

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

---

*На правах рукописи*

**БЛАГОДАРНАЯ ЕЛИЗАВЕТА ДЕНИСОВНА**

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕФУЛЛЕРЕНОВЫХ АКЦЕПТОРНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ОЛИГОМЕРОВ  
И ПОЛИМЕРОВ С ПОНИЖЕННОЙ СИНТЕТИЧЕСКОЙ СЛОЖНОСТЬЮ  
ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ

1.4.7 – Высокомолекулярные соединения (химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук  
Лупоносов Юрий Николаевич

Москва – 2026

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                                                                                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ОГЛАВЛЕНИЕ .....                                                                                                                                                                                                                                   | 2   |
| ВВЕДЕНИЕ .....                                                                                                                                                                                                                                     | 4   |
| ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....                                                                                                                                                                                                                   | 13  |
| 1.1 Историческая справка: развитие фотовольтаики и органических солнечных батарей.....                                                                                                                                                             | 13  |
| 1.2 Принципы работы и факторы стабильности ОСБ с объёмным гетеропереходом .....                                                                                                                                                                    | 17  |
| 1.3 Основные характеристики ОСБ.....                                                                                                                                                                                                               | 22  |
| 1.3 Многокомпонентные ОСБ .....                                                                                                                                                                                                                    | 24  |
| 1.4. Материалы фотоактивного слоя .....                                                                                                                                                                                                            | 28  |
| 1.4.1 Современные донорные материалы для нефуллереновых ОСБ .....                                                                                                                                                                                  | 28  |
| 1.4.2. Современные НФА .....                                                                                                                                                                                                                       | 31  |
| 1.5 Подходы к синтезу НФА.....                                                                                                                                                                                                                     | 45  |
| ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ .....                                                                                                                                                                                                                             | 53  |
| ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....                                                                                                                                                                                                             | 55  |
| 2.1 Материалы.....                                                                                                                                                                                                                                 | 55  |
| 2.2 Методики синтеза соединений.....                                                                                                                                                                                                               | 56  |
| 2.3 Методы характеристики соединений и устройств ОСБ.....                                                                                                                                                                                          | 85  |
| ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ .....                                                                                                                                                                                                          | 92  |
| 3.1 Синтез олигомерных и полимерных НФА для применения в ОСБ.....                                                                                                                                                                                  | 92  |
| 3.1.1 Синтез НФА на основе аннелированного центра 10,11-дигидро[1,2,5]тиадиазола[3,4- <i>e</i> ]тиено[3,2- <i>b</i> ]тиено[2',3':4,5]пирроло[3,2- <i>g</i> ]индола (ВТРТ) .....                                                                    | 92  |
| 3.1.2 Синтез НФА на основе неаннелированного центра 2,5- <i>бис</i> (2,5- <i>бис</i> ((2-этилгексил)окси)фенил))тиофена (ВТВ) .....                                                                                                                | 99  |
| 3.1.3 Синтез НФА на основе неаннелированного центра 2,2'-(((4-оксо-4 <i>H</i> -циклопента[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i> ]дитиофен-2,6-диил) <i>бис</i> (2,5- <i>бис</i> ((2-этилгексил)окси)-4,1-фенилен)) <i>бис</i> (метанилилидена)) (ВСВ)..... | 106 |

|                                                                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.1.4 Синтез НФА на основе неаннелированного центра 1,4- <i>бис</i> (4-алкилтиофен-2-ил)бензола (ТВТ) ..... | 110 |
| 3.2 Сравнительный анализ физико-химических и фотовольтаических свойств синтезированных НФА.....             | 115 |
| 3.2.1 Сравнительный анализ физико-химических и фотовольтаических свойств АНФА на основе ВТРТ .....          | 116 |
| 3.2.2 Сравнительный анализ физико-химических и фотовольтаических свойств ННФА ВТВ–, ВСВ–, ТВТ–серий .....   | 129 |
| ВЫВОДЫ .....                                                                                                | 151 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ .....                                                                      | 153 |
| БЛАГОДАРНОСТИ .....                                                                                         | 156 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....                                                                                      | 158 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А .....                                                                                          | 176 |

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Органическая фотовольтаика – активно развивающаяся и многообещающая технология в области «зелёной» энергетики, обусловленная глобальным спросом на возобновляемые источники энергии. Особенно органические солнечные батареи (ОСБ) вызывают значительный интерес из-за потенциала производства лёгких, гибких, полупрозрачных и экономически выгодных солнечных элементов, которые могут найти применение в областях, где кремниевые или перовскитные солнечные элементы не используются: интеграция в фасады и крыши зданий, стеклянные конструкции, сельскохозяйственные теплицы, транспортные средства, текстильные изделия и носимую электронику. Кроме того, крупномасштабное производство ОСБ не требует сложных и дорогостоящих технологических процессов, таких как фотолитография или термическое осаждение в глубоком вакууме, а может осуществляться с помощью более доступных методов современной рулонной печати.

За последнее десятилетие эффективность преобразования энергии (КПД) ОСБ возросла с 10 % до 20 %, сравнявшись и в ряде случаев даже превзойдя некоторые неорганические солнечные батареи. Такой прогресс стал возможен благодаря достижениям в разработке новых материалов, в первую очередь, нефуллереновых акцепторов (НФА) с аннелированной донорно–акцепторной структурой, и оптимизации устройств объёмного гетероперехода на их основе. Однако высокая сложность и трудоёмкость синтеза аннелированных НФА (АНФА), многоступенчатая очистка и низкие общие выходы реакций являются серьёзным препятствием для коммерциализации данной технологии. В ответ на эти ограничения в последние годы активно развивается концепция неаннелированных НФА (ННФА) с пониженной синтетической сложностью. ННФА способны принимать планарную конформацию, аналогичную АНФА, благодаря нековалентным внутримолекулярным взаимодействиям ( $O\cdots S$ ,  $F\cdots H$ ,  $N\cdots N$  и т.п.) между соседними сопряжёнными звеньями и/или благодаря

наличию стерически объёмных заместителей в структуре. На сегодняшний день эффективность ОСБ на основе НФА превысила 17 %.

Хотя достигнутые результаты не могут не впечатлять, в этой относительно молодой области исследований имеется ряд нерешённых фундаментальных и прикладных проблем, среди которых: 1) отсутствие НФА, удовлетворяющих сразу всему комплексу требований – помимо наличия комплекса определенных оптоэлектронных и структурных свойств, есть требования к стабильности материалов и высоким фотовольтаическим характеристикам; 2) трудоёмкость и многостадийность синтетических путей получения эффективных НФА, препятствующих масштабированию и коммерциализации ОСБ; 3) недостаток систематических исследований, устанавливающих корреляции между молекулярной структурой НФА (тип центрального фрагмента, природа электронно-акцепторных групп, тип  $\pi$ -спейсеров, форма молекулярной организации (олигомерная или полимерная), регулярность цепи полимеров и т.д) и их оптоэлектронными, термическими, морфологическими и фотовольтаическими свойствами; 4) ограниченность изучения НФА, особенно неаннелированного строения, в составе многокомпонентных ОСБ.

В связи с этим работы, направленные на создание синтетически простых НФА с улучшенными характеристиками, разработку технологичных подходов к их синтезу, восполнение пробелов в понимании фундаментальных взаимосвязей «структура–свойство» и применение данных соединений в бинарных и многокомпонентных системах для получения высокоэффективных ОСБ, являются актуальными и имеют важное значение для успешных прикладных разработок как в области органической фотовольтаики, так и в смежных с ней областях органической оптоэлектроники и фотоники.

**Степень разработанности темы исследования.** На сегодняшний день синтезировано большое количество разнообразных олигомерных и полимерных структур НФА. Наиболее эффективные НФА содержат индацено[2,1-*b*:6,5-*b'*]дитиофеновый фрагмент (IDT) или производные

бензо[с][1,2,5]тиадиазола (так называемые АНФА Y-серии), и наряду с высокой производительностью в ОСБ имеют сложную структуру, требующую многостадийного и трудоёмкого синтеза с низкими общими выходами, что ограничивает их практическое применение. Снижение синтетической сложности и упрощение схем синтеза НФА с сохранением высоких фотовольтаических характеристик ОСБ на их основе является первостепенной задачей на пути к коммерциализации ОСБ.

На момент начала выполнения диссертационной работы разработка НФА с пониженной синтетической сложностью и исследования в этой области находились на начальном этапе и требовали системного подхода к изучению фундаментальных взаимосвязей «структура–свойство». Предпринимались единичные попытки получить эффективные АНФА с пониженной синтетической сложностью, особенно в случае полимерных структур. Важной, но малоизученной темой было сравнение полимерных и олигомерных форм для ННФА, и анализ влияния молекулярного строения на комплекс физико-химических и фотовольтаических параметров. Кроме того, применение ННФА в трёхкомпонентных ОСБ в качестве составляющей части фотоактивного слоя ограничено. При этом такой подход открывает дополнительные пути повышения эффективности и стабильности устройств, среди которых расширение спектра поглощения солнечного света, стабилизация морфологии, снижение рекомбинационных потерь. Отсутствие систематических исследований в этой области ограничивает понимание роли ННФА и подчёркивает необходимость дальнейшего изучения этих материалов.

**Цель диссертационной работы** заключается в проведении синтеза новых сопряжённых нефуллереновых акцепторных материалов на основе аннелированных и неаннелированных донорно-акцепторных олигомеров и полимеров с пониженной синтетической сложностью, установлении взаимосвязи между химическим строением и физико-химическими свойствами и оценке перспективности применения в бинарных и трёхкомпонентных органических солнечных батареях.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- 1) разработать эффективные схемы синтеза АНФА и ННФА олигомерного и полимерного строения;
- 2) доказать чистоту, химическое строение и изучить молекулярно-массовые характеристики полученных олигомеров и полимеров;
- 3) всесторонне исследовать свойства (оптические, электрохимические, термические, структурные и фазовое поведение) полученных соединений и установить отдельные взаимосвязи между их молекулярной структурой и физико-химическими параметрами;
- 4) изготовить лабораторные прототипы бинарных и трёхкомпонентных ОСБ на основе синтезированных НФА и изучить их фотовольтаические характеристики.

