106]. Кроме того, в каталитической системе в реакции поликонденсации Сузуки и Стилле фосфиновые лиганды, некоторые из которых чувствительны к влаге и кислороду, а также относительно дороги и токсичны [98,105].

Критически важным для достижения высоких молекулярных масс является соблюдение точной стехиометрии между мономерами, что требует использования исходных соединений исключительно высокой чистоты. Дополнительную сложность создают побочные реакции гомосочетания мономеров, приводящие к дефектам в основной цепи полимера и ухудшению его свойств. Завершение синтеза сопряжено с необходимостью трудоемкой очистки конечного продукта от остатков палладия, негативно влияющих на электронные характеристики, а также с блокированием реакционноспособных концевых групп такими реагентами, как *n*-бромбензол или фенилборная кислота [105,106].

Используя различные каталитические комплексы, можно варьировать ММ полимеров. Например, было показано, что часто используемый в реакциях поликонденсации Стилле палладиевый катализатор  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  уязвим к окислению, образуя  $\text{Ph}_3\text{PO}$ , что приводит к ингибированию реакции поликонденсации. Замена этого катализатора в одной из работ на более стабильный дихлорбис(три-*o*-толилфосфин)палладий (II)  $\text{PdCl}_2[\text{P}(\text{o-Tol})_3]_2$  способствовала получению высокомолекулярных ( $M_w = 48.4$  кДа,  $M_n = 47.3$  кДа) полимеров на основе ТФА, содержащих в структуре 1,2,3-бензотриазольные и тиофеновые фрагменты [104]. Иногда ММ полимеров регулируют временем проведения синтеза. Например, при проведении

реакции поликонденсации Стилле в течение 4, 24, 48 часов наблюдался рост  $M_N$ . Были получены полимеры поли(трифениламин-2,2'-битиофена) с фрагментами цианакриловой кислоты в качестве акцептора с  $M_N$  1.7, 2.9, 3.5 кДа соответственно [107].

Ещё один способ получения сопряжённых полимеров – реакция конденсации Ямамото, одно из преимуществ которой заключается в необходимости использования только одного бифункционального галогенсодержащего мономера [41,93,108,109]. Однако в данном способе очень важно соблюдать стехиометрию веществ, входящих в состав каталитического комплекса кросс-сочетания.

Для проведения реакции Ямамото в качестве катализатора применяют комплексные соединения никеля. Часто используемой каталитической системой является раствор *бис*(1,5-циклооктадиена)никеля (0)  $Ni(COD)_2$ , 1,5-циклооктадиена (COD) и 2,2'-бипиридина (BPY) в ТГФ [41,93]. *Бис*(1,5-циклооктадиен)никеля (0), а также BPY используются в небольшом избытке относительно 1,5-циклооктадиена [108]. Другой каталитической системой может быть смесь  $NiCl_2$ , BPY и цинковой пыли. В данном случае комплексное соединение никеля с BPY образуется «in situ» [109]. В качестве растворителя иногда применяют ДМФА. Цинковая пыль, используемая в качестве восстановителя, должна находиться в большом избытке. В некоторых случаях помимо этих компонентов добавляют трифенилфосфин, а в роли растворителя выступает ДМАА [110].

Пример реакции получения ТФА-содержащих полимеров методом поликонденсации Ямамото представлен на рисунке 1.3.4. Полимеры 0F-РТАА, 1F-РТАА, 2F-РТАА получали путем добавления соответствующих мономеров в растворе ТГФ к раствору катализатора  $Ni(COD)_2$ , COD и BPY в сухом ТГФ с выходами от 51 до 53%.  $M_W$  полимеров варьировались от 17.6 до 27.9 кДа ( $D_M = 1.94\text{--}2.00$ ) [93].



Рисунок 1.3.4 – Схема синтеза полимеров на основе ТФА методом поликонденсации по Ямамото

Другими методами получения полимеров на основе ТФА являются реакции по реакции С–N-кросс-сочетания: аминирование по реакции Ульмана [94] или по Бухвальду-Хартивгу [95–97].

По сравнению с поликонденсациями по Сузуки или по Стилле, использование реакции Ульмана для синтеза трифениламиноновых полимеров встречается довольно редко. Классическая реакция Ульмана между вторичным диамином и диiodидом с использованием медных катализаторов [111] при высоких температурах, около 200 °С, не подходит для получения некоторых полимеров, так как в этом случае проходит большое количество побочных реакций и образуются нерастворимые олигомерные продукты. Пример синтеза полимеров на основе ТФА по Ульману представлен на рисунке 1.3.5 [94]. Три полимера на основе ТФА были синтезированы из стехиометрических количеств *N,N'*-дифенилбензидина (7) и бис(йодфенокси)алканов (8а–с) с использованием металлической меди и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в сухом *o*-дихлорбензоле (*o*-ДХБ) в присутствии 18-краун-6. После очистки были получены поли[бис(трифениламин)эфиры] 9а–с с выходами более 80% ( $M_N$  варьировалась от 8 до 15 кДа,  $M_W$  – от 50 до 60 кДа).

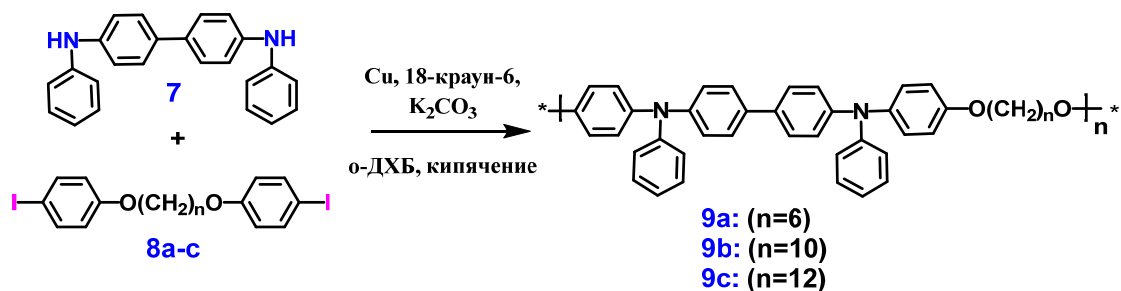


Рисунок 1.3.5 – Схема синтеза полимеров на основе ТФА методом поликонденсации по Ульману

Типичные компоненты реакций кросс-сочетания по Бухвальду-Хартвигу являются палладиевые катализаторы  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  или  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , фосфиновые лиганды дициклогексил[2',4',6'-*трис*(пропан-2-ил)-[1,1'-бифенил]-2-ил]фосфан (XPhos) или *трис*(*трет*-бутил)фосфин ( $\text{P}^t\text{Bu}_3$ ), *трет*-бутоксид натрия  $\text{NaOBu}^t$ , а в качестве растворителя чаще используют толуол. Полимер РАQТА получили таким методом из *трис*(4-бромфенил)амин (10) и 2,6-диаминантра-9,10-хинона (11) с выходом 75% (рисунок 1.3.6) [97]. Данные по ММ не представлены, вероятно, из-за плохой растворимости полученного сшитого полимера.

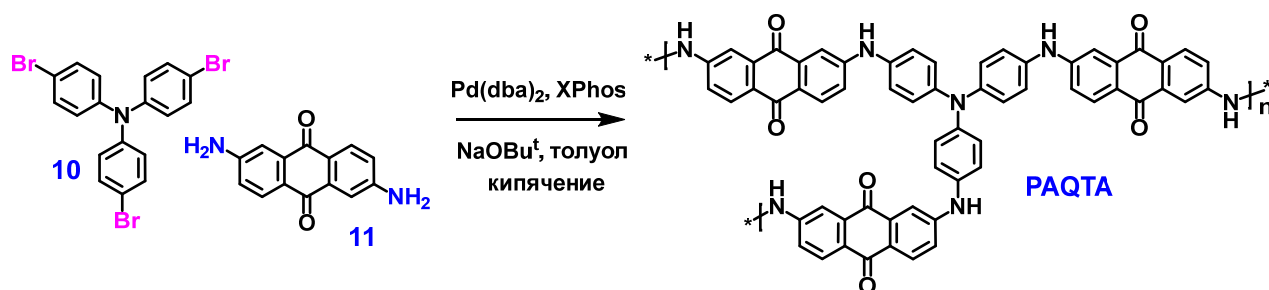


Рисунок 1.3.6 – Схема синтеза полимеров на основе ТФА методом поликонденсации по Бухвальду-Хартвигу

### 1.3.2. Реакции окислительной полимеризации

Окислительная полимеризация – еще один способ получения проводящих полимеров на основе ариламинов. Окислительную полимеризацию ариламинов могут вызывать различные окислители, например, соединения с такими ионами как  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Ce}_4^+$ ,  $\text{Fe}_3^+$ ,  $\text{Cu}_2^+$ ,  $\text{Ag}^+$  или тетрахлоаурат (III) водорода  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  [112]. Наибольшее распространение в синтезе ТФА-содержащих полимеров получил хлорид железа (III) [32,43,44,49,50,80,81,113–118]. С его использованием можно получать полимеры на основе ТФА всех рассматриваемых в обзоре классов: гомополимеры [32,43,113–115,119], сополимеры [44,116,117], полимеры разветвленной структуры [49,80,81,118] и даже сшитые полимеры [50]. Простота синтеза и использование доступного

окислителя  $\text{FeCl}_3$  делают данный метод наиболее экономичным [32], что выгодно отличает данный метод от реакций кросс-сочетания, в которых требуются дорогие палладиевые катализаторы [30], или той же окислительной полимеризации, но с использованием сложного комплекса  $\text{CuCl}(\text{OH})\text{TMEDA}$  в качестве окислителя [120].

Методика проведения окислительной полимеризации существенно влияет на кинетику процесса, выход и молекулярную массу полимера. Так, в исследованиях [113–115] представлен синтез полимеров на основе ТФА (рисунок 1.3.7), содержащих различные алкильные заместители (12а–с), а также донорную метокси-группу (12d), с использованием хлороформа в качестве растворителя. Наблюдения показали, что однократное добавление окислителя в начале реакции приводит к образованию гетерогенной системы и получению олигомерных продуктов. Для синтеза высокомолекулярного продукта требуется дробная подача хлорида железа (III) по ходу реакции с интервалом в 1 час [100–102]. Дополнительная подпитка реакционной массы окислителем может быть объяснена двумя факторами: первый – окислитель частично растворим в хлороформе, тогда как для получения полимера необходима гетерогенная система; второй – выделяющаяся при полимеризации соляная кислота, взаимодействуя с  $\text{FeCl}_3$ , образует комплексные соединения железа, тем самым приводя к деактивации окислителя в системе [121].

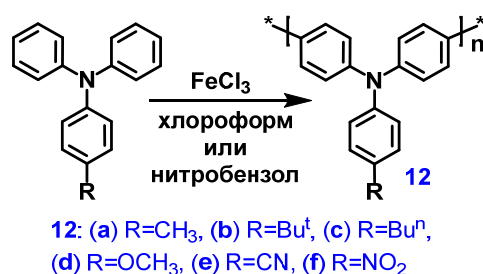


Рисунок 1.3.7 – Схема синтеза полимеров на основе ТФА методом окислительной полимеризации

В одной из работ было показано, что на выход продукта и его молекулярную массу влияет мольное соотношение  $\text{FeCl}_3$ /мономер [113]. Оказалось, что при низком соотношении, равном 2/1, высокомолекулярный продукт не образуется. При слишком большом соотношении (5/1) образуется большое количество гель-фракции, что позволяет говорить о сшивании макромолекул или достижении слишком большой молекулярной массы. В результате при таких условиях увеличивается доля нерастворимой части полимера, что в свою очередь приводит к тому, что полимер невозможно исследовать и применять на практике. Оптимальным соотношением  $\text{FeCl}_3$ :мономер в данной работе найдено 4:1 [113].

При исследовании влияния температуры и времени реакции на ММ в работе было выявлено, что низкая температура (от 30 до 40 °C) не обеспечивает высокую ММ даже при длительном времени реакции. Напротив, высокая молекулярная масса и высокий выход (> 96%) растворимого полимера были получены при 60 °C за 4 часа, в то время как более длительное время реакции при данной температуре приводит к гелеобразованию до ~96% и низкой молекулярной массе [113].

Другим, более редким, растворителем, используемым в реакциях окислительной полимеризации, является нитробензол [115]. Его использовали, например, при получении трифениламиновых полимеров (12e-f), содержащих электронодонорную метоксигруппу, а также электроноакцепторные циано- и нитрогруппы (рисунок 1.3.6). В данном случае реакцию проводили в течение 18–24 ч при комнатной температуре, а ММ полимеров регулировалась путем введения электроноакцепторных групп. ЭА группы эффективно увеличивают скорость реакции окислительного сочетания, так как повышают потенциалы окисления и уменьшают электрохимическую стабильность молекул. Таким образом, сопряженные полимеры с циано- ( $M_W = 26.2$  кДа,  $M_N = 14.4$  кДа) и нитрогруппой ( $M_W = 1260$  кДа,  $M_N = 365$  кДа) имеют гораздо более высокую молекулярную массу, чем полимер с метоксигруппой ( $M_W = 3.3$  кДа,  $M_N = 1.9$  кДа) [115].



Окислительную полимеризацию можно проводить не только под действием химических реагентов (окислителей) [112,122], а также электрохимической полимеризацией [91,123–126]. Метод электрохимической полимеризации часто используют для одновременного синтеза полимера и изготовления пленок на поверхности электрода. Технология электрохимической полимеризации позволяет полимеру образовывать на электроде слой с высокой адгезией к поверхности электрода. Электрополимеризация значительно сокращает время эксперимента и обычно может решить проблемы с растворимостью, возникающие при использовании традиционных растворных методов получения пленок из полимеров. Способ получения полимеров электрохимической полимеризацией также можно назвать «зеленым» методом, поскольку окисление мономера регулируется напряжением и током и не требует использования какого-либо растворителя или катализатора и их дальнейшей утилизации [127]. Часто таким методом получают разветвленные полимеры на основе трифениламина [91,124,128], сшитые [129–131], а также есть и примеры получения линейных гомополимеров из соответствующих мономеров [132,133]. Например, при получении полимера РТРА-ВУ (рисунок 1.3.8) электрополимеризация проводилась на покрытых ИТО стеклах, использовался 1 мМ раствор мономера (13) в смеси толуол:ацетонитрил (4:1 об./об.), содержащий 0.1М тетрабутиламмонийгексафторфосфата ( $\text{NBu}^n_4\text{PF}_6$ ). Для получения слоя полимера на поверхности электрода было проведено 30 последовательных циклов окисления/восстановления в диапазоне потенциалов от 0 до 1.7 В [133].

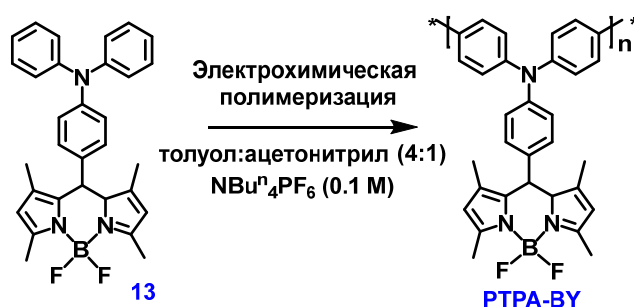


Рисунок 1.3.8 – Схема синтеза полимера на основе ТФА методом электрохимической полимеризации

Недостатком данного метода можно считать то, что при проведении электрохимического синтеза в сопряженном полимере могут появляться различные структурные дефекты, а также оставаться легирующие противоионы, значительно ухудшающие свойства полученных материалов [134–136].

### 1.3.3. Другие способы получения трифениламинсодержащих полимеров

Наряду с реакциями кросс-сочетания и окислительной полимеризацией, для синтеза трифениламинсодержащих полимеров применяются альтернативные подходы, в частности, классическая поликонденсация. С экологической точки зрения, данный метод получения полимеров на основе ТФА обладает определенными преимуществами по сравнению с описанными ранее. В реакции конденсации Кневенагеля альдегидная группа реагирует с активированной метиленовой группой в присутствии основания [137,138]. Для активации метиленовой группы часто используют ЭА цианогруппу [139]. Поликонденсация Кневенагеля обладает значительным потенциалом для синтеза сопряженных полимеров на основе ТФА по ряду причин. Отсутствие металлоорганических реагентов исключает образование токсичных органических побочных продуктов. Единственным побочным продуктом является вода. Нет необходимости в использовании дорогих катализаторов на основе благородных металлов и фосфорсодержащих лигандов, следовательно, снижается стоимость синтеза. Основания, используемые в качестве катализатора, такие как гидроксид тетра-*n*-бутиламмония ( $\text{Bu}^n_4\text{NOH}$ ) или пиперидин, могут быть легко удалены после реакции, что упрощает очистку сополимеров [137,140]. Типичными растворителями в данной реакции являются ТГФ, этанол, *трет*-бутанол, ксилол.

Данная реакция имеет и свои недостатки: возникновение структурных дефектов, что в свою очередь неблагоприятно воздействует на оптоэлектронные свойства полученных соединений [138], трудность

достижения высокой молекулярной массы полимеров из-за стерического фактора и сложности точного контроля молярного соотношения между двумя мономерами [141]. Примеры реакции поликонденсации Кневенагеля, используемой для получения ТФА полимеров представлены на рисунке 1.3.9 [141]. Полимеры PNP, PNM, PNO были синтезированы конденсацией 4,4'-[(4-бутилфенил)имино]дибензальдегида (14) с *para*-, *meta*- или *ortho*-фенилендиацетонитрилом (15) в растворе ТГФ в присутствии  $\text{Bu}^n_4\text{NOH}$ . Уменьшение ММ полимеров в ряду изомеров вызвано, в основном, стерическими затруднениями: PNP (выход 65%,  $M_N = 11.5$  кДа,  $M_W = 31.0$  кДа), PNM (выход 61%,  $M_N = 6.2$  кДа,  $M_W = 14.0$  кДа), PNO (выход 57%,  $M_N = 2.0$  кДа,  $M_W = 3.0$  кДа).

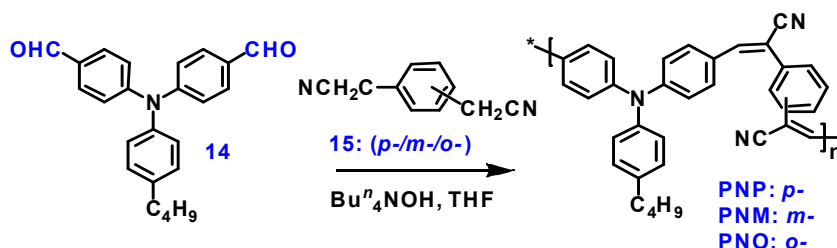


Рисунок 1.3.9 – Схема синтеза полимера на основе ТФА методом поликонденсации Кневенагеля

Среди способов получения полимеров на основе ТФА стоит отметить реакции образования полиимидов и полиамидов [85,142–144]. Например, реакции поликонденсации для получения ТФА-содержащих полиамидов проводят между ароматическими диангидами и производными ТФА, содержащими в структуре аминогруппы. Так был получен полимер N1 (рисунок 1.3.10). Поликонденсацию проводили между диангидридом пиомеллитовой кислоты (PMDA) и *N,N*-бис(4-аминофенил)бензол-1,4-диамином (16) в растворе *m*-крезола в присутствии изохинолина в качестве катализатора. После очистки получали полимер с выходом 64% [143].

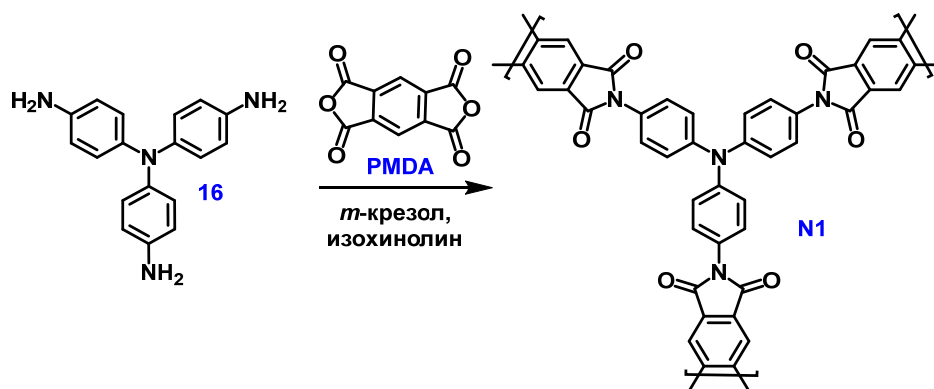


Рисунок 1.3.10 – Схема синтеза полиимида на основе ТФА

Сшитые полимеры получают методом термической сшивки [131,145]. Так, например, данным методом получены полимеры Р-ТРАВЗ и Х-ИФТРА, описанные в разделе 1.2 обзора [51,52]. Такой процесс позволяет получать прочные пленки, устойчивые к воздействию растворителей. Полимер Р-ТРАВЗ получается раскрытием цикла бензоксазинового звена мономера (17) при нагревании при 220 °С в течение 30 мин (рисунок 1.3.11а) [51]. Делают термическую сшивку сразу на подложке изготавливаемого устройства, в данном случае это была стеклянная подложка для ОСИД со структурой ИТО/Р-ТРАВЗ/NPB/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al, где NPB – *N,N'*-ди(1-нафтил)-*N,N'*-дифенил-(1,1'-бифенил)-4,4'-диамин (ДТМ); Alq<sub>3</sub> – *трис*(8-гидроксихинолин) алюминия (излучающий слой, а также электрон-транспортный слой). Полимер Р-ТРАВЗ выполнял функцию дырочно-инжектирующего и дырочно-транспортного слоя.

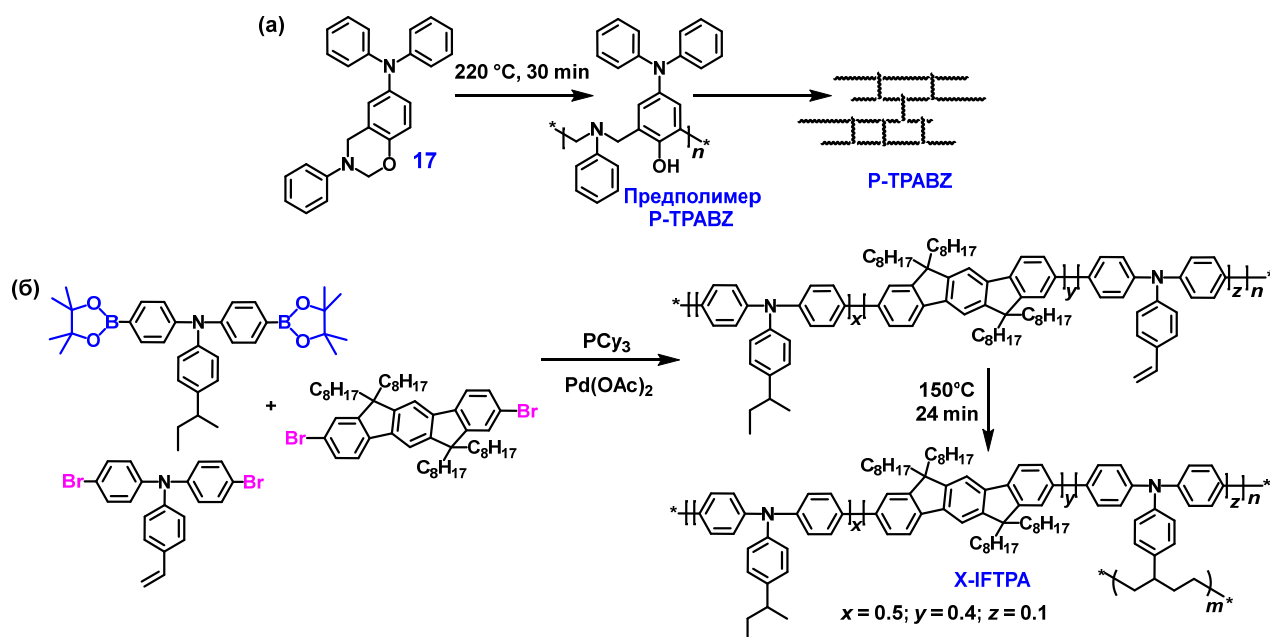


Рисунок 1.3.11 – Схема синтеза полимеров на основе ТФА методом термической сшивки

Полимер X-IFTPA был получен поликонденсацией Сузуки, а сшитый полимер был сформирован после отлива пленки методом центрифугирования из раствора хлорбензола и последующем термическим отжигом пленки при температуре 150 °C в течение 24 минут (рисунок 1.3.11б) [52].

Термическую сшивку можно провести также путем обработки мономеров, в структуре которых есть концевые стирольные группы. Например, два производных на основе ТФА (18) и (19) и два производных на основе тетрафенилэтилена (20) и (21), функционализированные концевыми стирольными группами, подвергли термической обработке с получением сшитых полимеров 22 и 23 (рисунок 1.3.12) [146].

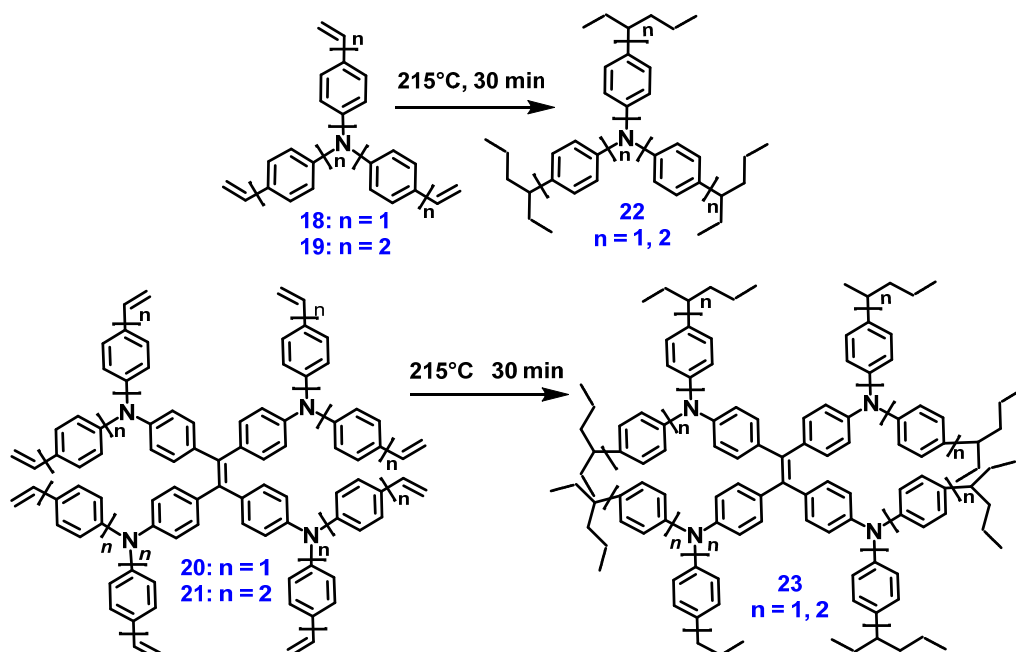


Рисунок 1.3.12 – Схема синтеза полимеров на основе ТФА методом термической сшивки по концевым стирольным группам мономеров

Еще один из способов синтеза ТФА полимеров – ацилирование по Фриделю-Крафтсу. Так были получены микропористые сшитые полимеры ТРРА-СС, ТРРА-DMM, ТРРА-DMB (рисунок 1.3.13) [147]. Полимеры получали взаимодействием *N,N,N',N'*-тетрафенилбензол-1,4-диамина с цианурхлоридом, 1,4-диметоксибензолом и диметоксиметаном соответственно. В качестве катализатора использовали безводный  $\text{FeCl}_3$  или  $\text{AlCl}_3$ . Авторы отмечают, что структуры ТРРА-СС и ТРРА-DMB могут быть более сложными, чем изображено на схеме, из-за возможных гомосочетаний и реакций сшивания.

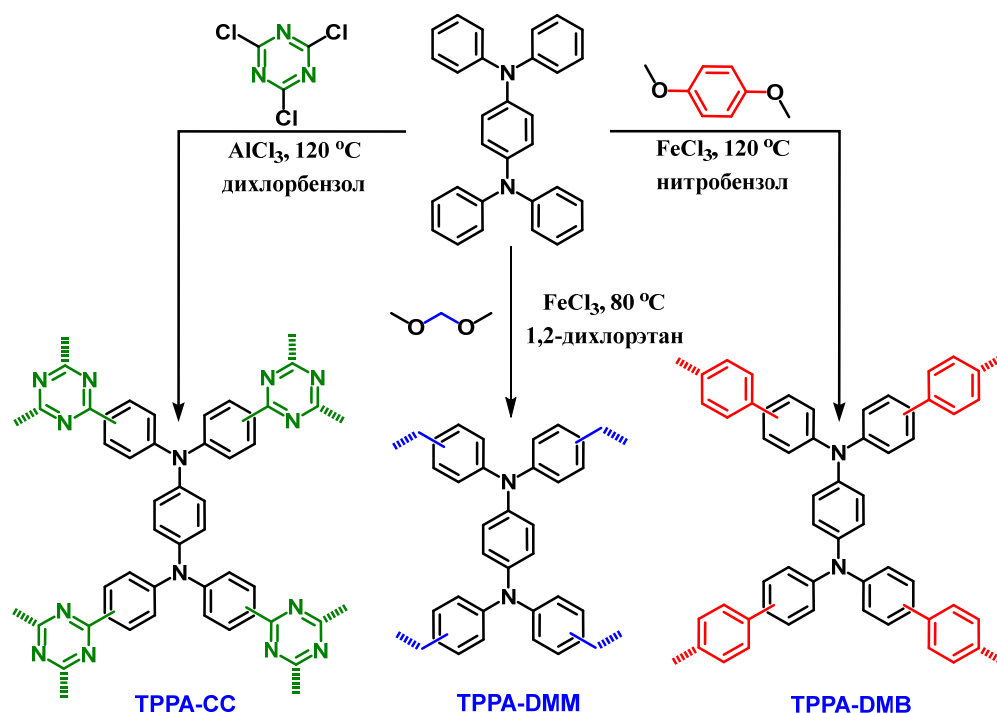


Рисунок 1.3.13 – Схема синтеза полимеров на основе ТФА методом ацилирования по Фриделю-Крафтсу

Если говорить про полимеры с боковыми ТФА фрагментами типа PVTPA и PCNVTPA (рисунок 1.2.4), то такие полимеры в основном получают методом радикальной полимеризации [53–55], в данном случае с использованием инициатора пероксида бензоила (ВРО) и с 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (TEMPO) (рисунок 1.3.14) [53]. Молекулярные массы полимеров PVTPA и PCNVTPA составили:  $M_N = 10.2$  кДа и 23.4 кДа с  $D_M = 1.27$  и 1.24 соответственно.

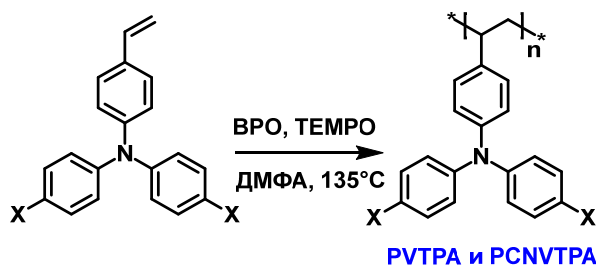


Рисунок 1.3.14 – Схема синтеза полимеров на основе ТФА методом радикальной полимеризации

Регулировать ММ подобных полимеров можно, используя вместо радикальной полимеризации метод живой анионной полимеризации (рисунок

1.3.15, полимер poly(A)) с применением в качестве инициатора полимеризации *втор*-бутиллития или нафталинида калия в ТГФ при  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  или  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Такой способ позволяет получать полимеры с узкой  $\bar{M}_n < 1.12$  [148,149].

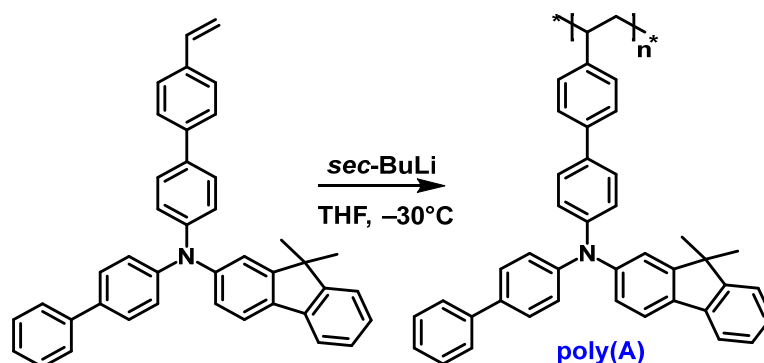


Рисунок 1.3.15 – Схема синтеза полимеров на основе ТФА методом анионной полимеризации

Как видно из анализа литературных данных, существует множество методов синтеза ТФА-содержащих полимеров. Универсальные методы (реакции поликонденсации Сузуки, Стилле, метод окислительной полимеризации) подходят для синтеза и гомополимеров, и сополимеров, и полимеров с разветвленной и сшитой структурами. Методы электрохимической полимеризации и термической сшивки позволяют получать полимер непосредственно на подложке будущего устройства, что особенно подходит для синтеза разветвленных и сшитых полимеров. Выбирая способ получения полимеров, исследователи, как правило, отталкиваются от заданной структуры, а также обращают внимание на легкость проведения синтеза, доступность и токсичность реагентов, воспроизводимость и легкость очистки полученных материалов. Окислительная полимеризация с использованием  $\text{FeCl}_3$ , пожалуй, является наиболее универсальным и доступным методом синтеза ТФА-содержащих полимеров.

#### 1.4. Основные области применения полимеров на основе трифениламина

Благодаря электронодонорным свойствам, обусловленным наличием неподелённой электронной пары на атоме азота, производные трифениламина находят применение в качестве дырочно-транспортного слоя [150–153]. Как



известно, ДТС играют решающую роль в достижении высокой эффективности и длительного срока службы различных оптоэлектронных устройств [154]. Широкое использование производных ТФА в качестве ДТС в различных устройствах органической электроники объясняется простотой их синтеза, легкостью химической модификации и возможностью тонкой настройки характеристик материалов [155–157]. Электронно-насыщенный характер ТФА открывает перспективы его применения в качестве органического катодного материала для металл-ионных аккумуляторов и создания высокопроизводительных запоминающих устройств [158,159]. Подробно ознакомиться с различными аспектами практического применения можно в работе [40].

#### 1.4.1. Перовскитные солнечные батареи

В последние десятилетия внимание исследователей привлекают способы эффективного преобразования солнечной энергии, которая могла бы заменить традиционные ископаемые виды топлива [160–163]. ПСБ признаны наиболее значительным достижением в фотовольтаике с 1970-х годов [164]. Типичная структура ячейки перовскитной солнечной батареи представлена на рисунке 1.4.1.

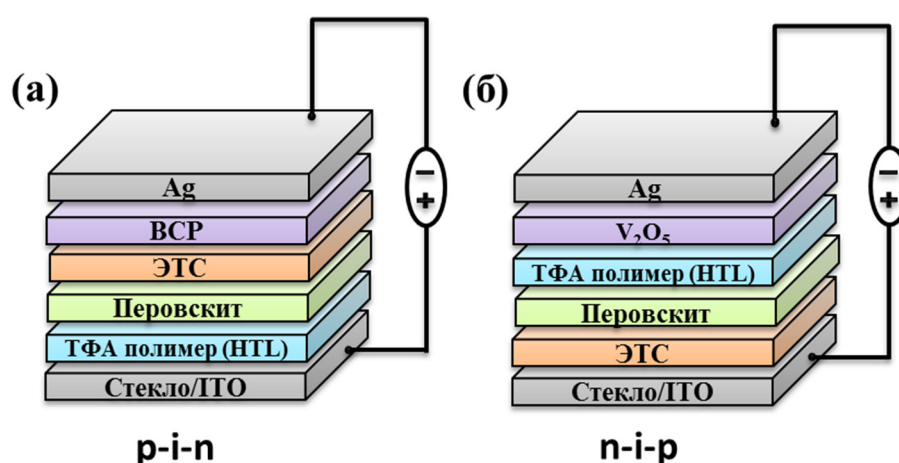


Рисунок 1.4.1 – Структура перовскитной солнечной ячейки p-i-n (а) и n-i-p (б) архитектуры. Обозначения: ITO – оксид индия-олова (анод), ДТС – дырочно-транспортный слой, ЭТС – электрон-транспортный слой, ВСР (батокупроин или 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин) – дырочно-блокирующий слой, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – электроно-блокирующий слой, Ag – серебряный катод

Базовый перовскитный солнечный элемент состоит из плёнки перовскитного материала, расположенного между двумя электродами [155,165]. Существуют две основные конфигурации ПСБ: типа p-i-n, когда перовскит наносят на ДТС, типа n-i-p, когда ДТС слой наносят на перовскит.

Для улучшения стабильности и эффективности таких устройств используют еще дополнительные слои. Основное внимание исследователей в последние годы направлено на поиск подходящих дырочно-транспортных материалов, которые не только обеспечивают транспорт положительных зарядов из слоя перовскита к аноду, но и предотвращают прямой контакт между перовскитом и металлическим электродом, что минимизирует рекомбинацию заряда и предотвращает процессы деградации на границе раздела металл–перовскит [166]. ДТМ должны соответствовать некоторым критериям. Они должны быть термически и фотохимически стабильны, а их значение энергии ВЗМО должно быть немного выше, чем у активного слоя, чтобы обеспечить эффективный перенос дырок. Например, для таких известных перовскитных материалов как  $\text{MAPbI}_3$  и  $(\text{FAPbI}_3)_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}$  значение ВЗМО составляет  $-5.40$  и  $-5.65$  эВ соответственно, тогда как часто используемые с ними политрифениламины в качестве дырочно-транспортного слоя имеют значения в диапазоне от  $-5.50$  до  $-5.10$  эВ. ДТМ должны обладать разумной дырочной подвижностью для эффективного транспорта зарядов к электроду. Как правило, значение дырочной подвижности варьируется от  $10^{-3}$  до  $10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Для технологичности и обеспечения хороших пленкообразующих свойств желательна также высокая растворимость полимеров, причем в случае, когда слой полимера наносится поверх перовскита, важна растворимость в ортогональных (обычно малополярных) растворителях. Чтобы избежать фазовых переходов во время работы устройства полимеры должны обладать высокой  $T_{\text{ст}}$  ( $> 100^\circ\text{C}$ ) [167]. В этой главе будут рассмотрены актуальные примеры таких ДТМ,

проанализированы, каким образом структура полимеров влияет на свойства таких ДТМ и выходные параметры ПСБ.

Полимеры на основе ТФА являются одними из наиболее перспективных ДТМ для ПСБ [30, 32, 68, 100, 168, 169]. Эффективность преобразования энергии ПСБ с использованием в качестве ДТС коммерчески доступного РТАА уже достигает 23.8% [29], что делает их сопоставимым с традиционными солнечными элементами на основе кремния. Однако для достижения высоких КПД таких ПСБ с РТАА требуются дополнительные добавки, улучшающие эффективность переноса заряда. Традиционно для этих целей используют такие допанты, как *бис*(трифторметансульфонил)имид лития (LiTFSI) и 4-*трет*-бутилпиридин (*t*-BPy) [170–172]. Однако включение LiTFSI ухудшает стабильность устройств и снижает адгезию РТАА к подложке [170, 171, 173]. Низкая температура кипения *t*-BPy (196 °C) делает его летучим и нестабильным при повышенных температурах во время изготовления устройств и их длительной эксплуатации [174]. *t*-BPy также оказывает коррозионное действие – он реагирует с PbI<sub>2</sub>, что вызывает химическое разложение пленки перовскита [175]. В связи с этим исследователи ищут новые структуры трифениламиновых ДТМ, которые бы показывали высокую эффективность в перовскитных солнечных батареях без использования каких-либо допантов [176].

Было приложено много усилий для разработки новых полимерных ДТМ, но большинство ПСБ на основе недопированных трифениламиновых полимеров показали КПД около 12–18% [177–180], некоторые достигли значения 20% [32, 181–183], лишь в отдельных работах удалось получить КПД более 20% [184–187]. Улучшение характеристик устройств за счет оптимального сочетания уровней энергии молекулярных орбиталей, дырочной подвижности, морфологии слоя и стабильности используемого трифениламинового полимера все еще остается сложной и актуальной задачей. Одной из эффективных стратегий создания высокоэффективных

полимерных полупроводников является использование сопряженных полимеров Д–А строения [188–191].

Рассмотрим наиболее яркие примеры работ, в которых использовались недопированные ДТС на основе ТФА-содержащих полимеров (рисунок 1.4.2, таблица 1.4.1). Например, в работе [191] были получены донорно-акцепторные сополимеры Н-Z2 и Н-Z3. В результате введения одной или двух электроотрицательных трифторметильных групп в звено ТФА уровни ВЗМО Н-Z2 и Н-Z3 были снижены до  $-5.44$  и  $-5.52$  эВ соответственно. Это позволило улучшить значения напряжений холостого хода ( $V_{oc}$ ) до  $1.28$  и  $1.30$  В соответственно (в сравнении с модельным сополимером без фторметильных групп, который показал  $V_{oc} = 1.23$  В в ПСБ), при этом уменьшились потери энергии с  $0.69$  эВ для сополимера без фторметильной группы до  $0.64$  и  $0.62$  эВ для Н-Z2 и Н-Z3 соответственно. Эффективность ПСБ с полимером Н-Z2 достигала КПД в  $14.4\%$ , в то время как для устройства на основе Н-Z3 она составила только  $11.1\%$ , что, вероятно, связано со снижением дырочной подвижности полимера при введении большего количества трифторметильных групп. Так, для сополимера Н-Z3 дырочная подвижность  $3 \times 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  оказалась ниже на целый порядок, чем для Н-Z2 ( $2 \times 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ).

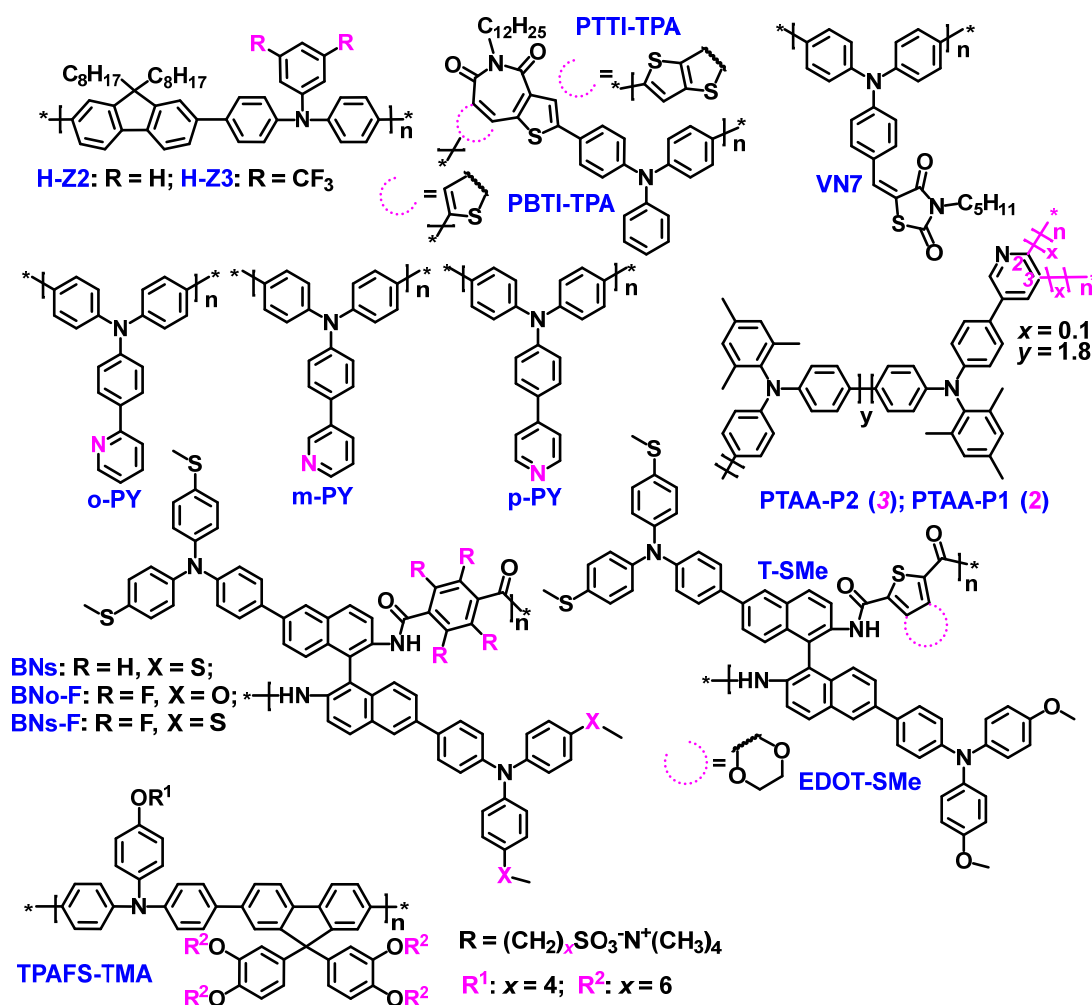


Рисунок 1.4.2 – Полимеры на основе ТФА, использующиеся в качестве дырочно-транспортных слоев в перовскитных солнечных батареях

Недавно были получены сополимеры Д–А строения на основе ТФА, которые показали рекордное на момент публикации значение КПД в ряду ПСБ на основе недопированных ДТС: порядка 18% для РВТИ-ТРА и 21% для РТТИ-ТРА (таблица 1.4.1) [184]. Оба сополимера содержат тиофенимидные производные в качестве ЭА звеньев. Благодаря ЭА характеру, плоской и жесткой структуре этих звеньев оба полимера демонстрируют хорошо согласованные энергетические уровни ВЗМО (–5.26 и –5.28 эВ, соответственно) и НСМО (–2.35 и –2.42 эВ, соответственно), а также приемлемую дырочную подвижность ( $9.07 \times 10^{-5}$  и  $3.51 \times 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , соответственно), что делает их перспективными для применения в качестве недопированных ДТС в ПСБ.

Таблица 1.4.1 – Энергетические уровни ВЗМО и НСМО, значения дырочной подвижности ТФА полимеров и КПД для ПСБ с ДТС на их основе

Полимер	ВЗМО, эВ	НСМО, эВ	$\mu$ , см <sup>2</sup> ·В <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	КПД, %	Ссылка
<b>РТАА</b>	–5.20	–2.20	$4.00 \times 10^{-3}$	18.10 (23.80)	29, 192, 193
<b>poly-TPD</b>	–5.40	–2.40	$1.00 \times 10^{-4}$	19.24 (22.10)	57, 60, 194
<b>H-Z2</b>	–5.44	–2.45	$2.00 \times 10^{-3}$	14.40	191
<b>H-Z3</b>	–5.52	–2.49	$3.00 \times 10^{-4}$	11.10	191
<b>PBTI-TPA</b>	–5.26	–2.35	$9.07 \times 10^{-5}$	18.54	184
<b>PTTI-TPA</b>	–5.28	–2.42	$3.51 \times 10^{-4}$	21.00	184
<b>o-PY</b>	–5.49	–2.41	$3.89 \times 10^{-4}$	17.60	196
<b>m-PY</b>	–5.50	–2.46	$6.66 \times 10^{-4}$	19.23	196
<b>p-PY</b>	–5.53	–2.54	$9.44 \times 10^{-4}$	22.30	185
<b>РТАА-P1</b>	–5.22	–2.25	$1.95 \times 10^{-4}$	24.49	186
<b>РТАА-P2</b>	–5.24	–2.29	$1.54 \times 10^{-4}$	23.17	186
<b>VN7</b>	–5.10	–3.20	$5.06 \times 10^{-2}$	19.33	201
<b>TPAFS-TMA</b>	–5.26	–2.43	н.д.	20.86	197
<b>BNs</b>	–5.30	–2.22	$4.27 \times 10^{-5}$	18.66	187
<b>BNs-F</b>	–5.30	–2.24	$2.42 \times 10^{-4}$	20.02	187
<b>BNo-F</b>	–5.21	–2.08	$8.05 \times 10^{-5}$	18.72	187
<b>EDOT-SMe</b>	–5.33	–2.31	$6.25 \times 10^{-5}$	20.25	202
<b>T-SMe</b>	–5.32	–2.27	$4.47 \times 10^{-5}$	20.09	202

*Примечание:*  $\mu$  – дырочная подвижность, КПД – коэффициент полезного действия (в скобках указано значение КПД для устройств, полученных с использованием ДТС с допантами)

В последнее время исследователи обращают внимание на применимость в ПСБ с р-і-п-структурой полимеров на основе ТФА с так называемыми якорными группами [185–187, 195–197]. Якорные группы способны

образовывать химические связи с контактирующими материалами (в данном случае перовскитом, металлическим электродом или металлооксидным зарядово-транспортным слоем) и пассивировать дефекты, образованные на их поверхности. В качестве якорных групп могут выступать фрагменты кислот или оснований, в частности, фрагменты карбоновых и фосфорорганических кислот или различных аминов [198,199]. Введение якорных групп обусловлено также и тем, что по сравнению с РТАА или poly-TPD, обладающими высокой гидрофобностью, у полимера с якорной группой увеличивается гидрофильность, благодаря которой перовскит легче кристаллизуется на ДТС. Кристаллизация перовскитных пленок на поверхности широко используемых гидрофобных РТАА или poly-TPD с алкильными заместителями является довольно сложной задачей. Для успешного нанесения перовскита обычно требуется использование дополнительных гидрофильных интерфейсных слоев, например, поли[(9,9-бис(3'-(*N,N*-диметиламино)пропил)-2,7-флуорен)-альт-2,7-(9,9-диоктилфлуорена)] (PFN) [200].

Введение в структуру полимера якорных групп, способных к нековалентным взаимодействиям с перовскитом, позволяет наносить фотоактивный слой поверх ДТС без использования дополнительных интерфейсных слоев. Например, была получена серия полимеров (рисунок 1.4.2), в которых к ТФА была присоединена якорная пиридиновая группа в *орто*- (o-PY), *мета*- (m-PY) и *пара*-положении (p-PY) [185,196]. Это не только снизило уровни энергии ВЗМО, но также увеличило смачиваемость поверхности пленки и наделило сам ДТМ способностью к пассивации дефектов. Было показано постепенное увеличение гидрофильности и эффективности пассивации от o-PY к m-PY и p-PY за счет увеличения воздействия неподеленной электронной пары атома азота пиридиновой группы, усиливающего межфазный контакт и взаимодействие с перовскитом. В результате подавляется межслоевая безызлучательная рекомбинация, что приводит к повышению напряжения холостого хода и КПД устройств с p-i-n

структурой. Наибольший КПД, более 22%, был достигнут для устройства с ДТС на основе p-PY.

Одни из самых высоких значений КПД были получены для ПСБ, в которых в качестве ДТС были использованы сополимеры РТАА-Р1 и РТАА-Р2, содержащие пиридиновые фрагменты в основной цепи полимера (рисунок 1.4.2, таблица 1.4.1) [186]. Установлено, что связи между пиридиновыми звеньями и ионами  $Pb^{2+}$ , входящими в структуру перовскитного материала, одновременно влияют на молекулярную конформацию ДТМ и кристалличность образующихся перовскитных пленок. Установлено, что РТАА-Р1 обладает более упорядоченной молекулярной регулярностью, чем РТАА-Р2. Пленки перовскитов, полученные на поверхности РТАА-Р1, обладают повышенной кристалличностью, а также более низкой плотностью дефектов по сравнению с перовскитами, осажденными на РТАА-Р2 и РТАА. ПСБ с p-i-n архитектурой на основе недопированного РТАА-Р1 продемонстрировали впечатляюще высокий КПД в 24.89%. Более того, устройства на основе РТАА-Р1 демонстрируют долговременную стабильность, а неинкапсулированное устройство сохраняет более 93% своей первоначальной эффективности после 800 ч работы.

В одной из последних работ был получен ТФА полимер VN7, модифицированный роданиновой группой [201] (рисунок 1.4.2, таблица 1.4.1), который оказался умеренно гидрофобным материалом. Контактный угол смачивания водой пленки VN7 составляет  $46.23^\circ$ , а перовскита на ИТО –  $57.5^\circ$ . При этом перовскит на ИТО с VN7 имеет угол смачивания  $7.44^\circ$ . Более того, VN7 на ИТО имеет угол смачивания всего  $7.24^\circ$ С, показывая отличную смачиваемость, связанную с образованием нековалентных связей между атомами азота или серы с неподеленной парой электронов на роданине и  $In_2O_3 \cdot SnO_2$  (ИТО). Кроме того, авторы отметили, что VN7 улучшает кристалличность перовскита и демонстрирует определенную степень пассивации дефектов для пленки перовскита. Устройство на базе VN7 показало КПД 19.33%.



Еще один интересный вариант якорной группы был применен при синтезе полимера TPAFS-TMA (рисунок 1.4.2, таблица 1.4.1), в структуре которого есть концевые ионные фрагменты  $\text{SO}_3^-$  и  $\text{N}(\text{CH}_3)^{4+}$  [197]. Повышенная смачиваемость (или совместимость) перовскита, нанесенного на TPAFS-TMA, расширяет возможность масштабируемого изготовления устройств с большой площадью. Полимер TPAFS-TMA показал не только эффективное извлечение дырок из перовскита благодаря хорошему соотношению уровня ВЗМО полимера ( $-5.26$  эВ) с валентной зоной перовскита ( $-5.36$  эВ), но и эффективную пассивацию межфазных дефектов благодаря наличию ионных фрагментов на его боковых цепях, за счет чего повышается кристалличность перовскитного материала и уменьшается количество дефектов и/или ловушек на его поверхности. С использованием TPAFS-TMA в качестве ДТС были успешно изготовлен модуль площадью  $1 \text{ см}^2$ , демонстрирующий КПД 20.86%.

Использование ДТМ с функцией пассивации дефектов является эффективным способом подавления процесса безызлучательной рекомбинации в ПСБ, вызванного дефектами структуры перовскита. Как видно из предыдущих примеров, большинство этих материалов в основном предназначены для пассивации координационно ненасыщенных ионов  $\text{Pb}^{2+}$  на поверхности слоя перовскита. Процессы миграции ионов  $\text{MA}^+$ ,  $\text{FA}^+$  или галогенидов также вызывают ряд негативных эффектов, резко ухудшающих эффективность и стабильность устройств.

В недавней работе были представлены полимеры BNs, BNo-F, BNs-F (рисунок 1.4.2, таблица 1.4.1), способные одновременно пассивировать как катионы  $\text{MA}^+/\text{Pb}^{2+}$ , так и анионные дефекты  $\text{I}^-$  в перовските [187]. Карбонильная группа в BNs-F способствует пассивации низкокоординированного  $\text{Pb}^{2+}$  и дефектов, связанных с галогенидами. Одновременно атомы F взаимодействуют с  $\text{MA}^+$  в перовските через образование водородной связи  $\text{NH}\cdots\text{F}$ . Также была обнаружена межмолекулярная водородная связь  $\text{O}=\text{CNH}\cdots\text{F}$  в структуре полимера BNo-F,

которая может способствовать реализации более плоской конформации, что позволило достичь относительно высокой дырочной подвижности ( $2.42 \times 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ). Устройства с ДТС BNs-F продемонстрировали КПД более 20.5% с высокой долговременной стабильностью, превзойдя устройства с BNs (КПД = 19.03%) и BNo-F (КПД = 19.07%).

В другом исследовании были синтезированы похожие по структуре на описанные выше BNs, BNo-F, BNs-F два полимера EDOT-SMe и T-SMe (рисунок 1.4.2, таблица 1.4.1) [202]. В этой работе авторы показали, как можно эффективно решить проблему, связанную с использованием токсичных растворителей при изготовлении ПСБ, поскольку важным условием для их коммерциализации является создание экологически чистых технологических процессов. Известно, что введение крупных сопряженных звеньев в цепь полимера с целью обеспечения высокой подвижности дырок неизбежно приводит к ухудшению растворимости ДТМ в «зеленом» растворителе. В полимерах EDOT-SMe и T-SMe амидная группа является гибкой основой полимеров, а звенья этилендиокситиофена и тиофена используются в качестве  $\pi$ -спейсеров. Результаты демонстрируют, что сочетание амидных связей и производных тиофена увеличивает растворимость ДТМ в «зеленом» растворителе 2-метиланизоле, растворимость обоих полимеров в котором составила более  $10 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ . Также было замечено, что полимеры эффективно пассивируют дефекты на поверхности поликристаллического перовскита за счет якорных карбонильных групп. Кроме того, за счет электроноакцепторных свойств карбонильных групп усиливается межмолекулярная водородная связь, инициируемая амидными связями, и достигается хорошая подвижность дырок (таблица 1.4.1). Благодаря превосходной подвижности дырок и эффектам пассивации удалось добиться высокой эффективности ПСБ – КПД составил 20.25% для EDOT-SMe и 20.09% для T-SMe соответственно. Кроме того, устройства продемонстрировали хорошую долговременную стабильность по сравнению с референсным РТАА.

При рассмотрении полимеров в качестве ДТС важно отметить влияние молекулярной массы на свойства материала и выходные параметры устройств. Например, было обнаружено, что полимер РТАА с высоким значением ММ обладает лучшей механической устойчивостью к повреждениям [203]. Если говорить про эффективность устройств, то была также выявлена тенденция увеличения КПД с ростом ММ. Группа исследователей провела исследование о влиянии ММ РТАА в диапазоне от 10 до 50 кДа [171]. Наибольший КПД (~17%) был достигнут при ММ, равной 40 кДа. Другая группа ученых исследовала более широкий диапазон ММ от 10 до 115 кДа [204]. Им удалось достигнуть более высокого КПД (~18%) на устройстве с РТАА с самой большой ММ (115 кДа). Авторами было отмечено, что полимер с большей ММ образует более однородную пленку. Интересно отметить, что системы с РТАА с большими ММ обладают меньшей подвижностью зарядов, чем системы с РТАА с малыми ММ без допирования, но наоборот более высокую подвижность, чем системы с малыми ММ и допировании [203]. Также важно влияние молекулярно-массового распределения. Более узкие значения ММР дают более высокие выходные параметры устройств [30].

Таким образом, исследование полимеров на основе ТФА в качестве ДТС в ПСБ является активно развивающейся областью. Использование разных способов молекулярного дизайна позволяет синтезировать полимеры с оптимальными свойствами по сравнению с хорошо известными и коммерчески доступными аналогами, такими как РТАА и poly-TPD, благодаря чему удастся достигать высоких выходных параметров ПСБ без использования допантов в составе ДТС. Особенно стоит отметить полимеры Д-А строения и соединения, содержащие в структуре якорные группы. Эффективность лучших устройств на основе недопированных ТФА-содержащих полимеров на сегодняшний день превышает 24%.

### 1.4.2. Металл-ионные аккумуляторные батареи

В современном обществе быстро растет спрос на использование электрических устройств, таких как электромобили, портативные компьютеры и сотовые телефоны, что делает необходимым производство новых аккумуляторных батарей с улучшенными свойствами. Традиционные катодные материалы литий-ионных батарей изготавливают на основе литий-содержащих соединений (например,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ) сталкиваются с ограничениями, связанными с токсичностью, ограниченной емкостью, ограниченным запасом лития в природе, а также сложностью утилизации и переработки [205–207]. Переход от неорганических к органическим материалам электродов может позволить повысить удельные характеристики аккумуляторов, увеличить скорость заряда, а главное обеспечить их изготовление из возобновляемых нетоксичных ресурсов [47–49,81,208].

Благодаря высокой окислительно-восстановительной стабильности, простоте синтеза и эффективному дырочному транспорту, полимеры на основе трифениламина рассматриваются в качестве перспективных материалов для органических катодов не только в литий-ионных, но также в натрий-ионных и калий-ионных аккумуляторах [209–215]. Рассмотрим несколько интересных примеров применения ТФА-содержащих полимеров в этой области.

Литий-ионные аккумуляторы на основе классических ТФА-содержащих полимеров линейного строения показывают не самую высокую емкость и (порядка  $60 - 100 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ) и напряжение разряда до 3.8 В. Например, емкость батареи с *para*-РТРАп (рисунок 1.4.3) составляет около  $100 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ , она сохраняет емкость  $90 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  после 1000 циклов [216,217]. PDDP [218] (рисунок 1.4.3) имеет во многом схожую с *para*-РТРАп структуру, но более высокую плотность свободных радикалов, чем РТРА, из-за повышенной доли третичных атомов азота на повторяющееся звено, что придает ему более высокую емкость, достигающую  $130 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ . Однако даже этот тип полимера

все еще имеет некоторые недостатки, например, низкую способность к длительному циклированию. Разрядная емкость PDDP падает с исходных 130 до  $110.6 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  уже после 50 циклов [218].

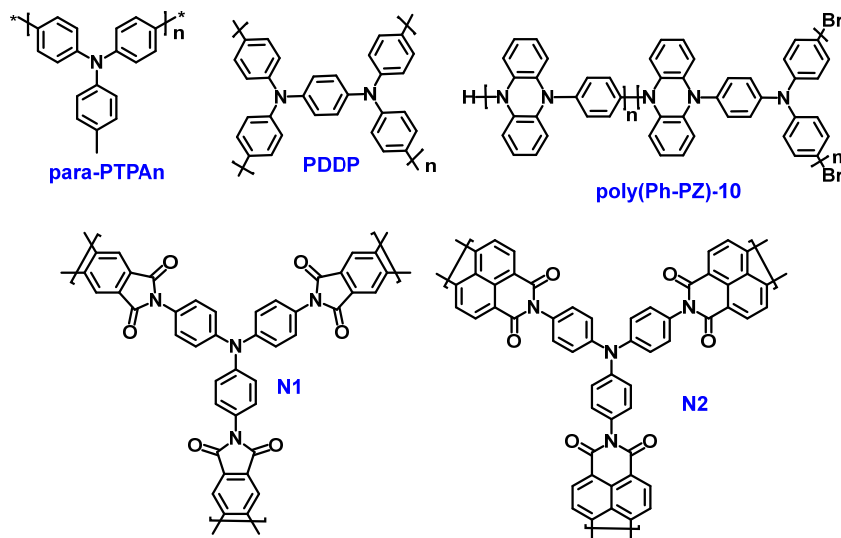


Рисунок 1.4.3 – Катодный материал для металл-ионных батарей

Наибольший интерес в направлении литий-ионных батарей представляют полимеры разветвленной структуры [47–49] и сшитые полимеры [219–221]. Поскольку они имеют низкую растворимость и большую площадь поверхности, обеспечивающую улучшенную диффузию электролита, это в конечном итоге может улучшить характеристики литий-ионных аккумуляторов по сравнению с использованием полимеров линейного типа. Так, в работе [47] полученный разветвленный полимер PTDATA (рисунок 1.2.5), имеющий мезопористую структуру с площадью поверхности  $560.58 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , продемонстрировал емкость  $133.1 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ , что соответствует 92.8% его теоретической емкости ( $143.5 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ). Кроме того, для полимеров со сшитой структурой полностью отсутствует проблема уменьшения емкостных характеристик батарей за счет частичной растворимости материала катода в электролите, поскольку они полностью нерастворимы. Например, сшитый полимер poly(Ph-PZ)-10 (рисунок 1.4.3) [219] в качестве электродного материала способен обеспечивать обратимую емкость до  $220 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  с минимальной деградацией после более 1000 циклов.

Среди разветвленных сополимеров на основе ТФА интересными примерами являются трехмерные полимеры N1 и N2 (рисунок 1.4.3) с пористой структурой, которые были получены путем введения связующего ТФА звена в полиимиды на основе пиромеллитовой (N1) и нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислот (N2) [143]. Эти полимеры были исследованы в качестве анода литий-ионных аккумуляторов, и оба продемонстрировали большую площадь поверхности ( $738 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  для N1 и  $456 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  для N2) и хорошо сформированную пористую структуру. Пористая структура с большой площадью поверхности обеспечивает лучшую диффузию  $\text{Li}^+$ . Полимеры продемонстрировали высокую обратимую емкость и хорошие скоростные характеристики. Интересно, что для пористого полимера N1 наблюдалось постепенное увеличение емкости с 385 до  $420.3 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  после 100 циклов. N2 продемонстрировал приемлемую стабильность при циклировании, но с падением емкости на 4.65% после 100 циклов (с 312 до  $297.5 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ).

Таким образом, применение полимеров на основе ТФА как катодных материалов для металл-ионных аккумуляторов стало широко развиваться в последнее время и уже достигло некоторых успехов. На примере рассмотренных в разделе полимерных материалов можно заметить, что наиболее подходящими для этих целей являются полимеры с разветвленной и сшитой структурами. Устройства на основе полимеров с такими структурами демонстрируют высокую емкость и стабильность при циклировании по сравнению с устройствами на основе линейных ТФА гомополимеров.

### 1.4.3. Другие области применения

Электрохромные материалы, способные к обратимому изменению оптических свойств под действием внешнего электрического поля вследствие окислительно-восстановительных процессов, представляют значительный интерес для разработки умных окон, дисплеев, элементов электронной кожи и самозатемняющихся зеркал [222–224]. ТФА и его производные, характеризующиеся пропеллероподобной структурой с электроактивным

атомом азота в центре, способны к окислению с образованием высокостабильных окрашенных катион-радикалов. Полимеры, содержащие ариламиновые фрагменты с двумя или более неэквивалентными атомами азота, демонстрируют соответствующее число процессов изменения цвета. Модификация фенильных колец ТФА электронодонорными или электроноакцепторными заместителями обеспечивает тонкую регуляцию электрохромных характеристик. Благодаря сочетанию высокой электрохимической стабильности, широкой цветовой палитры, высокой оптической контрастности и короткого времени переключения, сопряженные полимеры на основе ТФА занимают одно из ведущих мест среди перспективных электрохромных материалов. [28,125,225–228].

Например, гомополимеры Д–А строения РТРА-ВУ, РТРАР-ВУ, РТРАТ-ВУ (рисунок 1.4.4) были синтезированы для применения в электрохромных устройствах [133]. Они продемонстрировали быстрое и обратимое электрохромное переключение цвета. При этом цвет полимеров как в нейтральном, так и в окисленном состоянии регулировали путем изменения  $\pi$ -спейсера между ТФА и ЭА группой. Пленка РТРА-ВУ в нейтральном состоянии (0 В) имеет оранжевый цвет, а новый пик в спектре поглощения света появляется при 720 нм при потенциале выше 0.8 В, причем интенсивность пика постепенно увеличивалась с ростом приложенного напряжения (рисунок 1.4.5). Когда было приложено напряжение 1.2 В, цвет стал темно-зеленым. При введении дополнительного  $\pi$ -спейсера между ТФА и ЭА фрагментом спектр поглощения полимеров РТРАР-ВУ и РТРАТ-ВУ сместился в красную область по сравнению с аналогом РТРА-ВУ. Полимер РТРАР-ВУ продемонстрировал светло-розовый цвет, РТРАТ-ВУ оказался светло-коричневым.

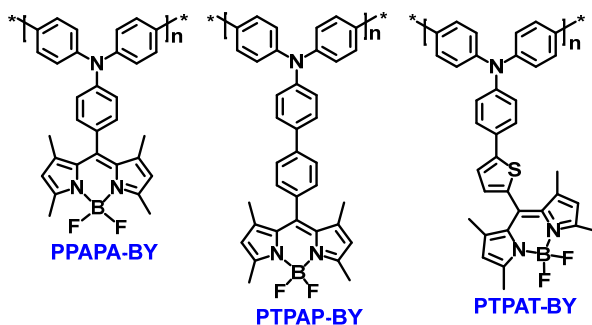


Рисунок 1.4.4 – Примеры электрохромных ТФА полимеров

С увеличением приложенного напряжения наблюдалась новая полоса поглощения около 810 нм, интенсивность которой постепенно увеличивалась. В результате оба полимера РТПАР-ВУ и РТПАТ-ВУ оказались серыми при приложенных напряжениях 1.1 и 1.2 В, соответственно.

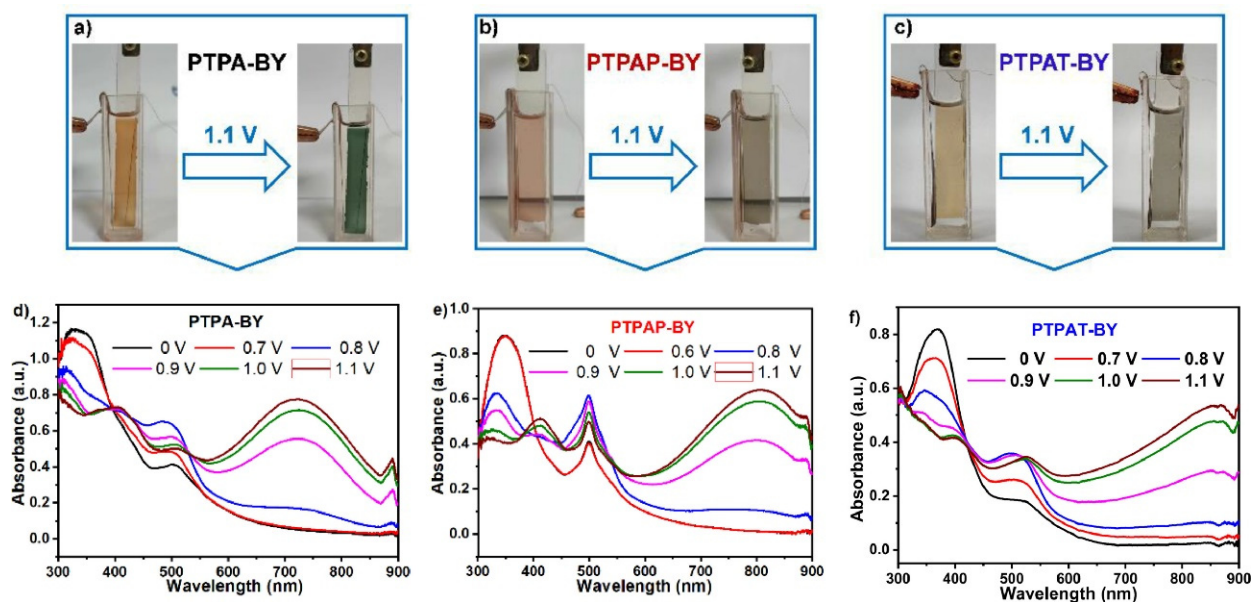


Рисунок 1.4.5 – Изменение цвета (а-с) и соответствующие спектры поглощения света (d-f) тонких пленок РТПА-ВУ, РТПАР-ВУ и РТПАТ-ВУ на поверхности стекло/ITO в 0.1 М ТРАРФ<sub>6</sub>/толуол и ацетонитриле (4:1 об./об.) при различном приложенном напряжении [133]

Органические светоизлучающие диоды привлекают значительное внимание в связи с их применением в дисплеях телевизоров и телефонов и источниках света [229–231]. На сегодняшний день в этой области был достигнут большой прогресс, в том числе в части разработки сопряженных полимеров различного строения и выполняющих разные функции в



устройствах ОСИД [232]. Характеристики таких устройств во многом определяются эффективностью инжекции и транспорта носителей зарядов. Высокие уровни НСМО ( $\sim -2.30$  эВ) и ВЗМО ( $\sim -5.00$  эВ) и хорошие значения дырочной подвижности в вертикальном направлении делают полимеры на основе ТФА перспективными материалами для транспорта дырок и блокирования электронов. В совокупности с тем фактом, что дырочно-проводящие полимеры на основе ТФА обладают высокой химической и термической стабильностью, аморфной природой, хорошими пленкообразующими свойствами и растворимостью в органических растворителях, они активно исследуются при создании высокоэффективных органических и перовскитных светоизлучающих устройств [52,58,102,233–237].

Например, был синтезирован сшитый полимер Crosslinked PFTRA-biTRA (рисунок 1.4.6) для использования в качестве ДТС в ОСИД и перовскитных светоизлучающих диодах (ПеСИД) [238]. Использование сшитых полимеров в структурах таких устройств позволяет получать ДТС, устойчивые к действию растворителей, что важно для реализации растворных способов изготовления многослойных устройств. В таком случае становится возможным наносить поверх ДТС последующие слои из органических растворителей без частичного растворения нижележащей пленки и смешения компонентов. Более того, плотная и однородная сшитая пленка предполагает оптимальную морфологию, что способствует улучшению транспорта зарядов, уменьшению числа дефектов и приводит к повышению производительности устройств. Значение уровня ВЗМО для сшитого полимера Crosslinked PFTRA-biTRA составило  $-5.25$  эВ, что находится между уровнем PEDOT:PSS (комплекс поли(3,4-этилендиокситиофен)а с полистиролсульфонатом) ( $-5.00$  эВ) и излучающим слоем (в данном случае CsPbBr<sub>2</sub>) ( $-6.20$  эВ), тем самым способствуя лучшей инжекции дырок по сравнению со светодиодами без Crosslinked PFTRA-biTRA. Уровень НСМО данного полимера также подходит для блокировки переноса электронов от излучающего слоя к аноду. Полимер

обладает достаточной подвижностью дырок, равной  $1.22 \times 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Пленка Crosslinked PFTRA-biTPA, в отличие от несшитого PFTRA-biTPA, показала высокую устойчивость к растворителям и обеспечила лучшую внешнюю квантовую эффективность светоизлучающих диодов и эксплуатационную стабильность. Как ПеСИД, так и ОСИД с Crosslinked PFTRA-biTPA показали максимальные яркости 175 и 4260  $\text{кд} \cdot \text{м}^{-2}$  и максимальные внешние квантовые эффективности 4.16 и 10.86%, соответственно. Эти данные говорят о том, что ТФА полимеры являются многообещающими материалами для использования в качестве ДТС при создании эффективных полимерных светоизлучающих устройств.

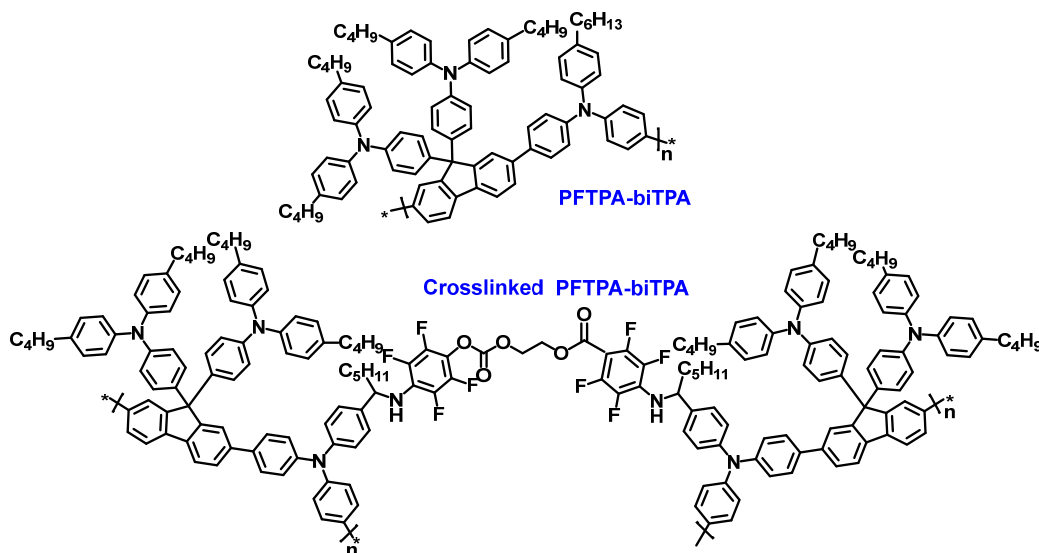


Рисунок 1.4.6 – Примеры ТФА полимеров для органических и перовскитных светоизлучающих устройств

Ещё одной развивающейся областью применения дырочно-проводящих ТФА-содержащих полимеров является их использование в фоторефрактивных (ФР) композитах в голографических приложениях: дисплеях, устройствах памяти [239–244].

Помимо перечисленных областей применения полимеров на основе ТФА, их широко применяют в различных сенсорах: датчиках влажности [245], используемых, например, в сельском хозяйстве, датчиках обнаружения паров кислот [246], хемосенсорах для селективного обнаружения ионов металлов

[247], необходимых на промышленных производствах, датчиков обнаружения нитроароматических взрывчатых веществ [248, 249], биосенсорах в медицине [250, 251]. Другими интересными применениями трифениламиновых полимеров является создание фотокаталитической системы для эффективного преобразования углекислого газа и генерации водорода [252], УФ-чувствительных органических фототранзисторных устройств памяти [253] и высокоэффективных гидрофобных покрытий [254,255].

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Анализ литературного обзора показал, что синтез и изучение полимеров на основе ТФА – это весьма активно развивающаяся область исследований. Вариативность современных способов синтеза и методов молекулярного дизайна вместе с относительно простой и разнообразной химией самого ТФА позволяет создавать многообразные и уникальные структуры таких соединений. Полимеры на основе ТФА активно исследуются в качестве ДТС в различных устройствах органической электроники и фотоники, например, отмечается частое использование сопряженных ТФА сополимеров различного строения в перовскитных солнечных батареях, хотя, в отличие от гомополимеров, синтез сополимеров является более трудоемким процессом.

Особое внимание уделяется полимерам на основе ТФА Д–А строения. Благодаря использованию различных по природе электроноакцепторных и электронодонорных структурных фрагментов существует возможность тонко настраивать оптические и электрохимические свойства таких полимеров (например, энергию уровней ВЗМО и НСМО, диапазоны спектров поглощения и изучения света).

Рассматривая различные методы синтеза полимеров на основе ТФА, можно выделить наиболее часто используемые реакции кросс-сочетания, такие как поликонденсация по Сузуки и Стилле. Однако такие реакции предполагают наличие двух функциональных мономеров, дорогостоящих палладиевых катализаторов и токсичных элементоорганических соединений, что усложняет получение целевых соединений и увеличивает их стоимость. Кроме того, часто используемые методы не подходят для синтеза Д–А гомополимеров на основе ТФА, поскольку наличие акцепторного заместителя препятствует получению оловоорганических или борорганических производных ТФА. Альтернативным и, пожалуй, наиболее доступным и в то же время достаточно универсальным методом является окислительная

полимеризация с хлоридом железа (III). Данный метод подходит для синтеза как сополимеров, так и гомополимеров, в том числе Д–А строения.

Цель работы заключается в синтезе методом окислительной полимеризации новых сопряженных гомополимеров на основе трифениламина с электроноакцепторными группами, установлении взаимосвязи между их химическим строением и физико-химическими свойствами и оценке перспективности использования в гибридной электронике.

На рисунке 1.5.1 представлены структурные формулы полимеров на основе ТФА Д–А строения и модельных полимеров, предложенных для синтеза в данной работе. Полимеры отличаются ЭА группой, заместителем при ЭА группе, а также наличием  $\pi$ -спейсера.

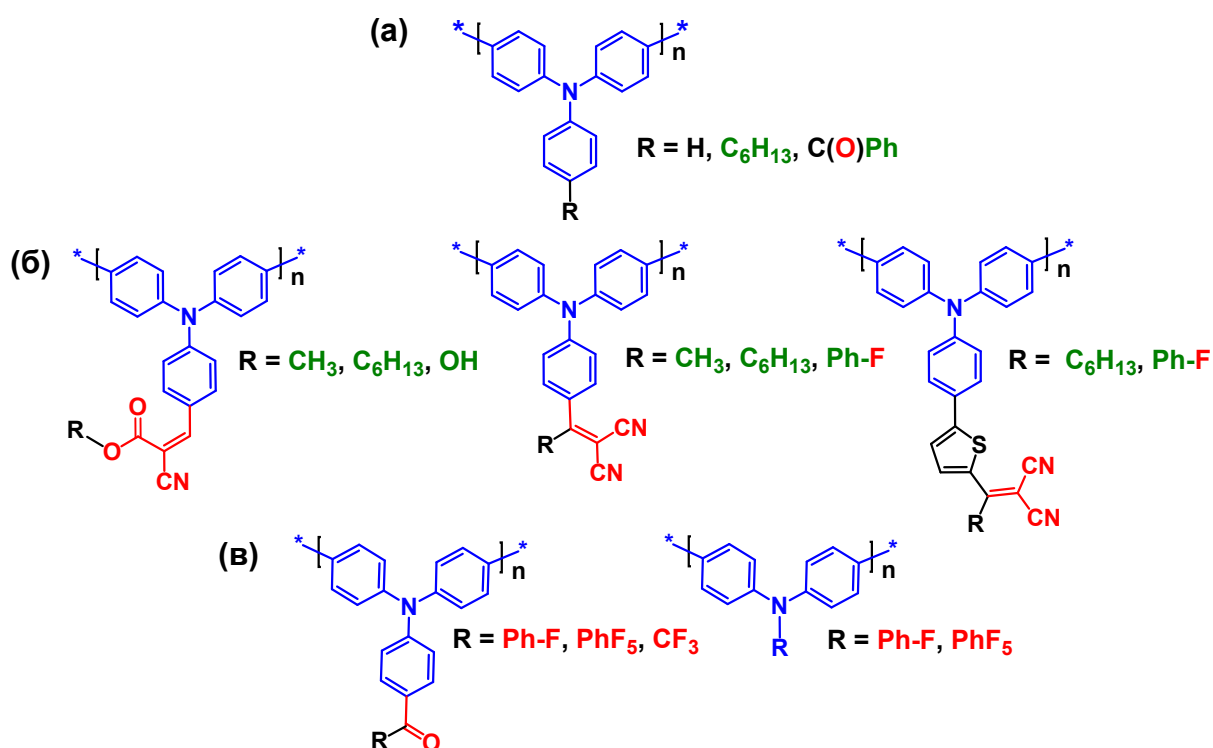


Рисунок 1.5.1 – Структурные формулы полимеров на основе ТФА: модельных (а), с цианоэфирными и дициановинильными ЭА группами (б), со фторсодержащими ЭА группами (в)

Выбор цианоэфирных и дициановинильных групп обусловлен их выраженной ЭА способностью и, как следствие, большему вкладу в

оптоэлектронные свойства, а также дешевизной исходных реагентов. Наличие цианоэфирных групп также позволяет проводить постмодификацию ЭА групп методом гидролиза и получать полимеры с так называемыми «якорными группами». К преимуществам введения атомов фтора в структуру молекул относится: тонкая настройка уровней ВЗМО, НСМО, спектральных и фотофизических свойств, фазового поведения, а также увеличение гидрофобности материала. Использование алкильных солюбилизирующих заместителей может способствовать увеличению растворимости получаемых соединений, введение ароматических групп может приводить к повышенной термической стабильности. Использование  $\pi$ -спейсера между ЭД и ЭА фрагментами создает дополнительное сопряжение в молекуле и вносит вклад в оптоэлектронные свойства.

Для достижения поставленной цели ставились следующие задачи:

1. с использованием метода окислительной полимеризации синтезировать новые гомополимеры на основе ТФА, отличающиеся типом боковых электроноакцепторных групп, вариантом заместителя при ней и наличием сопряженного спейсера;
2. исследовать химическое строение и молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров;
3. исследовать оптические, электрохимические, термические и структурные свойства полученных полимеров;
4. оценить возможности применения полученных полимеров на основе ТФА в качестве функциональных материалов в устройствах гибридной электроники.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Материалы

**Материалы для синтеза.** Трифениламин (ТФА), тетрафторборат три-*трет*-бутилфосфония, *трет*-бутоксид натрия, *трис*(дибензилиденацетон)дипалладий (0) ( $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ), *тетракис*(трифенилфосфин)палладий (0) ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ), 4-фторбензоилхлорид, тиофен (ABCR, Германия); дихлорид *бис*(дифенилфосфин)ферроцен)палладия(II) ( $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ ), дихлорид *бис*(дифенилфосфин)ферроцен)палладия(II) ( $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ ) (Clearsynth, Индия); *N*-бромсукцинимид (NBS), *n*-бутиллитий (*n*-BuLi, 2.5 М раствор в гексане), 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан (IPTMDOV), этилцианоацетат, безводный  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , малононитрил, 2-бромтиофен, пентафторбензоилхлорид, безводный  $\text{FeCl}_3$  (Sigma-Aldrich, США); *n*-толуолсульфокислота (Acros Organics BVBA, Бельгия); 1-бром-4-гексилбензол, 1-бром-4-фторбензол, *трис*(*о*-метоксифенил)фосфин, фенилборная кислота, *n*-бромбензол, NaH, трифторуксусный ангидрид, гексилцианоацетат, гексафторбензол (Macklin, Китай); ацетилхлоид, гептаноилхлорид (Aladin, Китай); 4-бром-*N,N*-дифениламин был получен по описанной ранее методике [90], (PiM Invest, Россия); 1М раствор HCl, аммиачная вода  $\text{NH}_4\text{OH}$  (массовая доля аммиака 25%), безводный  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , (ООО «Сигма Тек», Россия); ледяная уксусная кислота,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , NaOH (ООО «Спектр-Хим», Россия); триэтиламин, *N,N*-диметилпиридин-4-амин (АО «Вектон», Россия);  $\text{POCl}_3$  (ООО «НПО Экотек», Россия); Mg порошок (ООО «Ланхит», Россия). Хлороформ, петролейный эфир, ТГФ, толуол, дихлорметан (ДХМ), ДМФА, этилацетат, этанол, пиридин, диэтиловый эфир, гексан, нитробензол, ацетон, метанол очищали и осушали согласно известным методикам [256].

Все реакции проводили в инертной атмосфере аргона с использованием осушенных растворителей, если не указано другое.

Контроль прохождения реакций осуществляли методами тонкослойной хроматографии (ТСХ), ГПХ и  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии. ТСХ проводили с использованием тонкослойных пластинок «Sorbfil» (Имид, Россия). Препаративную колоночную хроматографию проводили с использованием силикагеля (диаметр 40-60 мкм, Merck, Германия).

**Материалы для изготовления перовскитных солнечных батарей *p-i-n* архитектуры.**  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (чистота >99%, «Реактивторг», Россия); иодид формамидиния (FAI, чистота >99.99%, Greatcell Solar, Австралия);  $\text{PbI}_2$  (чистота >99.9% ООО «Хемсинтез», Россия);  $\text{CsI}$  (чистота >99.99%, ООО «Ланхит», Россия); фуллерен- $\text{C}_{60}$  (чистота >99.5%, ООО «МСТ-Нано», Россия); батocupроин (чистота >99.8%, Osilla Inc., Великобритания);  $\text{Mxenes}$  ( $\text{Ti}_3\text{C}_2$ ) (Beijing Beike 2D materials, Китай). 2-Метоксиэтанол, ДМФА, *N*-метил-2-пирролидон (NMP), хлорбензол и изопропиловый спирт (Sigma-Aldrich, США). Все химические вещества использовались в полученном виде без дополнительной очистки.

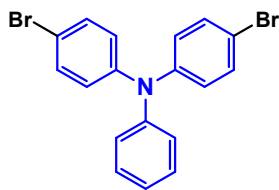
**Материалы для изготовления перовскитных солнечных батарей *n-i-p* архитектуры.**  $\text{PbBr}_2$  (чистота 99.8%, Sigma-Aldrich, США),  $\text{PbI}_2$  (чистота >99.99%, Ланхит, Россия); дисперсия  $\text{SnO}_2$  (15% в воде) (Alfa Aesar, США); иодид метиламмония (MAI, чистота 99.9%), иодид 2-фенилэтиламмония (PEAI, чистота 99.9%), поли(бис(4-фенил)(4-метилфенил)амин) (РТА, чистота 99.9%), [6,6]-фенил- $\text{C}_{61}$ -бутилакрилат ( $\text{PC}_{61}\text{BA}$ , чистота >99.9%) (ООО «ФОМатериалы», Россия). ДМФ, NMP, хлорбензол (Sigma-Aldrich, США), изопропиловый спирт, толуол (Acros, Бельгия). Все химические вещества использовались в полученном виде без дополнительной очистки.

**Материалы для изготовления металл-ионных батарей.** Металл литий (Li), углерод SUPER P (чистота >99 %), ПВДФ, NMP, гексафторфосфат лития ( $\text{LiPF}_6$ ), этиленкарбонат и этилметилкарбонат (Sigma-Aldrich, США). Все химические вещества использовались в полученном виде без дополнительной очистки.



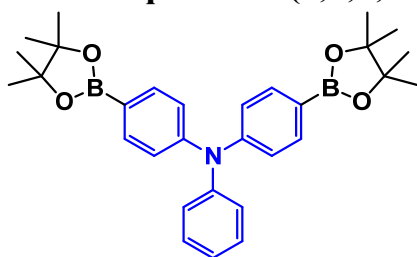
## 2.2. Методики синтеза соединений

### 4-Бром-*N*-(4-бромфенил)-*N*-фениланилин (M1.1).



(5.00 г, 20.4 ммоль) в 50 мл хлороформа и 50 мл ледяной уксусной кислоты, охлажденному до 0 °С, порционно добавили NBS (7.25 г, 40.8 ммоль). Реакцию проводили в течение 4 часов при 0 °С, затем еще 1 час при комнатной температуре. После завершения реакции к реакционной массе добавляли 100 мл хлороформа. Органическую фазу промывали водой (3 раза по 200 мл), отделяли, осушали над безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали на ротаторном испарителе. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – петролейный эфир) было получено соединение M1.1 в виде вязкой бесцветной жидкости (выход: 7.81 г, 95%). <sup>1</sup>H ЯМР (250 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 6.88–6.98 (перекрывающиеся пики, 4H); 7.00–7.11 (перекрывающиеся пики, 3H); 7.20–7.25 (перекрывающиеся пики, 1H); 7.26–7.39 (перекрывающиеся пики, 5H). <sup>13</sup>C ЯМР (125 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 115.43, 123.73, 124.59, 125.39, 129.52, 132.32, 146.53, 146.91. MALDI-MS: найдено m/z 402.85; рассчитано для [M]<sup>+</sup> 402.94.

### *N*-фенил-4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-*N*-(4-

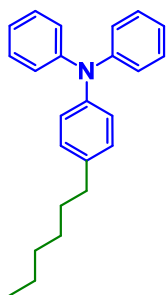


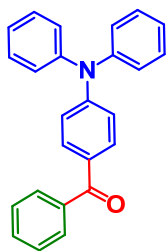
### (4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)фенил)анилин (M1.2).

К раствору соединения M1.1 (2.50 г, 62.0 ммоль) в 40 мл ТГФ медленно прикапали *n*-BuLi (6.45 мл, 161.2 ммоль) при –78 °С. После полного добавления, реакционную массу перемешивали при –78 °С в течение 2 часов. Затем одной порцией добавили к реакционной массе IPTMDOV (3.12 г, 167.4 ммоль) при –78 °С. После добавления реакционная масса перемешивалась при –78 °С еще в течение 30 минут, затем охлаждение убирали, и температура самопроизвольно поднималась до комнатной в течение 30 минут. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение ночи. После завершения реакции смесь нейтрализовали 16 мл 1М HCl, вливали 200 мл хлороформа. Органическую фазу промывали

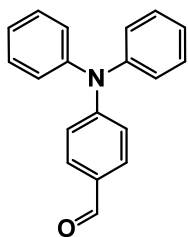
водой (3 раза по 200 мл), отделяли, осушали над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали на роторном испарителе. Очистку проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – петролейный эфир с добавлением этилацетата) с последующей перекристаллизацией в смеси хлороформа и этанола. Соединение M1.2 было получено в виде твердого белого вещества (выход: 1.29 г, 42%).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 1.32 (с, 24H); 7.01–7.14 (перекрывающиеся сигналы, 7H); 7.19–7.24 (перекрывающиеся сигналы, 1H); 7.25–7.31 (перекрывающиеся сигналы, 1H); 7.66 (д, 4H,  $J = 8.24$  Гц).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 25.35, 67.71, 118.14, 125.36, 126.34, 127.28, 129.57, 131.40, 145.39, 153.57, 182.25. MALDI-MS: найдено  $m/z$  497.21; рассчитано для  $[\text{M}]^+$  497.29.

**4-Гексил-*N,N*-дифениламин (M2).** Раствор 1-бром-4-гексилбензола (5.10 г, 21.1 ммоль), тетрафторбората три-*трет*-бутилфосфония (0.46 г, 1.6 ммоль), *трет*-бутоксид натрия (6.10 г, 63.4 ммоль) в 30 мл толуола в присутствии  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (0.29 г, 0.3 ммоль) перемешивали в течение 30 минут при комнатной температуре. Затем к реакционной массе медленно добавили раствор дифениламина (3.58 г, 21.1 ммоль) в 8 мл толуола и кипятили реакцию в течение 4 часов. После завершения реакции к реакционной массе добавляли 50 мл толуола. Органическую фазу промывали водой (3 раза по 200 мл), отделяли, осушали над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали на роторном испарителе. Полученный продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – петролейный эфир). Соединение M2 получено в виде вязкой прозрачной жидкости (выход: 6.50 г, 93%).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.89 (т, 3H,  $J = 6.72$  Гц); 1.22–1.41 (перекрывающиеся сигналы, 6H); 1.60 (т, 2H,  $J = 7.32$  Гц); 2.55 (т, 2H,  $J = 7.94$  Гц); 6.91–7.10 (перекрывающиеся сигналы, 10H); 7.18–7.25 (перекрывающиеся сигналы, 4H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 14.17, 22.68, 29.13, 31.55, 31.80, 35.44, 122.26, 123.72, 124.74, 129.14, 129.20, 137.86, 145.37, 148.08. MALDI-MS: найдено  $m/z$  329.03; рассчитано для  $[\text{M}]^+$  329.21.



**(4-(Дифениламин)фенил)(фенил)метанон (МЗ).**

ммоль) добавили бензоилхлорид (2.86 г, 20.4 ммоль), безводный  $\text{AlCl}_3$  (2.85 г, 21.4 ммоль) и 100 мл ДХМ. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 2.5 часов. По окончании реакции реакционную массу медленно переливали в воду, промывали водой (3 раза по 200 мл), органическую фазу отделяли, осушали над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – ДХМ : петролейный эфир = 1:1). Соединение МЗ получено в виде бледно-желтого порошка (выход: 4.4 г, 61%).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.00 (d, 2H,  $J = 9.16$  Гц), 7.07–7.21 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 7.27–7.37 (перекрывающиеся сигналы, 4H), 7.41–7.59 (перекрывающиеся сигналы, 3H), 7.66–7.79 (перекрывающиеся сигналы, 4H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 119.52, 124.61, 125.96, 128.09, 129.58, 131.64, 131.93, 138.47, 146.49, 151.90, 195.14. MALDI-MS: найдено  $m/z$  349.13; рассчитано  $[\text{M}]^+$  349.15.

**4-(Дифениламин)бензальдегид (1).**

ммоль) в 135 мл ДМФА при 0 °С по каплям добавили  $\text{POCl}_3$  (6.56 г, 42.8 ммоль) и перемешивали при 0 °С в течение 30 минут. Затем охлаждающую баню убирали и проводили реакцию при кипячении в течение 9 часов. По окончании реакции реакционную массу медленно переливали в воду, добавляли 200 мл этилацетата, промывали водой (3 раза по 200 мл), органическую фазу отделяли, осушали над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – этилацетат:петролейный эфир = 1:1). Соединение 1 получено в виде бледно-желтого порошка (выход: 8.00 г, 71%).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.00 (д, 2 H,  $J = 8.54$  Гц), 7.10–7.21 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 7.27–7.40 (перекрывающиеся сигналы, 4H), 7.67 (д, 2H,  $J = 8.85$  Гц), 9.80 (с, 1H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 119.48, 125.02, 126.26,

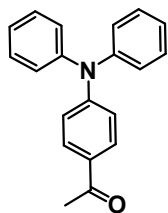
129.39, 129.65, 131.14, 146.28, 153.38, 190.05. MALDI-MS: найдено  $m/z$  272.96; рассчитано для  $[M]^+$  273.12.

**Этил(Z)-2-циано-3-(4-(дифениламин)фенил)акрилат (M4).** К раствору соединения (1) (1.65 г, 6.0 ммоль), этилцианоацетата (0.75 г, 6.6 ммоль) в 50 мл хлороформа добавили 1 мл триэтиламина. Реакционную массу кипятили в течение 8 ч. По окончании реакции реакцию массу промывали водой (3 раза по 200 мл), органическую фазу отделяли, осушали над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали на ротаторном испарителе. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – ДХМ). Соединение M4 получено в виде оранжевого порошка (выход: 2.0 г, 90%).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 1.37 (т, 3H,  $J = 7.32$  Гц), 4.33 (дд, 2H,  $J_1 = 7.02$  Гц,  $J_2 = 7.32$  Гц), 6.96 (д, 2H,  $J = 9.16$  Гц), 7.13–7.22 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 7.28–7.40 (перекрывающиеся сигналы, 4H), 7.34 (д, 2H,  $J = 8.54$  Гц), 8.08 (с, 1H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 13.87, 61.81, 97.52, 116.26, 118.94, 123.29, 125.17, 126.16, 129.48, 132.76, 145.55, 152.23, 153.49, 163.21. MALDI-MS: найдено  $m/z$  368.08; рассчитано для  $[M]^+$  368.15.

**Гексил(Z)-2-циано-3-(4-(дифениламино)фенил)акрилат (M5).** К раствору соединения (1) (1.60 г, 5.9 ммоль), гексилцианоацетата (1.09 г, 6.4 ммоль) в 48 мл хлороформа добавили 1 мл триэтиламина. Реакционную массу кипятили в течение 10 ч. По окончании реакции реакцию массу промывали водой (3 раза по 200 мл), органическую фазу отделяли, осушали над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали на ротаторном испарителе. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – ДХМ). Соединение M5 получено в виде вязкого оранжевого соединения (выход: 2.39 г, 96%).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.89 (т, 3H,  $J = 6.72$  Гц), 1.20–1.47 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 1.64–1.79 (м, 2H,  $m = 5$ ), 4.27 (т, 2H,  $J =$

6.71 Гц), 6.97 (д, 2H,  $J = 9.15$  Гц), 7.11–7.24 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 7.28–7.42 (перекрывающиеся сигналы, 4H), 7.84 (д, 2H,  $J = 8.85$  Гц), 8.07 (с, 1H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 14.03, 22.54, 25.51, 28.54, 31.41, 66.37, 97.32, 116.77, 119.14, 123.41, 125.51, 126.47, 129.81, 133.18, 145.71, 152.45, 153.98, 163.74. MALDI-MS: найдено  $m/z$  424.13; рассчитано для  $[\text{M}]^+$  424.22.

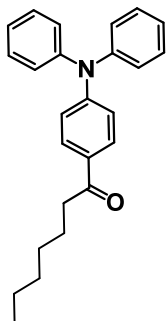
**1-(4-(Дифениламин)фенил)этан-1-он (2.1).** К раствору ТФА (4.00 г,



16.3 ммоль) в 40 мл ДХМ добавили  $\text{ZnCl}_2$  (4.40 г, 32.6 ммоль) и ацетилхлорид (1.40 г, 17.9 ммоль). Реакционную массу кипятили в течение 5 часов. По окончании реакции к реакционной массе добавляли 7 мл 1М  $\text{HCl}$ . Органическую фазу промывали водой (3

раза по 150 мл), отделяли, осушали над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали на ротаторном испарителе. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол, затем ДХМ) с последующей перекристаллизацией из циклогексана. Соединение 2.1 получено в виде бледно-желтого порошка (выход: 3.90 г, 83%).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 2.52 (с, 3H), 6.98 (д,  $J = 7.02$  Гц, 2H), 7.21–7.07 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 7.38–7.26 (перекрывающиеся сигналы, 4H), 7.79 (д, 2H,  $J = 7.77$  Гц).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 26.21, 119.67, 124.62, 125.95, 129.59, 129.79, 129.87, 146.49, 152.16, 196.47. MALDI-MS: найдено  $m/z$  287.09; рассчитано для  $[\text{M}]^+$  287.13.

**1-(4-(Дифениламин)фенил)гептан-1-он (2.2).** Соединение 2.2 было

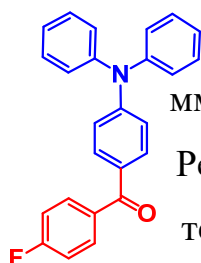


получено аналогично соединению (2.1) с использованием ТФА (3.00 г, 12.2 ммоль),  $\text{ZnCl}_2$  (3.30 г, 24.5 ммоль), гептаноилхлорида (2.00 г, 13.5 ммоль), ДХМ (30 мл). Очистку проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол).

Соединение 2.2 получено в виде бледно-желтой вязкой жидкости (выход: 2.80 г, 64%).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.88 (т, 3H,  $J = 6.71$  Гц), 1.23–1.42 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 1.63–1.80 (м, 2H,  $m = 5$ ), 2.86 (т, 2H,  $J = 8.85$  Гц), 6.98 (д,  $J = 8.85$  Гц, 2H), 7.19–7.07 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 7.37–7.26 (перекрывающиеся сигналы, 4H),

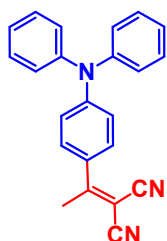
7.79 (д, 2H,  $J = 8.85$  Гц).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 14.02, 22.51, 24.69, 29.12, 31.66, 38.19, 119.81, 124.50, 125.87, 129.54, 129.59, 129.72, 146.54, 151.94, 198.95. MALDI-MS: найдено  $m/z$  357.17; рассчитано для  $[\text{M}]^+$  357.21.

**[4-(Дифениламин)фенил](4-фторфенил)метанон (2.3, M12).** К ТФА



(1.5 г, 6.1 ммоль) добавили 4-фторбензоилхлорид (0.97 г, 6.1 ммоль), безводный  $\text{AlCl}_3$  (0.86 г, 6.4 ммоль) и 30 мл ДХМ. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 4.5 часов. По окончании реакции реакционную массу медленно переливали в воду, промывали водой (3 раза по 150 мл), органическую фазу отделяли, осушали над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – ДХМ:петролейный эфир = 1:1). Соединение 2.3 (M12) получено в виде бледно-желтого порошка (выход: 1.58 г, 70%).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 6.96–7.03 (д, 2H,  $J = 8.85$  Гц), 7.09–7.20 (м, 8H,  $m = 7$ ), 7.28–7.36 (м, 4H,  $m = 4$ ), 7.62–7.68 (д, 2H,  $J = 8.85$  Гц), 7.76–7.84 (м, 2H,  $m = 6$ ),  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 114.75, 115.03, 119.31, 124.42, 125.74, 129.32, 131.46, 131.73, 131.85, 134.50, 134.53, 146.30, 151.77, 163.01, 166.37, 193.24. MALDI-MS: найдено  $m/z$  367.14; рассчитано для  $[\text{M}]^+$  367.14.

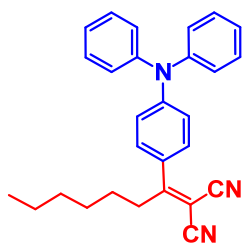
**2-(1-(4-(Дифениламин)фенил)этилиден)малононитрил (M7).** Раствор



соединения (2.1) (1.74 г, 6.1 ммоль), малононитрила (1.20 г, 18.2 ммоль) в 18 мл пиридина кипятили с использованием микроволнового облучения в течение 4 часов. Затем дополнительно вносили еще 0.38 г малононитрила и кипятили реакцию в течение 2 часов в тех же условиях. По окончании реакции пиридин отгоняли при пониженном давлении. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – ДХМ) было получено соединение M7 в виде оранжевого порошка (выход: 1.75 г, 86%).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 2.58 (с, 3H), 6.98 (дд, 2H,  $J_1 = 2.06$  Гц,  $J_2 = 8.95$  Гц), 7.14–7.21 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 7.30–7.38 (перекрывающиеся сигналы, 4H), 7.53 (дд, 2H,  $J_1 = 2.06$  Гц,  $J_2 = 8.95$  Гц).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.):

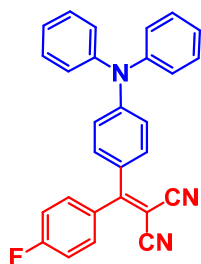
23.33, 79.70, 113.95, 114.22, 118.98, 125.26, 126.26, 126.59, 129.49, 129.74, 145.76, 151.92, 172.70. MALDI-MS: найдено  $m/z$  335.11; рассчитано для  $[M]^+$  335.14.

**2-(1-(4-(Дифениламин)фенил)гептилиден)малононитрил (M8).**



Соединение M8 было получено аналогично M7 с использованием соединения (2.2) (1.57 г, 4.4 ммоль), малононитрила (0.87 г, 13.2 ммоль) и 16 мл пиридина. Реакционную массу кипятили в течение 16 часов. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – ДХМ) было получено соединение M8 в виде вязкой оранжевой жидкости (выход: 1.50 г, 84%).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.87 (т, 3H,  $J = 6.97$  Гц), 1.22–1.41 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 1.44–1.56 (м, 2H,  $m = 5$ ), 2.90 (т, 2H,  $J = 7.89$  Гц), 6.98 (д, 2H,  $J = 8.99$  Гц), 7.12–7.22 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 7.30–7.39 (перекрывающиеся сигналы, 4H), 7.45 (д, 2H,  $J = 8.99$  Гц).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 13.63, 22.11, 28.66, 28.93, 30.98, 36.57, 79.84, 113.49, 113.93, 118.92, 124.97, 125.48, 126.06, 129.24, 129.50, 145.69, 151.53, 177.91. MALDI-MS: найдено  $m/z$  405.11; рассчитано для  $[M]^+$  405.22.