**Научная новизна полученных результатов.** В ходе выполнения диссертационной работы были разработаны эффективные схемы синтеза серии новых НФА как аннелированного, так и неаннелированного строения на основе сопряжённых донорно-акцепторных олигомеров и полимеров, с использованием новых и оригинальных комбинаций химических блоков. Получено и охарактеризовано комплексом современных физико-химических методов анализа 16 новых НФА, отличающихся пониженной синтетической сложностью по сравнению с большинством известных и распространённых НФА.

Для ряда полимерных и олигомерных АНФА на основе ВТРТ и ННФА ВТВ- и ВСВ-серий, впервые полученных и изученных в работе, установлены зависимости между их молекулярным строением, оптоэлектронными и термическими свойствами. Полученные корреляции создают основы для проведения направленного структурного дизайна новых НФА с заданными физико-химическими свойствами для высокоэффективных ОСБ.

Проведено исследование применимости ННФА в трёхкомпонентных смесях для повышения эффективности ОСБ. Установлено, что введение ННФА

в качестве третьего компонента в фотоактивный слой приводит к улучшению характеристик ОСБ. Выявлены ключевые факторы, определяющие этот эффект.

**Теоретическая и практическая значимость работы** заключается в разработке молекулярного дизайна и эффективных схем синтеза сопряжённых НФА олигомерного и полимерного строения с пониженной синтетической сложностью, в выявлении основных фундаментальных взаимосвязей между различными структурными элементами молекул и их физико-химическими свойствами, а также в возможности применения выявленных знаний для прогнозирования и тонкой настройки свойств подобных полупроводниковых соединений. Изготовление и детальное изучение как бинарных, так и трёхкомпонентных ОСБ на основе полученных НФА дают ценные практические знания. Полученные результаты проливают свет на особенности функционирования подобных систем в ОСБ и дают практические ориентиры для выбора компонентов при разработке высокоэффективных устройств с использованием АНФА и ННФА. Успешное решение совокупности задач в ходе выполнения диссертационной работы позволило пройти путь «от молекулы к устройству» и значительно продвинуться на пути к коммерциализации ОСБ. Стоит отметить, что как разработка принципов молекулярного дизайна, так и сами материалы, могут быть востребованы не только в области ОСБ, но также и в смежных областях, таких как гибридная фотовольтаика, органические полевые транзисторы, фототранзисторы, фотодетекторы и т.п., поскольку к органическим полупроводникам там предъявляются очень схожие требования.

**Методология и методы исследования.** Методология работы заключалась в выявлении основных закономерностей между химической структурой и физико-химическими свойствами НФА. Для синтеза олигомеров и полимеров использовались различные реакции органического и полимерного синтеза, в том числе реакции кросс-сочетания (в условиях прямого C–H арилирования, Сузуки, Стилле и Кумады), конденсации Кнёвенагеля, реакции переметаллирования, алкилирования, формилирования и др. Химическое



строение и чистота промежуточных и целевых соединений подтверждались комплексом современных методов анализа: гель-проникающая хроматография (ГПХ), тонкослойная хроматография (ТСХ),  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия MALDI-TOF, элементный анализ. При выполнении исследований свойств были использованы следующие основные инструментальные методы: оптическая абсорбционная спектроскопия, циклическая вольтамперометрия, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгеноструктурный анализ, квантово-химическое моделирование. После тщательного анализа и интерпретации результатов, на основе полученных НФА были изготовлены бинарные и трёхкомпонентные ОСБ. Детально изучены и оптимизированы фотовольтаические параметры устройств, исследованы морфология и физические процессы, протекающие в фотоактивном слое.

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

1. Разработаны эффективные методы синтеза и получена серия новых НФА как аннелированного, так и неаннелированного строения на основе сопряжённых донорно-акцепторных олигомеров и полимеров, с использованием новых и оригинальных комбинаций химических блоков.
2. Синтезированные НФА обладают пониженной синтетической сложностью по сравнению со многими коммерческими акцепторными материалами, что повышает их доступность и перспективность для использования в ОСБ.
3. Систематическое варьирование центрального фрагмента,  $\pi$ -сопряжённых спейсеров и концевых электронно-акцепторных групп позволило сформировать серию НФА для установления отдельных взаимосвязей «структура–свойство», включая оптические, электрохимические, термические, структурные свойства и фазовое поведение.
4. Исследование фотовольтаических свойств АНФА на основе ВТРТ в бинарных ОСБ с использованием коммерчески доступного донорного полимера РМ6 показало, что наибольшую эффективность демонстрируют полимеры с региорегулярным строением.

5. Показано, что бинарные ОСБ на основе полностью полимерной системы с использованием ННФА ВТВ-Т обеспечивает КПД 14.1 %, кратно превышая эффективность устройств на основе соответствующего низкомолекулярного аналога ВТВ-1, что связано с увеличением эффективной длины сопряжения молекулы, уширением спектра поглощения и формированием благоприятной морфологии слоя объёмного гетероперехода.

6. Исследование ННФА в качестве дополнительного акцепторного материала в трёхкомпонентных ОСБ на основе системы РМ6:У6 показало, что введение от 2 до 10 масс. % ННФА увеличивает КПД устройств на 15 % по сравнению с бинарным эталоном. Повышение КПД обусловлено комплексным влиянием ННФА на характеристики системы, в результате наилучшие результаты трёхкомпонентных ОСБ приближаются к 18 %, что существенно превышает эффективность бинарных ОСБ (15.5 %).

**Личный вклад соискателя.** Автор диссертационной работы принимал непосредственное участие во всех ее этапах – от постановки задач, планирования и проведения экспериментов до анализа, обобщения, интерпретации и публикации полученных результатов. Автором лично проведена синтетическая часть работы, проведен сравнительный анализ по выявлению влияния химической структуры полученных олигомеров и полимеров на комплекс их физико-химических свойств, принято непосредственное участие в изготовлении и характеристике прототипов ОСБ на основе НФА.

**Степень достоверности результатов.** Достоверность полученных результатов подтверждается применением современных, общепризнанных методов исследования, использованием аттестованного оборудования, а также воспроизводимостью экспериментальных данных. Результаты работы прошли рецензирование и опубликованы в ведущих рецензируемых российских и международных научных журналах, рекомендованных ВАК и входящих в базы данных «Scopus», «Web of Science» и «Белый список» РЦНИ.

**Апробация работы.** Разработка синтетических подходов и исследование свойств соединений, полученных в диссертационной работе, являлись основой научно-исследовательских проектов, поддержанных Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (№075-15-2024-532), Российским научным фондом (№25-13-00422, №19-73-10198-П, №19-73-10198, №21-43-00051), Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание: FFSM-2021-0005, FFSM-2024-0003).

Результаты работы были представлены на 20 международных и российских научных конференциях в виде устных и стендовых докладов, включая 17<sup>th</sup> International Conference on Organic Electronics (2025); International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2022, IFSOE-2023, IFSOE-2024); Международную научную конференцию студентов, аспирантов и молодых ученых («Ломоносов 2022», «Ломоносов-2023» «Ломоносов-2024», «Ломоносов-2025»); Всероссийскую школа-конференцию с международным участием по биосовместимой электронике и робототехнике (2022, 2023, 2024); International School on Hybrid, Organic and Perovskite Photovoltaics (HOPE-PV 2021, HOPE-PV 2023); IX Всероссийскую Каргинскую конференцию «Полимеры 2024»; XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (2024) и др.

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

1. Simple non-fused ring electron acceptors synthesized *via* direct C–H arylation for high-performance ternary organic solar cells / **E.D. Blagodarnaia**, A.K. Kalinichenko, K.N. Gupta, N.A. Shekhovtsov, N.A. Emelianov, A.V. Bakirov, I.V. Dyadishchev, D.Y. Paraschuk, P.A. Troshin, S.M. Aldoshin, Y.N. Luponosov // *Mater. Today Energy*. – 2026. – Vol. 55. – P. 102175. **Q1, IF = 8.6**

2. From Small Molecules to Polymers: Developing Non-Fullerene Acceptors for Efficient NIR Photothermal Cancer Therapy / Y.A. Isaeva, **E.D. Blagodarnaia**, A.A. Vetyugova, M.E. Stepanov, L.A. Poletavkina, I.V. Dyadishchev, A.A. Trul, T.V. Egorova, R.A. Akasov, Y.N. Luponosov // *Polymers*. – 2025. – Vol. 17. – № 24. – P. 3304. **Q1, IF = 4.9**

3. Towards 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, Y.N. Luponosov // Mater. Today Energy. – 2024. – Vol. 43. – P. 101591. **Q1, IF = 8.6**

4. Improving the efficiency of organic solar cells via molecular engineering of simple fused non-fullerene acceptors / **E.D. Papkovskaya**, J. Wan, D.O. Balakirev, I.V. Dyadishchev, A.V. Bakirov, Yu.N. Luponosov, J. Min, S.A. Ponomarenko // Energies. – 2023. – Vol. 16. – P. 3443. **Q1, IF = 3.2**

5. Нефуллереновый акцепторный материал на основе  $\alpha$ -кватертиофена для эффективных бинарных и трёхкомпонентных органических солнечных батарей / **Е.Д. Благодарная**, К. П. Трайнов, А. К. Калиниченко, Л. А. Полетавкина, И. В. Дядищев, Ю. Н. Лупоносков // Журнал общей химии / Russian Journal of General Chemistry. – 2026. – Vol. 96. – № 3–4. – P. 307–319. **K1, УБС1**

**Объём и структура диссертации.** Диссертационная работа содержит введение, литературный обзор, экспериментальную часть, результаты и их обсуждение, выводы, список литературы и приложение. Работа изложена на 176 страницах печатного текста, содержит 53 рисунка, 13 таблиц и 172 ссылки на источники литературы.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательских работ в ИСПИМ РАН им. Н. С. Ениколопова в Лаборатории полимерных солнечных батарей в период с 2021 по 2026 год, а также в рамках гранта на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития № 075-15-2024-532 от 1 июля 2024 года.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Историческая справка: развитие фотовольтаики и органических солнечных батарей

Преобразование солнечной энергии в электрическую является одной из ключевых задач современной энергетики, решение которой опирается на фундаментальные открытия в области физики твёрдого тела и материаловедения. Физической основой работы всех солнечных батарей является фотоэлектрический эффект, впервые экспериментально обнаруженный в 1839 г. французским физиком А. Э. Беккерелем [1]. В ходе исследований электролитических ячеек было установлено, что освещение электродов приводит к возникновению электрического тока, тем самым продемонстрировав возможность прямого преобразования световой энергии в электрическую.

Первые практические попытки создания солнечных элементов относятся к концу XIX века. В 1883 г. Ч. Фриттс изготовил фотоэлемент на основе селена с тонким золотым электродом, который демонстрировал фототок при освещении, однако обладал крайне низкой эффективностью преобразования энергии (КПД) (менее 1 %). Несмотря на ограниченные характеристики, подобные работы заложили основу прикладной фотовольтаики. В дальнейшем, в 1905 г., понятие фотоэлектрического эффекта было теоретически объяснено А. Эйнштейном за счёт квантовой природы света: как отдельные фотоны выбивают электроны из материала [2].

Современная эра солнечных батарей началась с развитием физики полупроводников. В 1954 г. в Bell Laboratories был создан первый эффективный кремниевый солнечный элемент с p–n-переходом [3]. Данный элемент продемонстрировал КПД около 4 %, что позволило рассматривать солнечную энергетику как альтернативный источник энергии. Уже в 1958 г. кремниевые фотоэлементы были успешно применены для энергоснабжения

спутника Vanguard I, что подтвердило их надёжность в условиях космического пространства и дало мощный импульс дальнейшему развитию области [4].

Параллельно с развитием неорганической фотовольтаики начали формироваться представления о возможности использования органических материалов в фотовольтаических устройствах. Ключевым препятствием на раннем этапе (1950–1970-е гг.) являлась низкая диэлектрическая проницаемость органических полупроводников, из-за которой поглощение света приводило к образованию прочно связанных экситонов (энергия связи 0.3–1 эВ, что выше, чем для неорганических полупроводников, например, ~0.01 эВ для кристаллического кремния), а не свободных носителей заряда. Прорыв произошел в 1986 г., когда С. В. Танг предложил концепцию двухслойного донорно-акцепторного гетероперехода в органической солнечной батарее (ОСБ) [5]. Использование двух различных материалов с разной степенью сродства к электрону делало возможным диссоциацию экситонов на границе раздела фаз, повысив КПД ОСБ до ~1 %. Дальнейшая эволюция архитектуры устройств привела к созданию в 1990-х гг. объёмного гетероперехода, где донорный материал (ДМ) на основе  $\pi$ -сопряжённого полимера и акцепторный материал (АМ) на основе фуллерена ( $\text{PC}_{60}\text{BM}$  и его производные) смешаны в объёме слоя, формируя взаимопроникающую сеть [6, 7].

Эволюция органической фотовольтаики неразрывно связана с прогрессом в химии функциональных материалов. Как показано на Рисунке 1, органическая фотовольтаика является относительно молодой, но интенсивно развивающейся областью: с 2000 по 2025 гг. эффективность ОСБ возросла с 2 % до 20 %, что стало возможным благодаря разработке новых материалов и углублённому пониманию физических процессов генерации и переноса заряда.

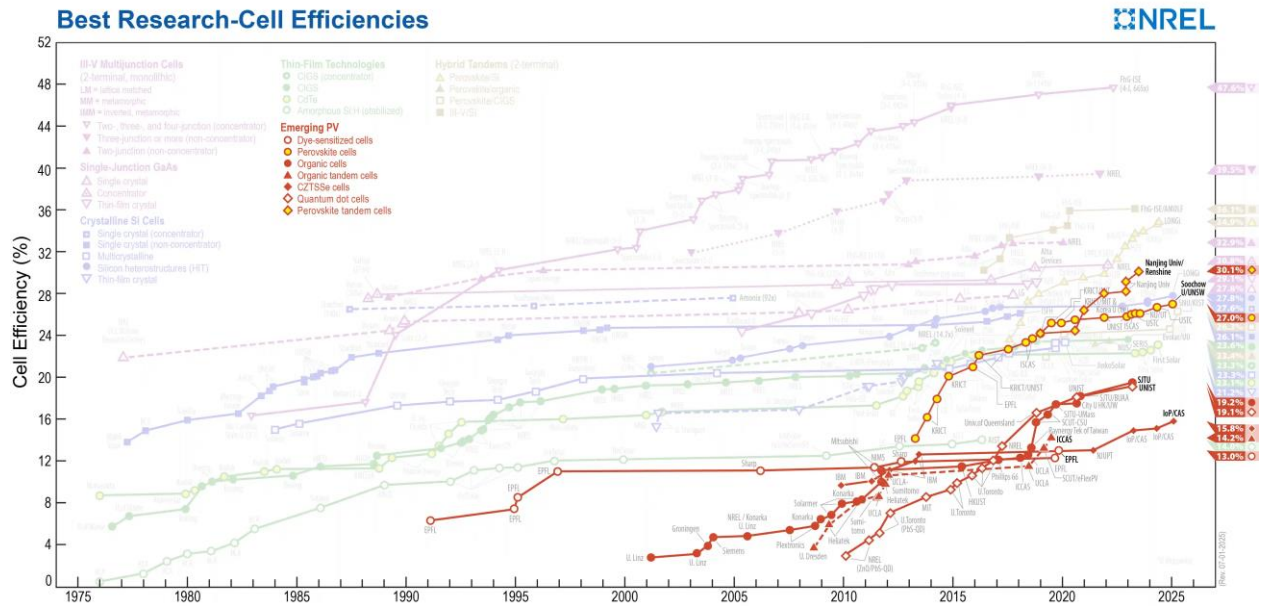


Рисунок 1 – Диаграмма максимальной эффективности лабораторных образцов фотоэлементов (Национальная лаборатория возобновляемой энергии, NREL) [8]

На ранних этапах значительный прогресс был достигнут благодаря созданию большой библиотеки новых сопряжённых полимеров, применяемых в сочетании с фуллереновыми АМ [9, 10]. Однако применение фуллерен-содержащих систем сопровождалось рядом ограничений, включая слабое поглощение света в видимой и ближней инфракрасной (ИК) областях, сложность модификации химической структуры и настройки энергетических уровней, а также пониженную морфологическую стабильность, что сдерживало рост КПД устройств на уровне ~10 %. Эти факторы привели к тому, что в последнее десятилетие основной фокус исследований сместился в сторону поиска альтернативных, более технологичных и настраиваемых материалов, что послужило началом истории развития нефуллереновых акцепторных материалов (НФА). История развития АМ для применения в ОСБ представлена на Рисунке 2.

Среди широко известных представителей НФА такие соединения, как ITIC [11], IDIC [12], Y6 [13], и их производные [14–21], которые позволили существенно расширить спектральный диапазон поглощения солнечного света, оптимизировать энергетические уровни между компонентами

фотоактивного слоя (АС), повысить эффективность переноса заряда и улучшить морфологическую стабильность АС.

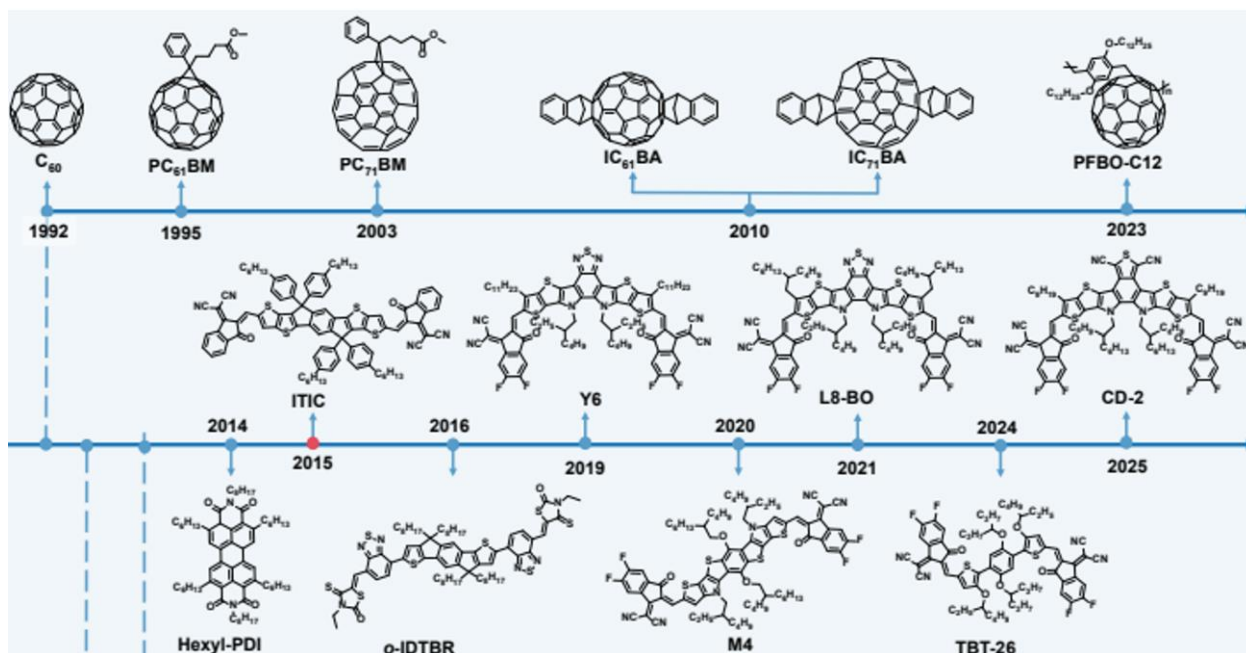


Рисунок 2 – Эволюция акцепторных материалов для ОСБ [22]

В результате за последние годы КПД ОСБ на основе НФА превысил 20 %, что приблизило ОСБ к конкурентоспособному уровню по отношению к кремниевым, тонкоплёночным (CdTe, CIGS) и перовскитным солнечным элементам [23–27]. При этом ОСБ обладают рядом уникальных преимуществ, недоступных для традиционных неорганических технологий. Благодаря использованию  $\pi$ -сопряжённых структур, ОСБ характеризуются исключительно высоким коэффициентом поглощения света ( $>10^5 \text{ см}^{-1}$ ), что позволяет эффективно поглощать солнечный свет при толщине АС всего в 100–200 нм. Растворимость органических полупроводников в органических растворителях открывает возможность их нанесения из жидкой фазы с использованием высокопроизводительных печатных технологий, значительно снижая себестоимость производства [28–30]. Уникальными свойствами ОСБ являются малый вес, механическая гибкость и полупрозрачность, что позволяет интегрировать их не только в гибкую электронику и носимые устройства, но и в строительные конструкции – окна и фасады зданий [30–35]. Кроме того, органические материалы отличаются широкими возможностями химической модификации: варьируя химическое строение, можно



направленно и тонко изменять оптоэлектронные свойства для достижения оптимальных фотовольтаических характеристик [36, 37]. Благодаря перечисленным преимуществам, ОСБ представляют собой одно из наиболее перспективных направлений для дальнейшего развития фотовольтаики.