**2-((4-(Дифениламин)фенил)(4-фторфенил)метилен)малононитрил (M9).**

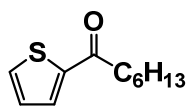


Соединение M9 было получено аналогично M7 и M8 с использованием соединения (1.35 г, 3.7 ммоль), малононитрила (0.73 г, 11.1 ммоль) и 27 мл пиридина. После кипячения реакционной смеси в течение 11.5 ч дополнительно вносили 0.50 г малононитрила и продолжали кипячение еще 10 ч. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – ДХМ) с последующей перекристаллизацией в смеси ДХМ и петролейного эфира получено соединение M9 в виде оранжевого порошка (выход: 1.34 г, 87%).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 6.87–6.96 (д, 2H,  $J = 9.16$  Гц), 7.09–7.24 (перекрывающиеся пики, 8H), 7.26–7.40 (перекрывающиеся пики, 6H), 7.40–7.52 (перекрывающиеся пики, 2H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 114.95, 115.15, 115.96, 116.25, 118.24, 125.70, 126.31, 126.60, 129.89, 132.61, 132.65,



132.73, 132.92, 133.04, 145.53, 152.54, 163.24, 166.61, 172.29. MALDI-MS: найдено  $m/z$  415.09; рассчитано для  $[M]^+$  415.15.

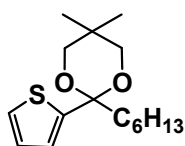
**1-(Тиофен-2-ил)гептан-1-он (3).** К раствору тиофена (9.00 г, 107.0



ммоль) в 63 мл толуола при 0 °С добавили гептаноилхлорид (15.20 г, 102.0 ммоль) и медленно прикапали  $\text{SnCl}_4$  (29.90 г, 115.0

моль). Реакционную смесь перемешивали в течение 12 часов при комнатной температуре. После завершения реакции к реакционной массе добавляли 100 мл ДХМ. Органическую фазу промывали водой (3 раза по 150 мл), отделяли, осушали над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали на роторном испарителе. Соединение 3 в виде тёмно-коричневой жидкости использовали без дополнительной очистки (выход: 19.00 г, 95 %).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.88 (т, 3H,  $J = 6,7$  Гц), 1.28–1.41 (перекрывающиеся пики, 6H), 1.73 (м, 2H,  $m = 5$ ), 2.88 (т, 2H,  $J = 7.3$  Гц), 7.12 (дд, 1H,  $J_1 = 3,7$  Гц,  $J_2 = 4.9$  Гц), 7.60 (дд, 1H,  $J_1 = 1.2$  Гц,  $J_2 = 4.9$  Гц), 7.69 (дд, 1H,  $J_1 = 1.2$  Гц,  $J_2 = 3.7$  Гц).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 13.82, 22.37, 24.71, 28.92, 31.50, 39.46, 127.83, 131.36, 132.94, 144.61, 193.18.

**2-гексил-5,5-диметил-2-тиофен-2-ил-[1,3]-диоксан (4).** Раствор



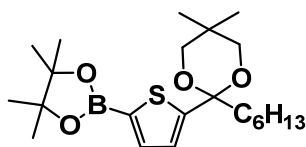
соединения (3) (17.0 г, 86.7 ммоль), *n*-толуолсульфокислоты (1.20 г, 6.3 ммоль), 2,2-диметил-1,3-пропандиола (27.0 г, 260.0 ммоль) в 170 мл сухого бензола кипятили в течение 20 часов. По

окончании реакции реакционную смесь охлаждали и вносили в нее несколько капель триэтиламина. Органическую фазу промывали водой (3 раза по 200 мл), отделяли, осушали над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали на роторном испарителе. Очистку полученного продукта проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол) с получением чистого соединения 4 в виде вязкой коричневой жидкости (выход: 22.90 г, 81%).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.62 (с, 3H), 0.83 (т, 3H,  $J = 6.7$  Гц), 1.17–1.29 (перекрывающиеся сигналы, 9H), 1.40 (м, 2H,  $m = 5$ ,  $J = 7.3$  Гц), 1.83 (т, 2H,  $J = 7.3$  Гц), 3.37 (д, 2H,  $J = 11.0$  Гц), 3.66 (д, 2H,  $J = 11.0$  Гц), 6.92–7.04 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 7.27 (дд, 1H,  $J_1 = 1.2$ ,  $J_2 = 4.3$  Гц).  $^{13}\text{C}$  ЯМР



(125 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 14.07, 21.90, 22.59, 22.83, 23.10, 29.28, 31.81, 45.21, 71.77, 100.49, 125.49, 126.07, 126.70, 144.67.

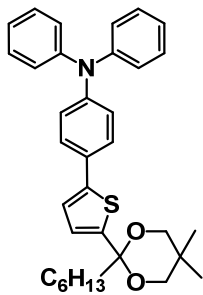
**2-гексил-5,5-диметил-2-[5-(4,4,5,5-тетраметил-[1,3,2]-**



**диоксиборолан-2-ил)-тиофен-2-ил]-[1, 3]-диоксан (5).**

К раствору соединения (4) (9.00 г, 31.9 ммоль) в 135 мл сухого ТГФ при –78 °С добавляли по каплям *n*-BuLi (12.7 мл, 31.9 ммоль). Реакционную массу перемешивали в течение 1 часа при –78 °С, затем добавляли IPTMDOB (5.90 г, 31.9 ммоль) одной порцией при той же температуре. Затем охлаждающую баню убирали и перемешивание продолжали в течение 1 часа. После завершения реакции к реакционной смеси добавляли 200 мл диэтилового эфира, 150 мл воды и 1М HCl до нейтральной среды. Органическую фазу отделяли, промывали дистиллированной водой (3 раза по 200 мл), сушили над безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали на ротормном испарителе. После высушивания получили продукт в виде бесцветной жидкости (выход: 10.40 г, 80%). <sup>1</sup>H ЯМР (250 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 0.69 (с, 3H), 0.82 (т, 3H, *J* = 6.7 Гц), 1.17–1.41 (перекрывающиеся пики, 24H), 1.82 (т., 2H, *J* = 7.3 Гц), 3.36 (д, 2H, *J* = 11.0 Гц), 3.64 (д, 2H, *J* = 11.0 Гц), 7.02 (д, 1H, *J* = 3.7 Гц), 7.51 (д, 1H, *J* = 3.1 Гц). <sup>13</sup>C ЯМР (125 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 21.84, 22.59, 22.78, 23.08, 24.75, 29.28, 29.79, 31.78, 45.16, 71.86, 84.08, 100.61, 127.60, 136.96, 152.06.

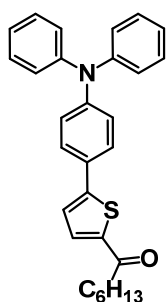
**4-(5-(2-Гексил-5,5-диметил-1,3-диоксан-2-ил)тиофен-2-ил)-*N,N*-**



**дифениланилин (6).** К дегазированному раствору соединения (5) (5.60 г, 13.6 ммоль) и 4-бром-*N,N*-дифениламина (3.5 г, 10.8 ммоль) в смеси толуол/этанол (70/7 мл) и 10 мл 2М водного раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> добавили Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (400 мг, 3.42 ммоль). Реакционную смесь кипятили в течение 10 ч, затем охлаждали

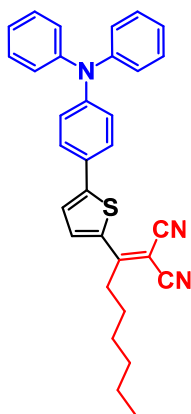
до комнатной температуры и выливали в 100 мл воды и 70 мл толуола. Органическую фазу промывали водой (3 раза по 150 мл), отделяли, осушали над безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали на ротормном испарителе. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент –

толуол:петролейный эфир = 1:2) с получением чистого соединения 6 в виде вязкой желтой жидкости. (выход: 3.40 г, 60%).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.64 (с, 3H), 0.84 (т, 3H,  $J = 6.7$  Гц), 1.19 (с, 3H), 1.37–1.51 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 1.76–1.88 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 3.42 (д, 6H,  $J = 11.0$  Гц), 3.70 (д, 2H,  $J = 10.7$  Гц), 6.92 (д, 1H,  $J = 6.8$  Гц), 7.00–7.11 (перекрывающиеся сигналы, 8H), 7.24–7.35 (перекрывающиеся сигналы, 5H), 7.56 (д, 2H,  $J = 6.4$  Гц).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $\delta$ , м.д.): 14.99, 22.70, 23.68, 23.90, 24.53, 29.71, 29.97, 30.22, 30.48, 30.67, 30.74, 30.94, 30.99, 31.25, 33.23, 46.43, 72.90, 101.60, 123.58, 124.76, 125.01, 125.91, 127.78, 128.80, 130.00, 130.94, 144.72, 145.48, 148.80, 149.01, 206.70. MALDI-MS: найдено  $m/z$  525.09; рассчитано для  $[\text{M}]^+$  525.27.



**1-[5-(4-Дифениламинфенил)тиофен-2-ил]гексен-1-он (7).** К раствору соединения (6) (2.70 г, 5.1 ммоль) в 50 мл ТГФ добавляли 7 мл 1М HCl, после чего реакционную смесь кипятили в течение 4 часов. После завершения реакции к реакционной смеси добавляли 50 мл диэтилового эфира, органическую фазу промыли водой (3 раза по 100 мл), отделяли, осушали над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , упаривали на ротационном испарителе и сушили при низком давлении с получением соединения 7 в виде жёлтого порошка (выход: 2.00 г, 91%).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.94 (т, 3H,  $J = 6.8$  Hz), 1.23–1.54 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 1.70–1.85 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 2.91 (т, 2H,  $J = 7.7$  Гц), 7.04–7.22 (перекрывающиеся сигналы, 8H), 7.32 (т, 4H,  $J = 7.4$  Hz), 7.64 (д, 2H,  $J = 8.6$  Гц), 7.67 (д, 1H,  $J = 3.7$  Гц).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 13.61, 22.06, 24.52, 28.60, 31.17, 38.54, 76.15, 76.15, 76.58, 77.00, 122.21, 122.24, 123.18, 124.52, 126.28, 126.56, 128.97, 132.42, 141.51, 146.62, 148.18, 152.01, 192.87. MALDI-MS: найдено  $m/z$  439.06; рассчитано для  $[\text{M}]^+$  439.20.

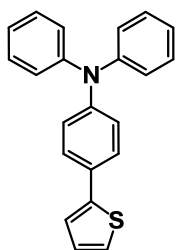
**{4-[5-(2-Гексил-1,1-дицианоэт-1-ен-2-ил)-2-**



**тиенил]фенил}дифениламин (M10).** Раствор соединения (7) (1.80 г, 4.2 ммоль), малононитрила (0.84 г, 12.6 ммоль) в 37 мл пиридина кипятили с использованием микроволнового облучения в течение 6 часов. Затем дополнительно вносили еще 0.26 г малононитрила и кипятили реакцию в течение 6 часов в тех же условиях. По окончании реакции пиридин отгоняли при пониженном давлении. После очистки методом колоночной

хроматографии на силикагеле (элюент – ДХМ) с последующим переосаждением из раствора в ТГФ гексаном было получено соединение M10 в виде красного порошка (выход: 1.70 г, 87%).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.85–0.94 (перекрывающиеся сигналы, 3H), 1.25–1.50 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 1.63–1.78 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 2.92 (т, 2H,  $J = 7.63$  Гц), 7.01–7.17 (перекрывающиеся сигналы, 8H), 7.26–7.35 (перекрывающиеся сигналы, 5H), 7.50 (дд, 1H,  $J_1 = 8.9$  Гц; 1H,  $J_2 = 4.3$  Гц), 8.01 (д, 1H,  $J = 2.4$  Гц).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 13.53, 21.98, 28.75, 30.04, 30.82, 75.24, 76.15, 76.58, 77.00, 113.66, 114.43, 121.59, 123.39, 123.63, 124.75, 124.84, 126.83, 129.06, 134.46, 134.92, 146.30, 148.97, 153.77, 166.22. MALDI-MS: найдено  $m/z$  486.99; рассчитано для  $[\text{M}]^+$  487.67.

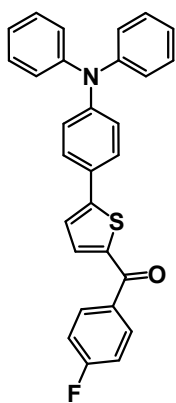
**Дифенил[4-(2-тиенил)фенил]амин (8).** Раствор 2-бромтиофена (5.30 г,



32.8 ммоль) в 51 мл ТГФ по каплям добавляли к суспензии магния (0.82 г, 33.8 ммоль) в 5 мл ТГФ. Реактив Гриньяра кипятили в течение 2 ч, затем охлаждали до комнатной температуры и по каплям добавляли к раствору 4-бром-*N,N*-дифениламина (7.00 г, 21.6 ммоль) и  $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$  (0.11 г, 1.0 ммоль) в 51 мл ТГФ при 0 °С. После добавления реактива Гриньяра охлаждающую баню убирали и продолжали перемешивание при комнатной температуре в течение 12 ч. После завершения реакции смесь выливали в 300 мл дистиллированной воды и добавляли 200 мл диэтилового эфира. Органическую фазу промывали водой (3 раза по 200 мл), отделяли, осушали над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали на роторном

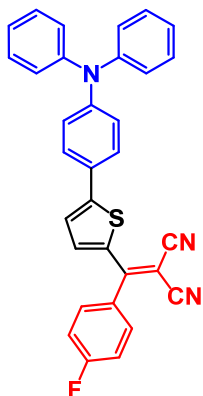
испарителе. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент толуол : гексан = 1:12) с последующим переосаждением из раствора ТГФ этанолом с получением чистого соединения 8 в виде белого твердого вещества (выход: 5.45 г, 77%).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.01-7.16 (перекрывающиеся сигналы, 9H), 7.20-7.32 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 7.47 (д, 2H,  $J = 8.66$  Гц).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 122.21, 123.01, 123.75, 124.00, 124.41, 126.70, 127.97, 128.51, 129.29, 144.24, 147.17, 147.47. MALDI-MS: найдено  $m/z$  327.10; рассчитано для  $[\text{M}]^+$  327.45.

**{5-[4-(Дифениламин)фенил]-2-тиенил}(4-фторфенил)метанон (9).** К



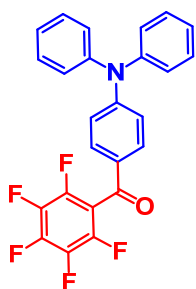
раствору соединения (8) (2.50 г, 7.6 ммоль) в 75 мл сухого ТГФ при  $-78$  °С по каплям добавляли *n*-BuLi (3.1 мл, 7.6 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 1 часа при  $-78$  °С, после чего одной порцией добавляли 4-фторбензоилхлорид (1.45 г, 9.2 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при  $-78$  °С, затем убирали охлаждающую баню и продолжали перемешивание при комнатной температуре в течение 1 ч. После

завершения реакции к реакционной смеси добавляли 150 мл диэтилового эфира, 100 мл воды и 7.6 мл 1М HCl. Органическую фазу промывали водой (3 раза по 100 мл), отделяли, осушали над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали на ротаторном испарителе. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – ДХМ) с переосаждением из раствора в ДХМ петролейным эфиром с получением чистого соединения 9 в виде зеленого твердого вещества (выход: 2.40 г, 70%).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.04–7.24 (перекрывающиеся сигналы, 10H), 7.25–7.33 (перекрывающиеся сигналы, 5H), 7.48–7.59 (перекрывающиеся сигналы, 3H), 7.85–7.94 (перекрывающиеся сигналы, 2H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 115.28, 115.57, 122.57, 122.65, 123.75, 125.10, 127.14, 129.40, 131.37, 131.50, 135.70, 140.93, 147.13, 148.97, 153.57, 163.45, 168.81, 186.08. MALDI-MS: найдено  $m/z$  449.12; рассчитано для  $[\text{M}]^+$  449.55.

**(4-{5-[1,1-дициано(4-фторфенил)метил]-2-**

**тиенил}фенил)дифениламин (M11).** Раствор соединения (9) (1.05 г, 2.3 ммоль), малононитрила (0.46 г, 7.0 ммоль) в 21 мл пиридина кипятили с использованием микроволнового облучения в течение 19 часов. Затем дополнительно вносили еще 0.09 г малононитрила и кипятили реакцию в течение 4 часов в тех же условиях. По окончании реакции пиридин отгоняли при пониженном давлении. После очистки методом колоночной

хроматографии на силикагеле (элюент – ДХМ) с последующим переосаждением из раствора в ДХМ петролейным эфиром было получено соединение M11 в виде красного порошка (выход: 0.96 г, 82%).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.00 (2H,  $J = 8.9$  Гц), 7.07–7.15 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 7.17–7.24 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 7.26–7.33 (перекрывающиеся сигналы, 5H), 7.43–7.50 (перекрывающиеся сигналы, 4H), 7.64 (д, 1H,  $J = 4.3$  Гц).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 75.30, 114.32, 114.81, 115.96, 116.25, 121.81, 123.66, 124.18, 124.96, 125.36, 127.33, 129.51, 131.71, 131.82, 132.03, 132.08, 135.71, 138.67, 146.64, 149.65, 156.54, 162.79, 162.84, 166.15. MALDI-MS: найдено  $m/z$  497.10; рассчитано для  $[\text{M}]^+$  497.60.

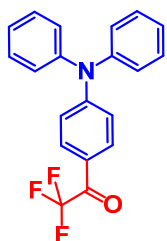
**[4-(Дифениламин)фенил](пентафторфенил)метанон (M13).** Раствор

ТФА (4.00 г, 16.3 ммоль), пентафторбензоилхлорида (3.70 г, 16.3 ммоль), безводного  $\text{AlCl}_3$  (2.30 г, 17.1 ммоль) в 80 мл сухого ДХМ перемешивали при комнатной температуре в инертной атмосфере в течение 4 ч. Затем реакционную смесь медленно переливали в дистиллированную воду (200 мл), органическую

фазу промывали дистиллированной водой (3 раза по 100 мл), отделяли, осушали над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали на роторном испарителе. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент ДХМ:петролейный эфир = 1:1) с последующей переосаждением из раствора в ТГФ петролейным эфиром было получено соединение M13 в виде светло-желтого порошка (выход: 3.74 г, 51%).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 6.97–

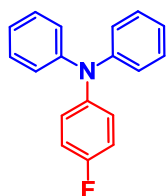
6.88 (д, 2H,  $J = 9.15$  Гц), 7.24–7.13 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 7.43–7.27 (т, 4H,  $J = 7.93$  Гц), 7.68–7.58 (д, 2H,  $J = 8.85$  Гц).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 114.35, 118.14, 125.36, 126.34, 127.28, 129.57, 131.40, 135.55, 138.88, 140.19, 141.64, 143.41, 144.96, 145.39, 153.57, 182.25. MALDI-MS: найдено  $m/z$  438.98; рассчитано для  $[\text{M}]^+$  439.10.

**1-[4-(Дифениламин)фенил]-2,2,2-трифторэтанон (M14).** Раствор ТФА



(5.00 г, 20.4 ммоль), *N,N*-диметилпиридин-4-амин (2.50 г, 20.4 ммоль) в 64 мл сухого ДХМ охлаждали до 0 °С, затем добавляли трифторуксусный ангидрид (4.3 г, 20.4 ммоль) и порционно безводный  $\text{AlCl}_3$  (6.50 г, 9.7 ммоль). Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в инертной атмосфере в течение 2 ч. Затем реакционную смесь медленно гасили дистиллированной водой (200 мл), органическую фазу промывали дистиллированной водой (3 раза по 100 мл), отделяли, осушали над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали на ротаторном испарителе. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент ДХМ:петролейный эфир = 1:1) было получено соединение M14 в виде светло-желтого порошка (выход: 5.12 г, 74%).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 6.99–6.89 (д, 2H,  $J = 9.16$  Гц), 7.24–7.14 (м, 6H,  $m = 6$ ), 7.43–7.31 (м, 4H,  $m = 6$ ), 7.92–7.82 (д, 2H,  $J = 9.76$  Гц).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 111.11, 114.97, 117.90, 118.84, 121.20, 122.70, 125.50, 126.41, 129.57, 131.66, 145.31, 153.80, 177.72. MALDI-MS: найдено  $m/z$  341.09; рассчитано для  $[\text{M}]^+$  341.10.

**4-Фтор-*N,N*-дифениламин (M15).** Раствор 1-бром-4-фторбензола (1.0 г,



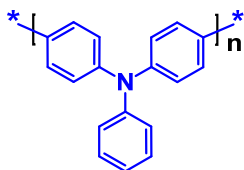
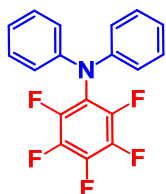
5.7 ммоль), тетрафторбората три-*трет*-бутилфосфония (0.12 г, 5.7 ммоль), *трет*-бутоксид натрия (1.65 г, 17.1 ммоль) в 7 мл толуола в присутствии  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (0.08 г, 0.1 ммоль) перемешивали в течение 30 минут при комнатной температуре. Затем к реакционной массе медленно добавили раствор дифениламина (0.97 г, 5.7 ммоль) в 1.5 мл толуола и кипятили реакцию в течение 2.5 часов. После завершения реакции к реакционной массе добавляли 50 мл толуола. Органическую фазу промывали

водой (3 раза по 100 мл), отделяли, осушали над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали на ротормном испарителе. Полученный продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – петролейный эфир). Соединение M15 получено в виде белого твердого вещества (выход: 1.30 г, 83%).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 6.90–7.11 (перекрывающиеся сигналы, 10H), 7.18–7.24 (перекрывающиеся сигналы, 3H), 7.25–7.28 (перекрывающиеся сигналы, 1H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 115.58, 115.88, 122.28, 123.33, 126.12, 126.22, 128.94, 143.70, 147.72, 157.12, 160.35. MALDI-MS: найдено  $m/z$  363.07; рассчитано для  $[\text{M}]^+$  363.11.

**2,3,4,5,6-Пентафтор-N,N-дифениланилин (M16).** К суспензии гидрида натрия (1.28 г, 53.2 ммоль) в 4 мл ДМФА по каплям добавляли раствор дифениламина (3.00 г, 17.7 ммоль) в 15 мл ДМФА. К полученной смеси по каплям добавляли 8.2 мл гексафторбензола.

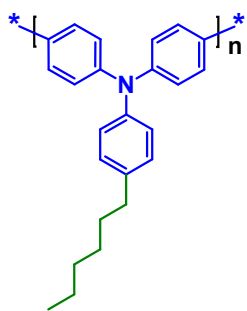
Реакционную массу перемешивали при температуре 30 °C в течение 3.5 часов. После завершения реакции к реакционной массе добавляли 100 мл дистиллированной воды. Органическую фазу промывали водой (3 раза по 100 мл), отделяли, осушали над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали на ротормном испарителе. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – петролейный эфир) получено соединение M16 в виде белого твердого вещества (выход: 4.20 г, 71%).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 6.94–7.11 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 7.23–7.25 (перекрывающиеся сигналы, 1H), 7.25–7.32 (перекрывающиеся сигналы, 3H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 121.15, 123.22, 129.12, 145.47. MALDI-MS: найдено  $m/z$  335.06; рассчитано для  $[\text{M}]^+$  335.07.

**Политрифениламин (P1).** К смеси мономеров M1.1 (0.53 г, 13.1 ммоль) и M1.2 (0.65 г, 13.1 ммоль) добавили *трис*(*о*-метоксифенил)фосфин (0.007 г, 0.20 ммоль) и  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (0.006 г, 0.07 ммоль). Затем внесли 13 мл толуола, 1.3 мл этанола и 2 мл 2М водного раствора  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Реакционную массу кипятили в течение 6 часов при перемешивании. После этого добавили 0.025 г фенолборной



кислоты и прокипятили реакционную массу при перемешивании в течение 20 минут, затем внесли 0.080 г *n*-бромбензола и прокипятили реакционную массу еще в течение 20 минут. По окончании реакции в реакционную массу добавляли 30 мл метанола, перемешивали в течение 10 минут, затем отфильтровывали осадок. Полимер очищали экстракцией в этаноле и толуоле. Затем весь продукт был растворен в хлороформе, после чего раствор полимера отфильтровали от нерастворимой фракции. На заключительной стадии очистки полученный продукт был пропущен через слой силикагеля (элюент – хлороформ), упарен на роторном испарителе и высушен в вакуумном сушильном шкафу при 70 °С. Полимер был получен в виде твердого светло-желтого продукта (выход: 0.09 г, 28%). <sup>1</sup>H ЯМР (250 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 6.93–7.22 (перекрывающиеся сигналы, 8H), 7.26–7.32 (перекрывающиеся сигналы, 1H), 7.38–7.51 (перекрывающиеся сигналы, 1H). <sup>13</sup>C ЯМР (125 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 122.81, 122.81, 122.97, 124.06, 124.22, 124.29, 124.43, 127.33, 129.24, 129.29, 129.40, 134.81, 146.58, 147.56. Рассчитано (%) для [C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N]<sub>n</sub>: C, 88.86; H, 5.39; N, 5.76. Найдено: C, 86.55; H, 5.55; N, 5.32.

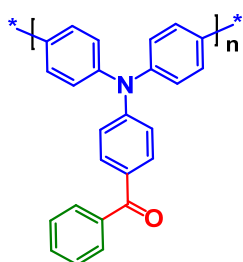
**Поли(4-гексил-*N,N*-дифениламин) (P2).** К мономеру M2 (2.00 г, 6.1 ммоль) добавили FeCl<sub>3</sub> (2.46 г, 15.2 ммоль) и 15 мл нитробензола. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 7 суток, затем добавили дополнительное количество (0.50 г) FeCl<sub>3</sub> и продолжали перемешивание в течение 2 суток. По окончании реакции к реакционной массе добавили 10 мл этанола, перемешивали в течение 10 минут, затем отфильтровывали осадок. Затем осадок промывали последовательно 1М HCl и аммиачной водой. Очистку проводили методом переосаждения из раствора в хлороформе этанолом. На заключительной стадии очистки полученный продукт был пропущен через слой силикагеля (элюент – хлороформ), упарен на роторном испарителе и высушен в вакуумном сушильном шкафу при 100 °С. Полимер был получен в виде твердого темно-зеленого продукта (выход: 0.94 г, 47%). <sup>1</sup>H ЯМР (250 МГц,





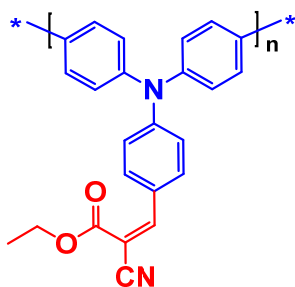
$\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.88 (т, 3H,  $J = 6.72$  Гц), 1.23–1.44 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 1.53–1.68 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 2.56 (т, 2H,  $J = 6.41$  Гц), 7.00–7.21 (перекрывающиеся сигналы, 8H), 7.30–7.57 (перекрывающиеся сигналы, 4H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 14.16, 22.67, 29.13, 31.54, 31.79, 35.46, 123.81, 124.93, 127.24, 129.29, 134.51, 138.11, 145.10, 146.74. Рассчитано (%) для  $[\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}]_n$ : С, 88.03; Н, 7.70; N, 4.28. Найдено: С, 87.90; Н, 7.74; N, 4.18.

**Поли((4-(дифениламин)фенил)(фенил)метанон) (P3).** К мономеру



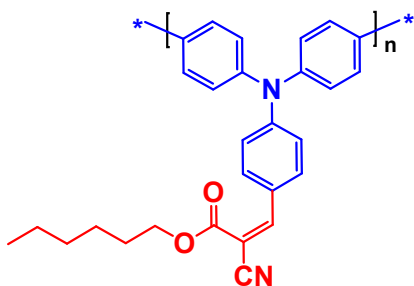
МЗ (0.80 г, 2.3 ммоль) добавили  $\text{FeCl}_3$  (0.94 г, 5.8 ммоль) и 8 мл нитробензола. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 4 суток, затем на 5–8 сутки последовательно добавляли дополнительное количество (по 0.10 г)  $\text{FeCl}_3$  и продолжали перемешивание еще в течение 4 суток. По окончании реакции к реакционной массе добавили 10 мл этанола, перемешивали в течение 10 минут, затем отфильтровывали осадок. Затем осадок промывали последовательно 1М  $\text{HCl}$  и аммиачной водой. Полимер очищали последовательной экстракцией в этаноле, ацетоне и толуоле при кипячении. На заключительной стадии очистки полученный продукт был пропущен через слой силикагеля (элюент – хлороформ), упарен на ротаторном испарителе и высушен в вакуумном сушильном шкафу при 100 °С. Полимер был получен в виде твердого желто-зеленого продукта (выход: 0.38 г, 48%).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.06–7.20 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 7.25–7.35 (перекрывающиеся сигналы, 4H), 7.40–7.65 (перекрывающиеся сигналы, 7H), 7.70–7.83 (перекрывающиеся сигналы, 4H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 120.23, 125.68, 127.61, 127.85, 129.31, 130.22, 131.41, 131.66, 136.20, 138.22, 145.47, 151.26, 194.67. Рассчитано (%) для  $[\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{NO}]_n$ : С, 86.43; Н, 4.93; N, 4.03. Найдено: С, 86.16; Н, 5.11; N, 3.93.

**Поли(этил(Z)-2-циано-3-(4-(дифениламин)фенил)акрилат) (P4).**



к мономеру М4 (0.90 г, 2.4 ммоль) добавили  $\text{FeCl}_3$  (0.99 г, 6.1 ммоль) и 9 мл нитробензола. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 4 суток. По окончании реакции к реакционной массе добавили 10 мл этанола, перемешивали в течение 10 минут, затем отфильтровывали осадок. Затем осадок промывали последовательно 1М  $\text{HCl}$  и аммиачной водой (массовая доля аммиака: 12.5%). Очистку проводили методом экстракции в ацетоне при кипячении. На заключительной стадии очистки полученный продукт был пропущен через слой силикагеля (элюент – хлороформ), упарен на роторном испарителе и высушен в вакуумном сушильном шкафу при 100 °С. Полимер был получен в виде твердого красного продукта (выход: 0.52 г, 58%).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 1.29–1.47 (перекрывающиеся сигналы, 3H), 4.26–4.48 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 6.92–7.11 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 7.11–7.27 (перекрывающиеся сигналы, 4H), 7.34–7.73 (перекрывающиеся сигналы, 4H), 7.77–8.08 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 8.07–8.22 (перекрывающиеся сигналы, 1H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 14.13, 62.20, 97.86, 116.57, 120.00, 124.00, 126.36, 128.06, 129.77, 133.05, 136.99, 144.87, 151.88, 153.74, 163.38. Рассчитано (%) для  $[\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2]_n$ : C, 78.76; H, 6.10; N, 7.07. Найдено: C, 78.64; H, 5.94; N, 7.19.

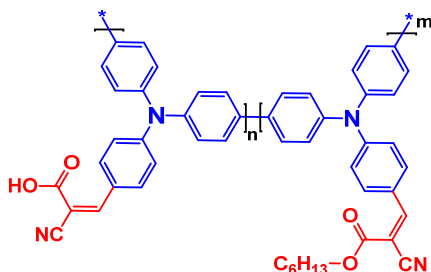
**Поли(гексил(Z)-2-циано-3-(4-(дифениламин)фенил)акрилат) (P5).**



К мономеру М5 (1.00 г, 2.4 ммоль) добавили  $\text{FeCl}_3$  (0.96 г, 5.8 ммоль) и 10 мл нитробензола. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 4 суток. По окончании реакции к реакционной массе добавили 10 мл этанола, перемешивали в течение 10 минут, затем отфильтровывали осадок. Затем осадок промывали последовательно 1М  $\text{HCl}$  и аммиачной водой. Очистку проводили методом экстракции в ацетоне при кипячении. На

заключительной стадии очистки полученный продукт был пропущен через слой силикагеля (элюент – хлороформ), упарен на роторном испарителе и высушен в вакуумном сушильном шкафу при 100 °С. Полимер был получен в виде твердого красного продукта (выход: 0.59 г, 59%).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.84–0.92 (перекрывающиеся сигналы, 3H), 1.23–1.40 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 1.64–1.82 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 4.17–4.40 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 6.81–7.23 (перекрывающиеся сигналы, 4H), 7.25–7.45 (перекрывающиеся сигналы, 3H), 7.50–7.69 (перекрывающиеся сигналы, 3H), 7.77–8.00 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 8.04–8.17 (перекрывающиеся сигналы, 1H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 13.70, 22.32, 25.37, 28.47, 31.24, 66.28, 98.60, 116.30, 120.18, 124.33, 126.38, 128.08, 129.78, 132.94, 137.13, 145.09, 151.96, 153.45, 163.33. Рассчитано (%) для  $[\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2]_n$ : C, 79.61; H, 7.13; N, 6.19. Найдено: C, 79.34; H, 7.10; N, 6.26.

**Поли((2Z)-2-циано-3-{4'-[4'-[4-[(1Z)-2-циано-3-(гексилокси)-3-оксопроп-1-ен-1-ил]фенил}(фенил)амино]бифенил-4-ил}{(фенил)амино]фенил}акриловая кислота)**

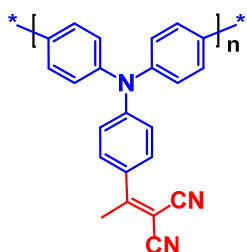


**(P6).** Полимер P7 (0.10 г, 0.2 ммоль) растворили в 1 мл ТГФ, добавили гранулы NaOH (0.006 г, 0.14 ммоль) и перемешивали реакционную массу при комнатной температуре в течение 2 суток. По

окончании реакции добавили 2 мл этанола и 1 мл 1М HCl и перемешивали в течение 10 минут. Затем осадок отфильтровали и промыли дистиллированной водой и этанолом. После сушки в вакуумном сушильном шкафу при 100 °С было получено 0.088 г полимера в виде коричневого твердого вещества.  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.77–0.96 (перекрывающиеся сигналы, 3H), 1.21–1.38 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 1.82–2.06 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 4.24–4.38 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 6.86–7.22 (перекрывающиеся сигналы, 8H), 7.24–7.38 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 7.40–7.71 (перекрывающиеся сигналы, 7H), 7.75–7.96 (перекрывающиеся сигналы, 3H), 8.03–8.16 (перекрывающиеся сигналы, 1H). Рассчитано (%) для

$[C_{22}H_{14}N_2O_2]_n[C_{28}H_{26}N_2O_2]$ : C, 78.93; H, 5.30; N, 7.36. Найдено: C, 70.67; H, 6.77; N, 6.27. ИК-Фурье спектроскопия:  $3800\text{--}2400\text{ см}^{-1}$  (ОН группа),  $2212\text{ см}^{-1}$  (CN группа),  $1487\text{ см}^{-1}$  (C=O группа).

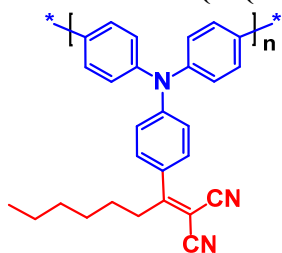
**Поли(2-(1-(4-(дифениламин)фенил)этилиден)малононитрил) (P7).**



мономеру M7 (0.37 г, 1.1 ммоль) добавили  $FeCl_3$  (0.44 г, 2.6 ммоль) и 2.8 мл нитробензола. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 6 суток.

По окончании реакции к реакционной массе добавили 5 мл этанола, перемешивали в течение 10 минут, затем отфильтровывали осадок. Далее осадок промывали последовательно 1М HCl и аммиачной водой. После промывки полученный продукт растворили в хлороформе и отфильтровали от нерастворимого продукта. Очистку проводили методом переосаждения из раствора в хлороформе этанолом. На заключительной стадии очистки полученный продукт был пропущен через слой силикагеля (элюент – хлороформ), упарен на роторном испарителе и высушен в вакуумном сушильном шкафу при  $100\text{ }^{\circ}C$ . Полимер был получен в виде твердого оранжевого вещества (выход: 0.15 г, 40%).  $^1H$  ЯМР (250 МГц,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 2.60 (с, 3H), 6.99–7.22 (перекрывающиеся сигналы, 4H), 7.27–7.35 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 7.49–7.64 (перекрывающиеся сигналы, 6H).  $^{13}C$  ЯМР (125 МГц,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 23.42, 80.29, 113.80, 114.11, 119.97, 126.26, 127.40, 128.07, 129.55, 136.87, 145.03, 151.47, 172.77. Рассчитано (%) для  $[C_{23}H_{15}N_3]_n$ : C, 82.86; H, 4.54; N, 12.60. Найдено: C, 80.91; H, 4.75; N, 11.86.

**Поли(2-(1-(4-(дифениламин)фенил)гептилиден)малононитрил) (P8).**

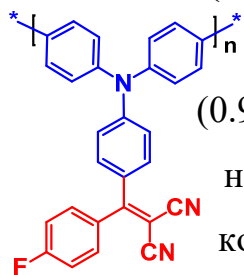


К мономеру M8 (0.74 г, 1.8 ммоль) добавили  $FeCl_3$  (0.74 г, 4.6 ммоль) и 7.4 мл нитробензола. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 5 суток, затем добавили еще 0.08 г  $FeCl_3$  и продолжали

перемешивание еще в течение 2 суток. По окончании реакции к реакционной массе добавили 10 мл этанола, перемешивали в течение 10 минут, затем отфильтровывали осадок. Далее осадок промывали последовательно 1М HCl

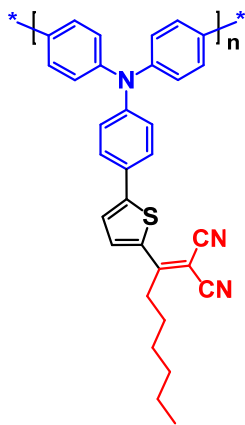
и аммиачной водой. Очистку проводили методом последовательной экстракции в этаноле и ацетоне при кипячении. На заключительной стадии очистки полученный продукт был пропущен через слой силикагеля (элюент – хлороформ), упарен на роторном испарителе и высушен в вакуумном сушильном шкафу при 100 °С. Полимер был получен в виде твердого красного вещества (выход: 0.49 г, 67%).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.87 (т, 3H,  $J = 6.71$  Гц), 1.18–1.41 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 1.46–1.62 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 2.92 (т, 2H,  $J = 7.63$  Гц), 7.12 (д, 2H,  $J = 8.55$  Гц), 7.26–7.34 (перекрывающиеся сигналы, 4H), 7.48 (д, 2H,  $J = 8.85$  Гц), 7.58 (д, 4H,  $J = 8.54$  Гц).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 13.52, 22.03, 28.59, 28.81, 30.94, 36.64, 80.72, 113.20, 113.68, 120.00, 126.02, 126.50, 127.82, 129.23, 129.58, 136.67, 145.02, 151.07, 177.78. Рассчитано (%) для  $[\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{N}_3]_n$ : C, 83.34; H, 6.24; N, 10.41. Найдено: C, 82.94; H, 6.42; N, 10.22.

**Поли(2-((4-(дифениламин)фенил)(4-фторфенил)метил)малонитрил) (P9).** К мономеру М9 (0.90 г, 2.2 ммоль) добавили  $\text{FeCl}_3$  (0.74 г, 4.6 ммоль) и 7 мл нитробензола. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 4 суток. По окончании реакции к реакционной массе добавили 10 мл этанола, перемешивали в течение 10 минут, затем отфильтровывали осадок. Далее осадок промывали последовательно 1М соляной кислотой и аммиачной водой. Далее продукт растворяли в ТГФ и отфильтровывали нерастворимую фракцию. Полученный продукт очищали переосаждением из раствора в ТГФ петролейным эфиром. Далее проводили экстракцию в ацетоне, толуоле при кипячении. На заключительной стадии очистки полученный продукт был пропущен через слой силикагеля (элюент – хлороформ), упарен на роторном испарителе и высушен в вакуумном сушильном шкафу при 100 °С. Полимер был получен в виде твердого красного вещества (выход: 0.64 г, 71%).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 6.98–7.09 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 7.14–7.21 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 7.26–7.40 (перекрывающиеся сигналы, 6H),



7.42–7.50 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 7.52–7.65 (перекрывающиеся сигналы, 4H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 114.79, 115.05, 116.05, 116.34, 119.25, 126.62, 127.16, 128.25, 130.00, 132.53, 132.75, 132.94, 133.06, 137.22, 144.89, 152.00, 163.31, 166.68, 172.24. Рассчитано (%) для  $[\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{FN}_3]_n$ : С, 81.34; Н, 3.90; F, 4.59; N, 10.16. Найдено: С, 79.97; Н, 4.21; F, 4.13; N, 10.12.

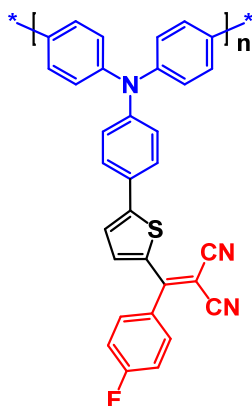
**Поли({4-[5-(2-гексил-1,1-дицианоэт-1-ен-2-ил)-2-**



**тиенил]фенил}дифениламин) (P10).** К мономеру М8 (0.70 г, 1.4 ммоль) добавили  $\text{FeCl}_3$  (0.72 г, 3.6 ммоль) и 5.3 мл нитробензола. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 4 суток. Затем добавляли 10 мл метанола, перемешивали в течение 10 минут и отфильтровывали осадок. Далее осадок промывали последовательно 1М  $\text{HCl}$  и аммиачной водой. Полученный

продукт очищали переосаждением из раствора в хлороформе этанолом с последующей экстракцией в толуоле при кипячении. На заключительной стадии очистки полученный продукт был пропущен через слой силикагеля (элюент – хлороформ), упарен на ротаторном испарителе и высушен в вакуумном сушильном шкафу при 100 °С. Полимер был получен в виде красного твердого вещества (выход: 0.26 г, 36%).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0,88 (т, 3H,  $J = 6.50$  Гц), 1.28–1.40 (перекрывающиеся сигналы, 4H), 1.43–1.57 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 1.65–1.81 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 2.96 (т, 2H,  $J = 6.96$  Гц), 7.10–7.28 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 7.35–7.41 (перекрывающиеся сигналы, 1H), 7.45–7.69 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 8.02 (д, 1H,  $J = 3.56$  Гц).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 13.97, 22.41, 29.18, 30.48, 31.26, 37.48, 75.95, 114.01, 114.82, 122.41, 122.78, 123.94, 125.86, 127.40, 127.71, 129.59, 135.09, 135.85, 145.77, 148.94, 153.84, 168.66. Рассчитано (%) для  $[\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{S}]_n$ : С, 78.81; Н, 5.99; N, 8.62; S, 6.57. Найдено: С, 78.43; Н, 5.32; N, 8.60; S, 5.80.

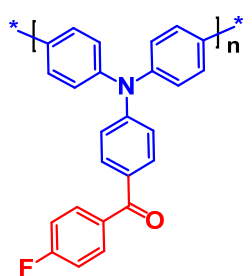
**Поли((4-{5-[1,1-дициано(4-фторфенил)метил]-2-**



**тиенил}фенил)дифениламин) (P11).** К мономеру M10 (0.6 г, 1.2 ммоль) добавили  $\text{FeCl}_3$  (0.49 г, 3.0 ммоль) и 6 мл нитробензола. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 5 суток. По окончании реакции к реакционной массе добавили 5 мл этанола, перемешивали в течение 10 минут, затем отфильтровывали осадок. Далее осадок промывали последовательно 1М  $\text{HCl}$  и

аммиачной водой. Далее продукт растворяли в ТГФ и отфильтровывали нерастворимую фракцию. Полученный продукт очищали последовательной экстракцией в ацетоне, этилацетате, толуоле и этаноле при кипячении. На заключительной стадии очистки полученный продукт был пропущен через слой силикагеля (элюент – хлороформ), упарен на роторном испарителе и высушен в вакуумном сушильном шкафу при 100 °С. Полимер был получен в виде твердого красного вещества (выход: 0.48 г, 80%).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.02–7.24 (перекрывающиеся сигналы, 7H), 7.27–7.38 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 7.41–7.70 (перекрывающиеся сигналы, 9H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 74.56, 113.26, 113.80, 115.01, 115.30, 121.60, 122.81, 124.21, 124.38, 124.51, 124.66, 126.49, 126.75, 128.64, 130.74, 130.86, 130.96, 134.93, 137.85, 144.70, 144.89, 148.16, 155.09, 161.86, 165.18. Рассчитано (%) для  $[\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{S}]_n$ : C, 77.56; H, 3.66; F, 3.83; N, 8.48; S, 6.47. Найдено: C, 76.16; H, 4.09; F, 3.27; N, 7.83; S, 5.62.

**Поли([4-(дифениламин)фенил](4-фторфенил)метанон) (P12).** К



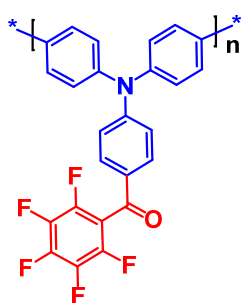
мономеру M12 (1.00 г, 2.7 ммоль) добавили  $\text{FeCl}_3$  (1.10 г, 6.8 ммоль) и 10 мл нитробензола. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 4 суток. Затем дополнительно добавляли 0.44 г  $\text{FeCl}_3$  и перемешивали реакционную смесь еще 3 суток. По окончании реакции к реакционной массе добавили 10 мл этанола, перемешивали в

течение 10 минут, затем отфильтровывали осадок. Далее осадок промывали



последовательно 1М НСl и аммиачной водой. Далее продукт растворяли в ТГФ и отфильтровывали нерастворимую фракцию. Полученный продукт очищали последовательной экстракцией в ацетоне, этилацетате, толуоле и этаноле при кипячении. Затем проводили дополнительную очистку переосаждением из раствора ТГФ этанолом. На заключительной стадии очистки полученный продукт был пропущен через слой силикагеля (элюент – хлороформ), упарен на роторном испарителе и высушен в вакуумном сушильном шкафу при 100 °С. Полимер был получен в виде твердого светло-зеленого вещества (выход: 0.57 г, 52%).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.03–7.24 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 7.27–7.31 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 7.51–7.62 (перекрывающиеся сигналы, 4H), 7.66–7.75 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 7.77–7.86 (перекрывающиеся сигналы, 2H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 115.21, 115.50, 120.42, 126.02, 127.96, 128.25, 129.06, 130.05, 131.93, 132.33, 134.45, 136.45, 145.60, 151.57, 163.36, 166.71, 193.74. Рассчитано (%) для  $[\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{FNO}]_n$ : C, 82.18; H, 4.41; F, 5.20; N, 3.83. Найдено: C, 82.00; H, 4.62; F, 5.18; N, 3.96.

**Поли([4-(дифениламин)фенил](пентафторфенил)метанон) (P13).** К

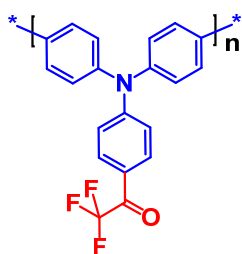


мономеру M13 (0.80 г, 1.8 ммоль), добавили  $\text{FeCl}_3$  (0.74 г, 4.5 ммоль) и 8 мл нитробензола. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 9 суток. Затем дополнительно добавляли 0.06 г  $\text{FeCl}_3$  и перемешивали реакционную смесь еще 2 суток. По завершении реакции к реакционной смеси добавили 10 мл этанола, перемешивали смесь 10 минут, после чего отфильтровали осадок. Затем осадок последовательно промывали 1М НСl и аммиачной водой. Затем продукт растворили в ТГФ и отфильтровали нерастворимую фракцию. Продукт очищали экстракцией в ацетоне, затем в смеси этилацетат:петролейный эфир (1:5, об./об.) при кипячении. Затем проводили дополнительную очистку переосаждением из ТГФ этанолом. На заключительной стадии очистки полученный продукт был пропущен через слой силикагеля (элюент – хлороформ), упарен на роторном



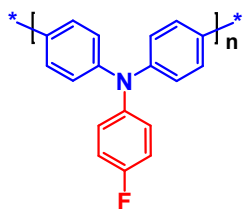
испарителе и высушен в вакуумном сушильном шкафу при 100 °С. Полимер был получен в виде твердого светло-коричневого вещества (выход: 0.37 г, 46%).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 6.99–7.13 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 7.25–7.41 (перекрывающиеся сигналы, 4H), 7.48–7.64 (перекрывающиеся сигналы, 4H), 7.65–7.76 (перекрывающиеся сигналы, 2H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 114.23, 119.19, 126.36, 127.68, 127.92, 128.04, 129.68, 131.43, 135.59, 136.91, 138.98, 140.11, 141.52, 143.64, 144.96, 153.13, 182.33. Рассчитано (%) для  $[\text{C}_{25}\text{H}_{12}\text{F}_5\text{NO}]_n$ : C, 68.66; H, 2.77; N, 3.20. Найдено: C, 68.41; H, 2.87; N, 3.12.

**Поли(1-[4-(дифениламин)фенил]-2,2,2-трифторэтанон) (P14).** К



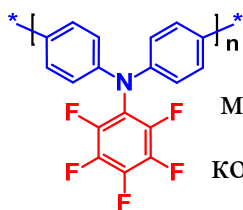
мономеру M14 (1.00 г, 2.9 ммоль) добавили  $\text{FeCl}_3$  (1.19 г, 7.3 ммоль) и 10 мл нитробензола. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 1 суток. После завершения реакции к реакционной смеси добавили 10 мл этанола, перемешивали 10 мин, после чего отфильтровали осадок. Затем осадок последовательно промывали 1М  $\text{HCl}$  и аммиачной водой. Затем продукт растворили в ТГФ и отфильтровали нерастворимую фракцию. Полученный продукт очищали экстракцией в ацетоне, затем в этаноле при кипячении. После этого проводили дополнительную очистку переосаждением из раствора в ТГФ этанолом. На заключительной стадии очистки полученный продукт был пропущен через слой силикагеля (элюент – хлороформ), упарен на роторном испарителе и высушен в вакуумном сушильном шкафу при 100 °С. Полимер был получен в виде твердого светло-коричневого вещества (выход: 0.37 г, 37%).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 6.88–7.19 (перекрывающиеся сигналы, 4H), 7.28–7.35 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 7.42–7.69 (перекрывающиеся сигналы, 4H), 7.81–8.02 (перекрывающиеся сигналы, 2H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 114.90, 118.84, 121.67, 124.84, 126.48, 128.01, 129.24, 129.73, 131.82, 137.11, 144.57, 153.36, 177.77. Рассчитано (%) для  $[\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{NO}]_n$ : C, 70.80; H, 3.56; F, 16.80; N, 4.13. Найдено: C, 70.94; H, 3.71; F, 16.64; N, 3.93.

**Поли(4-фтор-*N,N*-дифениламин) (P15).** К мономеру M15 (0.6 г, 2.3



ммоль) добавили  $\text{FeCl}_3$  (0.92 г, 5.7 ммоль) и 8 мл нитробензола. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 3 суток. После завершения реакции к реакционной смеси добавили 5 мл этанола, перемешивали 10 мин, после чего отфильтровали осадок. Затем осадок последовательно промывали 1 М  $\text{HCl}$  и аммиачной водой. Затем продукт растворили в хлороформе и отфильтровали нерастворимую фракцию. Полученный продукт очищали экстракцией в ацетоне, метаноле и смеси хлороформа и этанола (1:3, об./об.) при кипячении. На заключительной стадии очистки полученный продукт был пропущен через слой силикагеля (элюент – хлороформ), упарен на ротормном испарителе и высушен в вакуумном сушильном шкафу при 100 °С. Полимер был получен в виде твердого серого вещества (выход: 0.42 г, 73%).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 6.93–7.03 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 7.05–7.20 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 7.37–7.50 (перекрывающиеся сигналы, 4H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 115.72, 116.03, 123.44, 126.34, 126.46, 127.10, 134.53, 143.35, 146.45, 157.30, 160.52. Рассчитано (%) для  $[\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{FN}]_n$ : С, 82.74; Н, 4.63; F, 7.27; N, 5.36. Найдено: С, 82.50; Н, 4.76; F, 7.11; N, 5.24.