## **1.2 Принципы работы и факторы стабильности ОСБ с объёмным гетеропереходом**

Прежде чем углубляться в детали материалов ОСБ, важно кратко рассмотреть принципы их работы. Фотоэлектрический эффект возникает в органических полупроводниках при поглощении фотонов, что приводит к образованию экситонов – квазичастиц, представленных электрон-дырочной парой, удерживаемой электростатическими взаимодействиями, которые впоследствии могут диссоциировать на свободные носители зарядов. Для органических полупроводников прямая генерация свободных носителей за счет поглощения кванта света минимальна. При энергиях связи примерно от 0.3 до 1.0 эВ [38] тепловые флуктуации при комнатной температуре ( $kBT = 25.9$  мэВ при 298 К) недостаточны для диссоциации этих экситонов на свободные заряды [39, 40]. Напротив, неорганические полупроводниковые материалы имеют более низкие значения энергии связи, например, для кремния  $\sim 10$  мэВ, а для германия –  $\sim 3$  мэВ [41]. Для эффективной работы устройства ОСБ процесс диссоциации образующихся экситонов должен быть экзергоническим. Следовательно, для эффективной диссоциации экситонов на свободные носители заряда в органических полупроводниковых материалах необходима разность потенциалов. Эту разность потенциалов в ОСБ обеспечивает гетеропереход между двумя материалами: полупроводником р-типа (ДМ) и полупроводником n-типа (АМ) в фотоактивном слое (АС) [42]. Для эффективных ОСБ на основе НФА в настоящее время предполагается, что первичные экситоны, генерируемые в фазе ДМ, эффективно передаются НФА за счет сверхбыстрой резонансной передачи энергии по механизму Фёрстера (FRET), обусловленной хорошо согласованным спектральным перекрытием

между излучением ДМ и поглощением АМ [43, 44, 45]. Таким образом, основной движущей силой эффективного процесса разделения заряда для ОСБ является достаточная разница в энергии между высшими занятыми молекулярными орбиталями (ВЗМО), или, точнее, энергиями ионизации ДМ и АМ посредством процесса переноса дырок [44]. В то же время первичные экситоны, генерируемые в АМ, также участвуют в генерации свободных носителей, но они должны сначала диффундировать к границе фаз ДМ:АМ. В результате оба случая, т.е. образование первичных экситонов в фазе ДМ или АМ, приводят к образованию состояния с переносом заряда (СТ) на границе раздела ДМ:АМ, которое может безбарьерно перейти в состояние с разделенным зарядом, если разница в энергиях ионизации превышает кулоновскую энергию связи в СТ, которая, по оценкам, составляет  $\sim 0.5$  эВ [44].

Образовавшийся свободный носитель заряда затем может проходить через домены АМ и ДМ и собираться на электродах. Таким образом, процесс образования и транспорта свободных носителей в устройствах ОСБ можно разделить на четыре основных этапа (Рисунок 3) [42]:

- (1) фотоиндуцированная генерация экситонов как в фазе ДМ, так и в фазе АМ;
- (2) резонансный перенос энергии Фёрстера от экситонов ДМ к АМ, одновременная диффузия экситонов АМ к контактной границе раздела ДМ:АМ;
- (3) диссоциация геминальных пар на границе раздела ДМ:АМ с генерацией свободных зарядов путем формирования первичного состояния СТ;
- (4) транспорт образовавшихся свободных носителей заряда к соответствующим электродам.

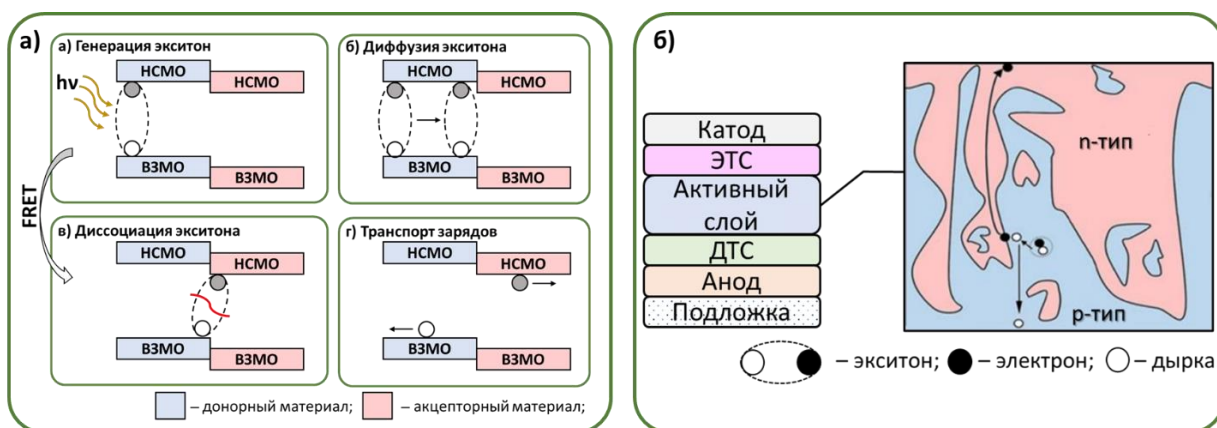


Рисунок 3 – Схематическое изображение стадий (1–4) процесса фотоиндуцированного образования свободных носителей заряда под действием света для АС на основе ДМ и АМ, где НСМО – нижняя свободная молекулярная орбиталь; ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь (а); схематическое изображение принципа объёмного гетероперехода, где р-тип соответствует ДМ и п-тип соответствует АМ (б)

Ранние исследования показали, что длина диффузии экситона в органических полупроводниках обычно не превышает 10 нм, что является характерным расстоянием, которое экситон проходит за время своего существования [46, 47]. Благодаря тщательному молекулярному дизайну новые материалы преодолели этот барьер, и значения их диффузии теперь находятся в диапазоне от 20–50 нм [48, 49] до 80 нм [50]. При этом на эффективность поглощения солнечного света напрямую влияет толщина АС. В идеальном устройстве ОСБ все равно необходимо поддерживать баланс между толщиной АС (~100 нм) и временем жизни экситонов. В результате производительность ОСБ по-прежнему ограничена компромиссом в эффективности процессов поглощения-диффузии экситонов, особенно когда ДМ и АМ последовательно наносятся друг на друга (планарная архитектура, Рисунок 4).

В зависимости от способа формирования АС и организации ДМ:АМ интерфейса ОСБ подразделяют на три основных типа: однокомпонентные, ОСБ с планарным гетеропереходом и ОСБ с объёмным гетеропереходом (ВНГ) (Рисунок 4).

В однокомпонентных ОСБ АС образован одним материалом, обладающим амбиполярной проводимостью зарядов. Однако из-за высокой

энергии связи экситонов и малой длины их диффузии эффективность таких устройств остаётся невысокой [51].



Рисунок 4 – Схематическое изображение архитектуры различных типов ОСБ, где ДТС – дырочно-транспортный слой, ЭТС – электрон-транспортный слой

Планарный гетеропереход представляет собой двухслойную структуру АС, в которой ДМ и АМ наносятся последовательно. Раздел фаз при этом локализован на приконтактной границе слоёв, и диссоциация экситонов происходит лишь в узкой области вблизи этой границы [52]. Как следствие, толщина каждого из слоёв не должна превышать длину диффузии экситонов, что снижает количество поглощенного света.

Суть концепции ВНЖ заключается в предварительном смешивании в растворе сразу ДМ и АМ с последующим их соосаждением на подложку и формированием взаимопроникающей сети фаз двух материалов [6]. Такая морфология обеспечивает максимальную площадь контакта ДМ–АМ, благодаря чему практически все экситоны, генерируемые в объёме слоя, могут достичь интерфейса разделения зарядов. В отличие от планарной структуры, где носители заряда движутся к электродам преимущественно в своих собственных слоях, в ВНЖ-устройствах для эффективного сбора зарядов необходима двойная непрерывная морфология: домены фаз ДМ и АМ должны образовывать связанные каналы, выходящие к соответствующим промежуточным слоям для транспорта дырок и электронов к электродам [53, 54, 55]. Поэтому ключевым фактором, определяющим эффективность ВНЖ-элементов, является наноморфология АС – размер, чистота и расположение доменов ДМ и АМ. Идеальная структура

предполагает, что характерные размеры областей обогащения ДМ и АМ не превышают типичную длину диффузии экситонов (обычно 5–20 нм), что позволяет минимизировать рекомбинационные потери [56].

Для ВНЖ-солнечных элементов разработаны две основные конфигурации – стандартная (regular) и инвертированная (inverted) [56, 58]. Обе выполняются на прозрачной подложке, чаще всего изготовленной из стекла, покрытого оксидом индия-олова (ITO), обладающим высокой проводимостью и оптической прозрачностью. В стандартной архитектуре поверх ITO последовательно наносят ДТС (обычно PEDOT:PSS), затем АС, далее ЭТС (например, ZnO или PFN-Br) и, наконец, металлический катод (Al, Ag). Основным недостатком такой конфигурации является химическая нестабильность PEDOT:PSS и склонность к коррозии на воздухе [57]. Инвертированная архитектура позволяет обойти эти проблемы: поверх ITO сначала наносят ЭТС (часто на основе ZnO или  $\text{TiO}_2$ ), затем АС, далее ДТС (например,  $\text{MoO}_3$ ) и верхний анод (Ag, Au). Такое построение повышает стабильность устройств и расширяет возможности выбора материалов, но ОСБ демонстрируют более низкую эффективность из-за дефектов ЭТС и связанных с ними рекомбинационных потерь [58].

Ранние оценки показывали, что для того, чтобы ОСБ были конкурентоспособными, требуется КПД около 7 % и срок службы 5 лет [59]. Однако недавние исследования сообщают, что технология ОСБ теперь требует КПД 10 % и срока службы 20 лет, чтобы конкурировать с неорганическими фотовольтаическими системами по цене 0.45 \$/ч [60]. Помимо этого, стабильность устройств ОСБ остается сегодня одной из критических проблем для отрасли и важным параметром, препятствующим коммерциализации технологии.

Исследование кинетики фотодеградации может дать количественную оценку срока службы устройства. Несколько исследований показали, что процесс деградации, наблюдаемый в ОСБ, можно разделить на три основные временные закономерности [61, 62]: период быстрой экспоненциальной деградации

«выгорание», за которым следует относительно линейный период деградации, который определяет «долгосрочный период эксплуатации», и, наконец, полная быстрая деградация, т. е. период спада (Рисунок 5).

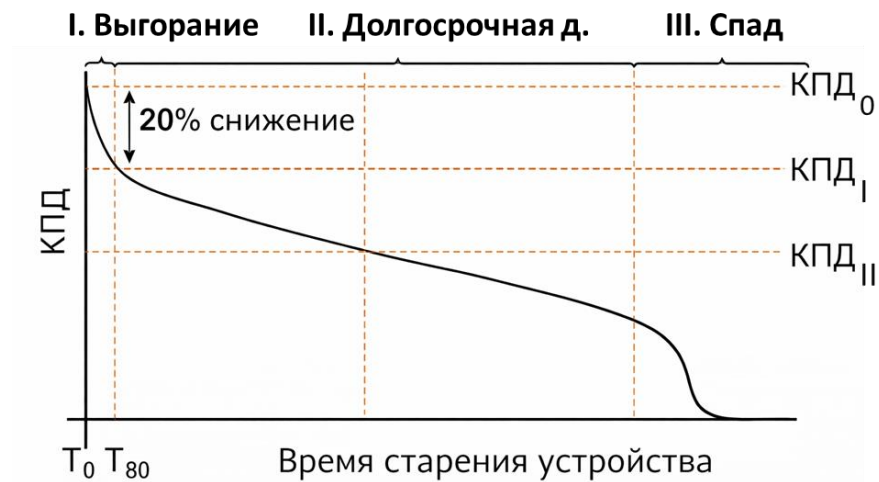


Рисунок 5 – Схематическое изображение типичной кривой фотодеградации, которая показывает экспоненциальные потери во время «выгорания», за которыми следует долгосрочная линейная деградация, приводящая к окончательному спаду

В процессе начального выгорания могут происходить межслоевая деградация, фазовое расслоение, образование ловушек и процессы ди-/олигомеризации компонентов АС [63–66]. Линейный долговременный распад, который происходит после выгорания, в первую очередь является внешним. Он вызывается тепловым, кислородным и водным стрессом даже в правильно инкапсулированных устройствах. Помимо продолжающегося разделения фаз и межслоевой деградации, также может произойти фотоокисление и деградация электродов, что в конечном итоге приведет к полному выходу устройства из строя [67]. Благодаря лучшему пониманию причин и механизмов деградации ОСБ, ведутся работы, направленные на увеличение стабильности и снижение себестоимости производства ОСБ за счет как поиска новых материалов, так и оптимизации используемых архитектур и процессов создания устройств [68, 69].

### 1.3 Основные характеристики ОСБ

Основные рабочие характеристики ОСБ рассчитывают на основе вольт-амперных характеристик (ВАХ), регистрируемых при стандартизированных

условиях: освещение источником с эталонным спектром AM1.5G, интенсивность светового потока  $100 \text{ мВт/см}^2$ , температура окружающей среды  $25^\circ \text{C}$  (Рисунок 6). По ВАХ определяют три ключевых параметра солнечного элемента: ток короткого замыкания ( $J_{\text{кз}}$ ), напряжение холостого хода ( $V_{\text{хх}}$ ) и коэффициент заполнения ( $\Phi 3$ ).

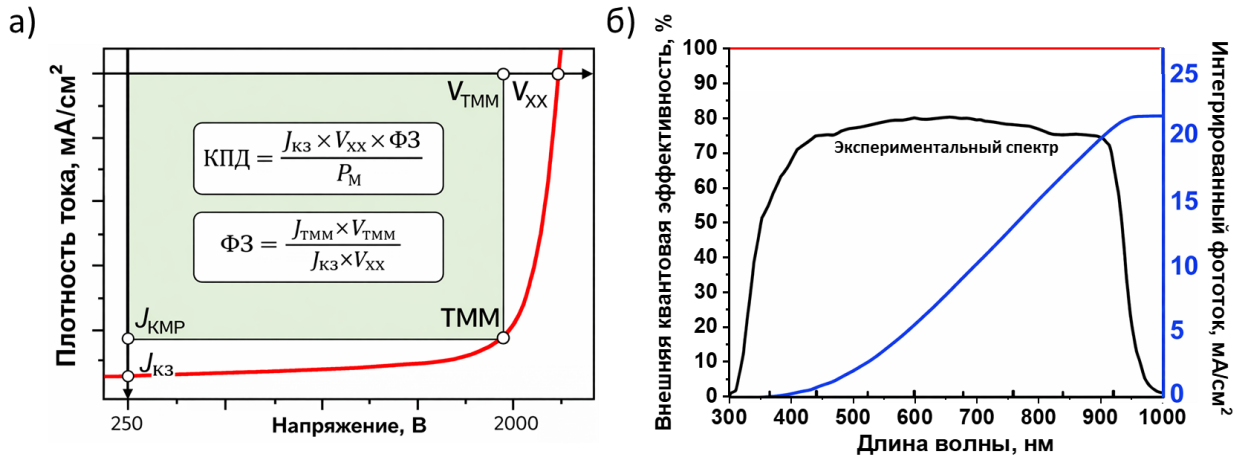


Рисунок 6 – Вольт-амперная характеристика.  $J_{\text{МРР}}$  и  $V_{\text{МРР}}$  – ток и напряжение в точке максимальной мощности (ТММ) (а) и спектр внешней квантовой эффективности ОСБ (б)

$J_{\text{кз}}$  представляет собой максимальный ток, который устройство ОСБ может генерировать в условиях короткого замыкания, то есть при нулевом напряжении. На практике значения  $J_{\text{кз}}$  ограничены широким диапазоном параметров и зависят от собственной эффективности ранее упомянутых четырех стадий генерации заряда (Рисунок 3а) [70].  $V_{\text{хх}}$  – напряжение холостого хода при нулевом  $J_{\text{кз}}$ . Этот параметр в первую очередь определяется энергетической щелью между ВЗМО ДМ и НСМО АМ, но на него также влияют другие факторы, такие как энергия вышеупомянутого состояния СТ, морфология АС и тип материала электрода [70, 71]. Максимальное выходное напряжение устройства можно определить путем расчета коэффициента заполнения ( $\Phi 3$ ).  $\Phi 3$  – это отношение теоретической выходной мощности ( $V_{\text{МРР}} \times J_{\text{МРР}}$ ) в точке максимальной мощности к абсолютной мощности ( $V_{\text{хх}} \times J_{\text{кз}}$ ) и включает в себя омические потери и характеристики диода [70].

К числу ключевых характеристик ОСБ относится также спектр внешней квантовой эффективности (ВКЭ). Данная зависимость количественно

характеризует эффективность преобразования падающего света в электрический ток для каждой длины волны (Рисунок 6б). Метод измерения ВКЭ основан на облучении исследуемого образца источником монохромного излучения с перестраиваемой длиной волны и регистрации генерируемого фототока. Значение ВКЭ на заданной длине волны представляет собой отношение числа электронов, собираемых на электродах устройства, к числу фотонов, падающих на его поверхность. Полученная спектральная зависимость позволяет не только оценить спектральный диапазон fotocувствительности, но и, после интегрирования с учётом спектральной плотности солнечного излучения, рассчитать плотность фототока короткого замыкания  $J_{\text{кз}}^{\text{ВКЭ}}$ . Это даёт возможность независимо верифицировать значения  $J_{\text{кз}}$ , полученные из ВАХ.

### 1.3 Многокомпонентные ОСБ

Среди различных подходов к повышению эффективности ОСБ стратегия создания многокомпонентного (как правило, трёхкомпонентного) АС, в котором третий компонент – дополнительный ДМ или АМ – вводится в базовую бинарную систему, стала одной из наиболее успешных, поскольку она сочетает технологическую простоту однопереходных устройств с преимуществами тандемных архитектур [24, 72–74]. Этот подход позволяет одновременно расширить спектральный диапазон поглощения света, оптимизировать морфологию АС, улучшить баланс транспорта зарядов и снизить нерадиационные потери энергии [75, 76]. Именно поэтому в последние годы направление трёхкомпонентных ОСБ сформировалось в одно из ведущих в органической фотовольтаике и позволило повысить КПД ОСБ до значений выше 20 % [77, 78].