**Поли(2,3,4,5,6-пентафтор-*N,N*-дифениланилин) (P16).** К мономеру



M16 (1.00 г, 3.0 ммоль) добавили  $\text{FeCl}_3$  (1.21 г, 7.5 ммоль) и 10 мл нитробензола. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 4 суток. После завершения реакции к реакционной смеси добавили 10 мл этанола, перемешивали 10 мин, после чего отфильтровали осадок. Затем осадок последовательно промывали 1 М  $\text{HCl}$  и аммиачной водой. Затем продукт растворили в ТГФ и отфильтровали нерастворимую фракцию. Полученный продукт очищали методом переосаждения из раствора в ТГФ этанолом. На заключительной стадии очистки полученный продукт был пропущен через слой силикагеля (элюент – хлороформ), упарен на ротормном испарителе и

высушен в вакуумном сушильном шкафу при 100 °С. Полимер был получен в виде твердого серого вещества (выход: 0.74 г, 80%).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 6.98–7.15 (перекрывающиеся сигналы, 4H), 7.40–7.62 (перекрывающиеся сигналы, 4H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 121.67, 127.77, 135.62, 144.60. Рассчитано (%) для  $[\text{C}_{18}\text{H}_8\text{F}_5\text{N}]_n$ : C, 64.87; H, 2.42; F, 28.50; N, 4.20. Найдено: C, 64.20; H, 2.55; F, 27.89; N, 4.10.

### 2.3. Методы характеристики и исследования свойств

**Ядерно-магнитный резонанс.** ЯМР  $^1\text{H}$  спектры были записаны с помощью спектрометра «Bruker WP-250 SY», работающего на частоте 250.13 МГц и используя остаточный сигнал растворителя  $\text{CDCl}_3$  (7.25 м.д.) или  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  (2.05 м.д.) в качестве внутреннего стандарта. ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектры были записаны с помощью спектрометра «Bruker Avance II 300» на частоте 75 МГц. В случае  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии вещества анализировались в 1% растворе дейтерорастворителя. В случае  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии вещества анализировались в 5% растворе дейтерорастворителя. Полученные спектры обрабатывались с помощью программного обеспечения «ACD Labs software».

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

Молекулярную массу полимерных образцов P2, P4–P16 измеряли методом ГПХ с использованием полистирольных стандартов на установке «Shimadzu», оснащенной рефрактометром «Smartline RI 2300», используя в качестве элюента ТГФ. Молекулярную массу полимерных образцов P1 и P3 измеряли методом ГПХ с использованием полистирольных стандартов на установке «Waters» с дифференциальным рефрактометром «Chromatopack Microgel-5», используя в качестве элюента хлороформ. Отчет выдавался

программой «MultiChrome». В зависимости от молекулярной массы полимеров использовали следующие колонки: «Phenogel» 7.8×300 мм, заполненная сорбентом с размером пор 1000 Å, «ReproGel» 8.0×300 мм, заполненная сорбентом с размером пор 1000 Å, «Phenogel» 7.8×300 мм, заполненная сорбентом с размером пор 100000 Å (США).

Эксперименты по светорассеянию проводили на системе установке «Shimadzu», рефрактометром «RID-10A», двухканальным детектором «Viscotek 270» (RALS и LALS) и программным обеспечением «Omnisec 4.5 Software».

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

**Элементный анализ.** Содержание углерода, азота и водорода определяли с использованием автоматического анализатора «Vario Micro cube» (Германия). Для анализа содержания серы применяли титрование по методу осаждения с использованием  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Спектрофотометрическое определение фтора осуществляли на приборе «Cary-100» (США).

**ИК-Фурье спектроскопия.** ИК-Фурье спектры измеряли на ИК-Фурье-спектрометре «Bruker Tensor 27» со встроенной приставкой ATR (кристалл – алмаз). Условия измерения ИК-спектров: разрешение 4  $\text{см}^{-1}$ , число сканирований – 32.

**Микроволновый синтез.** Реакции конденсации Кневенагеля проводили с использованием микроволнового реактора «Discovery», (СЕМ, США), используя стандартный метод «Open Vessel», мощность микроволнового излучения 50 Вт.

**Измерение растворимости.** Растворимость полимеров изучали в их насыщенных растворах хлороформа и ТГФ, полученных путем растворения избытка анализируемого материала в 1 мл выбранного растворителя. После чего полученная взвесь отфильтровывалась через шприц-фильтр (мембрана ПТФЭ, диаметр пор 0.25 мкм). Растворитель упаривали при пониженном давлении, после чего сухой остаток сушили в вакууме при 100 °С до постоянного значения массы, которое и принимали за целевое значение растворимости исследуемого соединения.

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

**Дифференциально-сканирующая калориметрия.** Анализ ДСК проводили с использованием прибора «Mettler Toledo DSC30» в интервале температур от 20 °С до 300 °С в инертной атмосфере азота (скорость потока 50 мл/мин) для всех целевых соединений. Скорость нагрева/охлаждения составила 20 °С/мин.

**Абсорбционная спектроскопия.** Спектры поглощения целевых соединений в растворах и пленках были записаны с помощью прибора «Shimadzu UV-2501PC» (Япония), используя стандартные 10 мм фотометрические кварцевые кюветы. В случае полимеров Р2, Р4–Р16 спектры были записаны для растворов ТГФ (концентрация  $10^{-5}$  М); в случае полимеров

P1, P3 спектры были записаны для растворов хлороформа (концентрация  $10^{-5}$  М). Тонкие пленки для регистрации спектров поглощения в пленках были получены из соответствующих растворов ТГФ или хлороформа методом вращающейся подложки на стекле.

**Циклическая вольтамперометрия.** Анализ ЦВА проводили с использованием потенциостата «IPC-Pro M». Измерения проводили в растворе хлороформа, ТГФ, ацетонитрила или в смеси ацетонитрила и о-дихлорбензола (4:1 об./об.) с использованием 0.1 М  $\text{NBu}^n_4\text{PF}_6$  в качестве фонового электролита. Скорость развертки составляла  $200 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ . В качестве рабочего электрода использовался стеклоуглеродный электрод. Потенциалы измеряли относительно насыщенного каломельного электрода. Уровни энергии ВЗМО и НСМО были рассчитаны с использованием первых формальных потенциалов окисления и восстановления, полученных из экспериментов ЦВА, по следующим формулам:  $\text{НСМО} = e(\varphi_{\text{red}} + 4.40)$  (эВ) и  $\text{ВЗМО} = -e(\varphi_{\text{ox}} + 4.40)$  (эВ) [257,258], где:  $\varphi_{\text{red}}$  – потенциал электрохимического восстановления,  $\varphi_{\text{ox}}$  – потенциал электрохимического окисления.

**Рентгеноструктурный анализ.** Рентгеноструктурный анализ (РСА) образцов в малых и больших углах был выполнен на станции «БиоМУР» Курчатовского синхротрона. Источником излучения служил поворотный магнит 1.7 Тл с энергией 8 кэВ ( $1.435 \text{ \AA}$ ), с разрешением  $dE/E \cdot 10^{-3}$  и потоком фотонов  $10^9$ . Размер пучка на образце составлял  $0.5 \times 0.3 \text{ мм}$ , для регистрации картин дифракции использовали двумерный детектор «Dectris Pilatus 1M». Расстояние образец–детектор составляло 150 мм, перед последующей обработкой производили вычитание фонового рассеяния. В качестве калибровочных эталонов в малых и больших углах использовали бегенат серебра и  $\text{NaC}(\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14})$ . Диапазон величин вектора обратного рассеяния  $q$  составил  $0.8\text{--}33 \text{ нм}^{-1}$ . Для обработки полученных картин рассеяния были применены пакеты программного обеспечения «Fit2D» и «ImageJ». Время экспозиции составило 300 с, образцы помещали в рентгеновские капилляры «Hilgenberg» диаметром 2 мм, толщина стенки 0.01 мм.

**Подвижность носителей заряда.** Дырочная подвижность определялась с помощью измерений тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ), на униполярных устройствах. Структура устройств для измерения дырочной подвижности выглядела следующим образом: ITO/PEDOT:PSS/Активный слой/ $\text{MoO}_3$ /Ag. Значения дырочной подвижности были получены из вольт-амперных характеристик (ВАХ) соответствующих устройств с помощью простейшей модели ТОПЗ.

Согласно используемой модели и с учетом последовательного ( $R_s$ ) и шунтирующего ( $R_{sh}$ ) сопротивлений (в качестве нормировочных параметров) подвижность заряда была рассчитана путем аппроксимации темновых кривых  $J$ – $V$  униполярных устройств с использованием следующего уравнения (1):

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu \frac{(V - V_{BI} - JSR_s)^2}{d^3} + \frac{V - JSR_s}{R_{sh}} \quad (1)$$

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

**Квантово-химическое моделирование** проводили с использованием программного пакета ORCA (версия 6.0.1) [259] на уровне теории PBE0/def2-SVP с предварительной оптимизацией геометрии. Граничные орбитали визуализировали с использованием программы IboView [260].

**Изготовление перовскитных солнечных батарей (ПСБ) с p-i-n архитектурой.** Работа проводилась коллегами в лаборатории перспективной солнечной энергетики НИТУ МИСИС под руководством д.х.н. Саранина Д.С. Были изготовлены ПСБ со следующими структурами: стекло/ITO/ $\text{NiO}_x$ / $\text{Cs}_{0.2}\text{FA}_{0.8}\text{PbI}_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$ / $\text{C}_{60}$ /BCP-Mxenes/Bi-Cu; стекло/ITO/ $\text{NiO}_x$ /SAM/ $\text{Cs}_{0.2}\text{FA}_{0.8}\text{PbI}_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$ / $\text{C}_{60}$ /BCP-Mxenes/Bi-Cu; стекло/ITO/ $\text{NiO}_x$ /Blend/ $\text{Cs}_{0.2}\text{FA}_{0.8}\text{PbI}_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$ / $\text{C}_{60}$ /BCP-Mxenes/Bi-Cu. Подложки из ITO размером  $50 \times 50$  мм<sup>2</sup> были очищены в ультразвуковой ванне с моющим средством, деионизированной водой, ацетоном и изопропиловым спиртом в течение 10 минут для каждого случая и обработаны УФ/ $\text{O}_3$  в течение 30 минут. Далее

выполнялось скрайбирование с помощью УФ-лазера (импульсный наносекундный лазер, 355 нм, 5 Вт от ООО «НордЛейз», Россия) на подложках для изоляции полупрозрачных электродов ИТО. Процессы слот-матричной печати были выполнены на щелевом экструзионном устройстве (Ossila) с менисковым направляющим на воздухе с относительной влажностью 20–40 %. Размеры направляющей (ширина×длина) и зазор между подложкой и менисковым направляющим были зафиксированы на уровне 50 мм × 500 мкм и 150 мкм соответственно. Раствор прекурсора  $\text{NiO}_x$  был напечатан на предварительно нагретой до 80 °С подложке со скоростью покрытия 15 мм/с и скоростью подачи раствора 8 мкл/с. После нанесения  $\text{NiO}_x$  подложки были помещены на горячую плиту при 120 °С, а затем отожжены при 300 °С в течение 1 часа. SAM представлял собой раствор 1 мг SAM в 2 мл хлорбензола. Для раствора Blend были подготовлены отдельно раствор SAM (1 мг в 1 мл хлороформа) и раствор полимера P11 (1 мг в 1 мл хлороформа). Два приготовленных раствора смешивали в соотношении 1:1 (об./об.) перед печатью на подложке. SAM, Blend были напечатаны при скорости 15 мм/с и скорости подачи раствора 10 мкл/с при комнатной температуре. Затем подложки были помещены под вакуум на 5 секунд и отожжены при 105 °С в течение 5 минут на воздухе. Раствор прекурсора перовскита (0.2 M CsI, 0.1 M FACl, 0.7 M FAI 1 M  $\text{PbI}_2$  в смеси растворителей ДМФА:NMP (9:1 об./об.) с концентрацией 0.6 M) был нанесен со скоростью покрытия 15 мм/с и скоростью подачи раствора 12 мкл/с. Затем подложки были перемещены в вакуумную камеру и выдержаны в течение 2 минут. После этого пленки были отожжены на воздухе при 105 °С в течение 30 минут. Электрон-транспортный слой толщиной 30 нм на основе  $\text{C}_{60}$  был нанесен методом термического испарения при уровне вакуума  $10^{-6}$  Торр. Дырочно-блокирующий слой ВСП-Mxenes был нанесен методом центрифугирования при 4000 об/мин и отожжен при 50 °С (1 мин). Далее с помощью УФ-лазера перед нанесением задних электродов было выполнено скрайбирование электродов. Затем в термическом испарителе через теневую маску был нанесен электрод толщиной 100 нм (15



нм Bi и 85 нм Cu). ПСБ были покрыты УФ-отверждаемой эпоксидной смолой (Osilla, Великобритания) и защитным стеклом для предотвращения взаимодействия материалов с влагой и кислородом окружающей среды.

Контактный угол смачивания измерялся с помощью прибора «KRÜSS EasyDrop DSA20». Характеризацию перовскитных пленок методом сканирующей атомно-силовой микроскопии выполняли с использованием системы «SmartSPM 1000». Спектры  $J-V$  измерялись на приборе «Keithley 2401 SMU». Характеристики в условиях освещённости измерялись с помощью имитатора солнечного света «ABET Sun3000» (спектр AM1.5G, 100 мВт/см<sup>2</sup>).

**Изготовление перовскитных солнечных модулей с *n-i-p* архитектурой.** Работа проводилась в лаборатории функциональных материалов для электроники и медицины ФИЦ ПХФ и МХ РАН под руководством к.х.н. Трошина П.А. Были изготовлены солнечные элементы со структурой стекло/ITO/SnO<sub>2</sub>/PC<sub>61</sub>BA/MAPb(I<sub>0.9</sub>Br<sub>0.1</sub>)<sub>3</sub>/PEAL/ДТС/V<sub>2</sub>O<sub>5-x</sub>/Ag, где ДТС = РТА+Р12/Р13/Р14. Подложки из ITO очищали ультразвуком с использованием деионизированной воды, ацетона и изопропанола в указанной последовательности, а затем высушивали азотом. Перед нанесением SnO<sub>2</sub> подложки обрабатывали кислородной плазмой в течение 5 минут. Раствор SnO<sub>2</sub> концентрацией 15 мас.% наносили на подложки методом центрифугирования со скоростью 3000 об/мин в течение 35 секунд, после чего проводили отжиг на горячей плитке при температуре 150 °С в течение 20 минут на воздухе. Перед нанесением слоя перовскита подложки переносили в перчаточный бокс, заполненный азотом. Подготовленный раствор PC<sub>61</sub>BA (0.1 мг/мл в хлорбензоле) наносили на подложки из SnO<sub>2</sub> методом центрифугирования со скоростью 3500 об/мин в течение 31 секунды. Затем пленки ITO/SnO<sub>2</sub>/PC<sub>61</sub>BA отжигали при 100 °С в течение 10 минут и охлаждали до комнатной температуры. Раствор прекурсора перовскита MAPb(I<sub>0.9</sub>Br<sub>0.1</sub>)<sub>3</sub> готовили путем растворения 1.19 М PbI<sub>2</sub>, 1.4 М MAI и 0.21 М PbBr<sub>2</sub> в смеси растворителей ДМФА:NMP (85:15 об./об.). Раствор прекурсора

наносили методом спин-коатинга на подложки  $\text{SnO}_2/\text{PC}_{61}\text{BA}$  со скоростью 4000 об./мин. Через 18 секунд на центр пленки капали 120 мкл толуола (в качестве антирастворителя). Затем влажные пленки отжигали при 50 °C в течение 2 минут и при 100 °C в течение 5 минут для формирования слоя перовскита. Перед нанесением ДТС раствор 7.5 мМ PEAI в изопропанолe наносился методом центрифугирования на поверхность перовскита со скоростью 3000 об/мин в течение 40 секунд, после чего образцы отжигались при 100 °C в течение 2 мин. Для приготовления растворов ДТС индивидуальный раствор полимеров P12–P14 (6 мг/мл в  $\text{CDCl}_3$ ) смешивался с раствором РТА (6 мг/мл в  $\text{CDCl}_3$ ) в соотношении 25:75 (об./об.). Растворы ДТС наносились методом спин-коатинга с частотой 4000 об/мин в течение 35 секунд. На последнем этапе методом термического испарения в вакууме ( $< 10^{-5}$  Па) были нанесены 30 нм  $\text{V}_2\text{O}_5$  и 100 нм Ag.

Характеристики электродинамического сопротивления  $J$ – $V$  устройств измерялись в боксе «MBraun» в атмосфере азота с использованием источника-измерителя «Advantest R6240A» и имитатора солнечного света «KHS Steuernagel» (спектр AM1.5G, 100 мВт/см<sup>2</sup>). Установка EQE включала ксеноновую лампу мощностью 300 Вт в качестве источника света и автоматический монохроматор от «LOMO Instruments», Россия. Детектирование и обработка сигнала выполнялись с помощью синхронного усилителя «SR510» в сочетании с оптическим прерывателем «SR540» (Stanford Research Instruments, США).

**Изготовление метал-ионных батарей.** Работа проводилась под руководством Ворониной Н.В. (Университет Седжон, Сеул, Южная Корея). Electrodes были изготовлены путем смешивания активного материала P16 (50 мас.%), проводящих добавок Super-P (40 мас.%) и ПВДФ (10 мас.%) с раствором NMP. Полученную смесь наносили на алюминиевую фольгу с помощью метода дозирующего лезвия и после высушивали при 120 °C в течение ночи. Из высушенной смеси вырезали дискообразные электроды. Все этапы изготовления и обработки электродов проводились в сухом помещении.

Сборка полуэлементов проводилась в перчаточном боксе, заполненном аргоном, с использованием металлического лития в качестве противозэлектрода в ячейке таблеточного типа R2032. Раствор электролита состоял из 1М  $\text{LiPF}_6$  в растворе этиленкарбонат:этилметилкарбонат (3:7 об./об.). Электрохимические характеристики каждого полуэлемента оценивались путем пропускания постоянного тока  $80 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$  (1С) в диапазоне напряжений 3.0–4.4 В при комнатной температуре (около 25 °С).

### ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе были получены несколько групп гомополимеров на основе ТФА (рисунок 3.1.1), которые для удобства сравнения между собой можно разделить на следующие три основные группы: (а) модельные (P1–P3), (б) с цианоэфирными и дициановинильными ЭА группами (P4–P11), (в) со фторсодержащими ЭА группами (P12–P16).

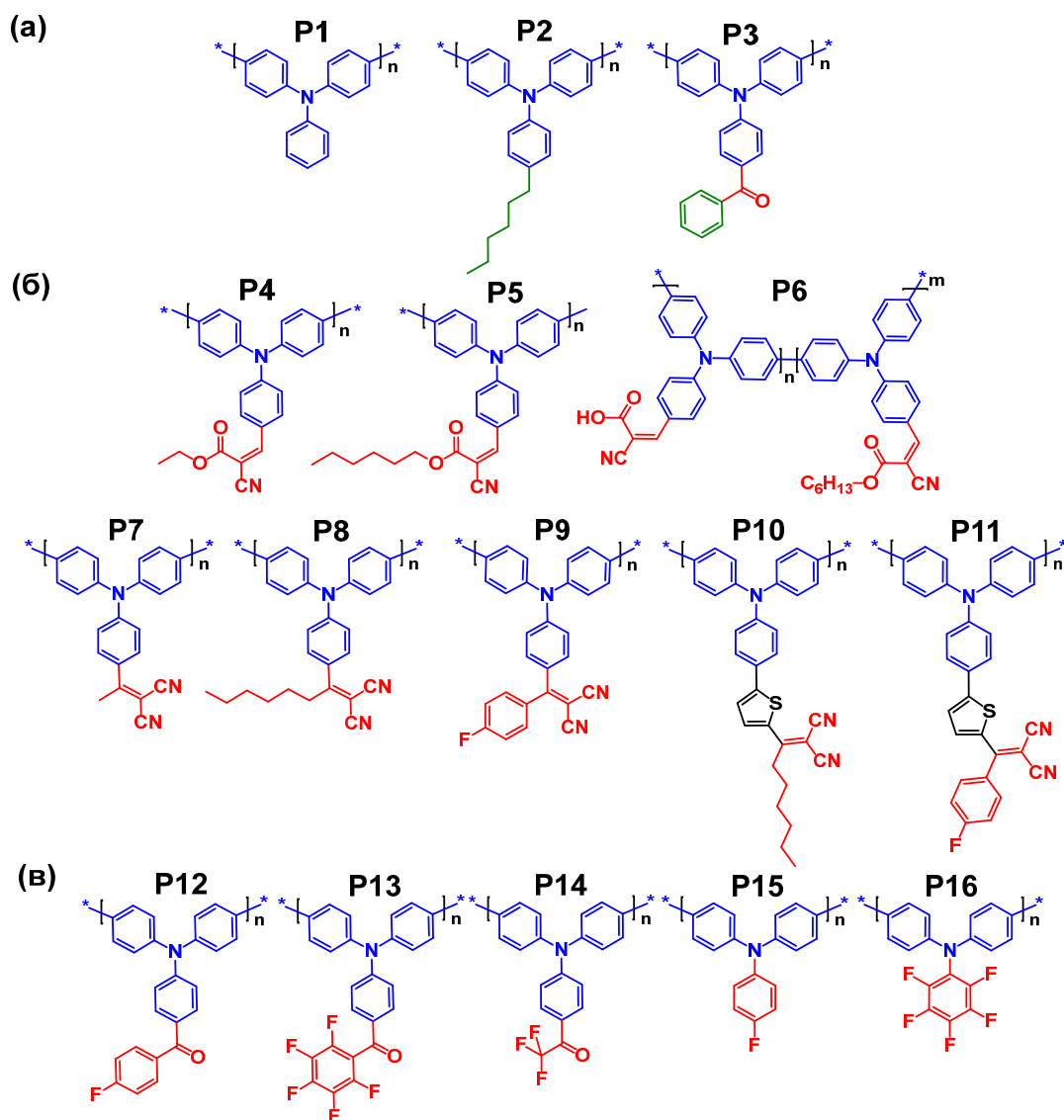


Рисунок 3.1.1 – Структурные формулы полученных в диссертационной работе полимеров на основе ТФА: модельные (а); цианоэфирными и дициановинильными ЭА группами (б); со фторсодержащими ЭА группами (в)

Выбор таких сочетаний химических блоков при молекулярном дизайне можно аргументировать следующими тезисами. Дициановинильная ЭА

группа отличается доступностью и относительно сильным электроноакцепторным характером, ее введение в структуру полимеров позволит в значительной мере изменить спектральные и оптические характеристики полимеров, энергию низшей свободной орбитали и настраивать фазовое поведение [21,43]. К преимуществам цианоэфирных ЭА групп [261] можно отнести возможность последующей модификации полимеров посредством реакции гидролиза [262,263], что при необходимости позволит получать полимеры с якорными группами, способными к взаимодействию с контактирующими слоями оксидов металлов при использовании полимеров в устройствах в качестве интерфейсных слоев.

Включение атомов фтора в структуру сопряженных полимеров может способствовать повышению подвижности заряда, увеличению гидрофобности тонких пленок и тонкой настройке фазовых свойств полимеров за счет модуляции межмолекулярных взаимодействий [77,264]. Использование в структуре полимеров различных по длине алкильных заместителей при ЭА группе очевидно позволит регулировать растворимость получаемых полимеров, тогда как замена алкильных заместителей на фенильные радикалы может привести к улучшению термической стабильности полимеров. Дополнительным инструментом настройки свойств полимеров может стать использование тиофенового  $\pi$ -спейсера между ТФА и ЭА группой, поскольку это увеличивает сопряжение в молекулярной системе и, как следствие, может внести вклад, как минимум, в результирующие оптические и электрохимические свойства полимеров [69,75]. Такой системный молекулярный дизайн и последующие за этим синтез и комплексное исследование свойств полученных полимеров позволят выявить основные взаимосвязи структура–свойства для данного класса соединений и предложить области их практического применения.

Окислительная полимеризация была выбрана как основной способ для получения трифениламин-содержащих полимеров, что обусловлено простотой и дешевизной данного метода, поскольку в нем используются

доступные окислители, в числе которых  $\text{FeCl}_3$ , вместо дорогих каталитических комплексов на основе никеля или палладия, используемых в реакциях кросс-сочетания. Более того, при окислительной полимеризации используется всего один тип мономера, причем не требуется его функционализация атомами галогена или бор-/оловоорганическими группами (как, например, в случае реакций кросс-сочетания в условиях Сузуки или Стилле). В результате удастся существенно уменьшить число стадий синтеза мономеров и отсутствует необходимость в использовании токсичных оловоорганических соединений. Все это вместе с возможностью проведения окислительной полимеризации при комнатной температуре открывает большие возможности для масштабирования синтеза полимеров и их дальнейшего широкого применения в различных практических сферах.

Синтез всех представленных в работе трифениламин-содержащих полимеров можно условно разбить на два основных этапа:

1. синтез трифениламин-содержащих мономеров с использованием известных методик и подходов получения сопряженных Д–А соединений различного строения;
2. синтез полимеров методом окислительной полимеризации полученных мономеров.

В данной работе реакции окислительной полимеризации были проведены при комнатной температуре с использованием трех компонентов: мономер, растворитель и окислитель.

Подбор растворителя осуществлялся путем проведения реакций окислительной полимеризации модельного соединения М2 (рисунок 3.1.2) в различных растворителях, таких как хлороформ, толуол, хлорбензол, нитробензол с использованием  $\text{FeCl}_3$ . Было найдено, что более высокая скорость реакции (по сравнению с хлорбензолом) и наибольшая конверсия мономера (по сравнению с хлороформом и толуолом) наблюдалась при использовании нитробензола (рисунок 3.1.2), что, скорее всего, обусловлено его хорошей способностью растворять как сами мономеры, так и их

промежуточные окисленные формы. Кроме того, в хлороформе во время реакций полимеризации наблюдалось образование нерастворимых продуктов, вероятно образовывались сшитые фракции полимера или фракции с очень высокой ММ. При этом при использовании нитробензола такого эффекта не отмечалось. Частично это может быть связано с ингибирующими свойствами, характерными для нитробензола [265], препятствующими слишком быстрому и неконтролируемому прохождению реакции.

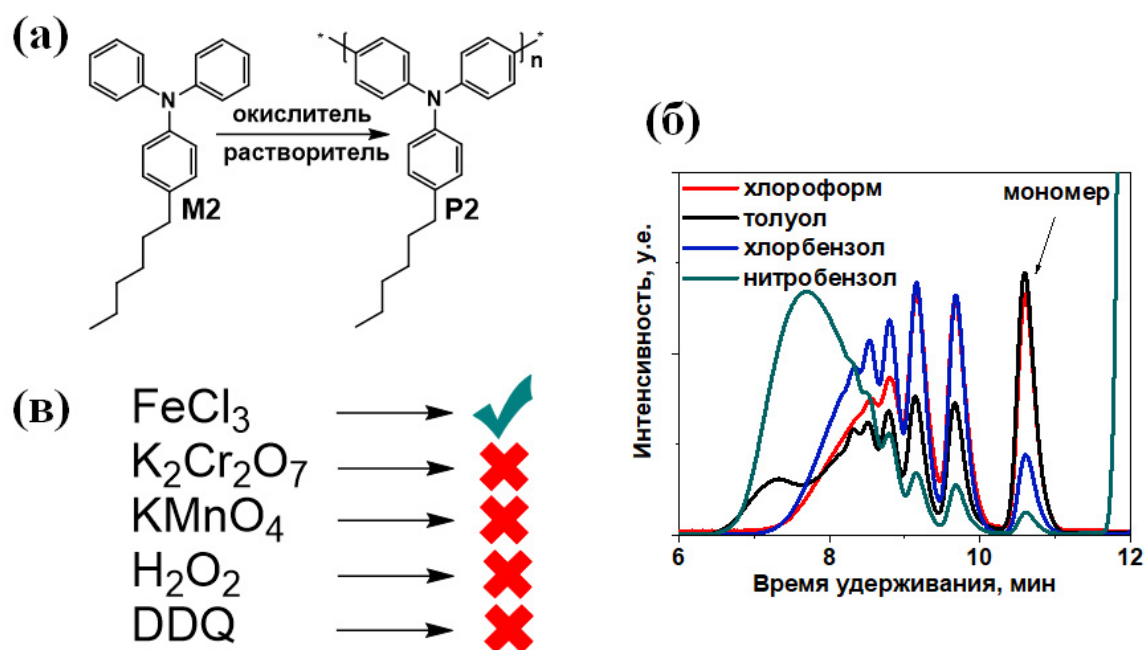


Рисунок 3.1.2 – Подбор растворителя для окислительной полимеризации производных ТФА: схема реакции окислительной полимеризации модельного соединения M2 (а); кривые ГПХ реакций полимеризации в разных растворителях (б); варианты используемых окислителей при проведении полимеризации в нитробензоле (в)

Окислитель был подобран при проведении пробных реакций полимеризации мономера M2 в нитробензоле (рисунок 3.1.2). Результаты показали, что из выбранных и наиболее часто используемых окислителей, таких как FeCl<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, KMnO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> или DDQ (2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон) оптимальным оказался только FeCl<sub>3</sub>, в остальных случаях реакция окислительной полимеризации практически не шла, что может быть

связано с тем, что  $\text{FeCl}_3$  является более сильным окислителем в отличие от  $\text{H}_2\text{O}_2$  или DDQ и при этом обладает частичной растворимостью в органических растворителях, в частности, в нитробензоле, в отличие от не менее сильных окислителей  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{KMnO}_4$ .

Возможный механизм окислительной полимеризации производного ТФА изображён на рисунке 3.1.3.

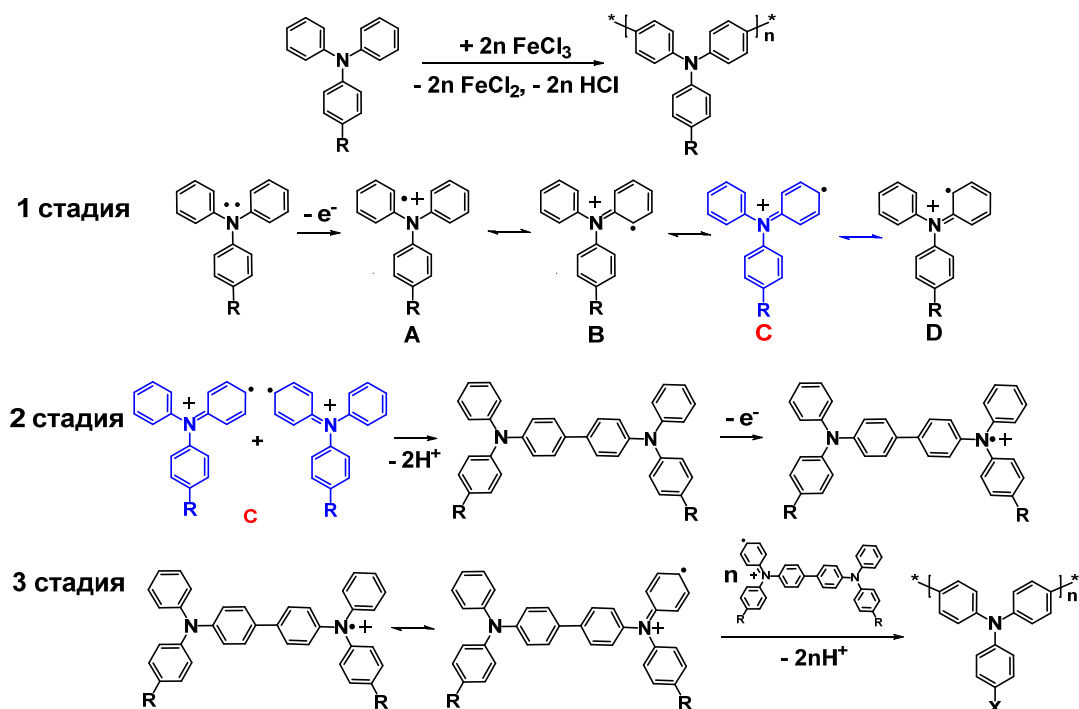


Рисунок 3.1.3 – Предполагаемый механизм окислительной полимеризации производных ТФА

Согласно литературным данным реакция сопровождается образованием  $\text{FeCl}_2$  и выделением соляной кислоты [266]. Во время первой стадии окисления происходит отрыв электрона от атома азота на трифениламин с образованием катион-радикальной формы **A**, в результате последующей делокализации электронов образуются резонансные формы **B**, **C** и **D**. Резонансные формы **B** и **D**, имеющие свободный электрон на атоме азота и атомах углерода в *o*-положении, соответственно, менее активны по отношению к реакции сдвигания из-за стерических препятствий. Поэтому считается, что реакция сдвигания происходит преимущественно через резонансную форму **C** с образованием стабильной нейтральной молекулы (димера) [267]. Далее димер



подвергается окислению с образованием катион-радикала, в котором происходит делокализация электронов с получением наиболее реакционноспособной резонансной формой с электроном на атоме углерода в *n*-положении [268]. Полученный катион-радикал, повторяя описанные выше превращения, участвует в реакции полимеризации

### 3.1 Синтез полимеров на основе ТФА

#### 3.1.1 Синтез модельных полимеров на основе ТФА

Для лучшего понимания влияния ЭА групп на свойства ТФА-содержащих полимеров необходимо было иметь представление о свойствах полимеров без ЭА групп. Поэтому одним из первых этапов работы стал синтез и исследование свойств нескольких модельных полимеров. Было решено синтезировать три полимера (рисунок 3.1.4): полимер Р1, который не содержит в структуре никаких заместителей в ТФА фрагменте, Р2, который содержит гексильный заместитель в *n*-положении бокового фенильного кольца ТФА для улучшения растворимости и Р3, который содержит относительно слабую ЭА фенилкарбонильную группу.

Для получения модельного полимера Р1 (рисунок 3.1.4) был выбран метод кросс-сочетания в условиях Сузуки, поскольку при окислительной полимеризации незамещенного ТФА полимеризация может идти по трем фенильным кольцам, что приведет к разветвленным или сшитым полимерным структурам [269,270]. Бромсодержащий мономер (М1.1) был получен по реакции бромирования ТФА *N*-бромсукцинимидом в смеси растворителей: хлороформа и уксусной кислоты. Выход продукта составил 95%. Борорганическое производное мономера М1.2 было синтезировано взаимодействием между полученным *in situ* литиевым производным 4-бром-*N*-(4-бромфенил)-*N*-фениланилина и 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксабороланом с выходом 42%. На следующем этапе был получен полимер Р1 по реакции кросс-сочетания в условиях Сузуки между мономерами М1.1 и М2.2 в толуоле (рисунок 3.1.4). В качестве каталитического комплекса

использовались *трис*(дибензилиденацетон)дипалладий (0) ( $\text{Pd}(\text{dba})_3$ ) и *трис*(4-метоксифенил)фосфин  $((\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3\text{P})$ , а в качестве основания – 2М раствор карбоната калия в воде.

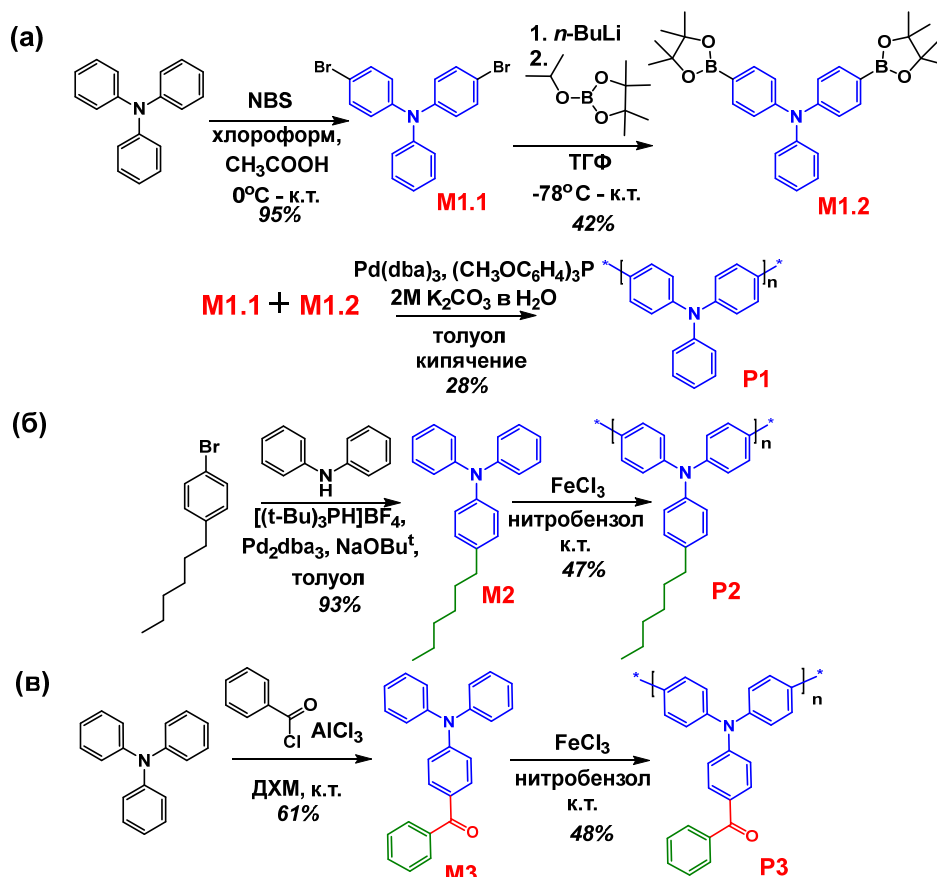


Рисунок 3.1.4 – Схема синтеза модельных полимеров на основе ТФА  
 P1 (а), P2 (б), P3 (в)

Для получения модельного полимера P2 на основе ТФА без ЭА групп было проведено две стадии синтеза (рисунок 3.1.4). На первой стадии по реакции Бухвальда-Хартвига между ДФА и 1-бром-4-алкилбензолом в растворе толуола и в присутствии *трет*-бутоксид натрия, *трис*(дибензилиденацетон)дипалладия (0) тетрафторбората и *три-трет*-бутилфосфония в качестве каталитической системы, был получен мономер M2 с выходом 93%. Далее по реакции окислительной полимеризации полученного мономера с избытком окислителя  $\text{FeCl}_3$  в нитробензоле при комнатной температуре (к.т.) был синтезирован полимер P2. В ходе реакции понадобилось добавление дополнительного количества окислителя  $\text{FeCl}_3$ , поскольку реакция замедлялась (согласно

мониторингу методом ГПХ). Очистка полимера включала метод многократного переосаждения с последующим пропусканием раствора полимера через колонку с силикагелем (элюент – хлороформ). В результате был получен полимер Р2 с выходом 47%. Такая методика и условия проведения реакций окислительной полимеризации были применены для получения всех описанных далее полимеров, небольшие отличия заключались в необходимости дополнительного добавления окислителя к реакционной массе (или ее отсутствие), а также индивидуальные в каждом случае способы очистки полимеров (переосаждение или многократная экстракция в кипящих растворителях) (см. главу 2).

Модельный полимер Р3 был получен в две стадии: получение мономера М3 реакцией ацилирования по Фриделю-Крафтсу между ТФА и бензоилхлоридом в присутствии  $\text{AlCl}_3$  в ДХМ с последующей реакцией окислительной полимеризации (рисунок 3.1.4). Полимер Р3 получен с выходом 48%. Как и в предыдущем случае потребовалось дополнительное количество окислителя  $\text{FeCl}_3$  (см. главу 2).

Пара мономеров М2 и М3 хорошо подходит для того, чтобы сравнить активность мономеров к окислительной полимеризации с появлением ЭА заместителей. С введением ЭА заместителя потенциал окисления возрастает с 1.04 эВ до 1.16 эВ. Поэтому вполне логично ожидать, что вступление М3 в окислительную полимеризацию будет замедлено. С другой стороны, наличие даже слабой электрон-дефицитной карбонильной группы должно дестабилизировать и без того обедненный электронами катион-радикал М3. Поэтому очевидно, что катион-радикалы мономеров с ЭА группами будут активнее реагировать друг с другом, образуя нейтральную молекулу. Данный факт находит экспериментальное подтверждение методом циклической вольтамперометрии: для М2 наблюдается обратимое окисление, тогда как для М3 процесс окисления необратим (приложение А, рисунок А.1). Константы скорости разных стадий реакции для мономеров, синтезированных в диссертационной работе, могут варьироваться, но определенно эти два процесса вместе с другими факторами (например, растворимость, стерические

факторы, вязкость реакционной массы итд) будут влиять на общее время протекания реакции и молекулярно-массовые характеристики полимеров. Детальное изучение кинетики таких процессов не входило в задачи диссертации.

Молекулярная масса как модельных, так и всех целевых полимеров, полученных в работе, была исследована методом ГПХ по полистирольным стандартам (элюент – ТГФ или хлороформ) (таблица 3.1.1).  $M_N$  модельных полимеров варьируется в диапазоне от 7500 до 20000 Да,  $M_W$  – от 11500 до 27000 Да, дисперсность  $D_M$  составила 1.4–3.1.

Таблица 3.1.1 – Молекулярно-массовые характеристики полимеров на основе ТФА, измеренные методом ГПХ по полистирольным стандартам, и растворимость полимеров

Полимер	$M_N$ , Да	$M_W$ , Да	$D_M$	Растворимость, г/л (в хлороформе)	Растворимость, г/л (в ТГФ)
<b>P1*</b>	7500	11500	1.5	>100	<< 1
<b>P2</b>	8100	25000	3.1	>100	>100
<b>P3*</b>	20000	27000	1.3	>100	<< 1
<b>P4</b>	21000	127000	6.0	>100	>100
<b>P5</b>	54000	290000	5.3	>100	>100
<b>P6</b>	21000	60000	2.8	9	6
<b>P7</b>	9000	13000	1.4	17	6
<b>P8</b>	22000	36000	1.6	>100	>100
<b>P9</b>	12000	21300	1.8	>100	>100
<b>P10</b>	6400	10000	1.6	90	100
<b>P11</b>	9000	12000	1.4	18	30
<b>P12</b>	15000	19200	1.3	>100	>100
<b>P13</b>	5900	8700	1.5	>100	>100
<b>P14</b>	17500	38600	2.2	>100	>100
<b>P15</b>	10000	16000	1.6	>100	>100
<b>P16</b>	49000	82000	1.7	>100	>100

**Примечание:**  $M_N$  – среднечисловая молекулярная масса,  $M_W$  – средневесовая молекулярная масса,  $D_M = M_W/M_N$  – дисперсия, \* – ММ измерена в хлороформе.

Растворимость полимеров является простым, но важным параметром, позволяющим правильно подобрать методы исследования и предложить сферы дальнейшего практического использования полученных полимеров. В связи с этим, в работе была измерена растворимость всех полимеров, причем

в двух разных растворителях: хлороформе и ТГФ (таблица 3.1.1). Модельный полимер Р2 с алкильным заместителем ожидаемо имеет высокую растворимость, превышающую 100 г/л в обоих растворителях, тогда как полимеры Р1 и Р3 хорошо растворяются только в хлороформе ( $> 100$  г/л), а растворимость в ТГФ составила  $\ll 1$  г/л, что, вероятно, связано с отсутствием каких-либо солюбилизирующих групп в структуре полимеров.

### 3.1.2 Синтез полимеров на основе ТФА с цианоэфирными ЭА группами

Мономеры с цианоэфирными группами были получены в две стадии (рисунок 3.1.5). Сначала по реакции формилирования по Вильсмейера-Хааку между ТФА и оксихлоридом фосфора был получен альдегид (1), затем по реакции конденсации Кневенагеля между полученным альдегидом и соответствующим алкилцианоацетатом получены мономеры М4 и М5 с выходами 90% и 96% соответственно.

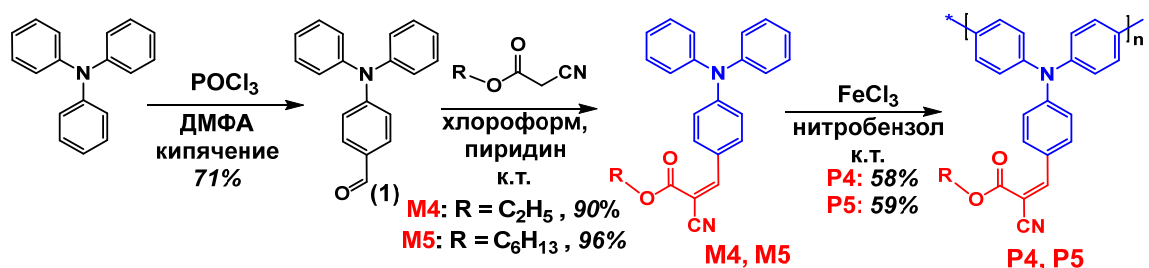


Рисунок 3.1.5 – Схема синтеза полимеров на основе ТФА с цианоэфирной ЭА группой Р4, Р5

Полимеры Р4 и Р5 были синтезированы по реакции окислительной полимеризации с FeCl<sub>3</sub> с выходами 58% и 59% (рисунок 3.1.5). Можно отметить увеличение ММ полученных полимеров при переходе от Р4 к Р5 с 21000 до 54000 Да (таблица 3.1.1), что может быть частично связано с ростом растворимости полимеров при увеличении длины алкильного заместителя. Полимеры также характеризуются широким ММР ( $D_M = 5.3\text{--}6.0$ ). Возможно, столь высокую ММ полимеров и широкое ММР можно объяснить тем, что при полимеризации мономеров М4 и М5 визуально наблюдалось резкое увеличение вязкости реакционной системы, что может приводить к так называемому гель-эффекту, когда снижается вероятность преждевременного

обрыва цепи, что позволяет полимерным цепям расти дольше [271]. Однако данный тезис требует дополнительных исследований, которые в данной работе не проводились.

Одной из задач работы было получить полимер на основе ТФА, содержащий цианоуксусную ЭА группу. Однако при попытке получить такой гомополимер методом окислительной полимеризации образовывался нерастворимый продукт. К преимуществам ЭА цианоэфирных групп можно отнести возможность проводить их модификацию методом гидролиза и получать полимеры с так называемыми «якорными группами». В связи с этим, был найден другой подход – реакция частичного гидролиза полимера с цианоэфирной группой (рисунок 3.1.6). Выбор для проведения модификации пал на полимер P5, поскольку он содержит более длинный алкильный заместитель по сравнению с P4, который может увеличить растворимость конечного полимера. Реакцию проводили в растворе ТГФ с добавлением NaOH в мольном соотношении P5:NaOH = 4:1 в течение одних суток.

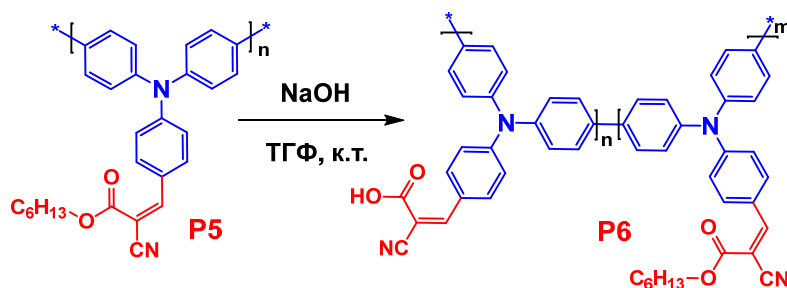


Рисунок 3.1.6 – Схема синтеза сополимера с цианокарбоксильной ЭА группой

Наличие карбоксильных групп было доказано методом ИК-Фурье спектроскопии. На рисунке 3.1.7 видны уширенные и достаточно интенсивные полосы колебаний в области от 4000 до 2000  $\text{cm}^{-1}$ , которые соответствует группам OH карбоксильного фрагмента.

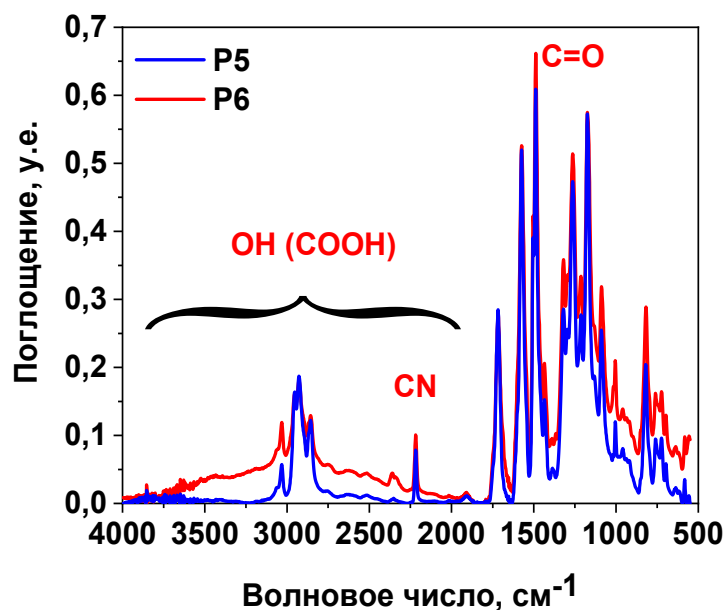


Рисунок 3.1.7 – ИК-Фурье спектр полимеров P5 и P6

По данным  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии было рассчитано соотношение цианоуксусных и цианоэфирных групп в сополимере. Опорный сигнал для расчета – синглет (8.11  $\delta$ ), который соответствует протону при винильной группе (рисунок 3.1.8). В полимере P5 сигнал соответствует одному протону, при этом в сополимере P6 есть завышение до 1.4 протонов относительно алифатических сигналов, что означает содержание в полимере примерно на 40% больше мономерных звеньев с цианоуксусной группой. Таким образом, в результате гидролиза был образован сополимер, содержащий около 40% цианоуксусных групп и около 60% цианоэфирных групп. Попытки провести полный гидролиз не проводились, т.к. уже при таком содержании цианоуксусных групп наблюдалась заметная потеря в растворимости по сравнению с исходным полимером: до 9 г/л и 6 г/л в хлороформе и ТГФ соответственно.

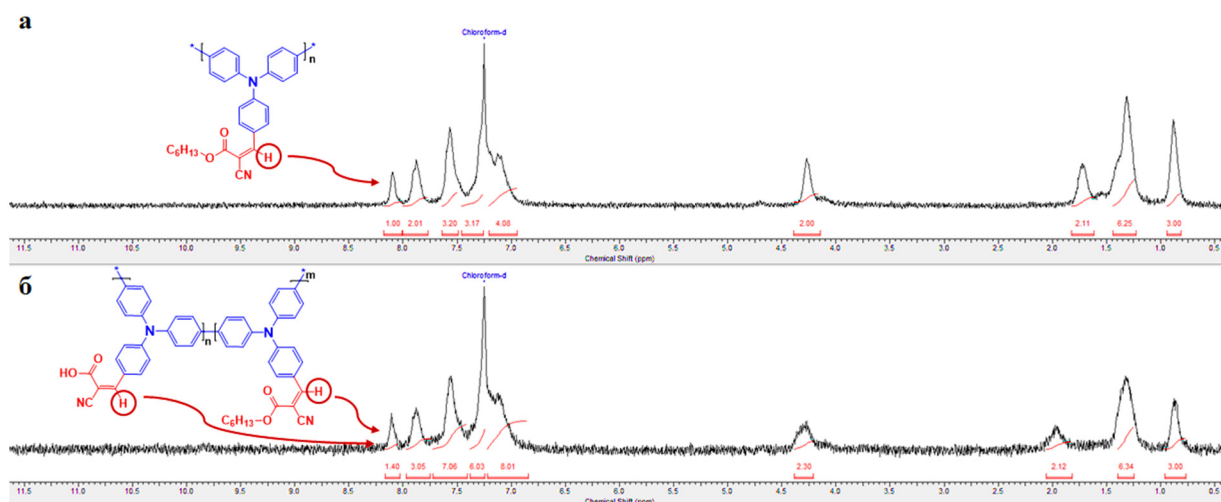


Рисунок 3.1.8 –  $^1\text{H}$  ЯМР спектр полимеров P5 (а) и P6 (б)

ММ полимера сополимера P6 снизилась до 21000 Да ( $M_N$ ) и 60000 Да ( $M_W$ ) относительно гомополимера P5. В данном случае свой вклад на такой результат, помимо уменьшения массы полимерного звена, могут вносить карбоксильные группы, способные взаимодействовать с сорбентом хроматографических колонок, что сказывается на времени выхода полимера из колонки и, как следствие, занижении ММ.

### 3.1.3 Синтез полимеров на основе ТФА с дициановинильными ЭА группами

Полимеры на основе ТФА с дициановинильными ЭА группами можно разделить на две основных группы. У первой группы полимеров (P7–P9) ЭА блок присоединен напрямую к ТФА, у второй группы (P10, P11) ЭА блок соединен с ТФА через тиофеновый  $\pi$ -спейсер [272] (рисунок 3.1.1).

Мономеры M7–M9 были получены в две стадии (рисунок 3.1.9), включая реакцию ацилирования по Фриделю-Крафтсу в присутствии  $\text{ZnCl}_2$  или  $\text{AlCl}_3$  между ТФА и соответствующим хлорангидридом в ДХМ и реакцию конденсации Кневенагеля между полученными кетонами (2) и малононитрилом в пиридине с использованием микроволнового излучения. Выбор в пользу  $\text{ZnCl}_2$  в случае реакций с ацетил- или гептаноилхлоридом обусловлен его меньшей активностью по сравнению с  $\text{AlCl}_3$ , что снижает



выход побочных ди- и трехзамещенных производных ТФА продукта. Это связано с тем, что алкильный заместитель за счет донорного эффекта приводит к большей реакционной способности соединений 2.1 и 2.2 к электрофильному замещению. Относительно жесткие условия проведения реакции конденсации Кневенагеля (кипячение в пиридине и использование микроволнового нагрева) в данном случае связаны с тем, что в реакцию, в отличие от аналогов с цианоэфирными группами, вступают уже не альдегиды, а кетоны, в том числе стерически затрудненные, в случае варианта соединения с фенильными кольцами. Выходы мономеров М7–М9 составили 86%, 84%, 87% соответственно.

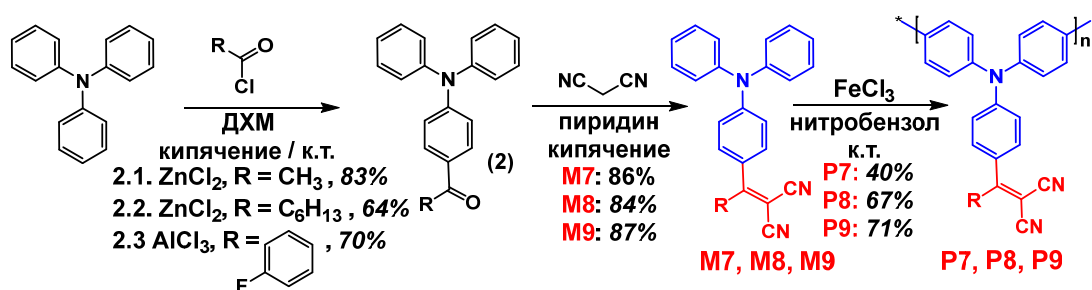


Рисунок 3.1.9 – Схема синтеза полимеров на основе ТФА с дициановинильной ЭА группой Р6–Р8

Полимеры Р7–Р9 получены по реакции окислительной полимеризации с  $FeCl_3$  с выходами 40%, 67%, 71% соответственно. Более низкий выход полимера Р6 можно частично объяснить его меньшей растворимостью ввиду наличия короткого метильного заместителя при ЭА группе.

Среднечисловая ММ полимеров Р7–Р9 варьируется от 9000 до 22000 Да, средневесовая ММ – от 13000 до 36000 Да (таблица 3.1.1). Низкая ММ в случае полимера Р7 может быть обусловлена недостаточно высокой растворимостью (17 г/л в хлороформе и 6 г/л в ТГФ) образующегося полимера из-за наличия короткого метильного заместителя. Полимеры Р8 и Р9 с гексильным и *p*-фторфенильным заместителем соответственно гораздо лучше растворимы как в хлороформе, так и в ТГФ (растворимость >100 г/л).

Синтез мономера М10 (рисунок 3.1.10) с тиюфеновым  $\pi$ -спейсерным фрагментом состоит из двух этапов. На первом этапе был получен борорганический прекурсор (5). Для этого на первой стадии проведена реакция ацилирования тиюфена гептаноилхлоридом в присутствии  $\text{SnCl}_4$  в толуоле с получением кетона (3). Затем по реакции кетона с избытком 2,2-диметил-1,3-пропандиола в присутствии *n*-толуолсульфоновой кислоты в качестве катализатора в бензоле с одновременной азеотропной отгонкой образующейся в ходе реакции воды была поставлена защита на карбонильную группу соединения (3) с получением 2-гексил-5,5-диметил-2-(тиофен-2-ил)-1,3-диоксана (4). На заключительной стадии первого этапа по реакции взаимодействия между полученным *in situ* литиевым производным тиюфена (4) с 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксабороланом при температуре  $-78^\circ\text{C}$  получен борорганический прекурсор (5). На втором этапе было проведено три стадии синтеза. Сначала по реакции кросс-сочетания Сузуки между 4-бром-*N,N*-дифениламином и соединением (5) получен кеталь (6), затем путем кипячения кеталья в смеси ТГФ и 1М соляной кислоты была снята защитная 5,5-диметил-1,3-диоксановая группа и получено соединение (7). На заключительной стадии по реакции конденсации Кневенагеля между кетоном (7) и малононитрилом в пиридине с использованием микроволнового излучения для нагрева реакционной смеси был получен мономер М10 с выходом 87%.

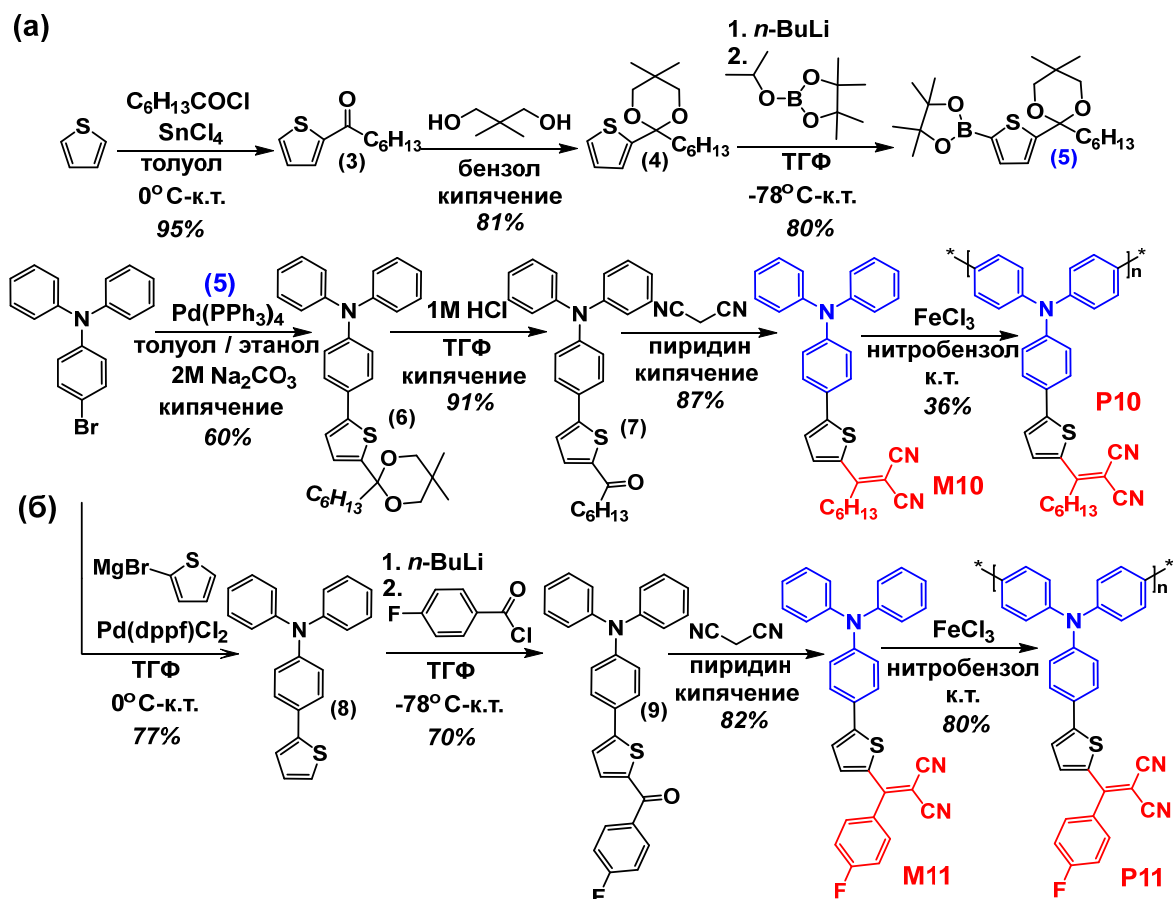


Рисунок 3.1.10 – Схема синтеза полимеров на основе ТФА с дициановинильной ЭА группой и тиофеновым  $\pi$ -спейсером P10 (а), P11 (б)

Мономер M11 был получен в несколько стадий (рисунок 3.1.10). На первой стадии была проведена реакция Кумады между 4-бром-*N,N*-дифениламином и полученным *in situ* из 2-бромтиофена реактивом Гриньяра в присутствии [1,1'-бис(дифенилфосфин)ферроцен]палладия (II) дихлорида в качестве катализатора. Далее была проведена реакция ацилирования между полученным *in situ* литиевым производным соединения (8) и *n*-фторбензоилхлоридом. На последней стадии по реакции конденсации Кневенагеля между соединением (9) и малононитрилом в пиридине с использованием микроволнового излучения был получен мономер M11 с выходом 80%.

Полимеры P10, P11 получены по реакции окислительной полимеризации с  $\text{FeCl}_3$  с выходами 36% и 80% соответственно. Более низкий выход в случае P10 мы связываем в основном с не до конца оптимально

подобранными условиями проведения реакции и очистки, поскольку исторически P10 был получен одним из первых в данной работе. Вероятнее всего, полимер P10 можно получить и с более высоким выходом при необходимости. На рисунке 3.1.11 в качестве примера приведены кривые ГПХ мономеров M10 и M11, реакционной массы после окончания полимеризации этих мономеров и полимеров P10 и P11 после очистки. ММ полимера P10 несколько ниже ММ полимера P11 ( $M_N = 6400$  и  $9000$  Да,  $M_W = 10000$  и  $12000$  Да соответственно). Стоит отметить узкую дисперсию ( $D_M = 1.5\text{--}1.8$ ) всех представленных в линейке полимеров на основе ТФА с дициановинильными ЭА группами. Растворимость полимеров P10 и P11 оказалась лучше в ТГФ, чем в хлороформе, при этом стоит отметить более низкую растворимость P11 относительно P10, имеющим алкильный заместитель:  $18$  г/л в хлороформе и  $30$  г/л в ТГФ. Однако такая растворимость считается достаточной при использовании полимеров в качестве ДТС, где необходима концентрация всего  $1$  г/л.

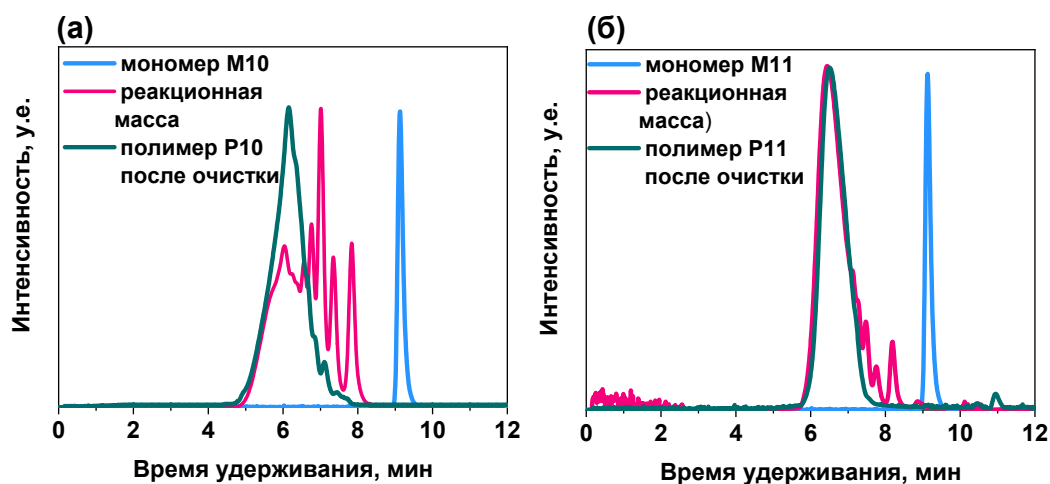


Рисунок 3.1.11 – Кривые ГПХ мономера M10, реакционной массы и полимера P10 после очистки (а); кривые ГПХ мономера M11, реакционной массы и полимера P11 после очистки (б)

Стоит отметить, что химические структуры мономеров и полимеров во всех случаях (кроме полимеров с низкой растворимостью) доказывали методами  $^1\text{H}$  ЯМР и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии, а также методами масс-

спектроскопии (в случае мономеров) и элементного анализа (в случае полимеров). В качестве примера на рисунке 3.1.12 представлены  $^1\text{H}$  ЯМР спектры мономера M10 и полимера P10. Суммарная интегральная интенсивность сигналов соответствует расчетным значениям. Сигналы на спектре полимера уширены по сравнению со спектром мономера, а также наблюдается исчезновение сигналов от двух протонов в ароматической части молекулы (сигнал f – протоны в *n*-положении), по которым идет присоединение мономерных звеньев).

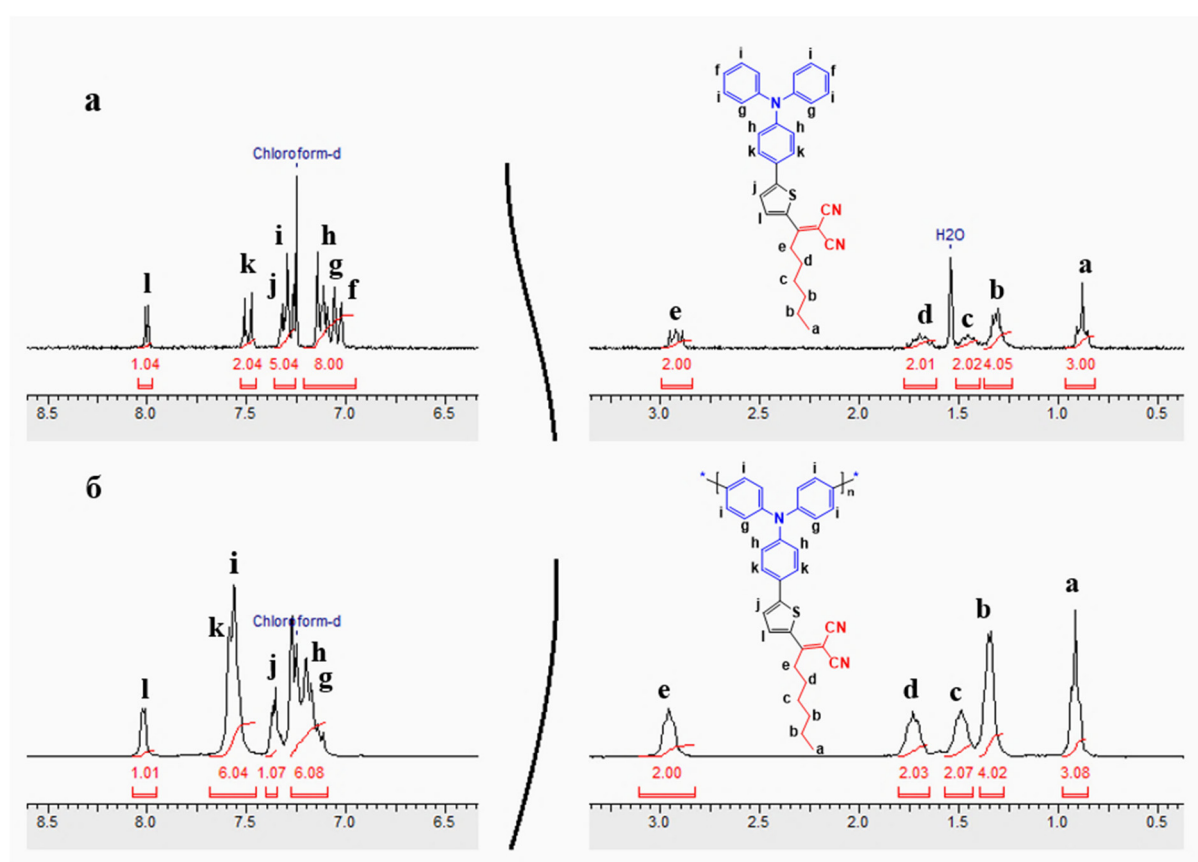


Рисунок 3.1.12 – Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР мономера M10 (а) и полимера P10 (б)

На рисунке 3.1.13 в качестве примера представлены спектры  $^{13}\text{C}$  ЯМР мономера M10 и полимера P10, по числу и характеру сигналов на которых можно сделать уверенный вывод о соответствии углеродного скелета полученных соединений теоретическому.

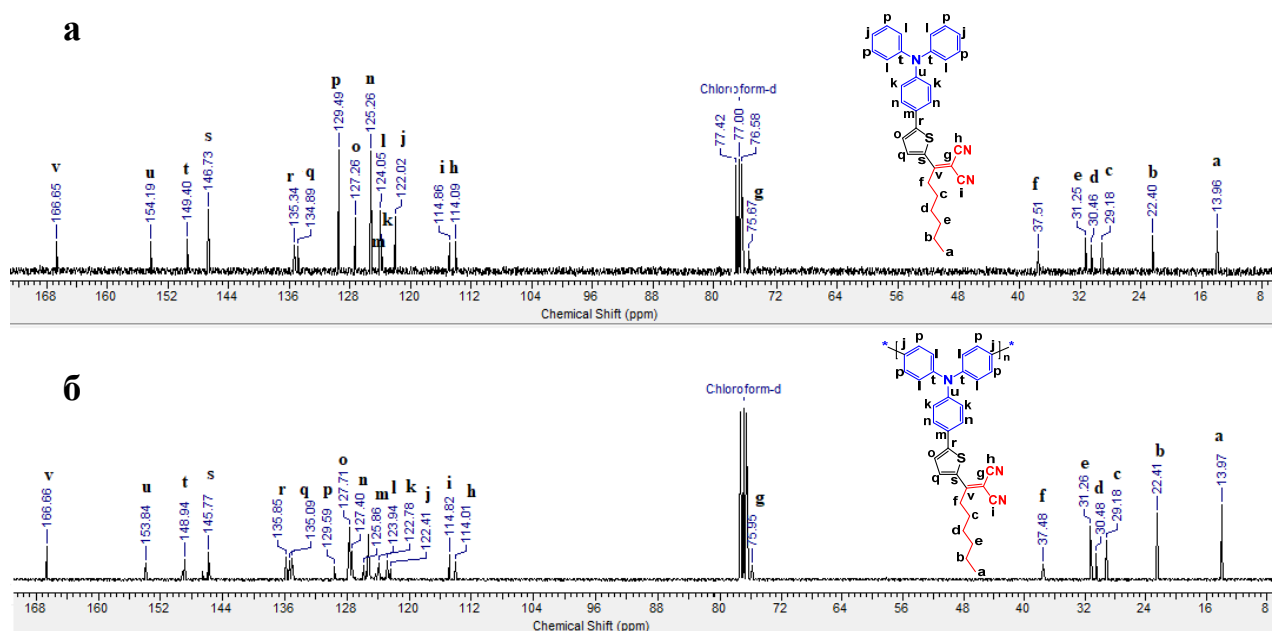


Рисунок 3.1.13 – Спектры  $^{13}\text{C}$  ЯМР мономера M10 (а) и полимера P10 (б)

### 3.1.4 Синтез полимеров на основе ТФА со фторсодержащими ЭА группами

Мономеры M12–M14, как и модельный мономер M3, были получены реакцией ацилирования по Фриделю-Крафтсу между ТФА и соответствующим хлорангидридом (в случае мономеров M12 и M13) или между ТФА и *N,N*-диметилпиридин-4-амином и трифторуксусным ангидридом (в случае мономера M14) в присутствии  $\text{AlCl}_3$  в ДХМ (рисунок 3.1.14).

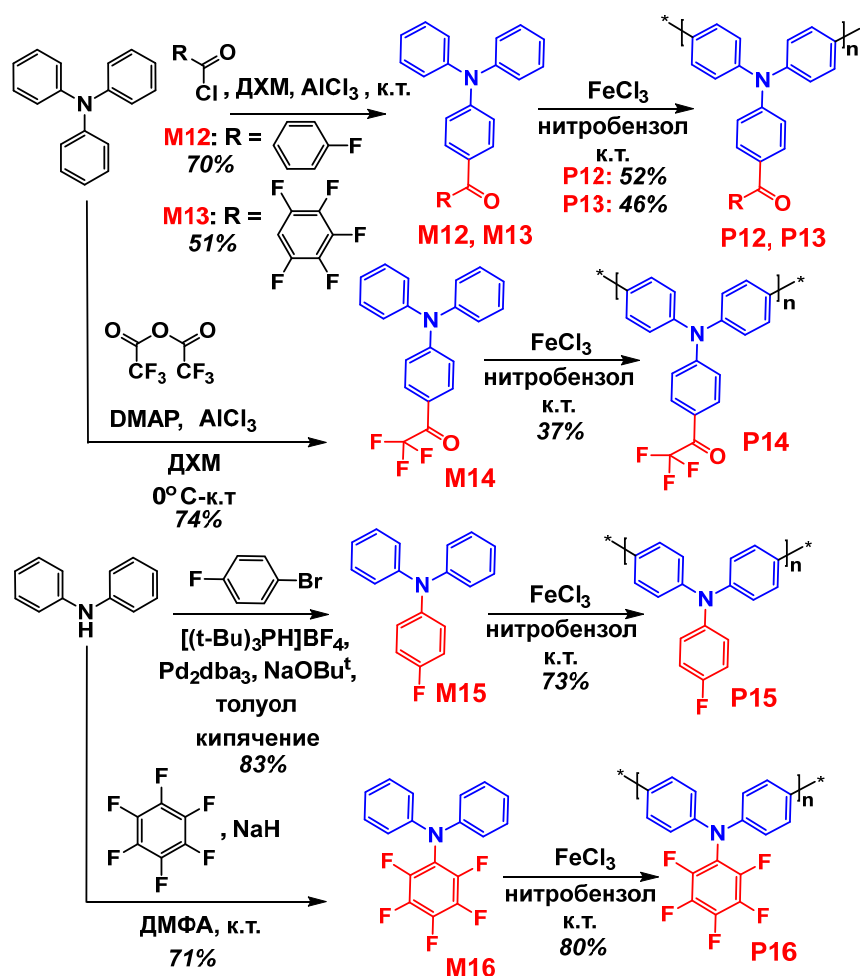


Рисунок 3.1.14 – Схема синтеза полимеров на основе ТФА со фторсодержащими ЭА группами

Мономер M15 получен по реакции Бухвальда-Хартвига между ДФА и 1-бром-4-фторбензолом в условиях, подобных реакциям получения мономера M2. Мономер M16 был получен по реакции *N*-арилирования между ДФА и гексафторбензолом в присутствии NaN.

Полимеры P12–P16 были получены по реакции окислительной полимеризации с FeCl<sub>3</sub> с выходами от 37 до 80% (рисунок 3.1.14). Полимер P12 синтезировали с добавлением дополнительного количества окислителя FeCl<sub>3</sub>. ММ полимера P12 составила:  $M_N = 15000$  Да,  $M_W = 19200$  Да,  $D_M = 1.3$ . Более низкая ММ полимера P13 ( $M_N = 5900$  Да,  $M_W = 8700$  Да) обусловлена тем, что при попытках получить полимер с более высокой ММ образуется малорастворимый продукт. Полимер P14 с  $M_N = 17500$  Да,  $D_M = 2.2$  был получен всего за одни сутки. Вероятно, такой эффект может быть отчасти

связан с тем, что трифторметилкарбонильная группа является более сильным акцептором по сравнению с *n*-фторфенилкарбонильной и пентафторфенилкарбонильной, что приводит к образованию менее стабильных катион-радикалов, быстрее вступающих в реакцию окислительной полимеризации, и увеличению ММ полимера. Подобное наблюдение было также сделано в работе [115]. Низкий выход полимера Р14 – результат тщательной очистки и многократного фракционирования. ММ полимера Р15 оказалась в заметно выше ММ полимера Р16 ( $M_N$  увеличивается с 10000 Да до 49000 Да,  $M_W$  – с 16000 Да до 82000 Да), что скорее связано с продолжительностью реакций. На получение полимера Р16 было затрачено чуть больше времени.

Все полимеры в этой серии оказались хорошо растворимыми в хлороформе и ТГФ (>100 г/л).

На рисунке 3.1.15 в качестве примера изображены кривые ГПХ мономера М12, реакционной массы в момент остановки реакции полимеризации и полимера Р12 после очистки.

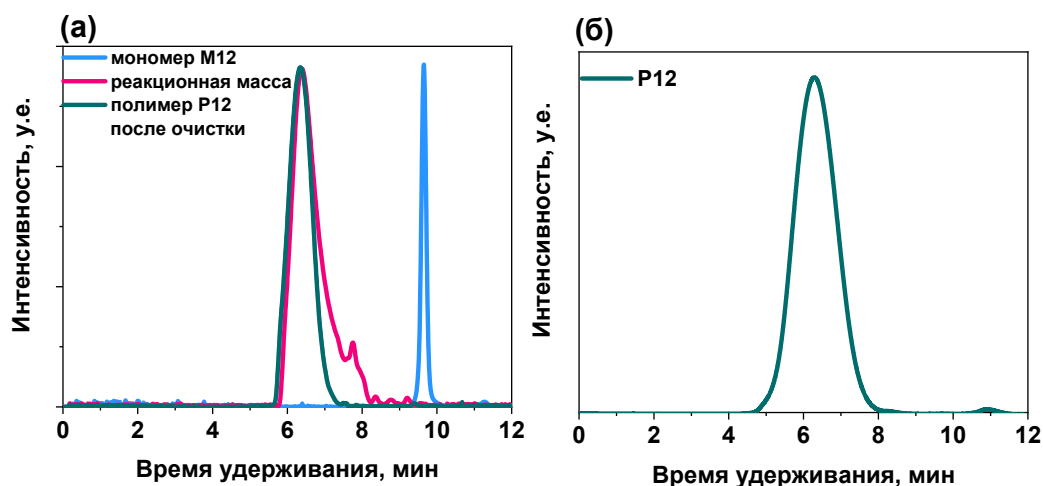


Рисунок 3.1.15 – Кривые ГПХ мономера М12, реакционной массы и полимера Р12 после очистки (колонка 7.8×300 мм, заполненная сорбентом с размерами пор 500 Å) (а); Кривая ГПХ полимера Р12 после очистки (колонка 7.8×300 мм, заполненная сорбентом с размером пор 1000 Å) (б)

На рисунках 3.1.16 и 3.1.17 представлены спектры  $^1\text{H}$  ЯМР и  $^{13}\text{C}$  ЯМР мономера М12 и полимера Р12. Как и на рассмотренном выше примере



наблюдается уширение спектра полимера по сравнению со спектром мономера, сдвиг сигналов, а также исчезновение двух протонов в ароматической части молекулы. На спектрах  $^{13}\text{C}$  ЯМР мономера и полимера присутствуют характерные сигналы, по количеству которых можно сделать уверенный вывод о соответствии углеродного скелета полученного соединения заданному.

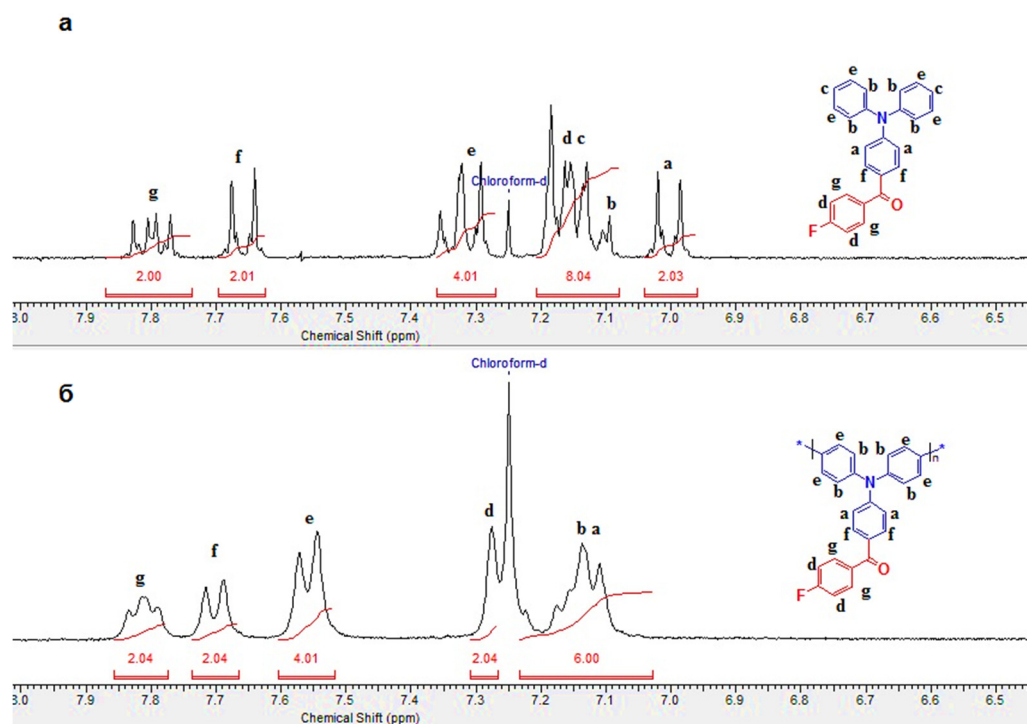


Рисунок 3.1.16 – Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР мономера M12 (а) и полимера P12 (б)

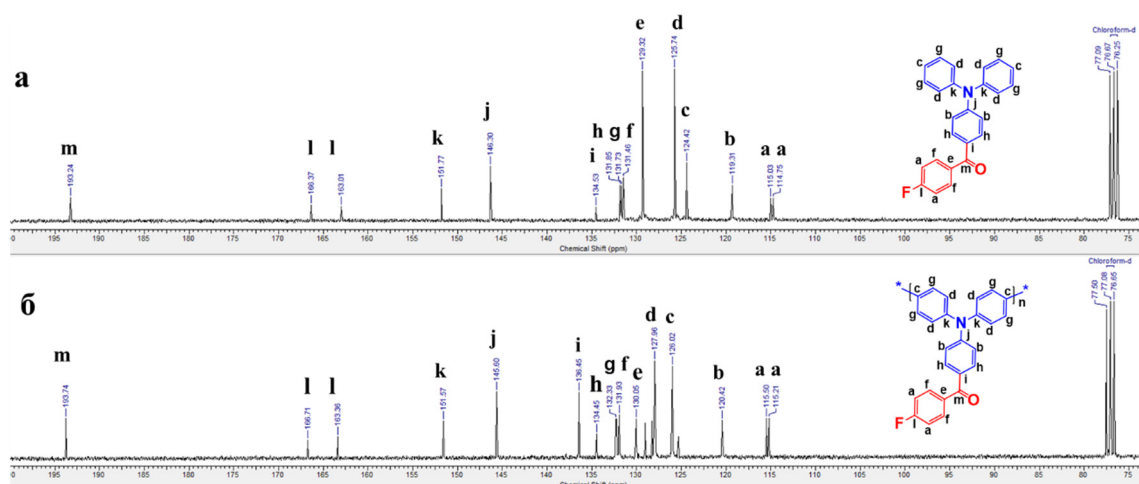


Рисунок 3.1.17 – Спектры  $^{13}\text{C}$  ЯМР мономера M12 (а) и полимера P12 (б)

Стоит отметить, что молекулярная масса некоторых из полученных в диссертации полимеров была дополнительно исследована методом ГПХ с использованием детектора по светорассеянию с целью оценки точности метода ГПХ для подобных полимеров (таблица 3.1.2). На примере полимеров Р9–Р12 было показано, что данные по ММ, полученные методом ГПХ (по полистирольному стандарту), имеют заниженные значения примерно в два раза. Такой эффект может быть связан с тем, что сопряжённые полимеры имеют более жёсткую цепь, по сравнению с полистиролом, используемым в качестве стандарта. Поскольку по методу ГПХ ММ определяется по гидродинамическому объёму молекул, а из-за различий в конформации и жёсткости сопряжённые полимеры занимают объём, отличный от полистирола, то при измерении ММ полимеров на основе ТФА возникают значительные отличия.

Таблица 3.1.2 – Молекулярная масса полимеров на основе ТФА, измеренная методом ГПХ по полистирольным стандартам с детектором по светорассеянию

Полимер	$M_N$ , Да	$M_W$ , Да	$\bar{D}_M$
<b>Р9</b>	25500	35700	1.4
<b>Р10</b>	12600	16300	1.3
<b>Р11</b>	36000	71000	2.0
<b>Р12</b>	28800	47500	1.6

*Примечание:*  $M_N$  – среднечисловая молекулярная масса,  $M_W$  – средневесовая молекулярная масса,  $\bar{D}_M = M_W/M_N$  – дисперсия

## 3.2 Сравнительный анализ физико-химических свойств полученных полимеров на основе ТФА

### 3.2.1 Сравнительный анализ модельных полимеров на основе ТФА

Анализ свойств новых полимеров на основе ТФА будет разделен на отдельные разделы в зависимости от вида ЭА групп и наличия  $\pi$ -спейсера. В первом разделе рассмотрим свойства полученных модельных полимеров Р1, Р2, Р3, структуры которых представлены на рисунке 3.2.1.

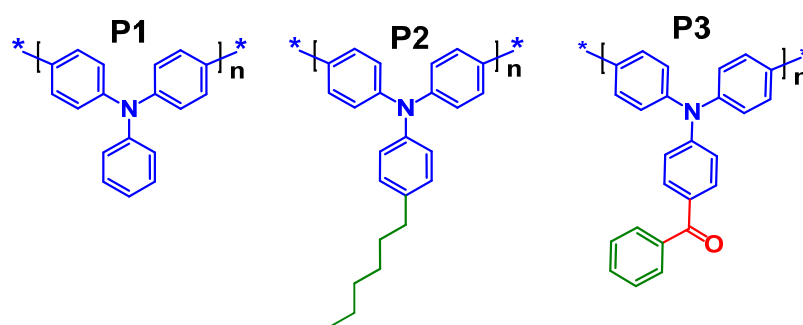


Рисунок 3.2.1 – Структуры модельных полимеров на основе ТФА

По данным ТГА (рисунок 3.2.2а, таблица 3.2.1) модельные полимеры обладают довольно высокой температурой деструкции как на воздухе ( $T_{\text{д}}^{\text{воздух}} = 318\text{--}568\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), так и в инертной среде ( $T_{\text{д}}^{\text{инерт}} = 351\text{--}580\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). При этом отмечается значительное увеличение температуры деструкции (до  $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) при введении фенилкарбонильного заместителя. Отчасти, меньшая температура деструкции полимера P1 может быть связана с его более низкой ММ, по сравнению с полимерами P2 и P3 (таблица 3.1.1).

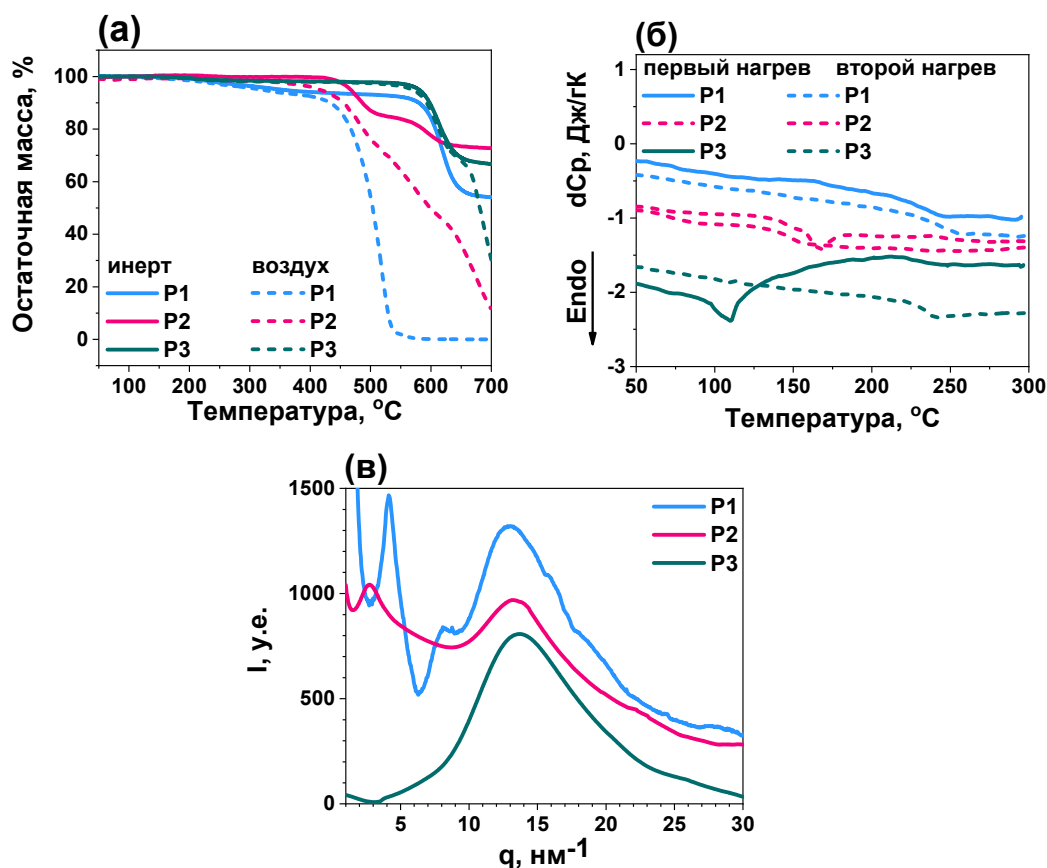


Рисунок 3.2.2 – Кривые ТГА полимеров на воздухе и в инертной атмосфере (а); кривые ДСК первого и второго нагрева (б) и дифрактограммы (в) полимеров на основе ТФА без ЭА групп

Таблица 3.2.1 – Термические свойства, фазовое поведение и дырочная подвижность полимеров на основе ТФА без ЭА групп

Полимер	$T_{\text{д}}^{\text{воздух}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{д}}^{\text{инерт}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{ст}}, ^\circ\text{C}$	$\mu \times 10^{-5}, \text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
<b>P1</b>	318	351	244	10.40±0.3
<b>P2</b>	415	466	146	86.00±0.9
<b>P3</b>	568	580	235	58.0±0.8

*Примечание:*  $T_{\text{д}}$  – температура деструкции, соответствующая потери 5% первоначальной массы образца;  $T_{\text{ст}}$  – температура стеклования;  $\mu$  - дырочная подвижность

На кривых ДСК полимеров первого и второго нагрева P1–P3 (рисунок 3.2.2б) наблюдаются процессы стеклования, что косвенно говорит об аморфной структуре этих модельных полимеров. Стоит отметить, что, поскольку данные второго нагрева позволяют получать информацию о термических свойствах без учета влияния предшествующих условий получения и хранения полимеров, то сравнение полимеров по температурам стеклования далее будет проводиться исходя из данных второго нагрева. Ожидаемо, введение алкильного заместителя может оказывать пластифицирующий эффект и приводить к снижению значений температуры стеклования для P2 по сравнению с P1 и P3 с 244 °C и 235 °C до 146 °C.

В целом, аморфную структуру полимеров также подтверждают данные рентгеноструктурного анализа (рисунок 3.2.2в). Однако на дифрактограммах полимеров P1 и P2 наблюдаются малоугловые рефлексы, что говорит об слабоупорядоченной структуре полимеров, тогда как полимер P3, для которого дифрактограмма представлена в форме гало, является полностью неупорядоченным (аморфным) соединением.

Дырочная подвижность была измерена методом ТОПЗ (таблица 3.2.1). Соединения показали относительно высокую подвижность зарядов, сопоставимую с подвижностью коммерчески доступных аналогов, таких как РТАА или poly-TPD.

Оптические свойства полимеров были исследованы методом абсорбционной спектроскопии (рисунок 3.2.3, таблица 3.2.2). Полимеры

поглощают свет в области от 270 до 450 нм. В этой серии выделяется полимер Р3, для которого наблюдается небольшой сдвиг максимума поглощения в длинноволновую область спектра. Данный факт можно объяснить наличием карбонильной группы при ТФА фрагменте, проявляющей слабый электроноакцепторный характер. Последнее хорошо согласуется с понижением энергии уровня НСМО (рисунок 3.2.3в) при переходе от полимеров Р1 и Р2 к Р3, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны.

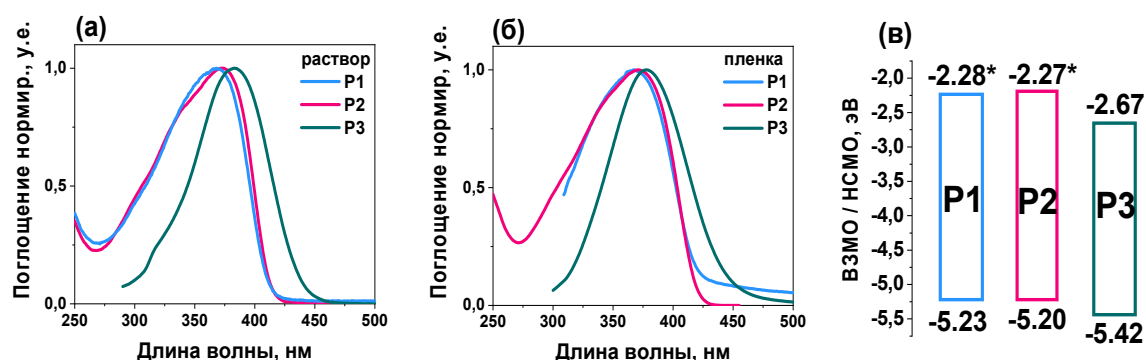


Рисунок 3.2.3 – Нормированные спектры поглощения полимеров на основе ТФА без ЭА групп в разбавленных растворах ТГФ (Р2) и хлороформа (Р1, Р3) ( $C_m = 10^{-5}$  М) (а) и в тонких пленках, полученных методом вращающейся подложки из раствора ТГФ и хлороформа (б); диаграмма энергетических уровней ВЗМО и НСМО (в) (\* – рассчитано из спектра поглощения по формуле  $НСМО = E_g^{опт} - ВЗМО$ )

Таблица 3.2.2 – Оптические и электрохимические свойства модельных полимеров

Полимер	$\lambda_{max}$ , нм <sup>а</sup>	$\lambda_{max}$ , нм <sup>б</sup>	$\lambda_{onset}$ , нм <sup>б</sup>	$E_g^{опт}$ , эВ <sup>б</sup>	$\phi_{ox}/$ ВЗМО, В/эВ	$\phi_{red}/$ НСМО, В/эВ	$E_g^{эx}$ , эВ
<b>Р1</b>	368	368	420	2.95	0.83/–5.23	–/–2.28*	–
<b>Р2</b>	373	369	420	2.95	0.82/–5.20	–/–2.27*	–
<b>Р3</b>	382	379	447	2.77	1.02/–5.42	–1.73/–2.67	2.75

**Примечание:** <sup>а</sup> данные приведены для разбавленных растворов ТГФ; <sup>б</sup> данные приведены для тонких пленок, полученных из растворов методом вращающейся подложки;  $\lambda_{max}$  – значение максимума поглощения;  $\lambda_{onset}$  – значение края поглощения;  $E_g^{опт}$  – значения оптической ширины запрещенной зоны, рассчитанные как  $1240/\lambda_{onset}$ ;  $\phi_{ox}$  – значения первых формальных потенциалов окисления согласно данным ЦВА;  $\phi_{red}$  – значения первых формальных потенциалов восстановления согласно данным ЦВА;  $E_g^{эx}$  – значения электрохимической ширины запрещенной зоны; \* – рассчитано из спектра поглощения по формуле  $НСМО = E_g^{опт} - ВЗМО$

Методом ЦВА были измерены потенциалы окисления полимеров и рассчитаны значения уровней ВЗМО и НСМО. Окисление полимеров P1 и P2 в растворе – процесс квазиобратимый (приложение А, рисунок А.2). Окисление полимера P3 – процесс обратимый. Последнее позволяет предположить, что катион-радикалы полимера P3 более стабильны, в отличие от исходного мономера, и это можно объяснить тем, что электронная плотность в подобных полимерах распределена несколько иначе, она делокализована на сопряженных фрагментах основной цепи (см. также раздел 3.2.3, рисунок 3.2.12).

Восстановление P3 является одностадийным необратимым процессом. Вследствие выраженной электронодонорной структуры полимеров P1 и P2 энергия сродства к электрону слишком велика, и поэтому зафиксировать процесс восстановления этих полимеров не представляется возможным в стандартных условиях съемки. В связи с этим, значения НСМО полимеров P1 и P2 были рассчитаны с учетом оптических данных по формуле  $\text{НСМО} = E_g^{\text{опт}} - \text{ВЗМО}$ . По приведенным данным видно, что использование фенилкарбонильного фрагмента в качестве заместителя при ТФА приводит к заметному понижению энергии НСМО с  $-2.27$  эВ до  $-2.67$  эВ и небольшому снижению ВЗМО с  $-5.20$  эВ до  $-5.42$  эВ.

### **3.2.2 Сравнительный анализ полимеров на основе ТФА с цианоэфирными и дициановинильными ЭА группами**

Перейдем к рассмотрению свойств полученных полимеров с цианоэфирными и дициановинильными ЭА группами (рисунок 3.2.4). В этом ряду можно найти немало подходящих пар для сравнения и выявления взаимосвязей. Гомополимеры P4, P5 отличаются длиной алкильного заместителя при одинаковой ЭА группе. Сополимер P6 получен гидролизом P5, поэтому наряду с цианоэфирными фрагментами, содержит в структуре звенья с цианоуксусными ЭА группами. Полимеры P7–P9 отличаются друг от друга заместителями при дициановинильной группе: метильный (P7),

гексильный (P8), *n*-фторфенильный (P9). Полимеры P10 и P11 являются полными аналогами полимеров P8 и P9, но содержат в структуре тиофеновый  $\pi$ -спейсерный фрагмент. Интерес для сравнения представляют также пара полимеров P5 и P8, обладающие одинаковым по длине алкильным заместителем, но при разных типах ЭА групп.

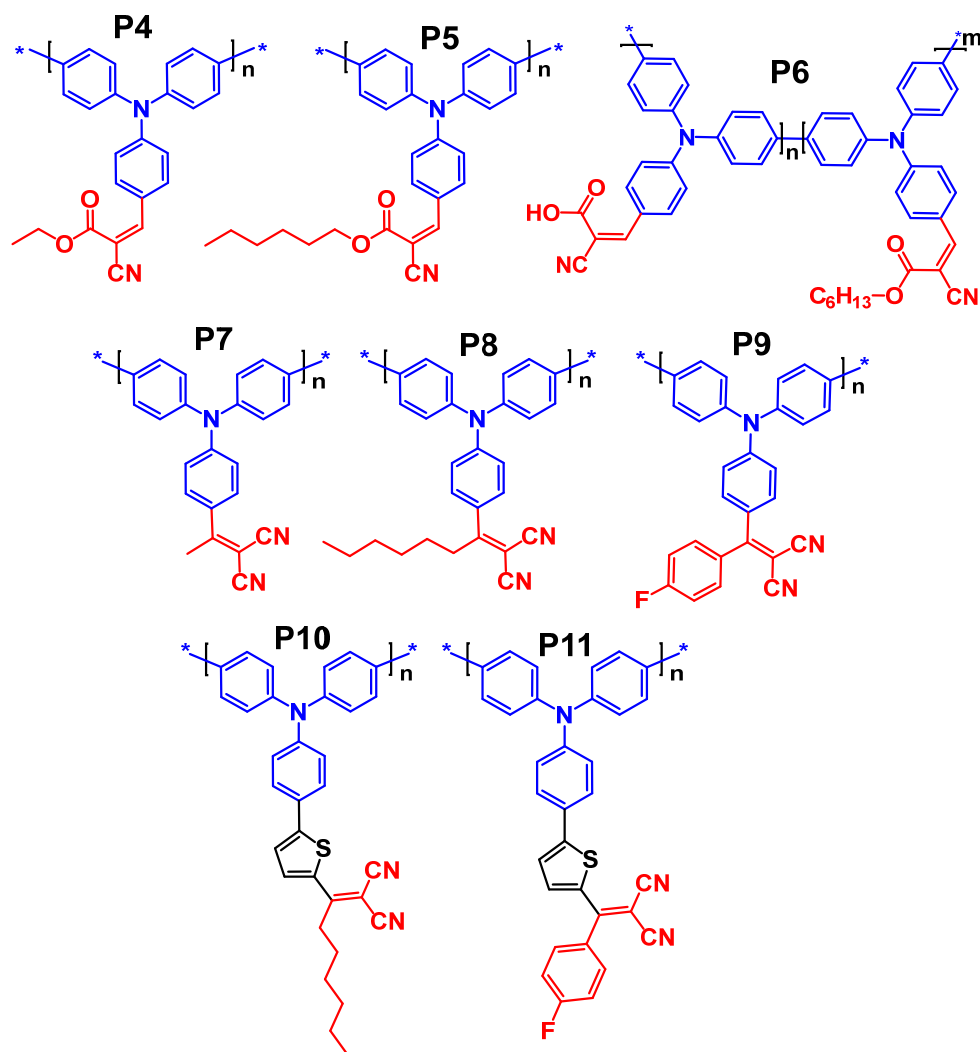


Рисунок 3.2.4 – Структуры полимеров с цианоэфирными и дициановинильными ЭА группами

Все полимеры обладают достаточно высокими температурами деструкции как на воздухе, так и в инертной среде (рисунок 3.2.5, таблица 3.2.3; приложение А, рисунок А.3). Введение сложноэфирных групп в структуру полимеров снижает температуры деструкции полимеров, что обусловлено низкой стабильностью данного типа ЭА групп (при нагреве

происходит декарбоксилирование) по сравнению с модельными полимерами и полимерами с дициановильными ЭА группами. Увеличение массовой доли алкильного фрагмента в структуре мономерного звена прогнозируемо приводит к снижению  $T_d$ , особенно это заметно в инертной среде на примере пар полимеров P4 и P5, P7 и P8 (рисунок 3.2.5, таблица 3.2.3). Появление цианоуксусной ЭА группы в сополимере P6 приводит к небольшому снижению  $T_d$  с 334 до 316 °С на воздухе и с 344 до 326 °С в инертной среде по сравнению с аналогичным гомополимером P5.

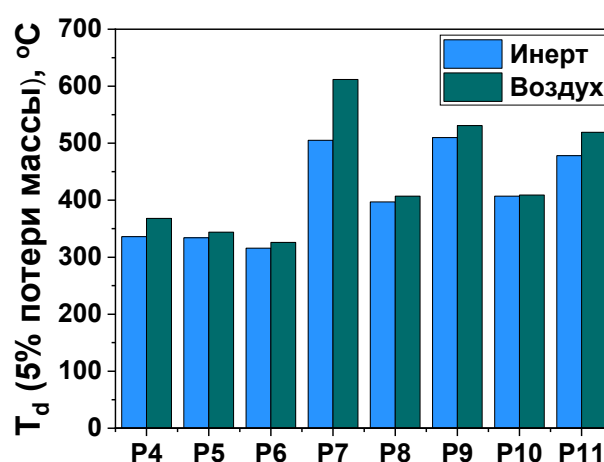


Рисунок 3.2.5 – Диаграмма температур деструкции полимеров с цианоэфирными и дициановинильными ЭА группами в инертной атмосфере и на воздухе

Таблица 3.2.3 – Термические свойства, фазовое поведение и дырочная подвижность полимеров на основе ТФА с цианоэфирными и дициановинильными ЭА группами

Полимер	$T_d^{\text{воздух}}$ , °С	$T_d^{\text{инерт}}$ , °С	$T_{ст}$ , °С	$T_{пл}$ , °С	$\Delta H_{пл}$ , Дж/г	$T_{ст}^*$ , °С	$\mu \times 10^{-5}$ , см <sup>2</sup> ·В <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>
P4	336	368	220	—	—	230	4.0±0.8
P5	334	344	142	—	—	138	4.0±0.8
P6	316	326	224	—	—	219	35.0±0.4
P7	535	645	—	219	4	261	3.3±0.6
P8	397	407	—	276	10	165	23.0±0.5
P9	510	531	—	255	4	229	4.3±0.7
P10	407	409	131	176	7	149	2.1±0.5
P11	478	519	223	—	—	221	7.5±1.5

**Примечание:**  $T_d$  – температура деструкции, соответствующая потери 5% первоначальной массы образца;  $T_{пл}$  – температура плавления;  $\Delta H_{пл}$  – энтальпия плавления;  $T_{ст}$  – температура стеклования;  $\mu$  – дырочная подвижность; \* – данные второго нагрева ДСК



Влияние замены гексильных фрагментов на ароматические при ЭА группе можно проследить на примере пары Р8 и Р9. Полимер Р9 с *n*-фторфенильным заместителем имеет более чем на 100 °С выше температуру деструкции. Наиболее высокие  $T_d$  были найдены для полимера Р7 с метильным заместителем при дициановинильной группе, вплоть до 645 °С в инертной атмосфере. Отчасти данный феномен можно попробовать объяснить тем, что частичное разложение скорее всего начинается с метильной группы и гораздо раньше, чем 600 °С, но поскольку массовая доля фрагментов метильной группы при потере не столь высока в общей массе полимера, то достижение отметки в потерю массы в 5% происходит на более поздних стадиях, нежели для других полимеров. Однако данная гипотеза нуждается в подтверждении.