С термодинамической точки зрения трёхкомпонентная смесь описывается расширенной моделью Флори–Хаггинса, где свободная энергия смешения определяется парными параметрами взаимодействия  $\chi_{\text{А-Б}}$ . Снижение эффективного  $\chi$ -параметра между ДМ и АМ при введении третьего компонента стабилизирует оптимальную двухфазную наноструктуру и препятствует



укрупнению доменов, тогда как его увеличение ведёт к макрофазовому расслоению и росту рекомбинационных потерь [79, 80]. Морфологическая оптимизация реализуется через несколько механизмов: подавление избыточной агрегации за счёт объёмных боковых заместителей, усиление межмолекулярной упаковки, формирование сплавоподобной акцепторной фазы и индуцирование вертикально организованной морфологии [81]. С энергетической точки зрения в трёхкомпонентных системах реализуются три основных механизма переноса заряда: параллельный, последовательный и перенос в сплавоподобной структуре (Рисунок 7а).

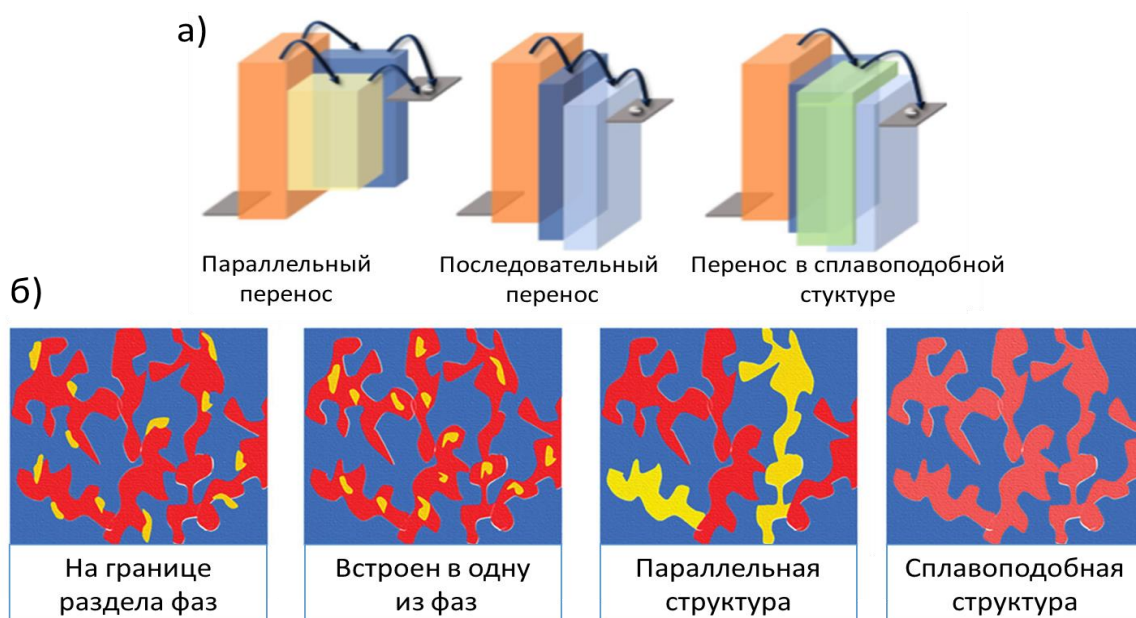


Рисунок 7 – Общая схема энергетических уровней и процессов переноса заряда в трёхкомпонентных ОСБ, иллюстрирующая формирование акцепторного сплава, параллельный и последовательный (каскадный) механизмы переноса (а); схематическое изображение возможных вариантов распределения третьего компонента в АС (б) [83]

Каскадное выравнивание уровней, при котором третий компонент занимает промежуточное положение энергии НСМО и/или ВЗМО относительно основных компонентов, характерно как для последовательного, так и для параллельного механизмов. Такое выравнивание снижает барьер переноса заряда и уменьшает обратную рекомбинацию, что увеличивает  $J_{\text{кз}}$  и ФЭ без заметного падения  $V_{\text{хх}}$ . Сплавоподобная модель предполагает формирование смешанной электронной фазы между структурно

«родственными» компонентами, что приводит к квазинепрерывному распределению уровней, сужению плотности состояний и снижению нерадиационных потерь [82]. Наконец, механизм заполнения низкоэнергетических состояний (state-filling) связан с пассивацией дефектов и уменьшением плотности ловушек на границе фаз, что снижает нерадиационную рекомбинацию и общие энергетические потери ( $\Delta E_{\text{loss}}$ ), повышая  $V_{\text{xx}}$  [83].

Достижения последних лет подтверждают высокий потенциал трёхкомпонентной стратегии. В 2021 г. трёхкомпонентная система на основе аннелированных НФА (АНФА), D18:L8-BO:VTP-eC9, достигла рекордного для однопереходных ОСБ КПД 18.7 % [26]. К 2022–2023 гг. ряд групп преодолел 19 % с использованием донорных полимеров D18 или PM6 и двух АНФА Y-серии [84, 85], в 2024–2025 гг. появились сообщения о КПД свыше 20 %, достигнутых на аналогичных системах [25, 26, 72, 73]. Увеличение КПД по сравнению с бинарными аналогами составляет 0.5–2.5 абс. %, преимущественно за счёт одновременного увеличения  $J_{\text{кз}}$  и  $V_{\text{xx}}$  при сохранении или улучшении ФЗ, что указывает на устранение ключевых ограничений бинарных систем: недостаточного поглощения света и избыточных нерадиационных потерь.

Важно, что трёхкомпонентная стратегия не только повышает эффективность, но и улучшает эксплуатационную стабильность: третий компонент (особенно полимерный) образует механически устойчивую структуру, замедляющую диффузию молекул и кристаллизационную коалесценцию, что увеличивает срок службы устройств [26, 72].

В настоящее время в литературе описано значительное число трёхкомпонентных систем, в которых комбинируются два АНФА с одним донорным полимером (ДМ:АНФА<sub>1</sub>:АНФА<sub>2</sub>). Вместе с тем, систем, содержащих как АНФА, так и неаннелированный НФА (ННФА), (ДМ:АНФА:ННФА), опубликовано сравнительно мало. Это связано с тем, что ННФА как класс материалов появился относительно недавно, и их потенциал в трёхкомпонентных смесях ещё только начинает раскрываться. Тем не менее, уже имеются убедительные примеры, подтверждающие высокую

эффективность таких систем [75, 78]. Так, введение ННФА в систему PM6:Y6 может формировать каскадное выравнивание уровней ВЗМО и НСМО, способствуя диссоциации экситонов и транспорту зарядов [86], а также обеспечивать дополнительный вклад в фототок за счёт высокой кристалличности и коэффициента поглощения [87].

Кроме того, ННФА могут выполнять функцию морфологического модулятора. Благодаря большей конформационной гибкости и меньшей склонности к агрегации по сравнению с АНФА, они встраиваются на границах раздела фаз, препятствуя избыточной кристаллизации и укрупнению доменов. Это улучшает баланс транспорта носителей, снижает рекомбинацию на дефектных состояниях и повышает ФЗ и  $V_{xx}$ . Например, введение 10–15 мас. % ННФА, BTIC-4F, в PM6:Y6 повысило КПД с 15.5 % до 17.1 % за счёт улучшения морфологии и снижения нерадиационных потерь, тогда как бинарная система PM6:BTIC-4F показала КПД не выше 11 % [88]. Иными словами, скромные показатели ННФА в бинарных устройствах не мешают им существенно улучшать характеристики в трёхкомпонентных ОСБ.

В связи с этим, несмотря на пока ограниченное число исследований, подход совместного использования АНФА и ННФА в трёхкомпонентной системе является многообещающим, поскольку позволяет объединить сильные стороны обоих классов материалов: АНФА обеспечивает сбалансированную морфологию АС, высокую эффективность генерации и транспорта зарядов, а ННФА расширяет спектр поглощения, способствует выравниванию энергетических уровней и оптимизации морфологии наряду с повышением синтетической доступности материала. Доля ННФА обычно составляет 5–20 % от общей массы компонентов АС, что достаточно для улучшения оптоэлектронных и морфологических свойств системы, но недостаточно для ухудшения транспорта зарядов [89, 90].

Несмотря на очевидные достоинства, существует ряд существенных проблем, связанных с многокомпонентными системами. Оптимизация таких смесей значительно сложнее бинарных и требует варьирования множества

параметров: большего числа используемых соотношений компонентов, выбора растворителей и добавок, условий формирования плёнок. Взаимозависимость этих факторов снижает воспроизводимость результатов: разброс значений КПД для одной архитектуры ОСБ может достигать 1–2 абс. %, что затрудняет как сопоставление данных, так и рациональный дизайн систем [91]. Дополнительной проблемой является идентификация доминирующего механизма повышения эффективности: улучшение обычно обусловлено совокупностью эффектов (расширение спектрального отклика, оптимизация морфологии, снижение рекомбинации), что требует применения продвинутых спектроскопических и морфологических методов для детального изучения.

Вместе с тем, литературные данные свидетельствуют о том, что трёхкомпонентная стратегия представляет собой фундаментальный инструмент управления энергетической архитектурой, термодинамикой смещения и кинетикой рекомбинационных процессов в АС, что позволяет целенаправленно снижать энергетические потери, оптимизировать баланс между  $J_{\text{кз}}$ ,  $V_{\text{хх}}$  и ФЗ, а также повышать долговременную стабильность ОСБ.

## **1.4. Материалы фотоактивного слоя**

### **1.4.1 Современные донорные материалы для нефуллереновых ОСБ**

Современные материалы, используемые в качестве компонентов АС для ОСБ, представляют собой сопряжённые органические молекулы с обширной делокализованной  $\pi$ -системой. Химическая структура таких молекул характеризуется чередованием одинарных и двойных связей, а также наличием ароматических фрагментов, включая аннелированные системы. В качестве ДМ чаще всего применяются различные полупроводниковые полимеры (Рисунок 8) [92].