На примере пар полимеров Р8/Р10 и Р9/Р11 можно сделать вывод, что введение тиофенового фрагмента не приводит к каким-либо заметным изменениям в термоокислительной и термической стабильности.

Еще одной особенностью всех полимеров, рассматриваемых в данном разделе, является высокий (75–90%) коксовый остаток при 700 °С (приложение А, рисунок А.3), что можно объяснить участием дициановильных и цианоэфирных групп во внутри- и межмолекулярных реакциях циклизации при высоких температурах.

Аналогично модельным, почти все полимеры с цианоэфирными и дициановинильными ЭА группами являются аморфными материалами (рисунок 3.2.6, таблица 3.2.3; приложение А, рисунок А.4). При этом значения  $T_{ст}$  в данном случае в большей степени обуславливается природой солюбилизирующих фрагментов при ЭА группе: так, полимеры, имеющие в своем строении более длинные алкильные фрагменты, характеризуются меньшими значениями  $T_{ст}$ , что видно на примере пар полимеров Р4/Р5 и Р7/Р8. Замена алифатических фрагментов на объемные *n*-фторфенильные группы, напротив, заметно увеличивает  $T_{ст}$ , что можно проследить на примере пар

полимеров P8/P9 и P10/P11. Введение цианоуксусной ЭА группы способствует заметному повышению  $T_{ст}$  (с 138 °С до 219 °С). Введение тиофенового фрагмента немного понижает значения  $T_{ст}$ . Наиболее высокие значения  $T_{ст} = 261$  °С в линейке полимеров с цианоэфирными и дициановинильными ЭА группами показывает полимер P7 с метильным фрагментом при дициановинильной группе.

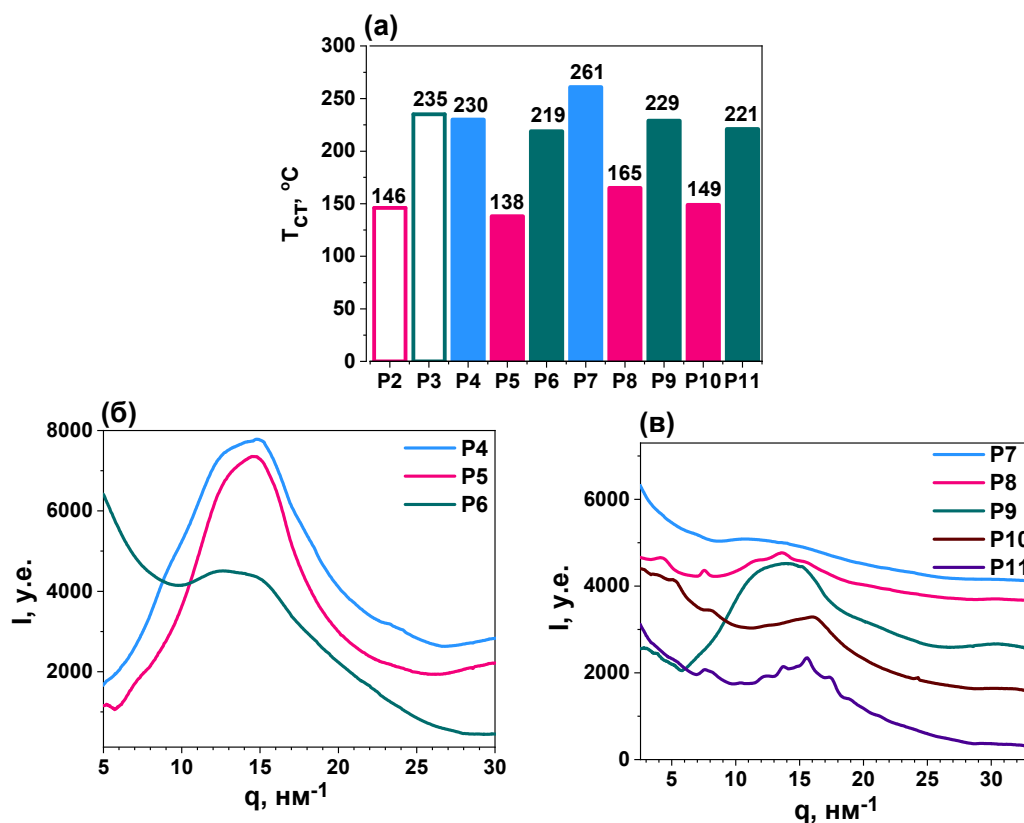


Рисунок 3.2.6 – Диаграмма температур стеклования полимеров (а) и дифрактограммы полимеров на основе ТФА с цианоэфирными (б) и дициановинильными ЭА группами (в)

На кривых ДСК полимеров P7–P10 с дициановинильной группой при первом нагреве наблюдаются эндотермические пики с небольшой теплотой плавления ( $\Delta H_{пл} = 4\text{--}10$  Дж/г), что может указывать на частичную кристалличность полимеров (таблица 3.2.3; приложение А, рисунок А.4). Однако на термограммах ДСК второго нагрева можно наблюдать только процесс стеклования. На кривых ДСК полимера P11 присутствует только процесс стеклования. Более низкая  $T_{ст}$  P10 (149 °С) по сравнению с  $T_{ст}$  для P11

(223 °C) может быть объяснена тем, что замена ароматического заместителя на алифатический уменьшает межмолекулярные взаимодействия, что также хорошо согласуется со значениями растворимости полимеров (таблица 3.1.1).

Рентгеноструктурный анализ (рисунок 3.2.6) подтверждает аморфную структуру полимеров P4–P7 и P9, тогда как для полимеров P8 и P10 наблюдается набор рефлексов в малоугловой области, что говорит о возможности образования ими слабоупорядоченных структур, а полимер P11 имеет небольшую степень кристалличности, о чем свидетельствуют большеугловые пики. Однако данные пики достаточно широкие, следовательно, размер кристаллитов и степень кристалличности невысокая.

Все полимеры данной серии обладают приемлемым значением дырочной подвижности в диапазоне  $(2.1–7.5) \times 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{В} \cdot \text{с}^{-1}$  для использования данных материалов в качестве ДТМ в перовскитных солнечных батареях (таблица 3.2.3).

На рисунке 3.2.7 представлены спектры поглощения света полимеров в растворах ТГФ и в пленках. Во-первых, стоит отметить, что все полимеры в данной серии, в отличие от модельных полимеров, имеют по несколько полос поглощения. Полосы поглощения полимеров в спектральной области около 300–370 нм соответствуют  $\pi$ - $\pi^*$  переходам в молекуле, тогда как полосы с  $\lambda_{\text{max}}$  около 400–540 нм могут быть отнесены к внутримолекулярному переносу заряда между донорной ТФА группой и ЭА цианозфирным или дициановиниловым фрагментом или к смешанному характеру [273,274]. В тонких пленках спектры поглощения соединений аналогичны спектрам в растворе, но уширены и сдвинуты на 10–30 нм в область длинных волн из-за усиления  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий (рисунок 3.2.7, таблица 3.2.4).

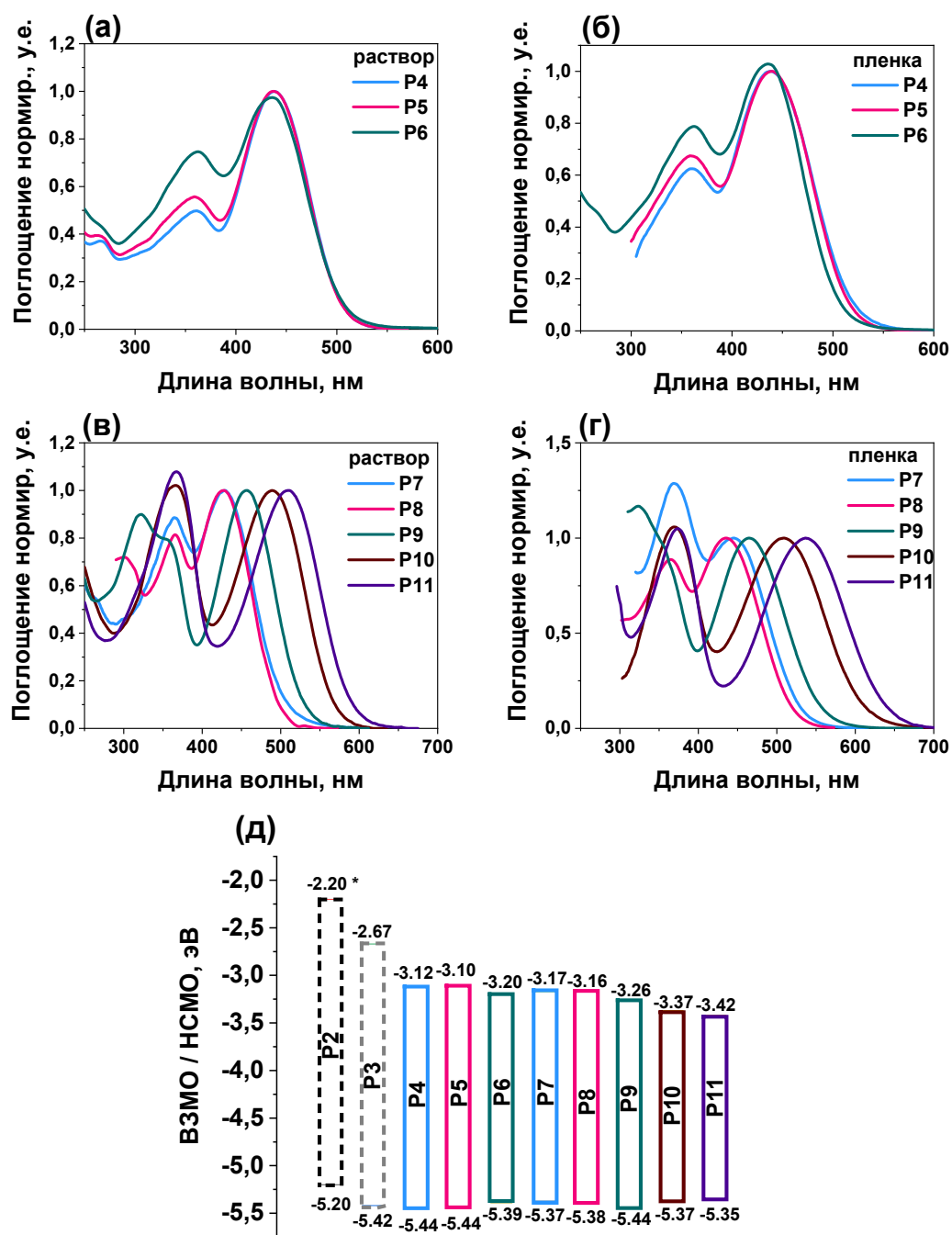


Рисунок 3.2.7 – Нормированные спектры поглощения полимеров в разбавленных растворах ТГФ ( $C_m = 10^{-5}$  М) (а, в) и в тонких пленках, полученных методом вращающейся подложки из раствора ТГФ (б, г); диаграмма энергетических уровней ВЗМО и НСМО полимеров Р4–Р11 в сравнении с модельными полимерами Р2 и Р3 (д)

Таблица 3.2.4 – Оптические и электрохимические свойства полимеров на основе ТФА с дициановинильными ЭА группами

Полимер	$\lambda_{\max}$ , нм <sup>a</sup>	$\lambda_{\max}$ , нм <sup>b</sup>	$\lambda_{\text{onset}}$ , нм <sup>b</sup>	$E_g^{\text{опт}}$ , эВ <sup>b</sup>	$\varphi_{\text{ox}}$ / ВЗМО, В/эВ	$\varphi_{\text{red}}$ / НСМО, В/эВ	$E_g^{\text{эx}}$ , эВ
<b>P4</b>	360/437	360/439	524	2.36	1.04/–5.44	–1.28/–3.12	2.32
<b>P5</b>	359/437	360/439	524	2.36	1.04/–5.44	–1.30/–3.10	2.34
<b>P6</b>	361/436	363/436	514	2.41	0.99/–5.39	–1.20/–3.20	2.19
<b>P7</b>	364/429	369/446	523	2.37	0.97/–5.37	–1.23/–3.17	2.20
<b>P8</b>	426	436	519	2.39	0.98/–5.38	–1.24/–3.16	2.22
<b>P9</b>	322 /355/458	467	554	2.24	1.04/–5.44	–1.14/–3.26	2.18
<b>P10</b>	366/490	373/509	617	2.00	0.98/–5.38	–1.03/–3.37	2.00
<b>P11</b>	367/510	375/537	641	1.93	0.97/–5.35	–0.98/–3.42	1.93

**Примечание:** <sup>a</sup>данные приведены для разбавленных растворов ТГФ; <sup>b</sup>данные приведены для тонких пленок, полученных методом вращающейся подложки;  $\lambda_{\max}$  – значение максимума поглощения;  $\lambda_{\text{onset}}$  – значение края поглощения;  $E_g^{\text{опт}}$  – значения оптической ширины запрещенной зоны, рассчитанные как  $1240/\lambda_{\text{onset}}$ ;  $\varphi_{\text{ox}}$  – значения первых формальных потенциалов окисления согласно данным ЦВА;  $\varphi_{\text{red}}$  – значения первых формальных потенциалов восстановления согласно данным ЦВА;  $E_g^{\text{эx}}$  – значения электрохимической ширины запрещенной зоны

Стоит отметить, что, по сравнению с модельными полимерами P1–P3, спектры поглощения полимеров с цианоэфирными группами имеют выраженный батохромный сдвиг с максимумом спектра поглощения при 437 нм. Введение дициановинильных групп носит комплексный характер, поскольку спектральные характеристики сильно зависят от природы заместителя при ЭА фрагменте. Сравнение P7 и P8 позволяет сделать вывод о том, что длина алкильного фрагмента при дициановинильной группе не оказывает влияние на положение максимумов спектров поглощения света в растворе. Однако в пленке максимум полос поглощения полимера P7 с короткими метильными группами несколько сдвинут в красную область спектра, что говорит об усиленных  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействиях по сравнению с аналогом, имеющим более длинный алкильный заместитель. При переходе от полимеров P7 и P8 с алкилдициановинильным фрагментом к P9 с *n*-фторфенильным заместителем наблюдается заметный батохромный сдвиг полос поглощения как в растворах, так и тонких пленках. Данный факт можно

объяснить тем, что в случае P7 и P8 имеет место быть положительный индуктивный эффект на дициановинильную группу от алкильного фрагмента, что уменьшает ее электроноакцепторную способность, тогда как в случае P9 можно ожидать либо нейтрального, либо слабого электроноакцепторного влияния *n*-фтобензольного заместителя на дициановинильную группу. Этот тезис хорошо согласуется, с тем фактом что энергия НСМО уровней P9 заметно меньше, чем у P7/P8 (–3.26 эВ против –3.17/–3.16 эВ).

При сравнении полимеров P8, P9 с аналогами, имеющим тиофеновый спейсер (P10, P11) заметно, что введение спейсера сдвигает максимум поглощения света с 426 и 458 нм до 490 и 510 нм соответственно, что может быть связано с увеличением сопряжения в молекуле.

Окисление всех полимеров в данной серии в растворе – процесс одностадийный и обратимый (таблица 3.2.4; приложение А, рисунок А.2). Потенциалы окисления всех полимеров в данной серии близки между собой ( $\varphi_{\text{ox}} = 0.97\text{--}1.04$  эВ), что указывает на единый центр окисления.

Восстановление P4–P8 в растворе – процесс одностадийный и необратимый, тогда как процесс восстановления полимеров P9–P11 протекает в две последовательные стадии, где первая обратимая, а вторая необратимая. Поскольку восстановление полимеров во многом происходит по электроноакцепторному фрагменту, то различия в потенциалах восстановления здесь более выражены, и они заметно больше, чем для модельных полимеров. В целом, наблюдается тенденция снижения энергии НСМО при переходе от P4 к P11, т.е. при переходе от полимера с цианоэфирной ЭА группой к полимеру с дициановинильной ЭА группой, *n*-фторфенильным заместителем при ней и имеющему сопряженный тиофеновый спейсерный фрагмент. Таким образом, в данной серии полимеров наименьшей шириной запрещенной зоны обладает полимер P11.

### 3.2.3 Сравнительный анализ полимеров на основе ТФА со фторсодержащими ЭА группами

На рисунке 3.2.8 изображены структурные формулы полимеров со фторсодержащими ЭА группами (полимеры P12–P16) и модельных полимеров без фтора (P1 и P3). В этой серии полимеры P15 и P16, несмотря на наличие от 1 до 5 электроотрицательных атомов фтора в бензольном кольце по сравнению с P1, можно также записать в условные модельные, поскольку выраженного ЭА фрагмента у них нет. Полимеры P12–P14 в серии фторсодержащих отличаются наличием карбонильной ЭА группы и типом заместителя при ней: *n*-фторфенильный, пентафторфенильный и трифторметильный.

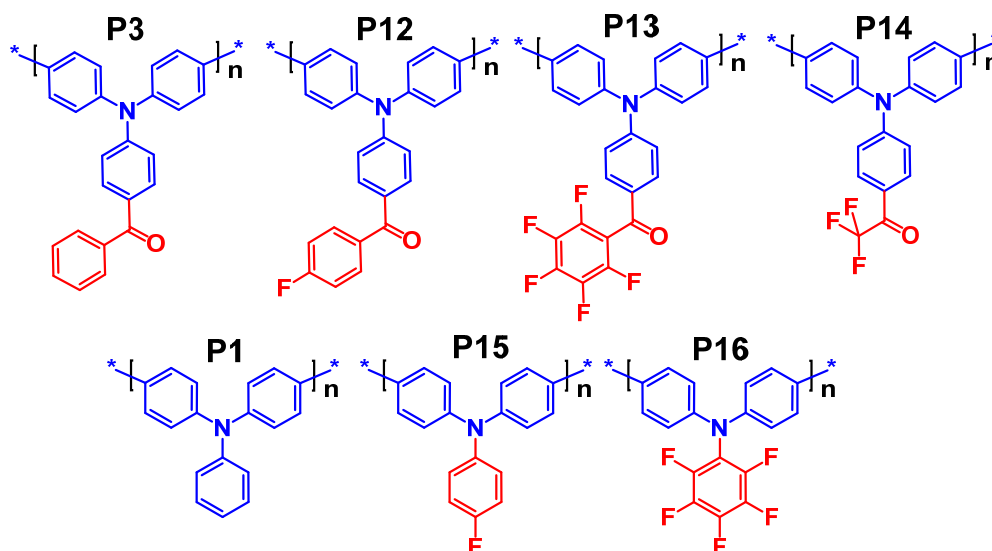


Рисунок 3.2.8 – Структуры модельных полимеров и их аналогов со фторсодержащими ЭА группами

По данным ТГА (рисунок 3.2.9, таблица 3.2.5) все полимеры обладают высокой термической и термоокислительной стабильностью. Наименее стабильным оказался полимер P14 с алифатическим трифторметильным заместителем при карбонильной группе, а наиболее высокую стабильность продемонстрировал полимер P15, не имеющий в своем составе ни алифатических заместителей, ни карбонильной группы. Стоит отметить заметное возрастание термостабильности при переходе от модельного полимера P1 к его фторсодержащим аналогам: P15 и P16. Однако в случае

полимеров P3, P12 и P13 наблюдается скорее обратная тенденция. Возможно данный эффект можно объяснить тем, что в первом случае (полимеры P1, P15, P16) деструкция инициируется с разрыва C–N и C–H связей, поэтому замена C–H связей на более прочные C–F связи, а также рост энергии связи C–N из-за появления электроноакцепторных фтор-заместителей увеличивает термическую стабильность. В случае же полимеров P3, P12 и P13 тенденции неоднозначные: при переходе от P3 к P12 термостабильность незначительно возрастает, в то время как дальнейшее увеличение числа атомов фтора в бензольном кольце и, как следствие, увеличение электроноакцепторной способности бокового заместителя приводит к сильному ее снижению. Этот эффект может объясняться сложной комбинацией факторов: ростом прочности связи C–N за счет усиления мезомерного эффекта, уменьшением прочности связей C(O)–R за счет стабилизации образующегося при ее разрыве R-радикала и т.д. Также хотелось бы подчеркнуть, что различия в молекулярных массах всех рассматриваемых выше полимеров безусловно могут оказывать влияние на показатели стабильности.

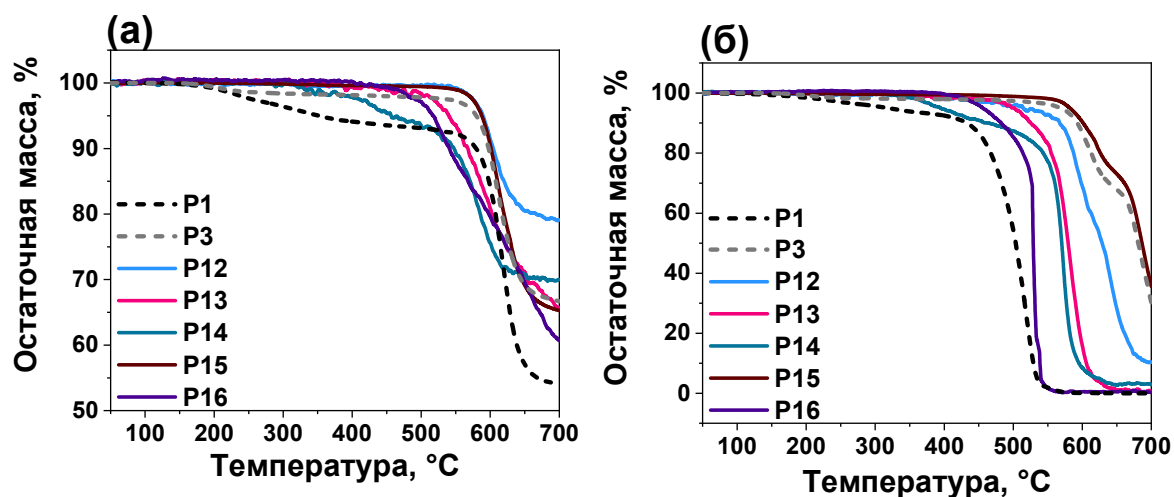


Рисунок 3.2.9 – Кривые ТГА полимеров в инертной атмосфере (а) и на воздухе (б)



Таблица 3.2.5 – Термические свойства, фазовое поведение и дырочная подвижность полимеров на основе ТФА со фторсодержащими ЭА группами

Полимер	$T_d^{\text{воздух}}, ^\circ\text{C}$	$T_d^{\text{инерт}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{ст}}, ^\circ\text{C}$	$\mu \times 10^{-5}, \text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
<b>P1</b>	318	351	244	10.40±0.3
<b>P3</b>	568	580	235	58.0±0.8
<b>P12</b>	514	589	230	19.30±0.20
<b>P13</b>	501	539	205	1.44±0.20
<b>P14</b>	394	456	249	4.20±0.70
<b>P15</b>	582	587	253	55.0±0.7
<b>P16</b>	455	517	—	4.59±0.29

*Примечание:*  $T_d$  – температура деструкции, соответствующая потере 5% первоначальной массы образца;  $T_{\text{пл}}$  – температура плавления;  $\Delta H_{\text{пл}}$  – энтальпия плавления;  $T_{\text{ст}}$  – температура стеклования;  $\mu$  – дырочная подвижность

По данным ДСК (рисунок 3.2.10а, таблица 3.2.5; приложение А, рисунок А.5) на кривых ДСК при первом и втором нагревах наблюдается только процесс стеклования. Таким образом, все полимеры имеют аморфную природу и характеризуются высокими температурами стеклования, превышающими 200 °С. Для полимера Р16 не было обнаружено никаких фазовых переходов в температурном диапазоне съемки (от 20 до 300 °С), что косвенно указывает на то, что  $T_{\text{ст}}$  находится выше всех температур стеклования в этой серии полимеров.

В серии полимеров с карбонильной ЭА группой можно отметить тенденцию по снижению  $T_{\text{ст}}$  при переходе от модельного полимера Р3 к Р12 и Р13, что, наверное, можно связать с появлением и увеличением числа атомов фтора. С одной стороны, такой эффект можно объяснить снижением межмолекулярных взаимодействий, что часто свойственно для фторированных материалов. Использование коротких трифтометильных заместителей (Р14) способствует повышению  $T_{\text{ст}}$ , по сравнению с Р12 и Р13, аналогично тому, как это было при сравнении выше пары полимеров Р7 и Р8. Однако в этом ряду в такой же последовательности уменьшается и молекулярная масса полученных полимеров (таблица 3.1.1), поэтому нельзя сказать однозначно, основной вклад какого из двух возможных эффектов здесь более выражен. Аналогичная ситуация и при сравнении модельного полимера

P1 с P15 и P16, где наоборот наблюдается повышение  $T_{ст}$ , но при этом значительно возрастает и молекулярная масса в аналогичной последовательности с 7500 до 49000 Да.

Данные рентгеноструктурного анализа подтверждают аморфную структуру образцов, что можно наблюдать на дифрактограмме в форме гало (рисунок 3.2.10б).

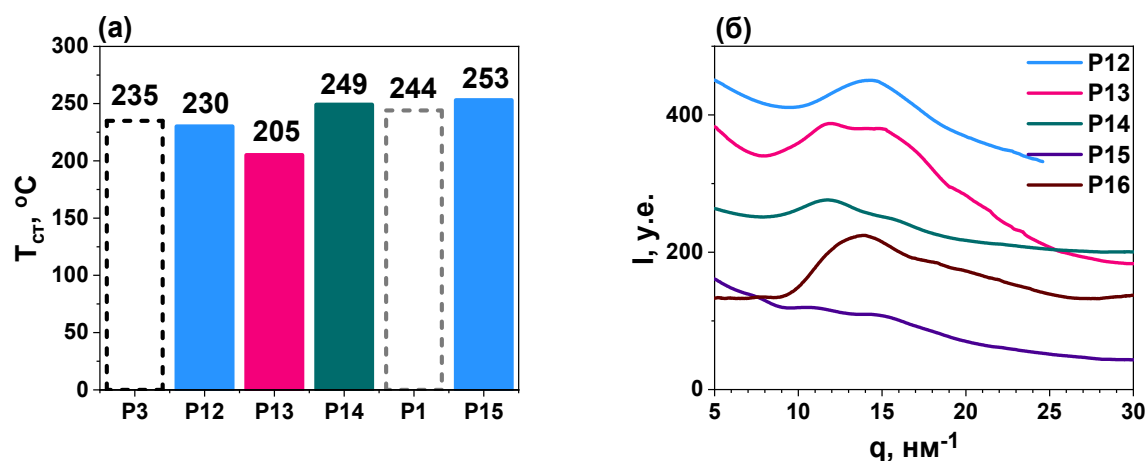


Рисунок 3.2.10 – Диаграмма температур стеклования полимеров (а) и дифрактограммы полимеров на основе ТФА со фторсодержащими ЭА группами (б)

Все полимеры обладают приемлемой дырочной подвижностью для использования их в качестве ДТС (таблица 3.2.5). Наиболее высокую дырочную подвижность среди фторированных полимеров продемонстрировал полимер P12 ( $1.93 \pm 0.20 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ).

Сравнение оптических свойств в растворах показывает, что при переходе от полимеров P3 и P12 к их аналогам с пентафторфенильным (P13) и трифторметильным (P14) заместителем при карбонильной группе наблюдается незначительная тенденция смещения спектра поглощения в красную область, что можно связать с увеличением электроноакцепторной способности карбонильной группы, это хорошо согласуется с понижением энергии НСМО уровня с  $-2.67$  эВ до  $-2.92$  и  $-2.98$  эВ в случае P13 и P14 (рисунок 3.2.11, таблица 3.2.6).

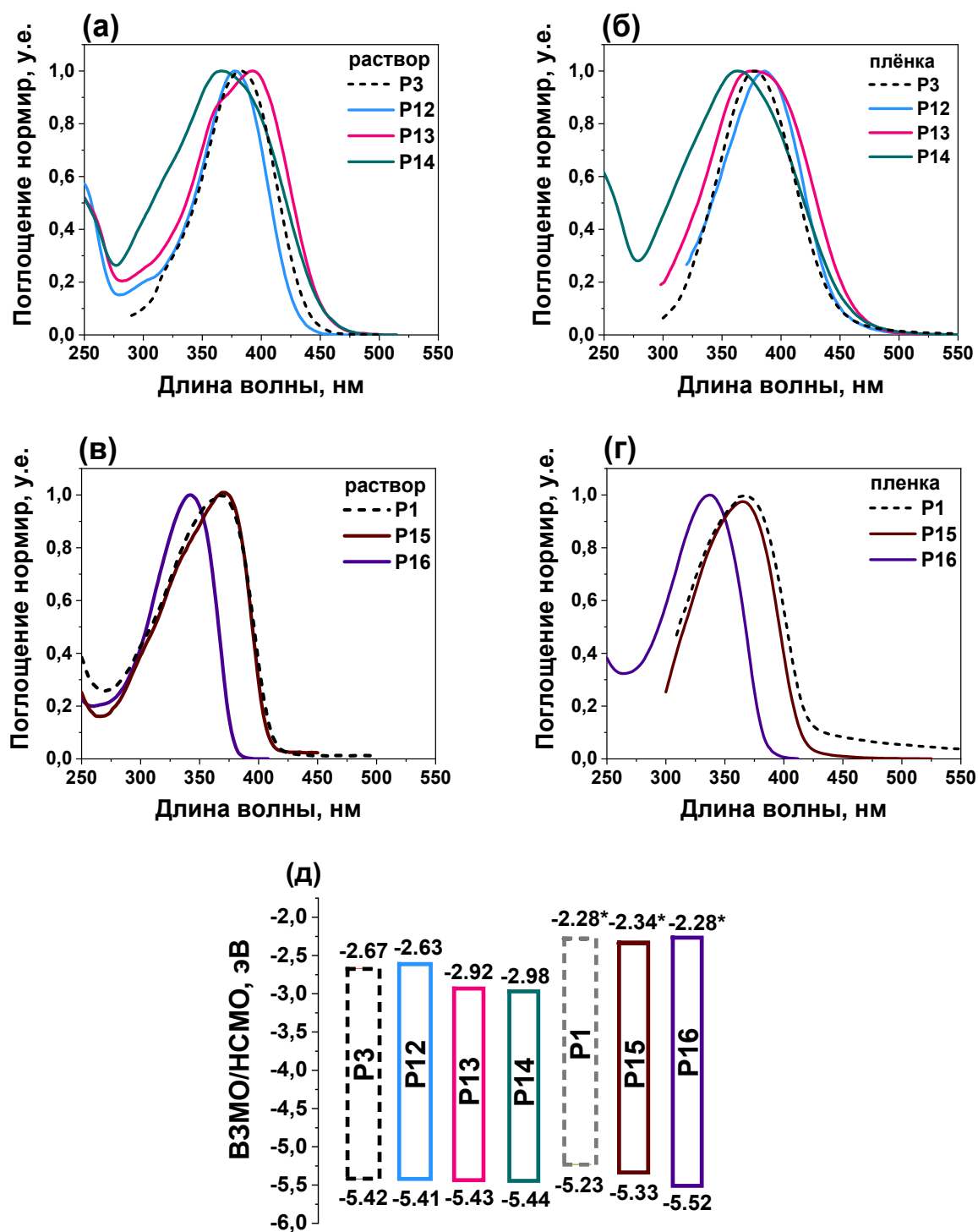


Рисунок 3.2.11 – Нормированные спектры поглощения в разбавленных растворах ТГФ (P13–P16) и хлороформа (P1, P3) ( $C_m = 10^{-5}$  М) (а, в) и в тонких пленках, полученных методом вращающейся подложки из раствора ТГФ или хлороформа (б, г); диаграмма энергетических уровней ВЗМО и НСМО (\* – рассчитано из спектров поглощения в растворе по формуле  $НСМО = E_g^{опт} - ВЗМО$ ) (д)

Таблица 3.2.6 – Оптические и электрохимические свойства полимеров на основе ТФА со фторсодержащими ЭА группами

Полимер	$\lambda_{\max}$ , нм <sup>a</sup>	$\lambda_{\max}$ , нм <sup>b</sup>	$\lambda_{\text{onset}}$ , нм <sup>b</sup>	$E_g^{\text{опт}}$ , эВ <sup>b</sup>	$\varphi_{\text{ox}} /$ ВЗМО, В/эВ	$\varphi_{\text{red}} /$ НСМО, В/эВ	$E_g^{\text{эх}}$ , эВ
<b>P12</b>	377	386	445	2.79	1.01/–5.41	–1.77/–2.63	2.82
<b>P13</b>	367/392	380	460	2.70	1.04/–5.43	–1.48/–2.92	2.51
<b>P14</b>	366	363	459	2.70	1.04/–5.44	–1.42/–2.98	2.46
<b>P15</b>	371	364	415	2.99	0.93/–5.33	– / –2.34*	–
<b>P16</b>	342	338	383	3.24	1.12/–5.52	– / –2.28*	–

*Примечание:* <sup>a</sup>данные приведены для разбавленных растворов ТГФ; <sup>b</sup> данные приведены для тонких пленок, полученных из раствора методом вращающейся подложки;  $\lambda_{\max}$  – значение максимума поглощения;  $\lambda_{\text{onset}}$  – значение края поглощения;  $E_g^{\text{опт}}$  – значения оптической ширины запрещенной зоны, рассчитанные как  $1240/\lambda_{\text{onset}}$ ;  $\varphi_{\text{ox}}$  – значения первых формальных потенциалов окисления согласно данным ЦВА;  $\varphi_{\text{red}}$  – значения первых формальных потенциалов восстановления согласно данным ЦВА;  $E_g^{\text{эх}}$  – значения электрохимической ширины запрещенной зоны; \* – рассчитано из спектров поглощения по формуле НСМО =  $E_g^{\text{опт}}$  – ВЗМО)

В то же время, рассматривая ряд полимеров P1, P15 и P16, можно отметить противоположный эффект. Это можно объяснить тем, что введение атомов фтора в боковое фенильное кольцо ТФА приводит к снижению электронодонорной способности фрагмента ТФА, и, как следствие, заметному снижению значений энергии уровня ВЗМО в случае P15 и P16 (рисунок 3.2.11). В то же время значения энергии НСМО уровня таких полимеров, по-видимому, остается на близком к прежнему уровню. Данное предположение было подтверждено компьютерным моделированием с использованием метода теории функционала плотности, в результате которого отчетливо видно, что НСМО локализованы в основном на соседних мономерных звеньях через сопряженные бифенильные фрагменты, которые во всех сравниваемых полимерах одинаковы и не так сильно зависят от боковых заместителей при атоме азота (рисунок 3.2.12). Таким образом, за счет снижения энергии ВЗМО происходит увеличение оптической щели, что приводит к сдвигу спектров поглощения света в коротковолновую область.

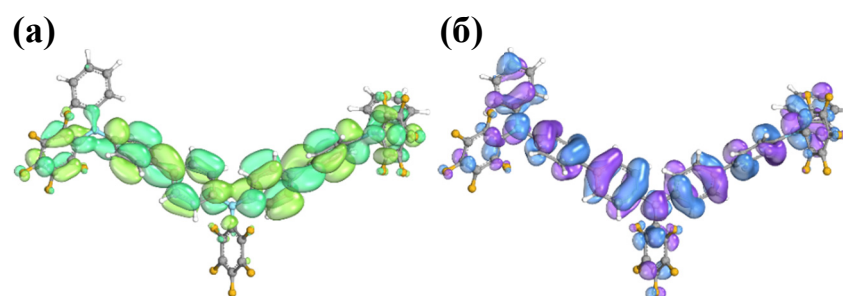


Рисунок 3.2.12 – Визуализация НСМО (а) и ВЗМО (б) для фрагмента (тримера) полимера P16, рассчитанных на уровне теории PBE0/def2-SVP

В целом, если говорить о применении таких полимеров как ДТМ в перовскитных солнечных батареях, то серия полимеров со фторсодержащими ЭА группами может быть более интересна, поскольку не имеет паразитного для перовскитного материала поглощения солнечного света в длинноволновой области спектра.

Окисление всех изученных фторсодержащих полимеров P12–P16 в растворе носит обратимый характер (приложение А, рисунок А.2). Восстановление P12–P14 является одностадийным необратимым процессом. Восстановление полимеров P15, P16 не удалось зарегистрировать, как и в случае полимера P1, поскольку энергия сродства к электрону слишком велика, и поэтому зафиксировать процесс восстановления полимеров не представляется возможным в стандартных условиях съемки. Близость значений потенциалов окисления полимеров P3, P12–P14 проявилась в небольших колебаниях энергетических уровней ВЗМО от  $-5.41$  эВ до  $-5.44$  эВ. Замена *n*-фторфенильного заместителя на пентафторфенильный и трифторфенильный приводит к заметному снижению энергетических уровней НСМО с  $-2.63$  эВ до  $-2.98$  эВ, и как следствие, уменьшению ширины запрещенной зоны. Рассчитанные из данных ЦВА значения ширины запрещенной зоны ( $E_g^{\text{эx}}$ ) хорошо коррелируют с шириной запрещенной зоны, рассчитанной из оптических данных ( $E_g^{\text{опт}}$ ).

### 3.3 Оценка возможности практического применения полученных полимеров на основе ТФА

#### 3.3.1 Перовскитные солнечные батареи

ДТС играют решающую роль в достижении высокой эффективности и длительного срока службы различных оптоэлектронных устройств. Простота синтеза и лёгкость модификации полимерных производных ТФА, вместе с выраженным дырочным транспортом и возможностью тонкой настройки различных характеристик материалов на их основе, позволяют использовать их в качестве ДТС в перовскитных солнечных батареях. Для тестирования отдельных полимеров в качестве ДТС в работе были использованы два типа структур перовскитных солнечных батарей: инвертированная (p-i-n) и прямая (n-i-p) (рисунок 3.3.1). В первом случае на ИТО сначала наносится ДТС, затем перовскит и электрон-транспортный слой (ЭТС). Во втором случае сначала наносится ЭТС, затем перовскит и ДТС.

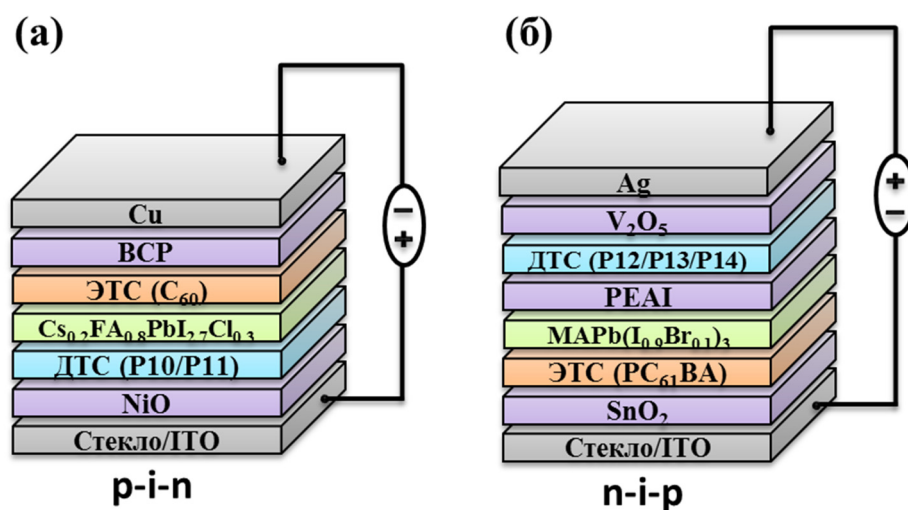


Рисунок 3.3.1 – Структуры перовскитных солнечных батарей типа p-i-n (а) и n-i-p (б): ИТО – оксид индия-олова (прозрачный анод); NiO – оксид никеля, SnO<sub>2</sub> – оксид олова (ДТС); C<sub>60</sub> – фуллерен, PC<sub>61</sub>BA – [6,6]-фенил-C<sub>61</sub>-бутилакрилат (ЭТС), BCP – батокупроин (дырочно-блокирующий слой); V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – оксид ванадия (электроно-блокирующий слой); Cs<sub>0.2</sub>FA<sub>0.8</sub>PbI<sub>2.7</sub>Cl<sub>0.3</sub>, MAPb(I<sub>0.9</sub>Br<sub>0.1</sub>)<sub>3</sub> – перовскит, PEAI – 2-фенилэтиламмоний иодид (пассивирующий дефекты слой)

Как было показано в литературном обзоре, ДТС не только обеспечивают транспорт положительных зарядов из слоя перовскита к аноду, но и предотвращают прямой контакт между перовскитом и металлическим электродом, что минимизирует рекомбинацию заряда и предотвращает процессы деградации на границе раздела металл–перовскит. Однако существует ряд критериев, которыми должны соответствовать ДТС: термическая и фотохимическая стабильность, оптимальные значения энергии ВЗМО в диапазоне от  $-5.50$  до  $-5.10$  эВ в зависимости от используемого перовскитного материала, достаточная дырочная подвижность (от  $10^{-3}$  до  $10^{-5}$   $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) для эффективного транспорта зарядов к электроду. Немаловажным фактором для создания качественных пленок является хорошая растворимость полимеров, а во избежание фазовых переходов во время работы устройства полимеры должны обладать высокой температурой стеклования ( $T_{\text{ст}} > 100$  °С).

Многие из полученных в диссертационной работе полимеров обладают комплексом необходимых свойств (высокая термическая стабильность, высоколежащие уровни ВЗМО, высокие  $T_{\text{ст}}$ , дырочная подвижность и растворимость) для потенциального использования в перовскитных солнечных батареях в качестве дырочно-транспортных слоев.

Например, совместно с коллегами из НИТУ МИСИС полимеры P10 и P11 были протестированы в качестве ДТМ в перовскитных солнечных батареях с p-i-n архитектурой: стекло/ITO/NiO/P10 или P11/ $\text{Cs}_{0.2}\text{FA}_{0.8}\text{PbI}_{2.7}\text{Cl}_{0.3}/\text{C}_{60}/\text{VSP}/\text{Cu}$  (рисунок 3.3.1а). Было показано, что по сравнению с эталонным устройством без ДТС на основе полимера КПД возрастает с 15.3 % до 16.9 % (P10) и 16.6 % (P11) (рисунок 3.3.2а). Также значительно улучшается стабильность данных устройств, особенно при использовании полимера P11 (рисунок 3.3.2б).

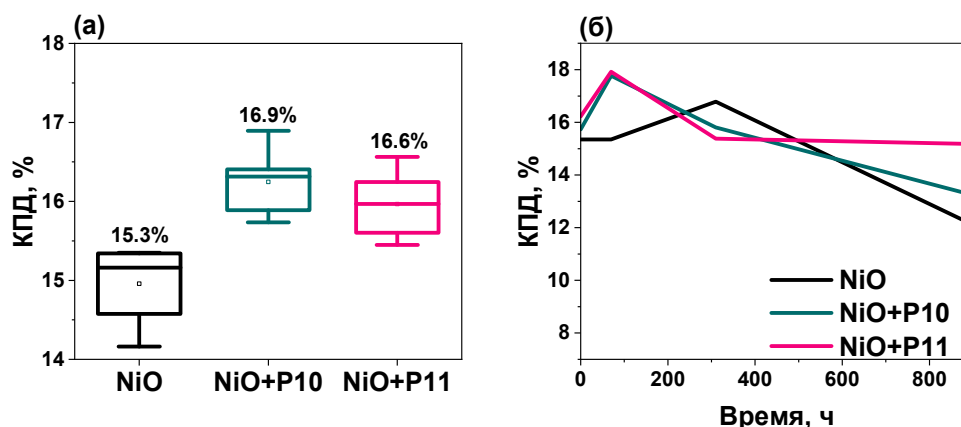


Рисунок 3.3.2 – КПД перовскитных солнечных батарей (а); Стабильность перовскитных солнечных батарей (б)

Поскольку полимер P10 показал себя весьма перспективно с точки зрения стабильности устройств, он был выбран для дальнейших более детальных исследований в ПСБ. Как было отмечено в литературном обзоре, растет количество исследований, посвященных ДТМ с якорными группами, которые часто также называют как самоорганизующиеся в монослой материалы (SAM) [275]. Их преимущество заключается в том, что они способны за счет специфических взаимодействий (образование химических связей, электростатическое взаимодействие, образование водородных связей, гидрофобное взаимодействие, силы Ван-дер-Ваальса или адсорбция) связываться с контактирующими материалами (как правило, с оксидами металлов) и пассивировать дефекты, образованные на их поверхности, а также менять их работу выхода. В этом направлении исследований нанесение пленок на основе SAM таким промышленным методом, как слот-матричная печать, позволяющим создавать перовскитные солнечные батареи большой площади, остается сложной задачей из-за низкой вязкости раствора SAM, агрегации молекул и, как следствие, неоднородном нанесении и образовании дефектов на поверхности пленки. Для решения данной задачи нами был предложен оригинальный подход: использование ДТС, представляющего собой смесь полимера P11 и SAM на основе трифениламина (рисунок 3.3.3б) схожего химического строения [276]. Последнее обеспечивает хорошую



совместимость двух материалов, тогда как полимерный компонент обеспечивает повышенную вязкость и высокую однородность пленок при печати. Кроме того, полимер P11 обладает высокой термической стабильностью (температура деструкции превышает 500 °С в инертной среде), хорошей растворимостью, подходящим уровнем ВЗМО (−5.35 эВ) и дырочной подвижностью  $(7.5 \pm 1.5) \times 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , а также более высокую вязкость раствора по сравнению с вязкостью раствора SAM.

Для проведения исследования были изготовлены перовскитные солнечные модули (ПСМ) размером 50×50 мм со структурой стекло/ITO/ДТС/Cs<sub>0.2</sub>FA<sub>0.8</sub>PbI<sub>2.7</sub>Cl<sub>0.3</sub>/C<sub>60</sub>/BCP:Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/Bi-Cu, где ДТС исполнен в трех вариантах и нанесен методом слот-матричной печати: NiO, SAM (SAM, нанесенный методом слот-матричной печати поверх NiO) и Blend (P10+SAM, нанесенные поверх NiO методом слот-матричной печати) (рисунок 3.3.3). Нанесение перовскитного материала также производилось методом печати.

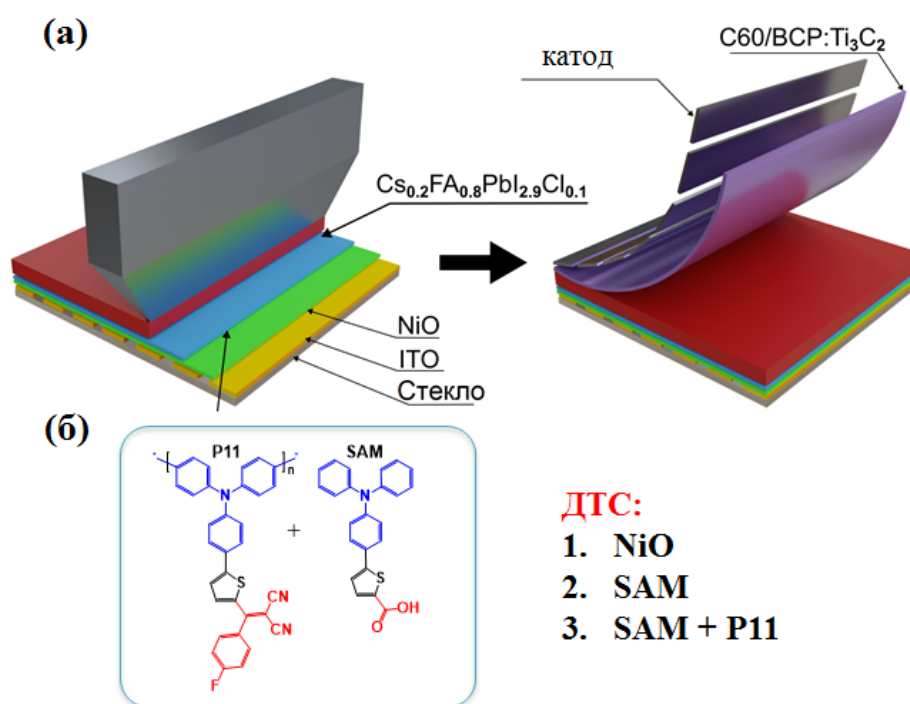


Рисунок 3.3.3 – Иллюстрация процесса слот-матричной печати при нанесении функциональных слоев ПСБ (а); химические структуры дырочно-транспортных материалов и варианты используемых ДТС (б)

Для анализа поверхностных свойств полученных методом слот-матричной печати пленок ДТС была проведена оценка однородности контактного угла смачивания тонких пленок в разных участках (рисунок 3.3.4). Анализ карт распределения угла смачивания для модуля с NiO показывает низкие значения – около  $27^\circ$ . При этом пленки NiO имеют высокую однородность, о чем свидетельствует стандартное отклонение в  $4.7^\circ$ . На пленках NiO/SAM наблюдается значительное увеличение контактного угла смачивания (в следствие нанесения гидрофобного материала), а также существенная неоднородность покрытия, поскольку значения контактного угла смачивания варьируются от  $1^\circ$  до  $90^\circ$ , при этом стандартное отклонение достигает  $14.6^\circ$ . По сравнению с NiO, смешанный органический слой (SAM+P10) продемонстрировал также увеличение контактного угла смачивания до  $40.7^\circ$ , но снижение стандартного отклонения на  $3.5^\circ$ , что говорит о существенно большей однородности пленки. Последнее способствует как уменьшению дефектов на поверхности NiO так и более качественному (меньшее количество дефектов в кристаллической структуре) и равномерному по толщине нанесению перовскитного материала поверх ДТС.

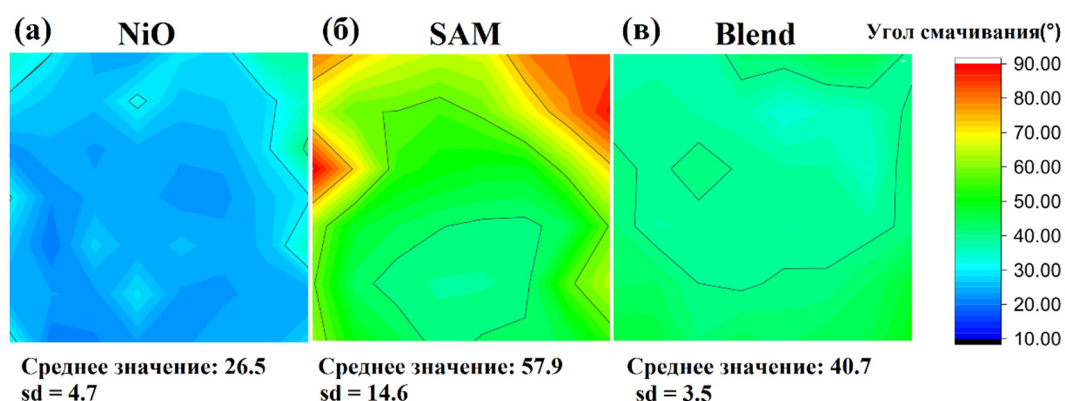


Рисунок 3.3.4 – Карта распределения контактного угла смачивания на подложке ITO/NiO размером  $50 \times 50 \text{ мм}^2$  (а), ITO/NiO/SAM (б) и ITO/NiO/Blend (в)

Результаты исследования морфологии поверхности пленок перовскита, полученных поверх трех разных вариантов ДТС, с использованием метода

атомно-силовой микроскопии представлены на рисунке 3.2.5 и во многом подтверждают сделанное выше предположение. Пленка перовскита на NiO, характеризуется наличием пустот и включений по всей поверхности. Центральная область образца с SAM не имеет дефектов, в то время как области с малым углом смачивания демонстрируют пустоты глубиной до 112 нм. Использование варианта Blend позволяет сформировать сплошную, однородную пленку по всей поверхности подложки размером 50×50 мм.