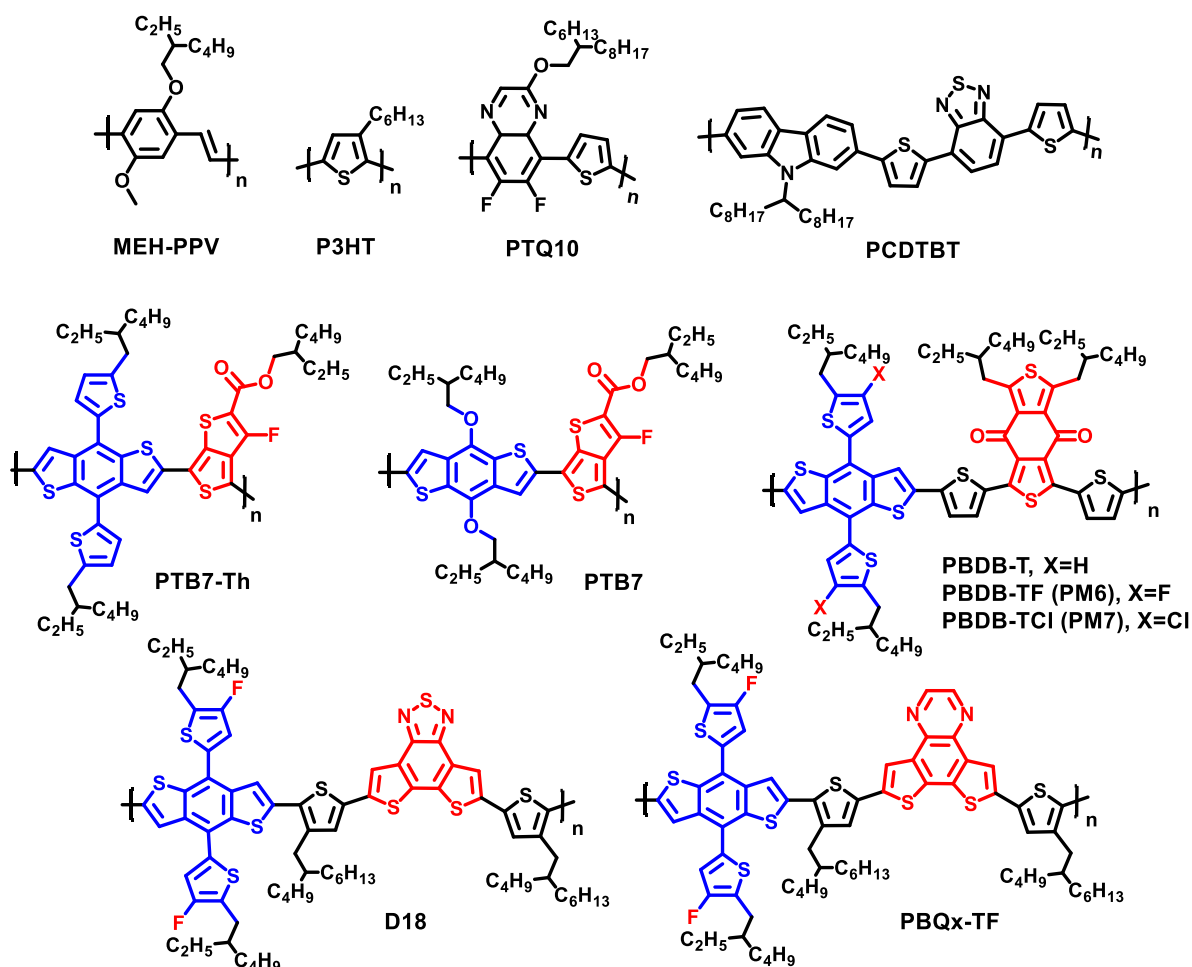


Рисунок 8 – Структуры широко используемых полимерных ДМ

Исторически одними из первых ДМ в органической электронике начали использоваться полифениленвинилены (МЕН-PPV) и производные олиготиофенов. Длительное время одним из наиболее используемых ДМ оставался поли(3-гексилтиофен-2,5-диил) (РЗНТ) [93], формирующий кристаллическую фазу с высокой подвижностью дырок в региорегулярной форме. Основным ограничением РЗНТ остаётся узкий профиль поглощения света, слабо перекрывающийся с солнечным спектром. Преодолеть это ограничение позволил переход к полимерам с донорно-акцепторной (Д–А) структурой, которые обеспечили существенное расширение спектрального диапазона и повышение КПД [94]. Дальнейшая эволюция Д–А-сополимеров была направлена на достижение оптимальной морфологии в паре с НФА [95]. Современные ДМ на основе Д–А систем, обеспечивающие высокие и рекордные значения КПД в устройствах, представлены в Таблице 1.

Таблица 1 – Современные Д–А системы для ОСБ с высоким и рекордным КПД

| ДМ             | НФА     | КПД, % | Особенности системы                                                                                                 | Лит. |
|----------------|---------|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| <b>PTB7-Th</b> | ITCT    | ~11    | Полимер Д–А структуры со средней шириной запрещенной зоны.                                                          | 96   |
| <b>PBDB-T</b>  | ITIC    | 11–13  | Первый широкозонный полимер-донор для НФА, обеспечивший баланс $V_{\text{хх}}$ и $J_{\text{кз}}$ .                  | 97   |
| <b>PM6</b>     | Y6      | 15–18  | Высокая комплементарность свойств с НФА; преодоление барьера КПД = 15 %.                                            | 98   |
| <b>PM6</b>     | BTP-eC9 | 18.7+  | Хлорированное производное Y6: оптимизация морфологии → высокие ФЗ и $J_{\text{кз}}$ .                               | 99   |
| <b>PBQx-TF</b> | L8-BO   | 18.0+  | Взаимопроникающая Д–А сеть в слое оптимизирует транспорт носителей заряда и приводит к увеличению $J_{\text{кз}}$ . | 100  |
| <b>D18</b>     | L8-BO   | 19.6+  | Высококristаллический ДМ, формирующий фибриллярную морфологию (ФЗ > 80 %).                                          | 101  |

**Примечание:** ДМ – донорный материал; КПД – коэффициент полезного действия.

PM6 (PBDB-TF) по праву считается современным «золотым стандартом» среди донорных полимеров в органической фотовольтаике. По структуре PM6 представляет собой сополимер (фторсодержащее производное PBDB-T [98]), состоящий из донорных фрагментов на основе бензодитиофена (BDT), сопряжённых с акцепторными фрагментами на основе бензодитиофендиона (BDD) [102]. Глубокий уровень ВЗМО ( $\sim -5.50$  эВ) и умеренная кристалличность PM6 обеспечивают в смесях с АНФА Y-серии высокое  $V_{\text{хх}}$  и

благоприятную морфологию слоя. Молекулярная масса (ММ) полимера играет важную роль в оптимизации параметров ОСБ, так на основе РМ6 с более высокой ММ ~18–35 кДа удалось достичь сертифицированного КПД 17.7 % в лабораторных ячейках и 15.6 % в модулях площадью  $> 20 \text{ см}^2$  [103].

Полимер D18, содержащий в структуре BDT-фрагменты в сочетании с дитиофенбензотиадиазольным акцепторным фрагментом (DTBT) [23], демонстрирует еще более впечатляющие результаты 19–20 % в бинарных ОСБ (Таблица 1) [23, 101]. Уникальной особенностью D18 является аномально высокая фотолюминесценция (квантовый выход до 26 %), свидетельствующая о низком уровне безызлучательной рекомбинации.

Отдельного внимания заслуживает класс широкозонных хиноксалинсодержащих полимеров. В частности, PBQx-TF со структурой BDT-хиноксалин характеризуется шириной запрещенной зоны ~1.94 эВ, глубоким уровнем ВЗМО и преимущественной ориентацией «лицом к лицу» в плёнках [104]. В паре с узкозонными АНФА PBQx-TF обеспечивает КПД выше 18 % [100].

Несмотря на значительный прогресс в области полимерных ДМ, их практическое применение сдерживается рядом ограничений: недостаточной долгосрочной фотохимической стабильностью и высокой синтетической сложностью наиболее эффективных структур. Современные тенденции в разработке полимерных ДМ направлены на создание систем с контролируемой морфологией, технологичностью и повышенной устойчивостью к деградации.

#### 1.4.2. Современные НФА

Появление класса НФА кардинально изменило органическую фотовольтаику: возможность тонкой настройки оптоэлектронных и структурных свойств НФА позволила со временем значительно превзойти традиционные системы на основе фуллереновых акцепторных материалов (PC<sub>60</sub>BM и PC<sub>70</sub>BM) [90, 105]. Несмотря на то, что работы в этом направлении

велись последние два десятилетия, исторически первым классом по настоящему успешных НФА стали молекулы типа «акцептор–донор–акцептор» (А–Д–А), описанные Lin и соавт. в 2015 г. на примере ITIC [11], а стремительное развитие этого направления привело к появлению НФА Y-серии с КПД выше 19 % в бинарных системах [106,107].

С точки зрения химической структуры все современные НФА могут быть разделены на два больших класса: АНФА и ННФА. Ключевое структурное различие между ними состоит в том, что в АНФА разные ароматические фрагменты центрального остова соединены ковалентными связями, фиксирующими планарную структуру, тогда как в ННФА фрагменты связаны одинарными С–С-связями, а планарность обеспечивается нековалентными внутримолекулярными взаимодействиями и стерически объёмными заместителями, препятствующими вращению фрагментов [42, 108].

Рассмотрим ключевые особенности АНФА. Важным этапом развития органической фотовольтаики стало внедрение полициклического фрагмента на основе индацено[2,1-*b*:6,5-*b'*]дитиофена (IDT) в качестве центрального донорного фрагмента в молекулах типа А–Д–А [109]. Ранее IDT широко применялся как строительный блок при разработке полимерных и олигомерных ДМ благодаря своим превосходным оптоэлектронным свойствам и высокой дырочной подвижности. Использование IDT в структуре АНФА привело к формированию нового класса АМ. Типичная молекула АНФА на основе IDT включает три ключевых структурных элемента: жёсткий планарный  $\pi$ -сопряжённый донорный фрагмент, солюбилизирующие боковые заместители и две концевые ЭАГ. Такое строение обеспечивает широкие возможности для направленной настройки оптических, электронных и морфологических свойств материалов (Рисунок 9).