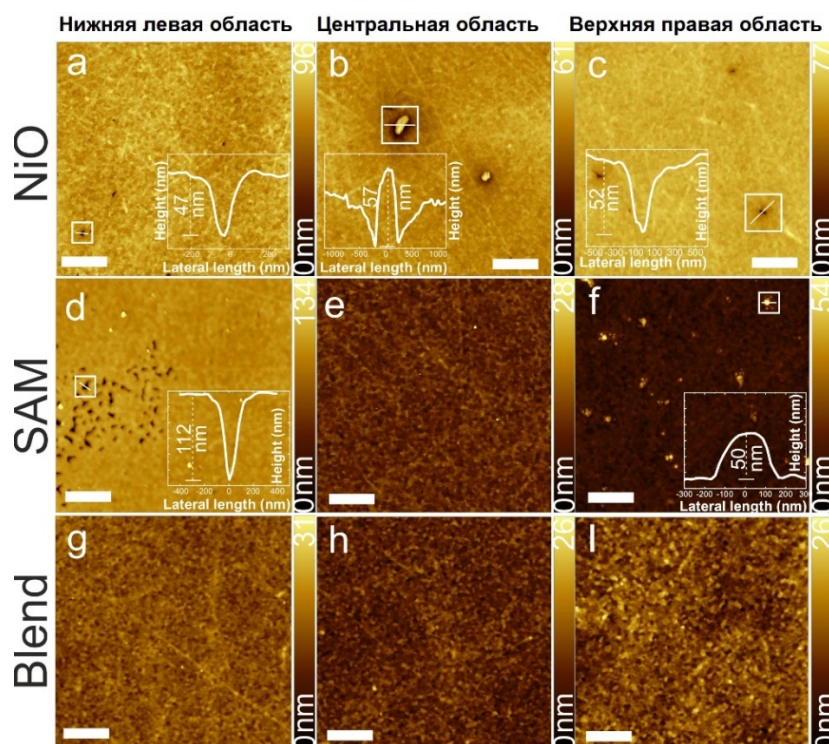


Рисунок 3.3.5 – Морфология поверхности перовскита, нанесенного поверх ДТС: NiO, SAM, Blend

Выходные характеристики ПСБ представлены в таблице 3.3.1. Можно отметить существенное возрастание КПД при использовании Blend по сравнению с другими вариантами ДТС.

Таблица 3.3.1 – Лучшие значения выходных параметров перовскитных солнечных модулей с использованием в качестве ДТС: NiO, SAM, Blend

	$V_{oc}$ , В	$I_{sc}$ , мА	$J_{sc}$ , мА·см <sup>2</sup>	$FF$	КПД, %	$P_{max}$ , мВт
<b>NiO</b>	12.23	23.63	19.03	0.75	14.63	217.69
	(11.72)	(23.68)	(19.07)	(0.66)	(12.30)	(183.03)
<b>SAM</b>	12.73	24.73	19.91	0.66	13.98	208.02
	(11.88)	(23.97)	(19.30)	(0.62)	(11.79)	(175.79)
<b>Blend</b>	12.48	25.58	20.60	0.74	15.83	235.55
	(12.08)	(24.78)	(19.95)	(0.68)	(13.74)	(204.50)

**Примечание:**  $V_{oc}$  – напряжение холостого хода;  $I_{sc}$  – ток короткого замыкания;  $J_{sc}$  – плотность тока короткого замыкания;  $FF$  – фактор заполнения. В скобках указано среднее значение параметра;  $P_{max}$  – точка максимальной мощности

Также была проанализирована стабильность ПСБ в условиях непрерывного фотостресса и постоянном нагреве до 65 °С (рисунок 3.3.6). Тестирование стабильности проводилось до момента времени, когда устройство теряет 20% ( $LT_{80}$ ) от своего начального значения  $P_{max}$  (точка максимальной мощности). Самыми нестабильными оказались ПСБ с SAM –  $LT_{80} = 475$  ч, в то время как устройство с Blend продемонстрировало исключительную высокую стабильность в 1630 часов. Вероятно, повышение стабильности при использовании Blend обусловлено уменьшением дефектов как на поверхности ДТС/перовскит, так и внутри перовскитного слоя, которые могут не только выступать ловушками заряженных частиц, но и инициировать деградацию перовскита.

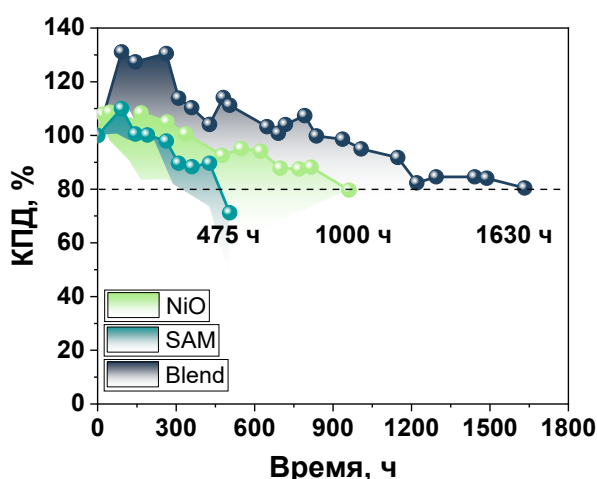


Рисунок 3.3.6 – Показатели стабильности ПСБ при непрерывном воздействии света при температуре 65 °С. Сплошная линия с точками соответствует ПСМ с наилучшими характеристиками, а полупрозрачные области демонстрируют распределение данных для образцов из партии

Таким образом, на примере отдельных полимеров, полученных в рамках диссертации, продемонстрирована их возможность использования в качестве ДТС/интерфейсного слоя поверх NiO в ПСБ с p-i-n архитектурой.

Возможность использования полученных полимеров в качестве ДТС в ПСБ с n-i-p структурой (рисунок 3.3.1) была исследована на серии Д-А полимеров (P12–P14) с фторсодержащими ЭА группами (рисунок 3.3.7) [277]. Наряду с приемлемой дырочной подвижностью и высокой термической стабильностью эти полимеры имеют уровни энергии ВЗМО в диапазоне от  $-5.41$  до  $-5.46$  эВ, что хорошо соответствует валентной зоне выбранного перовскита ( $\text{ВЗМО} = -5.45$  эВ).

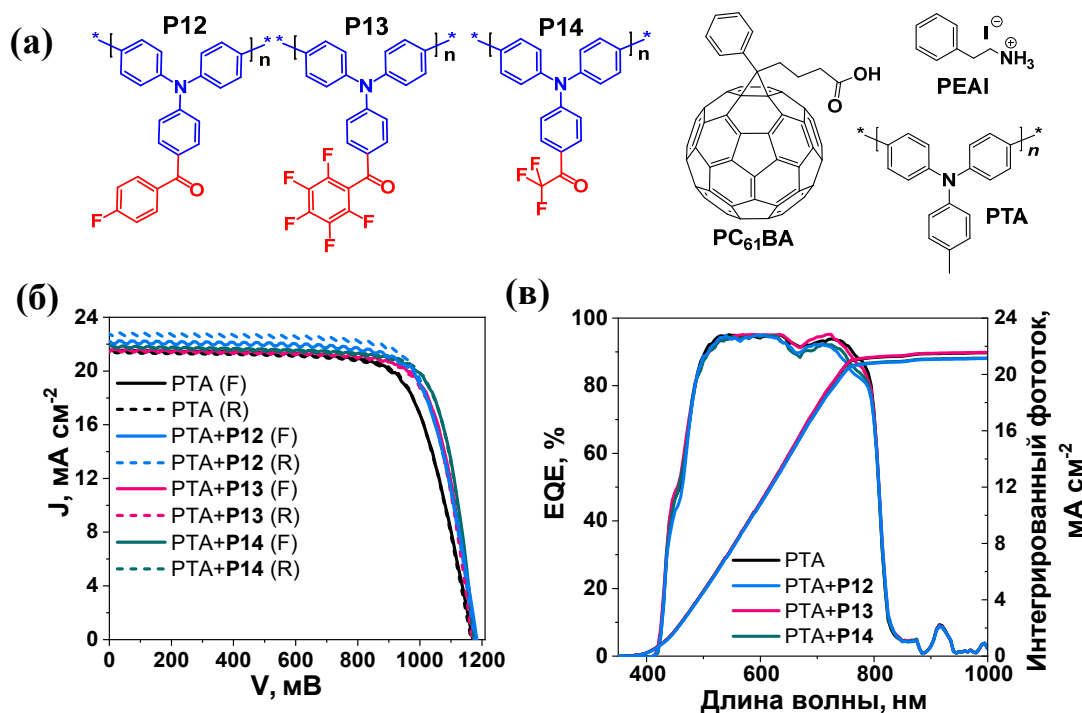


Рисунок 3.3.7 – Структуры использованных функциональных материалов (а); вольт-амперные характеристики ( $J$ – $V$ ) устройств (б) и спектры их внешней квантовой эффективности (EQE) (в)

Однако было обнаружено, что ни один из полимеров P12–P14 не может эффективно использоваться в качестве ДТС в такой архитектуре. Одной из причин может быть наличие в их структуре ЭА карбонильных групп, что может придавать амбиполярную проводимость материалу и таким образом

приводить к рекомбинации с положительными носителями заряда. Однако было найдено, что добавление P12–P14 к эталонному поли(триариламину) РТА (25:75 мас./мас.) может заметно улучшить характеристики ПСБ (рисунок 3.2.7) по сравнению с отдельными исходными компонентами в качестве ДТС. Увеличение значений напряжения холостого хода ( $V_{oc}$ ) и коэффициента заполнения ( $FF$ ) позволяет предположить, что эти полимерные смеси обеспечивают более эффективное извлечение и/или транспорт носителей заряда по сравнению с однокомпонентными полимерными пленками. В частности, комбинация РТА и P14 приводит к впечатляющему увеличению КПД солнечного элемента до 19.9 %, благодаря высокому напряжению холостого хода 1175 мВ и коэффициенту заполнения в 78% (таблица 3.3.2). Кроме того, комбинация Д–А полимеров с фторсодержащими электроноакцепторными группами на основе ТФА и коммерческого РТА позволяет повышать долговременность работы устройств с n-i-p архитектурой с  $LT_{40} = 200$  ч до  $LT_{40} = 300$  ч соответственно по сравнению с референсным устройством. Возможно, такой эффект частично вызван большей прочностью и химической инертностью связи C–F по сравнению со связью C–H, что повышает устойчивость материала к окислению, УФ облучению и другим факторам, приводящим к деградации ПСБ. Свойственная для фторсодержащих полимеров повышенная гидрофобность также может сказываться положительно на стабильности ПСБ при принятии во внимания барьерных свойств ДТС.

Таблица 3.3.2 – Лучшие значения параметров выходных вольтамперных характеристик ПСБ с n-i-p структурой

	$V_{oc}$ , мВ	$J_{sc}$ , $mA \cdot cm^{-2}$	$FF$ , %	КПД, %
<b>РТА</b>	1165	21.5	74	18.4
<b>РТА+P12</b>	1177	22.3	75	19.5
<b>РТА+P13</b>	1174	21.4	77	19.4
<b>РТА+P14</b>	1173	21.7	78	19.9

*Примечание:*  $V_{oc}$  – напряжение холостого хода;  $J_{sc}$  – плотность тока короткого замыкания;  $FF$  – коэффициент заполнения. В скобках указано среднее значение параметра

Полученные результаты подтверждают, что разработанные полимеры с боковыми фторированными акцепторными группами представляют собой перспективные материалы для применения в качестве ДТС или их компонентов в ПСБ. Стоит отметить, что, насколько нам известно, такой оригинальный подход, основанный на смешении двух разных полимеров для получения ДТС с улучшенными свойствами, приводящий к увеличению КПД и стабильности  $n-i$ -р ПСБ, был продемонстрирован впервые.

### **3.3.2 Металл-ионные аккумуляторные батареи**

Анализ литературного обзора показал, что полимеры на основе ТФА являются перспективными материалами для применения их в качестве катода в металл-ионных батареях, благодаря их высокой окислительно-восстановительной стабильности, простоте синтеза и хорошим дырочно-транспортным свойствам. Известно о применении линейных полимеров на основе ТФА в качестве катодных материалов, однако к их недостатку можно отнести относительно низкие выходные напряжения в комбинации с низкими значениями емкости и невысокой стабильностью. В данной работе была попытка улучшить данные параметры с использованием одного из полученных полимеров – P16 (рисунок 3.3.8а) в качестве катода литий-ионной батареи, который по сравнению с другими обладает наименее низким значением энергии ВЗМО. Последнее означает, что разница в работе выхода с литиевым анодом аккумуляторной батареи будет больше.



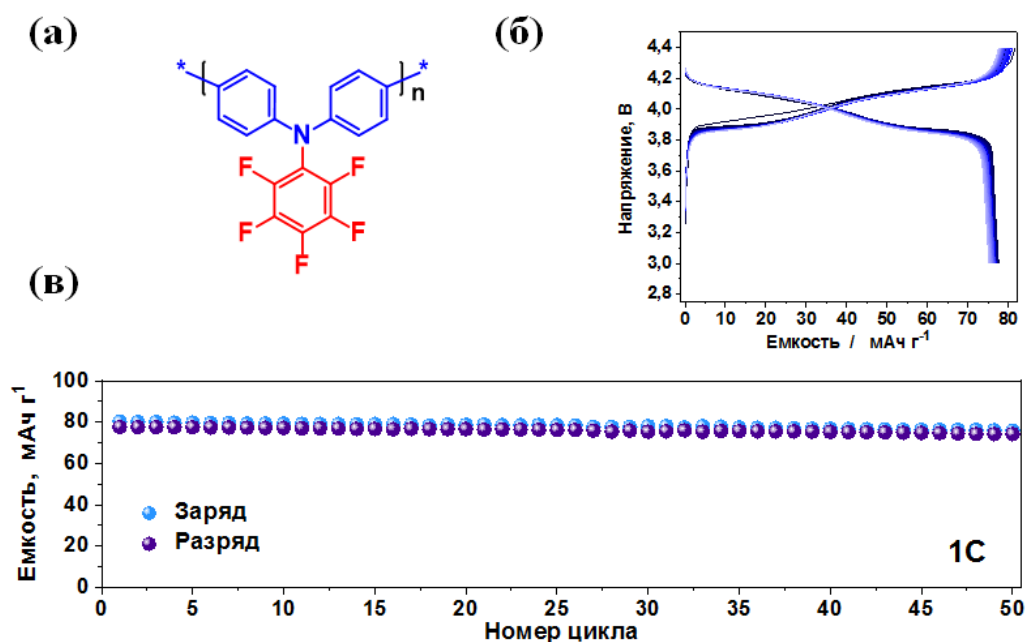


Рисунок 3.3.8 – Химическая структура полимерного (P16) катодного материала (а); кривые заряда и разряда литий-ионной батареи, испытанной в диапазоне напряжений 3.0–4.4 В при удельном токе 1С (1С = 80 мА г<sup>-1</sup>) в течение 50 циклов (б); емкость батареи в течении 50 циклов (в)

Была изготовлена ячейка монетного типа (R2032). В качестве противозэлектрода был использован металл (Li), а рабочий электрод изготовлен из смеси полимера P16, углерода SUPER P и ПВДФ в качестве связующей добавки в соотношении: 5:4:1. Электролит представлял собой раствор 1М LiPF<sub>6</sub> в смеси растворителей этиленкарбоната и этилметилкарбоната в соотношении 3:7 (об./об.). Испытания проводили при комнатной температуре (около 25 °С).

Результаты показали, что устройство на основе полимерного катода оказалось стабильным на протяжении 50 циклов. Емкость литий-ионной батареи снизилась лишь незначительно с 78.6 до 75.2 мА·ч·г<sup>-1</sup> после 50 циклов заряда/разряда. Кроме того, изготовленное устройство создает высокое напряжение (до 4 В), тогда как большинство известных металл-ионных батарей на основе неорганических и органических катодных материалов показывают, как правило, напряжение около 3.6–3.8 В на одну ячейку, в том числе на основе полимера на основе ТФА, не содержащего атомов фтора [216].



Вероятно, такой эффект связан с высоким значением потенциала окисления выбранного материала (1.12 эВ), поскольку напряжение металл-ионной батареи определяется разностью электродных потенциалов между катодом (P16) и анодом (Li). Полученные результаты говорят о способности, полученной литий-ионной батареи обеспечивать большее электродное напряжение на ячейку, что делает её более эффективной для портативных устройств и электромобилей.

Таким образом, подводя итог, можно с уверенностью сказать, что полученные новые полимеры на основе ТФА являются перспективными материалами для их использования в качестве ДТС в перовскитных солнечных батареях и в качестве катодного материала в металл-ионных аккумуляторных батареях.

## ВЫВОДЫ

1. Синтезированы новые мономеры на основе трифениламина, окислительной полимеризацией с  $\text{FeCl}_3$  которых были получены серии модельных и Д-А гомополимеров различного химического строения – перспективные дырочно-транспортные и интерфейсные материалы для устройств органической и гибридной электроники. Методом полимераналогичной реакции был получен сополимер на основе ТФА, содержащий в своем составе якорную цианоуксусную группу.

2. Исследование растворимости в органических растворителях, дырочной подвижности в тонких пленках, оптических, электрохимических и термических свойств синтезированных полимеров позволило выявить закономерности в изменении их характеристик в зависимости от типа ЭА группы, наличия  $\pi$ -спейсера и заместителя при ЭА группе, что позволяет использовать полученные знания для прогнозирования и тонкой настройки свойств подобных материалов.

3. Оценена возможность применения отдельных Д-А полимеров в качестве ДТС в ПСБ. Было найдено, что использование полимеров способствуют улучшению ключевых выходных параметров устройств и повышению долговременности их работы. Предложен подход по использованию смесей полученных фторсодержащих полимеров с коммерчески доступным РТА в качестве ДТС для увеличения КПД и стабильности ПСБ с n-i-p архитектурой. Впервые предложено использовать смесь, состоящую из Д-А полимера и соединения с якорной группой схожего химического строения, для успешного получения методом слот-матричной печати однородных функциональных слоев перовскитных солнечных модулей с p-i-n архитектурой.

4. Продемонстрирована возможность использования фторсодержащего полимера P16 с высоким потенциалом окисления в качестве катодного материала литий-ионных аккумуляторных батарей с повышенным напряжением.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

- ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь
- ГПХ – гель-проникающая хроматография
- Д–А – донорно-акцепторный
- ДМАА – диметилацетамид
- ДМСО – диметилсульфоксид
- ДМФА – диметилформамид
- ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
- ДТМ – дырочно-транспортный материал
- ДТС – дырочно-транспортный слой
- КПД – коэффициент полезного действия
- к. т. – комнатная температура
- ММ – молекулярная масса
- ММР – молекулярно-массовое распределение
- НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь
- ОПТ – органический полевой транзистор
- ОСИД – органический светоизлучающий диод
- ПВДФ – поливинилиденфторид
- ПеСИД – перовскитный светоизлучающий диод
- ПСБ – перовскитные солнечные батареи
- ТГА – термогравиметрический анализ
- ТГФ – тетрагидрофуран
- $T_d$  – температура деструкции
- ТОПЗ – метод тока, ограниченного пространственным зарядом
- $T_{ст}$  – температура стеклования
- ТФА – трифениламин, трифениламиноновый
- УФ – ультрафиолетовый
- ЦВА – циклическая вольтамперометрия
- ЭА – электроноакцепторный

ЭД – электронодонорный

ЭТС – электрон-транспортный слой

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

$E_g$  – ширина запрещенной зоны

ИТО – оксид индия-олова

$\text{LiPF}_6$  – гексафторфосфат лития

$\text{LT}_x$  – показатель времени работы оборудования до момента, когда его эффективность снижается до  $x\%$

$M_N$  – средневесовая молекулярная масса

$M_W$  – среднечисловая молекулярная масса

NMP – *N*-метил-2-пирролидон

poly-TPD – поли(4-бутилфенилдифениламин)

РТА – поли(триариламин)

РТАА – поли[бис(4-фенил)(2,4,6-триметил-фенил)амин]

РТРА – поли(4,4'-трифениламин)

$\text{TPAPF}_6$  – тетрапропиламмоний гексафторфосфат

$\lambda_{\text{max}}$  – значение максимума поглощения

## БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю искреннюю благодарность научному руководителю работы д.х.н. Лупоносову Юрию Николаевичу за чуткое руководство на всех этапах работы, начиная с написания бакалаврской дипломной работы, заканчивая защитой диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Благодарю за терпение, отзывчивость, профессионализм и возможность работать в дружном и сплоченном коллективе.

Выражаю признательность Солодухину А.Н. за обучение выполнению химических синтезов на первых этапах работы. Благодарю весь коллектив Отдела органической электроники и, конечно, коллектив Лаборатории полимерных солнечных батарей за помощь и поддержку. Особую признательность выражаю Балакиреву Д.О. за содействие в интерпретации полученных результатов исследования, Дядищеву И.В. за консультацию по методикам выполнения химических синтезов, Хитрову М.Д. за проведение квантово-химических расчетов, Благодарной Е.Д. за создание позитивной атмосферы во время работы, Семкиной А.С. за дружбу и взаимовыручку с первого курса института, а также Полетавкиной Л.А., Исаевой Ю.А., Сухоруковой П.К. за их участие и поддержку.

Благодарю Городова В.В. за организацию работы центра коллективного пользования «Центр исследований полимеров» ИСПМ РАН, Черкаева Г.В. и Мозолеву А.П. (ИСПМ РАН) за проведение анализа полученных соединений методом ЯМР, Якушина Н.Г. и Демченко Н.В. (ИСПМ РАН) за исследование молекулярно-массовых характеристик полученных полимеров, Красовского В.Г. (ИСПМ РАН) за регистрацию ИК-Фурье спектров, Сурина Н.М., Свидченко Е.А. и Саратовского Н.С. (ИСПМ РАН) за исследование оптических свойств полимеров, Перегудову С.М. (ИНЭОС РАН) за проведение электрохимических исследований, Дмитрикова П.В. (НИЦ «Курчатовский институт») и Кучкину И.О. (ИСПМ РАН) за исследование термических свойств полимеров, Калининченко А.К. и Маннанова А.Л. (ИСПМ РАН / физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) за измерение

дырочной подвижности полимеров, Бакирова А.В. (НИЦ «Курчатовский институт») за проведение рентгеноструктурного анализа, Малошицкую О.А. (химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносов) за осуществление масс-спектрометрического анализа полученных соединений, Таказову Р.У. (ИНЭОС РАН) за проведение элементного анализа полимеров. Отдельное спасибо хочется сказать коллективу лаборатории перспективной солнечной энергетики (НИТУ МИСИС) под руководством д.т.н. Саранина Д.С. и коллективу лаборатории функциональных материалов для электроники и медицины (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) под руководством к.х.н. Трошина П.А. за тестирование отдельных полимеров в перовскитных солнечных батареях, а также Ворониной Н.В. (Университет Седжон, Сеул, Южная Корея) за проведение исследований полимера в металл-ионных батареях.

Особая благодарность моей семье за возможность достичь поставленных целей, за их бесконечную веру в меня и поддержку на протяжении всей жизни.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Moliton, A. The origin and development of (plastic) organic electronics / A. Moliton, R.C. Hiorns // *Polym. Int.* – 2012. – Vol. – № 61. – P. 337-341.
2. Berets, D.J. Electrical properties of linear polyacetylene / D.J. Berets, D.S. Smith // *Trans. Faraday Soc.* – 1968. – Vol. 64. – P. 823-828.
3. Ito, T. Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution / T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda // *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* – 1974. – Vol. 12. – № 1. – P. 11-20.
4. Tourillon, G. New electrochemically generated organic conducting polymers / G. Tourillon, F. Garnier. *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* – 1982. – Vol. 135. – № 1. – P. 173-178.
5. Diaz, A.F. Electrochemical polymerization of pyrrole / A.F. Diaz, K.K. Kanazawa, G.P. Gardini // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1979. – № 14. – P. 635-636.
6. Diaz, A.F. Electroactive polyaniline films / A.F. Diaz, J.A. Logan // *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* – 1980. – Vol. 111. – № 1. – P. 111-114.
7. Tang, C.W. Organic electroluminescent diodes / C.W. Tang, S.A. VanSlyke // *Appl. Phys. Lett.* – 1987. – Vol. 51. – № 12 – P. 913-915.
8. Light-emitting diodes based on conjugated polymers / J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown [et al.] // *Nature.* – 1990. – Vol. 347. – № 6293. – P. 539-541.
9. Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions / G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen [et al.] // *Science* – 1995. – Vol. 270. – № 5243. – P. 1789-1791.
10. Semiconducting polymers: a new class of solid-state laser materials / F. Hide, M.A. Díaz-García, B.J. Schwartz [et al.] // *Science.* – 1996. – Vol. 273. – № 5283. – P. 1833-1836.

- 
11. Vannikov, A.V. Electron transport and electroluminescence in polymer layers / A.V. Vannikov, A.D. Grishina, S.V. Novikov // *Russ. Chem. Rev.* – 1994. – Vol. 63. – № 2. – P. 103.
  12. Kuhn, H. Characterization and application of polypyrrole-coated textiles / H. Kuhn / In *Intrinsically Conducting Polymers: an Emerging Technology* / ed.: M. Aldissi. – Springer Science & Business Media, 1993. – Vol. 246. – P. 25-34.
  13. Ishikawa, M. Synthesis and properties of electrically conducting polytriphenylamines / M. Ishikawa, M. Kawai, Y. Ohsawa // *Synth. Met.* – 1991. – Vol. 40. – № 2. – P. 231-238.
  14. The application of triphenylamine-based hole-transporting materials in electrochromic devices / C.-H. Yang, F.-J. Liu, L.-R. Huang [et al.] / *Chem.* – 2008. – Vol. 617. – № 2. – P. 101-110.
  15. Beaupre, S. Toward the development of new textile/plastic electrochromic cells using triphenylamine-based copolymers / S. Beaupre, J. Dumas, M. Leclerc // *Chem. Mater.* – 2006. – Vol. 18. – № 17. – P. 4011-4018.
  16. Choi, H. Stable and efficient star-shaped hole transporting materials with EDOT moiety as side arm for perovskite solar cells / H. Choi, H.M. Ko, J. Ko // *Dyes Pigm.* – 2016. – Vol. 126. – P. 179-185.
  17. Multifunctional triphenylamine/oxadiazole hybrid as host and exciton-blocking material: high efficiency green phosphorescent OLEDs using easily available and common materials / Y. Tao, Q. Wang, C. Yang [et al.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2010. – Vol. 20. – № 17. – P. 2923-2929.
  18. Triphenylamine–Oligothiophene Conjugated Systems as Organic Semiconductors for Opto-Electronics / A. Cravino, S. Roquet, O. Alévêque [et al.] // *Chem. Mater.* – 2006. – Vol. 18. – № 10. – P. 2584-2590.
  19. Polytriphenylamine derivatives as materials for hole transporting layers in electroluminescent devices / I.K. Yakushchenko, M.G. Kaplunov, O.N. Efimov // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 1999. – Vol. 1. – № 8. – P. 1783-1785.



- 
20. Luponosov, Yu.N. Branched triphenylamine-based oligomers for organic electronics / Yu.N. Luponosov, A.N. Solodukhin, S.A. Ponomarenko // *Polym. Sci., Ser. C.* – 2014. – Vol. 56. – № 1. – P. 104-134.
21. Effects of electron-withdrawing group and electron-donating core combinations on physical properties and photovoltaic performance in D- $\pi$ -A star-shaped small molecules / Y.N. Luponosov, J. Min, A.N. Solodukhin [et al.] // *Org. Electron.* – 2016. – Vol. 32. – P. 157-168.
22. The evolution of triphenylamine hole transport materials for efficient perovskite solar cells / A. Farokhi, H. Shahroosvand, G.D. Monache [et al.] // *Chem. Soc. Rev.*, – 2022. – Vol. 51. – № 14. – P. 5974-6064.
23. A review of organic small molecule-based hole-transporting materials for meso-structured organic–inorganic perovskite solar cells / C.H. Teh, R. Daik, E.L. Lim [et al.] // *Chem. A.* – 2016. – Vol. 4. – № 41. – P. 15788-15822.
24. Ether-soluble hole-transporting polymers based on triphenylamine/phenothiazine moieties with shallow HOMO levels / F. Peng, J. Xu, Y. Zhang [et al.] // *Polym. Chem.* – 2019. – Vol. 10. – № 11. – P. 1367-1376.
25. Star-shaped benzotriindole-based donor-acceptor molecules: Synthesis, properties and application in bulk heterojunction and single-material organic solar cells / D.O. Balakirev, Yu.N. Luponosov, A.L. Mannanov [et al.] // *Dyes Pigm.* – 2020. – Vol. 181. – P. 108523.
26. Effect of fused triphenylamine core in star-shaped donor- $\pi$ -acceptor molecules on their physicochemical properties and performance in bulk heterojunction organic solar cells / Yu.N. Luponosov, A.N. Solodukhin, A.L. Mannanov [et al.] // *Dyes Pigm.* – 2020. – Vol. 177. – P. 108260.
27. Liou, G.-S. Synthesis and properties of new soluble triphenylamine-based aromatic poly (amine amide) s derived from N, N'-bis (4-carboxyphenyl)-N, N'-diphenyl-1, 4-phenylenediamine / G.-S. Liou, S.-H. Hsiao // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2003. – Vol. 41. – № 1. – P. 94-105.

- 
28. Synthesis and characterization of triphenylamine-based polymers and their application towards solid-state electrochromic cells / J. Jeong, R.S. Kumar, M. Naveen [et al.] // RSC Adv. – 2016. – Vol. 6. – № 82. – P. 78984-78993.
29. PTAA as efficient hole transport materials in perovskite solar cells: a review / Y. Wang, L. Duan, M. Zhang [et al.] // Sol. RRL. – 2022. – Vol. 6. – № 8. – P. 2200234.
30. Suzuki polycondensation for the synthesis of polytriarylamines: A method to improve hole-transport material performance in perovskite solar cells / M.M. Tepliakova, A.V. Akkuratov, S.A. Tsarev [et al.] // Tetrahedron Lett. – 2020. – Vol. 61. – № 38. – P. 152317.
31. Hydrophobic poly-TPD modified PEDOT PSS surface for improved and stable photovoltaic performance of MAPbI<sub>3</sub> based pin perovskite solar cells / A. Alexander, A.B. Pillai, V.K. Pulikodan [et al.] // J. Appl. Phys. – 2023. – Vol. 134. – № 8. – P. 085002.
32. Oxidative polymerization of triarylamines: a promising route to low-cost hole transport materials for efficient perovskite solar cells / O.A. Kraevaya, A.F. Latypova, A.A. Sokolova [et al.] // Sustain. Energy Fuels. – 2022. – Vol. 6. – № 14. – P. 3485-3489.
33. Achieving efficient inverted planar perovskite solar cells with nondoped PTAA as a hole transport layer / Q. Zhao, R. Wu, Z. Zhang [et al.] // Org. Electron. – 2019. – Vol. 71. – P. 106-112.
34. How can a hydrophobic polymer PTAA serve as a hole-transport layer for an inverted tin perovskite solar cell / C.-H. Kuan, G.-S. Luo, S. Narra [et al.] // Chem. Eng. J. – 2022. – Vol. 450. – P. 138037.
35. High efficiency perovskite solar cells with PTAA hole transport layer enabled by PMMA: F4-TCNQ buried interface layer / L. Hu, L. Zhang, W. Ren [et al.] // J. Mater. Chem. C. – 2022. – Vol. 10. – № 26. – P. 9714-9722.

- 
36. Systematic improvement in charge carrier mobility of air stable triarylamine copolymers / W. Zhang, J. Smith, R. Hamilton [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131. – № 31. – P. 10814-10815.
37. Mahesh, K. How to design donor–acceptor based heterocyclic conjugated polymers for applications from organic electronics to sensors / K. Mahesh, S. Karpagam, K. Pandian // *Top. Curr. Chem.* – 2019. – Vol. 377. – № 3. – P. 12.
38. Luminescent push-pull triphenylamine-based molecules end-capped with various electron-withdrawing groups: Synthesis and properties / D.O. Balakirev, A.N. Solodukhin, S.M. Peregodova [et al.] // *Dyes Pigm.* – 2023. – Vol. 208. – P. 110777.
39. Systematic improvement in charge carrier mobility of air stable triarylamine copolymers / W. Zhang, J. Smith, R. Hamilton [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131. – № 31. – P. 10814-10815.
40. Polymers based on triphenylamine: synthesis, properties, and applications / I.A. Chuyko, P.A. Troshin, S.A. Ponomarenko [et al.] // *Russ. Chem. Rev.* – 2025. – Vol. 94. – № 1. – P. RCR5152.
41. Neumann, K. Perovskite solar cells involving poly (tetraphenylbenzidine)s: investigation of hole carrier mobility, doping effects and photovoltaic properties / K. Neumann, M. Thelakkat // *RSC Adv.* – 2014. – Vol. 4. – № 82. – P. 43550-43559.
42. Hole-transporting host-polymer series consisting of triphenylamine basic structures for phosphorescent polymer light-emitting diodes / M.W. Thesen, B. Höfer, M. Debeaux [et al.] // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2010. – Vol. 48. – № 15. – P. 3417-3430.
43. Wu, J.-H. Substituent and charge transfer effects on memory behavior of the ambipolar poly (triphenylamine)s / J.-H.Wu, G.-S.Liou // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2015. – Vol. 7. – № 29. – P. 15988-15994.

- 
44. Nakashita, T. Synthesis and properties of stable 3-hexylthiophene and triphenylamine copolymers / T. Nakashita, R. Sugimoto, T.A.P. Hai // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2016. – Vol. 89. – № 11. – P. 1328-1330.
  45. Donor– $\pi$ -bridge–acceptor fluorescent polymers based on thiophene and triphenylamine derivatives as solution processable electrochromic materials / S. Mi, J. Wu, J. Liu [et al.] // *Org. Electron.* – 2015. – Vol. 23. – P. 116-123.
  46. Novel triphenylamine-based copolymers for all-polymer solar cells / X. Wang, L. Lv, W. Gu [et al.] // *Dyes Pigm.* – 2017. – Vol. 140. – P. 141-149.
  47. Synthesis of arylene ether-type hyperbranched poly (triphenylamine) for lithium battery cathodes / I. Kang, T. Lee, Y.R. Yoon [et al.] // *Materials.* – 2021. – Vol. 14. – № 24. – P. 7885.
  48. Hyperbranched triphenylamine polymer for ultrafast battery cathode / K. Yamamoto, D. Suemas, K. Masuda [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interface.* – 2018. – Vol. 10. – № 7. – P. 6346-6353.
  49. A mesoporous conjugated polymer based on a high free radical density polytriphenylamine derivative: its preparation and electrochemical performance as a cathode material for Li-ion batteries / C. Su, H. He, L. Xu [et al.] // *J. Mater. Chem. A.* – 2017. – Vol. 5. – № 6. – P. 2701-2709.
  50. A cross-linked triphenylamine-based polymer cathode material with dual anion-cation reversible insertion for lithium ion battery / S. Chen, T. Jia, G. Zhou [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2019. – Vol. 166. – № 12. – P. A2543.
  51. A cross-linkable triphenylamine derivative as a hole injection/transporting material in organic light-emitting diodes / H.-K. Shih, Y.-L. Chu, F.-C. Chang [et al.] // *Polym. Chem.* – 2015. – Vol. 6. – № 34. – P. 6227-6237.
  52. Crosslinkable triphenylamine-based hole-transporting polymers for solution-processed polymer light-emitting diodes / Z. Zhong, X. Wang, T. Guo [et al.] // *Org. Electron.* – 2018. – Vol. 53. – P. 35-42.

- 
53. New poly (4, 4'-dicyano-4''-vinyl-triphenylamine) host material for single-layer Ir complex phosphorescent light-emitting devices / Y.-K. Fang, W.-Y. Lee, C.-S. Tuan [et al.] // Polym. J. – 2010. – Vol. 42. – № 4. – P. 327-335.
54. Yeh, K.-M. Poly(4-vinyltriphenylamine): optical, electrochemical properties and its new application as a host material of green phosphorescent Ir(ppy)<sub>3</sub> dopant / K.-M. Yeh, C.-C. Lee, Y. Chen // Synth. Met. – 2008. – Vol. 158. – № 14. – P. 565-571.
55. Triphenylamine photoconductive polymers for high performance photorefractive devices / H.N. Giang, K. Kinashi, W. Sakai [et al.] // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 2014. – Vol. 291. – P. 26-33.
56. Asymmetric charge carrier transfer and transport in planar lead halide perovskite solar cells / W. Xu, T. Du, M. Sachs [et al.] // Cell Rep. Phys. Sci. – 2022. – Vol. 3. – № 5. – P. 100890.
57. Molecular weight effect of poly-TPD hole-transporting layer on the performance of inverted perovskite solar cells / X. Hu, C. Tao, J. Liang [et al.] // Sol. Energy – 2021. – Vol. 218. – P. 368-374.
58. Ultraviolet-light induced H<sup>+</sup> doping in polymer hole transport material for highly efficient perovskite solar cells / H. Zhang, W. Hui, Z. Wang [et al.] // Mater. Today Energy. – 2022. – Vol. 30. – P. 101159.
59. Optimizing the interface between hole transporting material and nanocomposite for highly efficient perovskite solar cells / Z. Safari, M.B. Zarandi, A. Giuri. Nanomaterials. – 2019. – Vol. 9. – № 11. – P. 1627.
60. Organic hole-transport layers for efficient, stable, and scalable inverted perovskite solar cells / Y. Yao, C. Cheng, C. Zhang // Adv. Mater. – 2022. – Vol. 34. – № 44. – P. 2203794.
61. Rombach, F.M. Lessons learned from spiro-OMeTAD and PTAA in perovskite solar cells / F.M. Rombach, S.A. Haque, T.J. Macdonald // Energy Environ. Sci. – 2021. – Vol. 14. – № 10. – P. 5161-5190.

- 
62. Scharber, M.C. Low band gap conjugated semiconducting polymers / M.C. Scharber, N.S. Sariciftci // *Adv. Mater. Technol.* – 2021. – Vol. 6. – № 4. – P. 2000857.
63. Organic polytriphenylamine derivative-based cathode with tailored potential and its electrochemical performances / C. Su, X. Zhu, L. Xu [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2016. – Vol. 196. – P. 440-449.
64. Fluorinated organic materials for electronic and optoelectronic applications: the role of the fluorine atom / F. Babudri, G.M. Farinola, F. Naso [et al.] // *Chem. Commun.* – 2007. – № 10. – P. 1003-1022.
65. Chen, J.C. Synthesis, optical and electrochemical properties of novel hole-blocking poly (biphenylene-1, 3, 4-oxadiazole) containing electron-withdrawing trifluoromethyl groups / J.C. Chen, C.J. Chiang, Y.C. Liu // *Synth. Met* – 2010. – Vol. 160. – № 17-18. – P. 1953-1961.
66. Myung, B.Y. Synthesis and characterization of novel 3, 6-di [3', 5'-bis (trifluoromethyl) phenyl] pyromellitic dianhydride for polyimide synthesis / B.Y. Myung, J.J. Kim, T.H. Yoon. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, – 2002. – Vol. 40. – № 23. – P. 4217-4227.
67. Kim, G. Synthesis and characterization of poly (triphenylamine) s with electron-withdrawing trifluoromethyl side groups for emissive and hole-transporting layer / G. Kim, F. Basarir, T.-H. Yoon. *Synth. Met.* – 2011. – Vol. 161. – № 19-20. – P. 2092-2096.
68. Hole-transporting polymers containing partially oxygen-bridged triphenylamine units and their application for perovskite solar cells / R. Hashimoto, M.A. Truong, A. Gopal [et al.] // *J. Photopolym. Sci. Technol.* – 2020. – Vol. 33. – № 5. – P. 505-516.
69. Effect of oligothiophene  $\pi$ -bridge length in D- $\pi$ -A star-shaped small molecules on properties and photovoltaic performance in single-component and bulk heterojunction organic solar cells and photodetectors / Y.N. Luponosov, A.N.

---

Solodukhin, A.L. Mannanov [et al.] // Mater. Today Energy – 2021. – Vol. 22. – P. 100863.

70. Toward commercially viable non-fullerene organic solar cells: a critical review of recent developments in high-performance non-fused ring electron acceptors / E.D. Papkovskaya, D.O. Balakirev, J. Min [et al.] // Mater. Today Energy – 2024. – Vol. 43. – P. 101591.

71. Kumar, G.R. Aggregation-Induced Emission and Sensing Characteristics of Triarylborane–Oligothiophene–Dicyanovinyl Triads / G.R. Kumar, S.K. Sarkar, P. Thilagar // Chem. – Eur. J. – 2016. – Vol. 22. – № 48. – P. 17215-17225.

72. Sun, J. Swift electrofluorochromism of donor–acceptor conjugated polytriphenylamines / J. Sun, Z. Liang. ACS Appl. Mater. Interface. – 2016. – Vol. 8. – № 28. – P. 18301-18308.

73. Thermally-stable resistive switching with a large ON/OFF ratio achieved in poly (triphenylamine) / W. Zhang, C. Wang, G. Liu [et al.] // Chem. Commun. – 2014. – Vol. 50. – № 80. – P. 11856-11858.

74. Oxidative coupling polymerization of 4-methyltriphenylamine / K. Ogino, A. Kanegae, R. Yamaguchi [et al.] // Macromol. Rapid Commun. – 1999. – Vol. 20. – № 3. – P. 103-106.

75. Photovoltaic performance of long-chain poly (triphenylamine-phenothiazine) dyes with a tunable  $\pi$ -bridge for dye-sensitized solar cells / G. Wang, Y. Wu, W. Ding [et al.] // J. Mater. Chem. A. – 2015. – Vol. 3. – № 27. – P. 14217-14227.

76. Synthesis and photovoltaic properties of silafluorene copolymers substituted by carbazole and triphenylamine pendants / S.Lian, W.Zheng, G.Jin [et al.] // Dyes Pigm. – 2018. – Vol. 149. – P. 133-140.

77. Effect of fluorine atom on photovoltaic properties of triphenylamine-substituted quinoxaline-based DA type polymers / S.W. Lee, M. Jeong, D.R. Whang [et al.] // Macromol. Res. – 2020. – Vol. 28. – № 1. – P. 1297-1303.

- 
78. Photorefractive response and real-time holographic application of a poly (4-(diphenylamino) benzyl acrylate)-based composite / H.N. Giang, K. Kinashi, W. Sakai [et al.] // *Polym. J.* – 2014. – Vol. 46. – № 1. – P. 59-66.
79. Lin, R.-C. Well-defined benzoxazine/triphenylamine-based hyperbranched polymers with controlled degree of branching / R.-C. Lin, S.-W. Kuo // *RSC Adv.* – 2018. – Vol. 8. – № 24. – P. 13592-13611.
80. Poly{tris[4-(2-Thienyl)phenyl]amine} fluorescent conjugated microporous polymer for selectively sensing picric acid / T. Geng, Z. Zhu, X. Wang [et al.] // *Sens. Actuators B: Chem.* – 2017. – Vol. 244. – P. 334-343.
81. Micro-/Mesoporous conjugated polymer based on star-shaped triazine-functional triphenylamine framework as the performance-improved cathode of Li-organic battery / Z. Chen, C. Su, X. Zhu [et al.] // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2018. – Vol. 56. – № 22. – P. 2574-2583.
82. Polytriphenylamine: A high power and high capacity cathode material for rechargeable lithium batteries / J.K. Feng, Y.L. Cao, X.P. Ai [et al.] // *J. Power Sources.* – 2008. – Vol. 177. – № 1. – P. 199-204.
83. Schubert, U.S. An Introduction to Redox Polymers for Energy-Storage Applications / U.S. Schubert, A. Winter, G.R. Newkome. – 1st Ed. – John Wiley & Sons. – 2023. – 544 p.
84. Bhat, S.I. Recent advances in structural modifications of hyperbranched polymers and their applications / S.I. Bhat, Y. Ahmadi, S. Ahmad // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2018. – Vol. 57. – № 32. – P. 10754-10785.
85. Synthesis, optical and electrochemical properties of new hyperbranched poly (triphenylamine amide)s / K.-L. Wang, S.-T. Huang, L.-G. Hsieh [et al.] // *Polymer.* – 2008. – Vol. 49. – № 19. – P. 4087-4093.
86. Facile synthesis of triphenylamine based hyperbranched polymer for organic field effect transistors / C. Bathula, A.B. Appiagyei, H. Yadav [et al.] // *Nanomaterials.* – 2019. – Vol. 9. – № 12. – P. 1787.



- 
87. Manifar, T. Synthesis and analysis of triphenylamine: a review / T. Manifar, S. Rohani // *Canad. J. Chem. Engin.* – 2004. – Vol. 82. – № 2. – P. 323-334.
88. Rybakiewicz, R. Triphenylamine-based electroactive compounds: synthesis, properties and application to organic electronics / R. Rybakiewicz, M. Zagorska, A. Pron // *Chem. Pap.* – 2017. – Vol. 71. – № 2. – P. 243-268.
89. The chemistry of heterocycles in the 21st century / V.N. Charushin, E.V. Verbitskiy, O.N. Chupakhin [et al.] // *Russ. Chem. Rev.* – 2024. – Vol. 93. – № 7. – P. 1-366.
90. Modulation of Novel Self-Assembling Monolayer Materials for Perovskite Solar Cells Derived from Triphenylamine carboxylic acids:  $\pi$ -spacer length matters / D.O. Balakirev, E.D. Blagodarnaia, E.A. Ilicheva [et al.] // *Synth. Met.* – 2025. – P. 117908.
91. Santra, D.C. Electrochemical polymerization of triphenylamine end-capped dendron: Electrochromic and electrofluorochromic switching behaviors / D.C. Santra, S. Nad, S. Malik // *J. Electroanal. Chem.* – 2018. – Vol. 823. – P. 203-212.
92. Maa, L. Synthesis of  $\pi$ -conjugated network polymers based on triphenylamine (TPA) and tetraphenylethylene (TPE) as building blocks via direct Pd-catalyzed reactions and their application in CO<sub>2</sub> capture and explosive detection / L. Maa, H. Ma. // *RSC Adv.* – 2019. – Vol. 9. – № 32. – P. 18098-18105.
93. Sequentially fluorinated PTAA polymers for enhancing VOC of high-performance perovskite solar cells / Y. Kim, E.H. Jung, G. Kim [et al.] // *Adv. Energy Mater.* – 2018. – Vol. 8. – № 29. – P. 1801668.
94. Poly[bis(triphenylamine)ether]s with low glass transition temperatures as photoconductors in fast photorefractive systems / J. Ostrauskaite, H.R. Karickal, A. Leopold [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2002. – Vol. 12. – № 1. – P. 58-64.
95. Li, N. Photoinduced Room-Temperature Phosphorescence of Triphenylamine-Phenothiazine Derivative-Doped Polymers / N. Li, Y. Wang, Z. Li // *Chin. J. Org. Chem.* – 2024. – Vol. 44. – № 8. – P. 2487.

- 
96. Desoky, M.M.H. Synthesis and characterization of transparent phenothiazine-based polymers via Buchwald-Hartwig polymerization as promising functional organic materials / M.M.H. Desoky, F. Cruciani, P. Quagliotto [et al.] // *J. Mol. Struct.* – 2024. – Vol. 1304. – P. 137635.
97. Efficient supercapacitor energy storage using conjugated microporous polymer networks synthesized from Buchwald–Hartwig coupling / Y. Liao, H. Wang, M. Zhu [et al.] // *Adv. Mater.* – 2018. – Vol. 30. – № 12. – P. 1705710.
98. Krishna, A. Suzuki Polycondensatuio / A. Krishna, A.V. Lunchev, A.C. Grimsdale / In *Synthetic Methods for Conjugated Polymers and Carbon Materials* / ed.: M. Leclerc, J.-F. Morin. – John Wiley & Sons, 2017. – Vol. 246. – P. 59-95.
99. Effect of reaction parameters on the molecular weights of polymers formed in a Suzuki polycondensation / J. Murage, J.W. Eddy, J.R. Zimbalist [et al.] // *Macromolecules.* – 2008. – Vol. 41. – № 20. – P. 7330-7338.
100. Synthesis of linear unsubstituted poly (4, 4'-triphenylamine) via Suzuki-Miyaura coupling of an asymmetric AB monomer / T.-H. Kao, Z. Qiao, P.Y. Ho [et al.] // *J. Polym. Sci.* – 2022. – Vol. 60. – № 12. – P. 1899-1911.
101. Liquid/liquid interfacial suzuki polymerization prepared novel triphenylamine-based conjugated polymer films with excellent electrochromic properties / L. Zhang, W. Zhan, Y. Dong [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2021. – Vol. 13. – № 17. – P. 20810-20820.
102. Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> ions chelated with ultrasmall polydopamine nanoparticles induce ferroptosis for cancer therapy / L. Chen, Z. Lin, L. Liu [et al.] // *ACS Biomater. Sci. Eng.* – 2019. – Vol. 5. – № 9. – P. 4861-4869.
103. Influence of the excited-state charge-transfer character on the exciton dissociation in donor–acceptor copolymers / K. Neumann, C. Schwarz, A. Köhler [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – Vol. 118. – № 1. – P. 27-36.
104. Triphenylamine Based Random Copolymers: The Effect of Molecular Weight on Performance of Solar Cell and Optoelectronic Properties / S. Goker, S.O.

---

Hacioglu, G. Hizalan [et al.] // *Macromol. Chem. Phys.* – 2017. – Vol. 218. – № 18. – P. 1600544.

105. Zheng, T. *Stille Polycondensation: A Versatile Synthetic Approach to Functional Polymers* / T. Zheng, A.M. Schneider, L. Yu / In *Synthetic Methods for Conjugated Polymers and Carbon Materials* / ed.: M. Leclerc, J.-F. Morin. – John Wiley & Sons, 2017. – Vol. 246. – P. 1-58.

106. *Stille polycondensation: a multifaceted approach towards the synthesis of polymers with semiconducting properties* / Z. Liang, A. Neshchadin, Z. Zhang [et al.] // *Polym. Chem.* – 2023. – Vol. 14. – № 40. – P. 4611-4625.

107. *Tunable molecular weights of poly (triphenylamine-2, 2'-bithiophene) and their effects on photovoltaic performance as sensitizers for dye-sensitized solar cells* / H. Wang, W. Ding, G. Wang [et al.] // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2016. – Vol. 133. – № 47.

108. *Synthesis and chemical properties of poly(N-substituted diphenylamine-4, 4'-diyl)s* / T. Yamamoto, S.-B. Kim, T. Koizumi. *Polym. J.* – 2009. – Vol. 41. – № 10. – P. 810-815.

109. *Pd-and Ni-catalyzed cross-coupling reactions in the synthesis of organic electronic materials* / S. Xu, E.H. Kim, A. Wei [et al.] // *Sci. Technol. Adv. Mater.*, – 2014. – Vol. 15. – № 4. – P. 044201.

110. *New P-type of poly (4-methoxy-triphenylamine) s derived by coupling reactions: Synthesis, electrochromic behaviors, and hole mobility* / H.-W. Chang, K.-H. Lin, C.-C. Chueh, G.-S. Liou [et al.] // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2009. – Vol. 47. – № 16. – P. 4037-4050.

111. *The Ullmann Reaction* / M. Goshayev, O.S. Otroshchenko, A.S. Sadykov // *Russ. Chem. Rev.* – 1972. – Vol. 41. – № 12. – P. 1046.

112. *Oxidative polymerization of aromatic amines: kinetic features and possible mechanisms* / Ya.O. Mezhuiev, Yu.V. Korshak, M.I. Shtilman // *Russ. Chem. Rev.* – 2017. – Vol. 86. – № 12. – P. 1271.

- 
113. Preparation and characterization of poly (4-alkyltriphenylamine) by chemical oxidative polymerization / C. Takahashi, S. Moriya, N. Fugono [et al.] // *Synth. Met.*, – 2002. – Vol. 129. – № 2. – P. 123-128.
114. Synthesis and characterization of triphenylamine derivatives by oxidative polymerization / J.H. Sim, K. Yamada, S.H. Lee [et al.] // *Synth. Met.* – 2007. – Vol. 157. – № 22-23. – P. 940-944.
115. Lin, H.-Y. Poly(triphenylamine)s derived from oxidative coupling reaction: Substituent effects on the polymerization, electrochemical, and electro-optical properties / H.-Y. Lin, G.-S. Liou // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, – 2009. – Vol. 47. – № 1. – P. 285-294.
116. Synthesis and characterization of polytriphenylamine based graft polymers for photorefractive application / Z. Cao, Y. Abe, T. Nagahama [et al.] // *Polym.* – 2013. – Vol. 54. – № 1. – P. 269-276.
117. Synthesis and characterization of triphenylamine-containing microporous organic copolymers for carbon dioxide uptake / Y. Yang, Q. Zhang, S. Zhang [et al.] // *Polymer.* – 2013. – Vol. 54. – № 21. – P. 5698-5702.
118. Poly {tris [4-(2-Thienyl) phenyl] amine} fluorescent conjugated microporous polymer for selectively sensing picric acid / T. Geng, Z. Zhu, X. Wang [et al.] // *Sens. Actuators B: Chem.* – 2017. – Vol. 244. – P. 334-343.
119. Oxidative coupling polymerization of 4-methyltriphenylamine / K. Ogino, A. Kanegae, R. Yamaguchi [et al.] // *Macromol. Rapid Commun.* – 1999. – Vol. 20. – № 3. – P. 103-106.
120. Synthesis of regiocontrolled triarylamine-based polymer with a naphthol unit / J. Lee, J. Park, H. Choi [et al.] // *Polym. Bull.* – 2021. – Vol. 78. – № 2. – P. 965-979.
121. Polymerization of 3-alkylthiophenes with FeCl<sub>3</sub> / V.M. Niemi, P. Knuuttila, J.-E. Osterholm [et al.] // *Polymer.* – 1992. – Vol. 33. – № 7. – P. 1559-1562.

- 
122. Polycarbazole and its derivatives: synthesis and applications. A review of the last 10 years / F. Bekkar, F. Bettahar, I. Moreno [et al.] // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12. – № 10. – P. 2227.
123. Hsiao, S.-H. Facile preparation of electrochromic poly (amine–imide) films from diimide compounds with terminal triphenylamino groups via electrochemical oxidative coupling reactions / S.-H. Hsiao, J.-W. Lin // *Polym. Chem.* – 2014. – Vol. 5. – № 23. – P. 6770-6778.
124. Electrochemical Polymerization-Fabricated Several Triphenylamine–Carbazolyl-Based Polymers with Improved Short-Circuit Current and High Adsorption Stability in Dye-Sensitized Solar Cells / G. Wang, Z. Liu, X. Wang [et al.] // *ACS Omega*. – 2019. – Vol. 4. – № 12. – P. 15215-15225.
125. Guven, N. Fast switching triphenylamine-based electrochromic polymers with fluorene core: Electrochemical synthesis and optoelectronic properties / N. Guven, O.S. Cemaloglu, P. Camurlu // *J. Electrochem. Soc.* – 2022. – Vol. 169. – № 2. – P. 026511.
- 126 Electropolymerization of D–A–D type monomers consisting of triphenylamine and substituted quinoxaline moieties for electrochromic devices / W. Fu, H. Chen, Y. Han [et al.] // *New J. Chem.* – 2021. – Vol. 45. – № 40. – P. 19082-19087.
127. Fomo, G. Electrochemical Polymerization / G. Fomo, T. Waryo, U. Feleni [et al.] / In *Functional Polymers* / ed.: M.A.J. Mazumder, H. Sheardown, A. Al-Ahmed. – Berlin: Springer, 2019. – P. 105-131.
128. Electrochemical synthesis of donor-acceptor triazine based polymers with halochromic and electrochromic properties / M. Renfige, E.J.G. Lopez, L. Macor [et al.] // *Electrochim. Acta*. – 2024. – Vol. 486. – P. 144120.
129. Effect of hyper-cross-linking on the electrochromic device properties of cross-linkable carbazole–diphenylamine derivatives / S.Balakrishnan, R.Venugopal, A.Harikumar [et al.] // *ACS Appl. Polym. Mater.* – 2023. – Vol. 5. – № 6. – P. 4170-4179.

- 
130. Nowacki, M. Influence of temperature on electrochemical and electrochromic properties of naphthalenediimide-triphenylamine-based polymer / M. Nowacki, M. Wałęsa-Chorab // *Prog. Org. Coat.*, – 2023. – Vol. 182. – P. 107691.
131. Wałęsa-Chorab M. Leveraging reversible bonds for property modification of electrochromes and their immobilization by dual modes: Thermal and electrochemical polymerization / M. Wałęsa-Chorab, W.G. Skene // *Prog. Org. Coat.* – 2024. – Vol. 187. – P. 108113.
132. Kanazawa K. Electrochromic terpyridine-triphenylamine polymer films with high coloration efficiency in aqueous electrolyte / K. Kanazawa, S. Uemura. // *Eur. Polym. J.* – 2019. – Vol. 119. – P. 322-326.
133. Electropolymerization of DA type monomers consisting of mono-triphenylamine moiety for electrochromic devices and supercapacitors / Y. Pan, P. Gao, H. Chen [et al.] // *J. Mol. Struct.* – 2023. – Vol. 1292. – P. 136182.
134. The effect of keto defect sites on the emission properties of polyfluorene-type materials / E.J.W. List, R. Guentner, P.S. De Freitas [et al.] // *Adv. Mater.* – 2002. – Vol. 14. – № 5. – P. 374-378.
135. Reddinger, J.L. Molecular Engineering of  $\pi$ -Conjugated Polymers / J.L. Reddinger, J.R. Reynolds / In *Radical Polymerisation Polyelectrolyte* / ed.: I. Capek, J. Hernfández-Barajas, D. Hunkeler, J.L. Reddinger, J.R. Reynolds, C. Wandrey. – Berlin, Heidelberg: Springer, 1999. – P. 57-122.
136. The anodic oxidation and polymerization of carbazoles and dicarbazoles N-substituted by polyether chains / P. Marrec, C. Dano, N. Gueguen-Simonet [et al.] // *Synth. Met.* – 1997. – Vol. 89. – № 3. – P. 171-179.
137. Cyanovinylene-based copolymers synthesized by tin-free Knoevenagel polycondensation for high efficiency polymer solar cells / C. Cao, M. Xiao, X. Yang [et al.] // *J. Mater. Chem. C* – 2018. – Vol. 6. – № 30. – P. 8020-8027.

- 
138. Upgrading the chemistry of  $\pi$ -conjugated polymers toward more sustainable materials / L. Giraud, S. Grelier, E. Grau [et al.] / *J. Mater. Chem. C*. – 2020. – Vol. 8. – № 29. – P. 9792-9810.
139. Synthesis of a conjugated polymer film via interfacial Knoevenagel polymerization and conversion to covalent triazine polymer for photocatalysis / M. Oh, S. Jo, T.-H. Huh [et al.] // *Polymer*. – 2021. – Vol. 237. – P. 124384.
140. New triphenylamine-based oligomeric schiff bases containing tetraphenylsilane moieties in the backbone / P.A. Sobarzo, A.F. González, E. Schott [et al.] // *Polymers* – 2019. – Vol. 11. – № 2. – P. 216.
141. Synthesis and characterization of photoelectronic polymers containing triphenylamine moiety / Y. Liu, Y. Xin, J. Li [et al.]. *React. Funct. Polym.* – 2007. – Vol. 67. – № 3. – P. 253-263.
142. Dicyanotriphenylamine-based polyimides as high-performance electrodes for next generation organic lithium-ion batteries / K.B. Labasan, H.-J. Lin, F. Baskoro [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2021. – Vol. 13. – № 15. – P. 17467-17477.
143. Triphenylamine-contained multiporous polyimide: its preparation and application as anode for lithium-ion storage / C. Su, M. Sun, P. Guo [et al.] // *J. Electrochem. Energy Conv. Stor.* – 2021. – Vol. 18. – № 3. – P. 031011.
144. Substituents and resonance effects on the electrochemical stability of polyelectrochromic triarylamine-based polymers / Y.-T. Chern, S.-J. Zhang, S.-J. Ho [et al.] // *ACS Appl. Polym. Mater.* – 2024. – Vol. 6. – № 9. – P. 5256-5267.
145. Thermally cross-linked copolymer for highly transparent to multicolor-showing electrochromic materials / X. Lv, M. Shao, X. Zhu [et al.] // *ACS Appl. Polym. Mater.* – 2023. – Vol. 5. – № 5. – P. 3595-3603.
146. Electrofluorochromic switching of heat-induced cross-linkable multi-styryl-terminated triphenylamine and tetraphenylethylene derivatives / K.L.O. Chin, P.J. Ong, Q. Zhu [et al.] // *Molecules*. – 2024. – Vol. 29. – № 10. – P. 2340.

- 
147. Gas sorption and selectivity study of *N,N,N',N'*-tetraphenyl-1, 4-phenylenediamine based microporous hyper-crosslinked polymers / E. Cucu, E. Dalkılıç, R. Altundas [et al.] // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2022. – Vol. 330. – P. 111567.
148. Well-defined triphenylamine-containing polymers as hole-transporting layers in solution-processable organic light-emitting diodes via living anionic polymerization / W.J. Jang, J.-H. Jang, D.B. Kim [et al.] // *Eur. Polym. J.* – 2024. – Vol. 216. – P. 113284.
149. Kang, B.-G. Living anionic polymerization of styrene derivatives containing triphenylamine moieties through introduction of protecting group / B.-G. Kang, N.-G. Kang, J.-S. Lee // *Macromolecules.* – 2010. – T. 43. – № 20. – C. 8400-8408.
150. Linear and tripodal squaraine sensitizers with triphenylamine donor components for dye-sensitized solar cells / T.V. Nguyen, T. Maeda, H. Nakazumi [et al.] // *Chem. Lett.* – 2016. – Vol. 45. – № 3. – P. 291-293.
151. Influence of Donor-Substituents on Triphenylamine Chromophores Bearing Pyridine Fragments / J. Tydlitát, M. Fecková, P. le Poul [et al.] // *Eur. J. Org. Chem.* – 2019. – Vol. 2019. – № 9. – P. 1921-1930.
152. Lone-pair delocalization effects within electron donor molecules: the case of triphenylamine and its thiophene-analog / T. Zhang, I.E. Brumboiu, C. Grazioli [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2018. – Vol. 122. – № 31. – P. 17706-17717.
153. Agarwalaa, P. A review on triphenylamine (TPA) based organic hole transport materials (HTMs) for dye sensitized solar cells (DSSCs) and perovskite solar cells (PSCs): evolution and molecular engineering / P. Agarwalaa, D. Kabra // *J. Mater. Chem. A.* – 2017. – Vol. 5. – № 4. – P. 1348-1373.
154. Cias, P. Hole transport in triphenylamine based OLED devices: from theoretical modeling to properties prediction / P. Cias, C. Slugovc, G. Gescheidt // *J. Phys. Chem. A.* – 2011. – Vol. 115. – № 50. – P. 14519-14525.



- 
155. Morphological control for high performance, solution-processed planar heterojunction perovskite solar cells / G.E. Eperon, V.M. Burlakov, P. Docampo [et al.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2014. – Vol. 24. – № 1. – P. 151-157.
156. Photophysical and electroluminescence characteristics of polyfluorene derivatives with triphenylamine / Q. Zhang, P.-I. Wang, G.L. Ong [et al.] // *Polymers.* – 2019. – Vol. 11. – № 5. – P. 840.
157. Rybakiewicz, R. Triphenylamine-based electroactive compounds: synthesis, properties and application to organic electronics / R. Rybakiewicz, M. Zagorska, A. Pron // *Chem. Pap.* – 2017. – Vol. 71. – № 2. – P. 243-268.
158. Polytriphenylamine derivative with high free radical density as the novel organic cathode for lithium ion batteries / C. Su, F. Yang, L. Ji [et al.] // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – Vol. 2. – № 47. – P. 20083-20088.
159. Effects of aromatic spacers on film morphology and device memory performance based on imidazole- $\pi$ -triphenylamine derivatives / H. Zhuang, Q. Zhou, Q. Zhang [et al.] // *J. Mater. Chem. C.* – 2015. – Vol. 3. – № 2. – P. 416-422.
160. Jena, A.K. Halide perovskite photovoltaics: background, status, and future prospects / A.K. Jena, A. Kulkarni, T. Miyasaka // *Chem Rev.* – 2019. – Vol. 119. – № 5. – P. 3036-3103.
161. Perovskite solar cells: can we go organic-free, lead-free, and dopant-free? / T. Miyasaka, A. Kulkarni, G.M. Kim [et al.] // *Adv. Energy Mater.* – 2020. – Vol. 10. – № 13. – P. 1902500.
162. Improved open-circuit voltage and ambient stability of CsPbI<sub>2</sub>Br perovskite solar cells by incorporating CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Cl / C.-L. Chen, S.-S. Zhang, T.-L. Liu [et al.] // *Rare Met.* – 2020. – Vol. 39. – № 2. – P. 131-138.
163. Lead-free halide perovskite nanocrystals: crystal structures, synthesis, stabilities, and optical properties / Q. Fan, G.V. Biesold-McGee, J. Ma [et al.] // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 2020. – Vol. 59. – № 3. – P. 1030-1046.

- 
164. High-efficiency perovskite solar cells / J.Y. Kim, J.-W. Lee, H.S. Jung [et al.] // *Chem. Rev.* – 2020. – Vol. 120. – № 15. – P. 7867-7918.
165. Perovskites photovoltaic solar cells: An overview of current status / P. Tonui, S.O. Oseni, G. Sharma [et al.] // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2018. – Vol. 91. – P. 1025-1044.
166. Vivo, P. Hole-transporting materials for printable perovskite solar cells / P. Vivo, J.K. Salunke, A. Priimagi // *Materials*. – 2017. – Vol. 10. – № 9. – P. 1087.
167. Hole transporting materials for perovskite solar cells: a chemical approach / J. Urieta-Mora, I. García-Benito, A. Molina-Ontoria [et al.] // *Chem. Soc. Rev.* – 2018. – Vol. 47. – № 23. – P. 8541-8571.
168. Inclusion of triphenylamine unit in dopant-free hole transport material for enhanced interfacial interaction in perovskite photovoltaics / J.H. Lee, M.H. Jang, C.H. Lee [et al.] // *Dyes Pigm.* – 2022. – Vol. 200. – P. 110162.
169. Trifluoromethyl-substituted large band-gap polytriphenylamines for polymer solar cells with high open-circuit voltages / S. Yi, W. Deng, S. Sun [et al.] // *Polymers*. – 2018. – Vol. 10. – № 1. – P. 52.
170. Bi, D. High-efficient solid-state perovskite solar cell without lithium salt in the hole transport material / D. Bi, G. Boschloo, A. Hagfeldt. *NANO: Brief Rep. Rev.* – 2014. – Vol. 9. – № 05. – P. 1440001.
171. Investigation of hole-transporting poly (triarylamine) on aggregation and charge transport for hysteresisless scalable planar perovskite solar cells / Y. Ko, Y. Kim, C. Lee [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2018. – Vol. 10. – № 14. – P. 11633-11641.
172. Highly efficient perovskite solar cells with a compositionally engineered perovskite/hole transporting material interface / K.T. Cho, S. Paek, G. Grancini [et al.] // *Energy Environ. Sci.* – 2017. – Vol. 10. – № 2. – P. 621-627.

- 
173. Synthesis and use of a hyper-connecting cross-linking agent in the hole-transporting layer of perovskite solar cells / B.L. Watson, N. Rolston, K.A. Bush [et al.] // *J. Mater. Chem. A*. – 2017. – Vol. 5. – № 36. – P. 19267-19279.
174. 4-Tert-butylpyridine Free Organic Hole Transporting Materials for Stable and Efficient Planar Perovskite Solar Cells / B. Xu, Z. Zhu, J. Zhang // *Adv. Eng. Mater.* – 2017. – Vol. 7. – № 19. – P. 1700683.
175. Unveiling the role of tBP–LiTFSI complexes in perovskite solar cells / S. Wang, Z. Huang, X. Wang // *J. Am. Chem. Soc.* – 2018. – Vol. 140. – № 48. – P. 16720-16730.
176. Design principles for organic small molecule hole-transport materials for perovskite solar cells: film morphology matters / A.F. Latypova, N.A. Emelianov, D.O. Balakirev // *ACS Appl. Energy Mater.* – 2022. – Vol. 5. – № 5. – P. 5395-5403.
177. Zhou, W. Less is more: dopant-free hole transporting materials for high-efficiency perovskite solar cells / W. Zhou, Z. Wen, P. Gao // *Adv. Energy Mater.* – 2018. – Vol. 8. – № 9. – P. 1702512.
178. Non-conjugated polymer as an efficient dopant-free hole-transporting material for perovskite solar cells / Y. Xu, T. Bu, M. Li [et al.] // *ChemSusChem*. – 2017. – Vol. 10. – № 12. – P. 2578-2584.
179. Dopant-free hole-transporting polymers for efficient and stable perovskite solar cells / S. Valero, S. Collavini, S.F. Völker // *Macromolecules*. – 2019. – Vol. 52. – № 6. – P. 2243-2254.
180. Dopant-free hole-transporting polycarbazoles with tailored backbones for efficient inverted perovskite solar cells / Y. Xie, X. Wang, Q. Chen [et al.] // *Macromolecules*. – 2019. – Vol. 52. – № 12. – P. 4757-4764.
181. Dopant-Free Crossconjugated Hole-Transporting Polymers for Highly Efficient Perovskite Solar Cells / X. Sun, X. Deng, Z. Li [et al.] // *Adv. Sci.* – 2020. – Vol. 7. – № 13. – P. 1903331.

- 
182. Efficient inverted perovskite solar cells with low voltage loss achieved by a pyridine-based dopant-free polymer semiconductor / X. Sun, Z. Li, X. Yu [et al.] // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2021. – Vol. 60. – № 13. – P. 7227-7233.
183. Molecular engineering of polytriarylamine-based hole-transport materials for p–i–n perovskite solar cells: Methyl groups matter / M.M. Elnaggar, L.G. Gutsev, N.A. Emelianov [et al.] // *ACS Appl. Energy Mater.* – 2022. – Vol. 5. – № 5. – P. 5388-5394.
184. Imide-functionalized triarylamine-based donor-acceptor polymers as hole transporting layers for high-performance inverted perovskite solar cells / B. Li, K. Yang, Q. Liao [et al.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2021. – Vol. 31. – № 21. – P. 2100332.
185. Robust hole transport material with interface anchors enhances the efficiency and stability of inverted formamidinium–cesium perovskite solar cells with a certified efficiency of 22.3% / R. Chen, S. Liu, X. Xu [et al.] // *Energy Environ. Sci.* – 2022. – Vol. 15. – № 6. – P. 2567-2580.
186. Backbone engineering enables highly efficient polymer hole-transporting materials for inverted perovskite solar cells / X. Wu, D. Gao, X. Sun [et al.] // *Adv. Mater.* – 2023. – Vol. 35. – № 12. – P. 2208431.
187. Synergistic effect of amide and fluorine of polymers assist stable inverted perovskite solar cells with fill factor > 83% / M. Luo, X. Zong, M. Zhao [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2022. – Vol. 442. – P. 136136.
188. Role of cyano substituents on thiophene vinylene benzothiadiazole conjugated polymers and application as hole transporting materials in perovskite solar cells / K. Mahesh, S. Karpagam, T. Putnin [et al.] // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2019. – Vol. 371. – P. 238-247.
189. Effect of acceptor substituents on photophysical and photovoltaic properties of triphenylamine–carbazole alternating copolymers / Z.-G. Zhang, Y. Yang, S. Zhang [et al.] // *Synth. Met.* – 2011. – Vol. 161. – № 13-14. – P. 1383-1389.

- 
190. Hyun, S.J. Perovskite solar cells: from materials to devices / S.J. Hyun, N.-G. Park. *Small*. – 2015. – Vol. 11. – № 1. – P. 10-25.
191. The energy-alignment engineering in polytriphenylamines-based hole transport polymers realizes low energy loss and high efficiency for all-inorganic perovskite solar cells / B. Zhang, Y. Zhou, Q. Xue [et al.] // *Solar RRL*. – 2019. – Vol. 3. – № 9. – P. 1900265.
192. Tavakoli, M. Mahdi. All-Vacuum-Processing for Fabrication of Efficient, Large-Scale, and Flexible Inverted Perovskite Solar Cells / M. Mahdi Tavakoli, R. Tavakoli // *Phys. Stat. Sol. Rep. Res. Lett.* – 2021. – Vol. 15. – № 1. – P. 2000449.
193. Low-bandgap organic bulk-heterojunction enabled efficient and flexible perovskite solar cells / S. Wu, Z. Li, J. Zhang [et al.] // *Adv. Mater.* – 2021. – Vol. 33. – № 51. – P. 2105539.
194. Solvent-Additive Engineering-Assisted Improvement of Interface Contact for Producing Highly Efficient Inverted Perovskite Solar Cells / F. Zhang, Y. Hou, S. Wang [et al.] // *Solar RRL*. – 2021. – Vol. 5. – № 7. – P. 2100190.
195. Multifunctional hybrid interfacial layers for high-performance inverted perovskite solar cells / B. Niu, H. Liu, Y. Huang [et al.] // *Adv. Mater.* – 2023. – Vol. 35. – № 21. – P. 2212258.
196. Improving contact and passivation of buried interface for high-efficiency and large-area inverted perovskite solar cells / X. Xu, X. Ji, R. Chen // *Adv. Funct. Mater.* – 2022. – Vol. 32. – № 9. – P. 2109968.
197. Triphenylamine-Based Conjugated Polyelectrolyte as a Hole Transport Layer for Efficient and Scalable Perovskite Solar Cells / A.K. Harit, E.D. Jung, J.M. Ha [et al.] // *Small*. – 2022. – Vol. 18. – № 5. – P. 2104933.
198. Kim, S.-G. Chemical design of organic interface modifiers for highly efficient and stable perovskite solar cells / S.-G. Kim, K. Zhu // *Adv. Energy Mater* – 2023. – Vol. 13. – № 25. – P. 2300603.

- 
199. Dye-sensitized solar cells based on D–A– $\pi$ –A' structures with a 4 H-cyclopenta [2, 1-b: 3, 4-b'] dithiophene fragment containing branched alkyl groups / M.S. Mikhailov, N.S. Gudim, L.V. Mikhilchenko [et al.] // Russ. Chem. Bull. – 2024. – Vol. 73. – № 8. – P. 2199-2210.
200. Achieving Large-Area Planar Perovskite Solar Cells by Introducing an Interfacial Compatibilizer / J. Lee, H. Kang, G. Kim [et al.] // Adv. Mater. – 2017. – № 29. – P. 1606363.
201. A rhodanine modified poly-triarylamine dye function as a hole transport layer for inverted perovskite solar cells / G. Wang, Y. Huang, X. Tang [et al.] // Dyes Pigm. – 2024. – Vol. 222. – P. 111843.
202. Green-solvent processable polymeric hole transport materials with functional groups for inverted perovskite solar cell / M. Zhao, Q. Wu, P. Liu [et al.] // Mater. Today Energy. – 2024. – Vol. 42. – P. 101549.
203. Hole-transport layer molecular weight and doping effects on perovskite solar cell efficiency and mechanical behavior / I. Lee, N. Rolston, P.-L. Brunner [et al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2019. – Vol. 11. – № 26. – P. 23757-23764.
204. Analysis of the efficiency losses in hybrid perovskite/PTAA solar cells with different molecular weights: Morphology versus kinetics / N. Yaghoobi Nia, M. Mendez, B. Paci [et al.] // ACS Appl. Energy Mater. – 2020. – Vol. 3. – № 7. – P. 6853-6859.
205. High rate capabilities Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-based Cu nano-architected electrodes for lithium-ion battery applications / P.L. Taberna, S. Mitra, P. Poizot [et al.] // Nature Mater. – 2006. – Vol. 5. – № 7. – P. 567-573.
206. A reversible copper extrusion–insertion electrode for rechargeable Li batteries / M. Morcrette, P. Rozier, L. Dupont [et al.] // Nature Mater. – 2003. – Vol. 2. – № 11. – P. 755-761.
207. Porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanotubes derived from Co<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub> clusters on carbon nanotube templates: a highly efficient material for Li-Battery applications / N. Du,

- 
- H. Zhang, B.D. Chen [et al.] // *Adv. Mater.* – 2007. – Vol. 19. – № 24. – P. 4505-4509.
208. Yue, X. Properties of poly (4-nitro) triphenylamine-thiophene Composite based Cathode Material for Rechargeable Lithium-ion Battery / X. Yue, J. Zhao, L. Kong // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2021. – Vol. 16. – № 2. – P. 210238.
209. Polydiphenylamine as a promising high-energy cathode material for dual-ion batteries / F.A. Obrezkov, A.F. Shestakov, S. Vasiliyev [et al.] // *J. Mater. Chem. A.* – 2021. – Vol. 9. – № 5. – P. 2864-2871.
210. Dihydrophenazine-Based Copolymers as Promising Cathode Materials for Dual-Ion Batteries / F.A. Obrezkov, A.I. Somova, E.S. Fedina [et al.] // *Energy Technol.* – 2021. – Vol. 9. – № 1. – P. 2000772.
211. Metal-ion batteries meet supercapacitors: high capacity and high rate capability rechargeable batteries with organic cathodes and a Na/K alloy anode / R.R. Kapaev, F.A. Obrezkov, K.J. Stevenson [et al.] // *Chem. Commun.* – 2019. – Vol. 55. – № 78. – P. 11758-11761.
212. High-energy and high-power-density potassium ion batteries using dihydrophenazine-based polymer as active cathode material / F.A. Obrezkov, V. Ramezankhani, I. Zhidkov [et al.] // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2019. – Vol. 10. – № 18. – P. 5440-5445.
213. An ultrafast charging polyphenylamine-based cathode material for high rate lithium, sodium and potassium batteries / F.A. Obrezkov, A.F. Shestakov, V.F. Traven [et al.] // *J. Mater. Chem. A.* – 2019. – Vol. 7. – № 18. – P. 11430-11437.
214. Электрохимические свойства нанокompозита на основе производного политрифениламина и одностенных углеродных нанотрубок / Л.И. Ткаченко, Г.В. Николаева, А.Г. Рябенко [и др.] // *Электрохимия.* – 2018. – Т. 54. – № 11. – С. 988-998.

- 
215. Beletskii, E. V. Variable-resistance materials for lithium-ion batteries / E.V. Beletskii, E.V. Alekseeva, O.V. Levin // *Russ. Chem. Rev.* – 2022. – Vol. 91. – № 3. – P. RCR5030.
216. Polytriphenylamine: A high power and high capacity cathode material for rechargeable lithium batteries / J.K. Feng, Y.L. Cao, X.P. Ai [et al.] // *J. Power Sources.* – 2008. – Vol. 177. – № 1. – P. 199-204.
217. Synthesis and charge–discharge properties of a ferrocene-containing polytriphenylamine derivative as the cathode of a lithium ion battery / C. Su, Y. Ye, L. Xua [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22. – № 42. – P. 22658-22662.
218. Polytriphenylamine derivative with high free radical density as the novel organic cathode for lithium ion batteries / C. Su, Y. Ye, L. Xua [et al.] // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – Vol. 2. – № 47. – P. 20083-20088.
219. Cross-linking Effects on Performance Metrics of Phenazine-Based Polymer Cathodes / C.N. Gannett, B.M. Peterson, L. Shen [et al.] // *ChemSusChem.* – 2020. – Vol. 13. – № 9. – P. 2428-2435.
220. Facile method for cross-linking aromatic polyamines to engender beyond lithium ion cathodes for dual-ion batteries / F.A. Obrezkov, E.S. Fedina, A.I. Somova [et al.] // *ACS Appl. Energy Mater.* – 2021. – Vol. 4. – № 10. – P. 11827-11835.
221. Designing anthraquinone-based conjugated microporous polymers with dual-ion storage behavior towards high-performance lithium-organic batteries / Z. Yu, L. Huang, Z. Sun [et al.] // *J. Power Sources.* – 2022. – Vol. 550. – P. 232149.
222. Electrochromic smart windows can achieve an absolute private state through thermochromically engineered electrolyte / M. Wang, X. Xing, I.F. Perepichka [et al.] // *Adv. Energy Mater.* – 2019. – Vol. 9. – № 21. – P. 1900433.
223. Mortimer, R.J. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications / R.J. Mortimer, A.L. Dyer, J.R. Reynolds // *Displays.* – 2006. – Vol. 27. – № 1. – P. 2-18.



- 
224. Electrosynthesis of electrochromic polymers based on bis-(4-(N-carbazolyl) phenyl)-phenylphosphine oxide and 3, 4-propylenedioxythiophene derivatives and studies of their applications in high contrast dual type electrochromic devices / C.-W. Kuo, J.-C. Chang, L.-T. Lee [et al.] // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. – 2022. – Vol. 131. – P. 104173.
225. Hsiao, S.-H. Facile synthesis of electroactive and electrochromic triptycene poly(ether-imide)s containing triarylamine units via oxidative electro-coupling / S.-H. Hsiao, Y.-C. Liao // Polymers. – 2017. – Vol. 9. – № 10. – P. 497.
226. Characterization and electrochemical synthesise from selenophene-substituted poly (triphenylamine) s as anodically materials for electrochromic devices / W. Yang, J. Zhao, C. Cui [et al.] // Int. J. Electrochem. Sci. – 2012. – Vol. 7. – № 9. – P. 7960-7975.
227. Novel polyamides containing asymmetric diamine designed and synthesized towards electrochromic and resistance memory device / Y. Gao, W. Zhang, D. Li [et al.] // Synth. Met. – 2021. – Vol. 274. – P. 116732.
228. Electrochromic materials based on novel polymers containing triphenylamine units and benzo [c][1, 2, 5] thiadiazole units / F. Ma, F. Liu, Y. Hou [et al.] // Synth. Met. – 2020. – Vol. 259. – P. 116235.
229. Semenza, P. OLEDs in transition / P. Semenza // Inf. Disp. – 2011. – Vol. 27. – № 10. – P. 14-16.
230. Young, R. OLEDs expected to gain ground as LCD investment slows / R. Young // Inf. Disp. – 2019. – Vol. 35. – №. 3. – P. 24-29.
231. Mizusaki, M. Long Lifetime and High Performance OLED Display with Wide Temperature Range for Automotive Application / M. Mizusaki, M. Shibasaki, H. Tsuchiya [et al.] / In SID Symposium Digest of Technical Papers / ed.: K.J. Fitzsimmons. – North Carolina: Wiley Online Library, 2019. – Vol. 50. – P. 44

- 
232. Jadoun, S. Conjugated Polymer Light-Emitting Diodes / S. Jadoun, U. Riaz / In Polymers for Light-Emitting Devices and Display / ed.: Inamuddin, R. Boddula, M.I. Ahamed, A.M. Asiri. – Scrivener Publishing LLC, 2020. – P. 77-98.
233. Synthesis of novel triphenylamine-based conjugated polyelectrolytes and their application as hole-transport layers in polymeric light-emitting diodes / W. Shi, S. Fan, F. Huang [et al.] // J. Mater. Chem. – 2006. – Vol. 16. – №. 24. – P. 2387-2394.
234. Triphenylamine-carbazole alternating copolymers bearing thermally activated delayed fluorescent emitting and host pendant groups for solution-processable OLEDs / Z. Yao, W. Zong, K. Wang [et al.] // React. Funct. Polym. – 2021. – Vol. 163. – P. 104898.
235. Ether-soluble hole-transporting polymers based on triphenylamine/phenothiazine moieties with shallow HOMO levels / F. Peng, J. Xu, Y. Zhang [et al.] // Polym. Chem. – 2019. – Vol. 10. – № 11. – P. 1367-1376.
236. Homoleptic iridium complexes with dibenzothiophene sulfone and triphenylamine groups for orange polymer light-emitting diodes / J. Xu, Z. Wang, Y. Huang [et al.] // Opt. Mater. – 2021. – Vol. 115. – P. 111072.
237. Well-defined triphenylamine-containing polymers as hole-transporting layers in solution-processable organic light-emitting diodes via living anionic polymerization / W.J. Jang, J.-H. Jang, D.B. Kim [et al.] // Eur. Polym. J. – 2024. – T. 216. – C. 113284.
238. Fluorene-and arylamine-based photo-crosslinkable hole transporting polymer for solution-processed perovskite and organic light-emitting diodes / J.Y. Park, J. Jang, X. Shen [et al.] // Macromol. Res. – 2023. – Vol. 31. – №. 7. – P. 721-732.  
<https://doi.org/10.1007/s13233-023-00151-8>
239. Lynn, B. Photorefractive polymers for holography B. Lynn, P.-A. Blanche, N. Peyghambarian // J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. – 2014. – Vol. 52. – №. 3. – P. 193-231.

- 
240. A hyperbranched polymer with enhanced photorefractive effect at low and zero applied electric field / K. Zhang, H. Yang, M. Li [et al.] // *Dyes Pigm.* – 2020. – Vol. 180. – P. 108473.  
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108473>
241. Triphenylamine-based plasticizer in controlling traps and photorefractivity enhancement / H.N. Giang, T. Sassa, T. Fujihara [et al.] // *ACS Appl. Electron. Mater.* – 2021. – Vol. 3. – № 5. – P. 2170-2177.
242. Photorefractive response enhancement in poly (triarylamine)-based polymer composites by a second electron trap chromophore / N. Tsutsumi, S. Sakamoto, K. Kinashi [et al.] // *ACS Omega.* – 2022. – Vol. 7. – № 14. – P. 12120-12126.
243. Flexible all-organic photorefractive devices / K. Kinashi, M. Matsumura, W. Sakai // *ACS Appl. Electron. Mater.* – 2019. – Vol. 1. – № 2. – P. 238-245.
244. Liquid crystal-assisted manufacturing of flexible holographic polymer nanocomposites for high-security level anticounterfeiting / G. Chen, W. Wei, S. Li [et al.] // *Mater. Chem. Front.* – 2022. – Vol. 6. – № 23. – P. 3531-3542.
245. A flexible, sensitive and stable humidity sensor based on an all-polymer nanofiber film / Y. Cheng, Y. Xiong, M. Pan [et al.] // *Mater. Lett.* – 2023. – Vol. 330. – P. 133268.
246. Fluorescent litmus film for detecting acid vapors: free-standing and robust AIE sensing film fabricated by photopolymerization of self-assembled hierarchical triphenylamine-based gelators / W.-J. Yoo, S. Yang, J. Jang [et al.] // *J. Mater. Chem. C.* – 2022. – T. 10. – №. 31. – C. 11316-11322.
247. Butnaru, I. Optimization of triphenylamine-based polyimide structure towards molecular sensors for selective detection of heavy/transition metal ions / I. Butnaru, C.-P. Constantin, M.-D. Damaceanu // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2023. – Vol. 435. – P. 114271.

- 
248. Dong, W. Conjugated polymers containing tetraphenylethylene in the backbones and side-chains for highly sensitive TNT detection / W. Dong, T. Fei, U. Scherf. *RSC Adv.* – 2018. – Vol. 8. – № 11. – P. 5760-5767.
249. Shi, Z.-Q. Luminescent triphenylamine-based metal–organic frameworks: recent advances in nitroaromatics detection / Z.-Q. Shi, N.-N. Ji, H.-L. Hu // *Dalton Trans.* – 2020. – T. 49. – №. 37. – C. 12929-12939.
250. Peptide-imprinted conductive polymer on continuous monolayer molybdenum disulfide transferred electrodes for electrochemical sensing of Matrix Metalloproteinase-1 in lung cancer culture medium / M.-H. Lee, C.-C. Lin, W. Kutner [et al.] // *Biosens. Bioelectron.: X.* – 2023. – Vol. 13. – P. 100258.
251. Bharadwaj, V. Polymeric nanoparticles with potential applications in sensing and biosensing / V. Bharadwaj, N. Singh, S.K. Sahoo // *Sens. Biosens. Opt. Act. Nanomater. Micro Nano Technol.* – 2022. – P. 401-426.
252. Poly (triphenylamine)-decorated UIO-66-NH<sub>2</sub> mesoporous architectures with enhanced photocatalytic activity for CO<sub>2</sub> reduction and H<sub>2</sub> evolution / X. Wang, Y. Wang, G. Chai [et al.] // *J. CO<sub>2</sub> Util.* – 2021. – Vol. 51. – P. 101654.
253. UV-sensing organic phototransistor memory devices with a doped organic polymer electret composed of triphenylamine-based aggregation-induced emission luminogens / T.-Y. Huang, C.-H. Chen, C.-C. Lin [et al.] // *J. Mater. Chem. C.* – 2019. – Vol. 7. – № 35. – P. 11014-11021.
254. Polytriphenylamine and Poly(styrene-co-hydroxystyrene) Blends as High-Performance Anticorrosion Coating for Iron / T.-H. Lee, J.-H. Tsai, H.-Y. Chen [et al.] // *Polym.* – 2021. – Vol. 13. – № 10. – P. 1629.
255. Corrosion-resistant coating of iron: A synergistic effect of electroactive poly (triphenylamine) coating with posttreatment for high-corrosion-protection efficiency / J.-H. Tsai, M.-C. Tsai, T.-H. Lee [et al.] // *J. Chin. Chem. Soc.* – 2020. – Vol. 67. – № 7. – P. 1174-1182.

- 
256. Armarego, W.L.F. Purification of Laboratory Chemicals / W.L.F. Armarego, C.L.L. Chai. – Elsevier: Burlington, USA. – 2009. – 743 P.
257. Cardona, C.M. Electrochemical considerations for determining absolute frontier orbital energy levels of conjugated polymers for solar cell applications / C.M. Cardona, W. Li, A.E. Kaifer [et al.] // *Adv. Mater.* – 2011. – Vol. 23. – № 20. – P. 2367-2371.
258. Bithiophenesilane-based dendronized polymers: facile synthesis and properties of novel highly branched organosilicon macromolecular structures / S.A. Ponomarenko, N.N. Rasulova, Y.N. Luponosov [et al.] // *Macromolecules.* – 2012. – Vol. 45. – № 4. – P. 2014-2024.
259. Neese, F. Software update: The ORCA program system—Version 5.0 / F. Neese // *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* – 2022. – Vol. 12. – № 5. – P. e1606.
260. Knizia, G. Electron flow in reaction mechanisms—revealed from first principles / G. Knizia, J. E. M. N. Klein // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – Vol. 54. – № 18. – P. 5518-5522.
261. Activatable Fluorescence Probe via Self-Immolative Intramolecular Cyclization for Histone Deacetylase Imaging in Live Cells and Tissues / X. Liu, M. Xiang, Z. Tong // *Anal. Chem.* – 2018. – Vol. 90. – № 9. – P. 5534-5539.
262. Thiophene-Based Organic D- $\pi$ -A Dyes as Potent Sensitizers for Photodynamic Therapy / S. Fuse, M. Takizawa, K. Matsumura [et al.] // *Eur. J. Org. Chem.* – 2017. – Vol. 2017. – № 34. – P. 5170-5177.
263. Mild alkaline hydrolysis of hindered esters in non-aqueous solution / V. Theodorou, M. Alagiannis, N. Ntemou [et al.] // *Arkivoc.* – 2018. – P. 308-319.
264. Introduction of Fluorine Into spiro[fluorene-9,9'-xanthene]-Based Hole Transport Material to Obtain Sensitive-Dopant-Free, High Efficient and Stable Perovskite Solar Cells / K. Guo, M. Wu, S. Yang [et al.] // *Solar RRL.* – 2019. – Vol. 3. – № 4. – P. 1800352.

- 
265. Геллер Б.Э., Геллер А.А., Чиртулов В.Г. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров: Учебное пособие для вузов: 2-е изд., исправл. и доп. – М.: Химия, 1996. – 432 с.
266. Polymerization of 3-alkylthiophenes with FeCl<sub>3</sub> / V.M. Niemi, P. Knuuttila, J.-E. Österholm, Korvola J. [et al.] // *Polymer*. – 1992. – Vol. 33. – № 7. – P. 1559-1562
267. Blue light-emitting and hole-transporting materials based on 9,9-bis(4-diphenylaminophenyl)fluorenes for efficient electroluminescent devices / A. Thangthong, N. Prachumrak, R. Tarsang [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – Vol. 22. – № 14. – P. 6869.
268. Hsiao, S.-H. Facile preparation of electrochromic poly(amine-imide) films from diimide compounds with terminal triphenylamino groups via electrochemical oxidative coupling reactions / S.-H. Hsiao, J.-W. Lin // *Polym. Chem*. – 2014. – Vol. 5. – № 23. – P. 6770-6778.
269. Influence of the Excited-State Charge-Transfer Character on the Exciton Dissociation in Donor-Acceptor Copolymers / K. Neumann, C. Schwarz, A. Köhler [et al.] // *J. Phys. Chem*. – 2014. – Vol. 118. – № 1. – P. 27-36.
270. Synthesis of linear unsubstituted poly(4,4'-triphenylamine) via Suzuki-Miyaura coupling of an asymmetric AB monomer / T.-H. Kao, Z. Qiao, P.Y. Ho [et al.] // *J Polym Sci*. – 2022. – Vol. 60. – № 12. – P. 1899-1911.
271. Гладышев, Г.П. Полимеризация винильных мономеров в массе при глубоких степенях превращения / Г.П. Гладышев, С.Р. Рафиков // *Russ. Chem. Rev*. – 1966. – V. 35. – № 5. – P. 405-415.
272. Highly electrochemically and thermally stable donor- $\pi$ -acceptor triphenylamine-based hole-transporting homopolymers via oxidative polymerization / Y.N. Luponosov, A.N. Solodukhin, I.A. Chuyko [et al.] // *New J. Chem*. – 2022. – Vol. 46. – № 25. – P. 12311-12317.

- 
273. Unsymmetrical Triphenylamine-Oligothiophene Hybrid Conjugated Systems as Donor Materials for High-Voltage Solution-Processed Organic Solar Cells / E. Ripaud, T. Rousseau, P. Leriche [et al.] // *Adv. Energy Mater.* – 2011. – Vol. 1. – P. 540-545.
274. Ultrafast charge generation pathways in photovoltaic blends based on novel star-shaped conjugated molecules / O. V. Kozlov, Y.N. Luponosov, S.A. Ponomarenko [et al.] // *Adv. Energy Mater.*, 2015, 5, 1401657.
275. Self-Assembled Monolayers as Interface Engineering Nanomaterials in Perovskite Solar Cells / S.Y. Kim, S.J. Cho, S.E. Byeon [et al.] // *Adv. Energy Mater.* – 2020. – № 10. – P. 2002606.
276. Tailoring wetting properties of organic hole-transport interlayers for slot-die coated perovskite solar modules / T.S. Le, I. A. Chuyko, L.O. Luchnikov [et al.] // *Sol. RRL.* – 2024. – V. 8. – № 22. – P. 2400437
277. Triphenylamine-based polymers with fluorinated electron-acceptor groups as hole-transport materials for perovskite solar cells / I.A. Chuyko, M.N. Kevreva, S.M. Peregudova [et al.] // *Synth. Met.* – 2025. – V. 315. – P. 117968.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

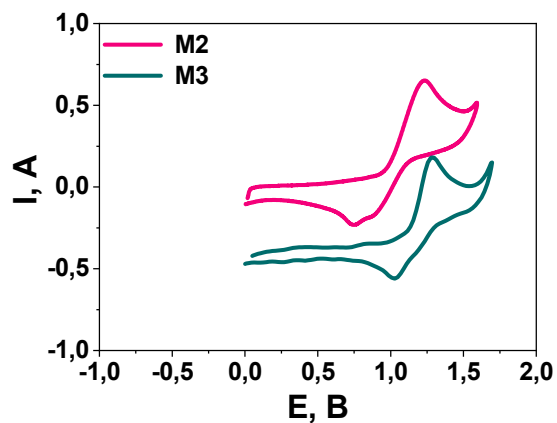


Рисунок А.1 – Кривые ЦВА для процесса окисления растворов мономеров  
М2 и М3

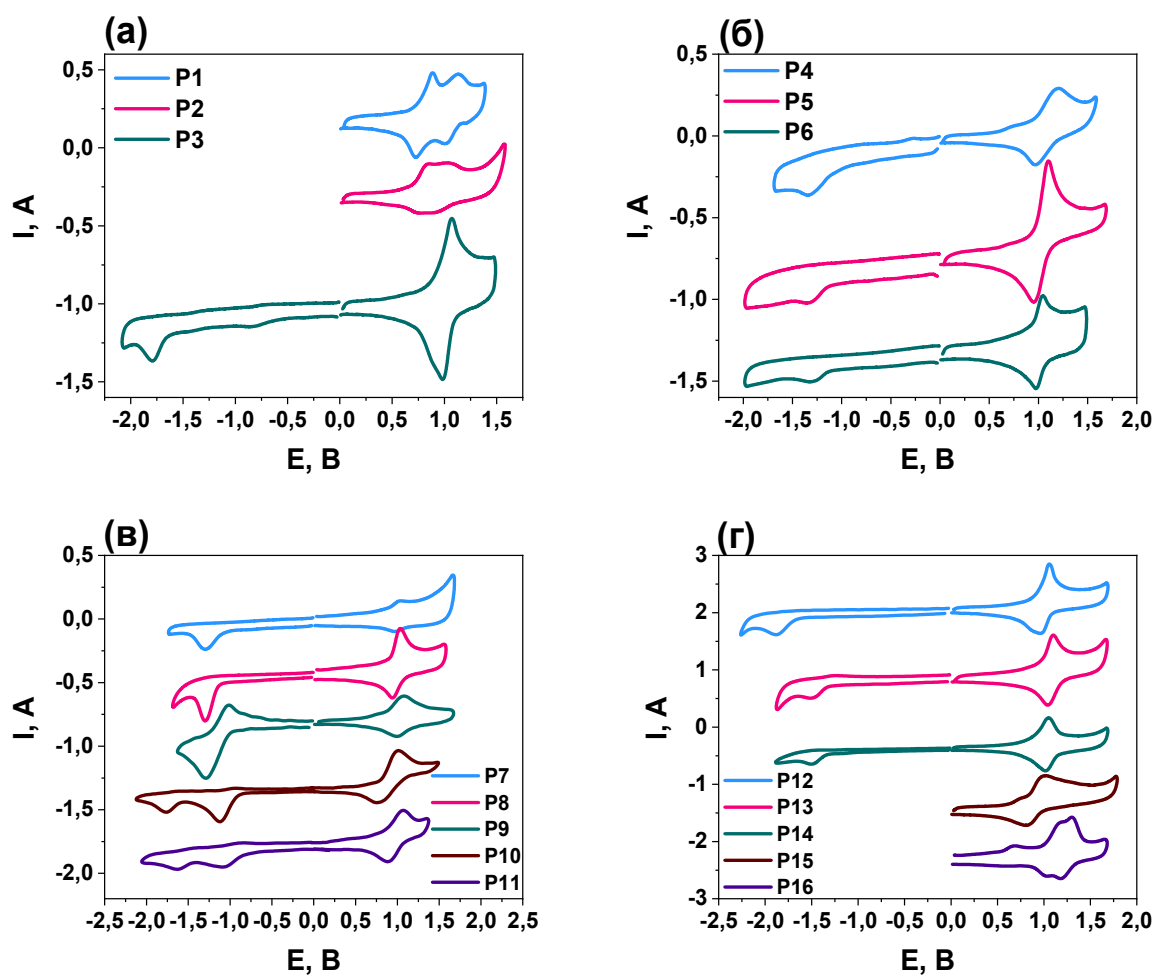


Рисунок А.2 – Кривые ЦВА для растворов полимеров Р1–Р3 (а), Р4–Р6 (б),  
Р7–Р11 (в), Р12–Р16 (г)



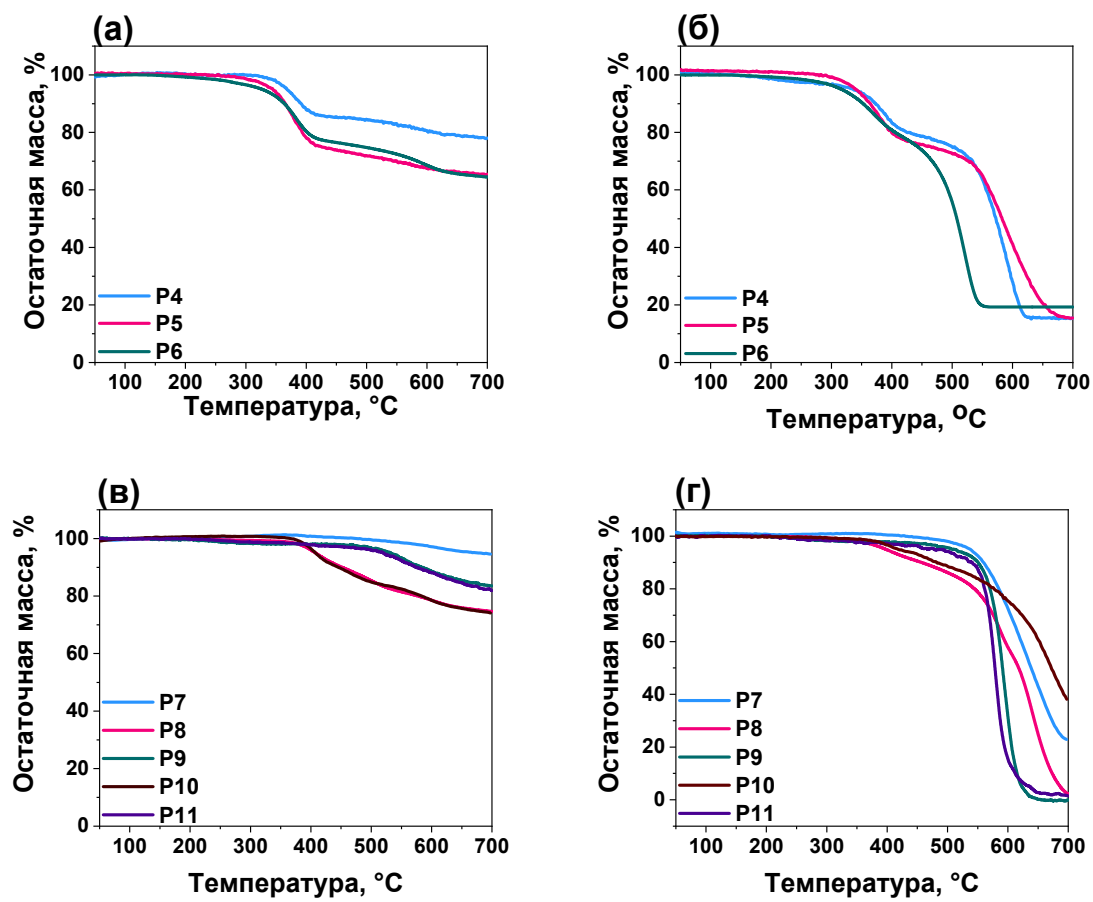


Рисунок А.3 – Кривые ТГА полимеров с цианоэфирными и дициановинильными ЭА группами в инертной атмосфере (а, в) и на воздухе (б, г)

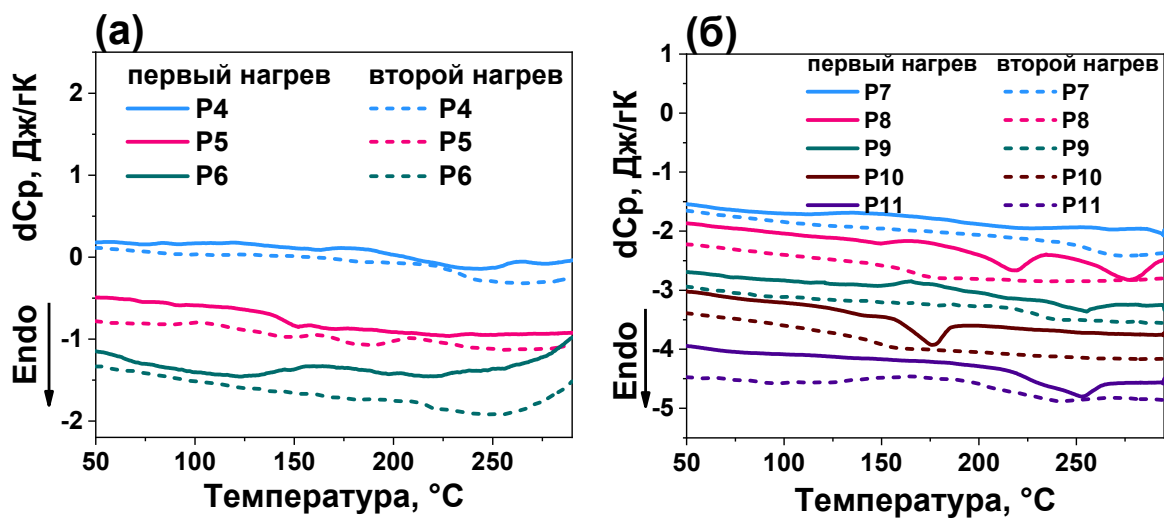


Рисунок А.4 – Кривые ДСК первого и второго нагрева полимеров P4–P6 (а) и полимеров P7–P11 (б)

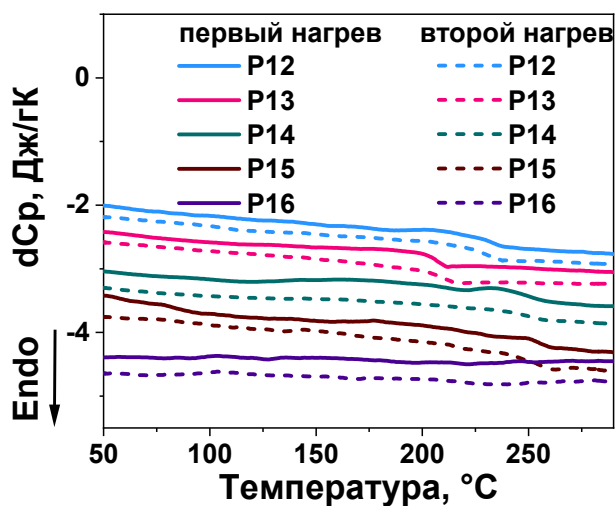


Рисунок А.5 – Кривые ДСК первого и второго нагрева полимеров P12–P16