Одной из первых работ в этом направлении является исследование [110], в котором Zhan и соавт. синтезировали АНФА на основе IDT – DC-IDT2T, продемонстрировавший поглощение света с максимумом при 720 нм и КПД 3.93 % в паре с донором PBDTTT-CT. Несмотря на сравнительно невысокую



эффективность, данный результат имел принципиальное значение, подтвердив перспективность концепции АНФА на основе IDT-блока.

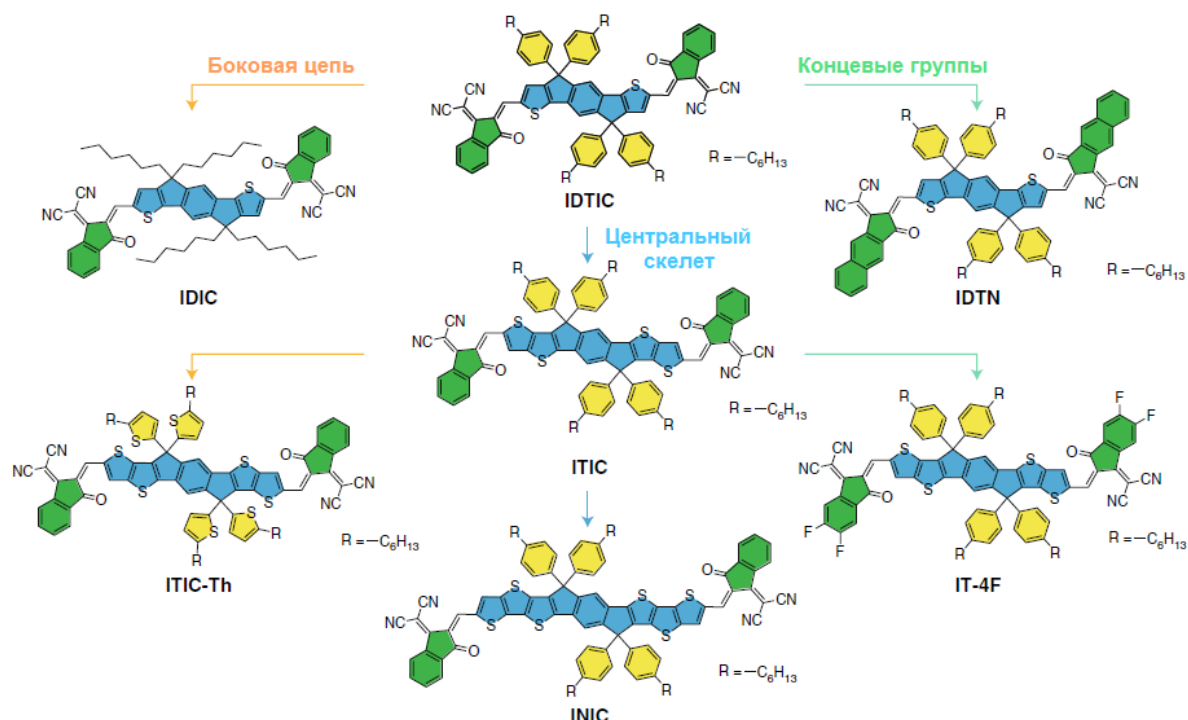


Рисунок 9 – Схематическое изображение части методов модификации НФА на основе IDT, описанных в литературе. Синим цветом показана возможность наращивания центрального аннелированного скелета (типичная длина сопряжения ~5-11 циклов). Жёлтым цветом показана возможность модификации боковых сольбилизирующих групп (алкильных или алкиларильных), частично влияющих на упаковку молекул. Зеленым цветом продемонстрированы различные подходы к модификации ЭАГ

Дальнейший прогресс был достигнут путем разработки IDT-2Br [111], содержащего 3-этилроданиновые концевые ЭАГ. Устройства на основе РЗНТ:IDT-2Br достигли КПД 5.12 %, превысив результаты классической фуллереновой системы РЗНТ:PCBM (3.63 %). Последующая модификация боковых заместителей – замена гексилфенильных групп на линейные (*n*-октильные, O-IDTBr) и разветвлённые (2-этилгексильные, EH-IDTBr) (Рисунок 10) – привела к улучшению морфологии плёнок и росту эффективности до 6.3 % в тех же системах с РЗНТ [112]. Полученные АНФА продемонстрировали улучшенные фазовые характеристики и выраженный батохромный сдвиг спектра поглощения после термического отжига.

Одним из ключевых преимуществ IDT-АНФА является их высокая фотостабильность. Так, было показано, что смеси на основе P3HT:O-IDTBR сохраняют около 95 % от исходного КПД после 2000 часов воздействия непрерывного облучения солнечным светом, тогда как ОСБ на основе фуллеренов теряют до 35 % КПД уже в течение первых 100 часов [113].

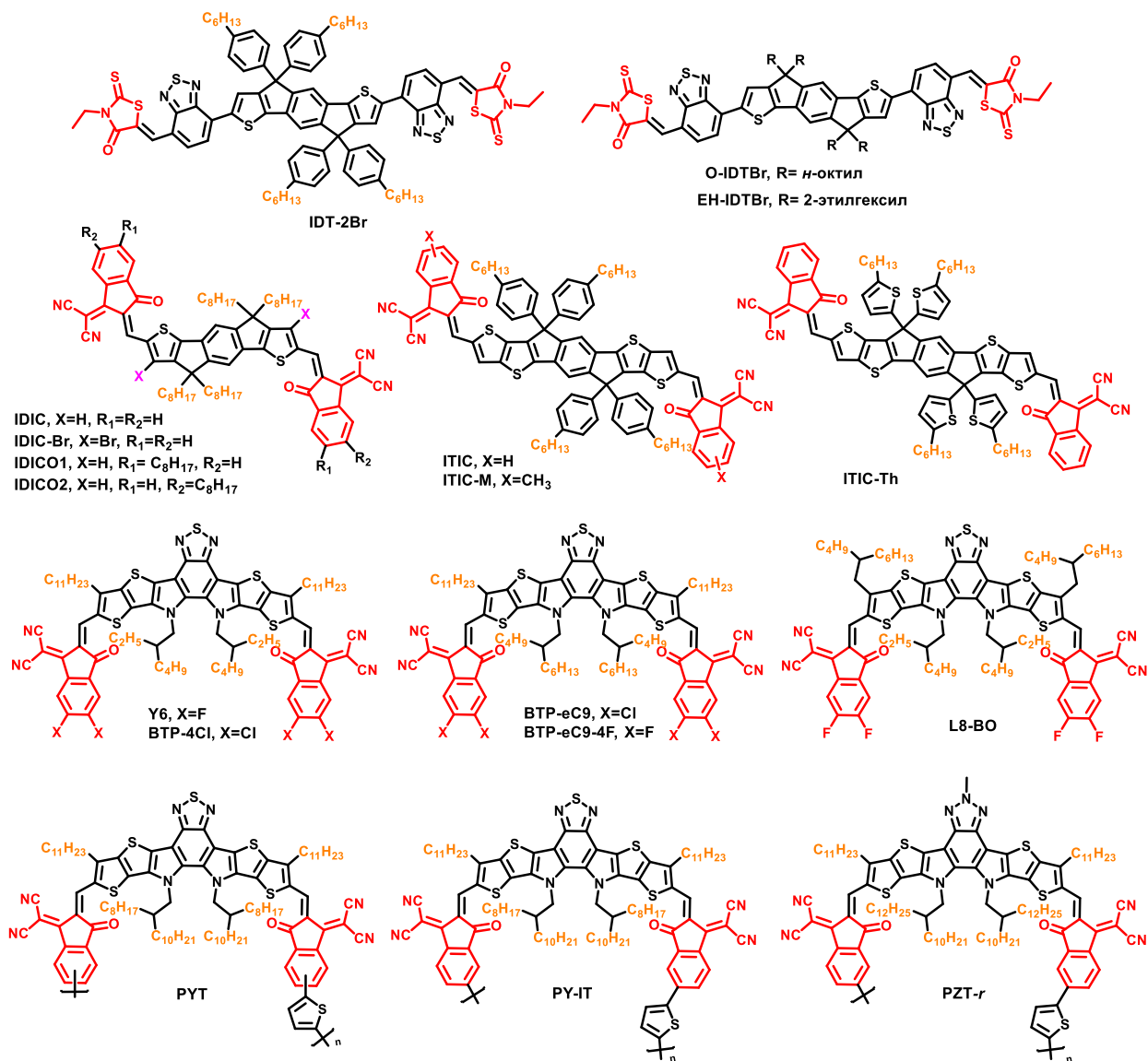


Рисунок 10 – Структурные формулы наиболее распространенных АНФА

Следующим ключевым этапом было создание IDIC – АНФА без  $\pi$ -спейсера между IDT-фрагментом и концевыми ЭАГ (Рисунок 10). Данный АНФА обладал поглощением света с максимумом при 716 нм, малой шириной запрещённой зоны (1.62 эВ) и демонстрировал КПД 8.71 % в смеси с полимером PDBT-T без какого-либо дополнительного процесса оптимизации. Такой результат удалось достичь сочетанием благоприятной морфологии,

выраженного  $\pi$ - $\pi$ -стэкинга «лицом к лицу» и умеренной подвижности зарядов [12]. Эти результаты подтвердили высокий потенциал планарных АНФА и оправдало пересмотр классических АМ на основе фуллеренов.

Увеличение длины  $\pi$ -системы IDT-фрагмента за счет добавления дополнительных тиюфеновых блоков в остов привело к созданию семейства молекул ITIC (Рисунок 10). В работе [114] ОСБ на основе PBDTS-TDZ:ITIC продемонстрировали КПД до 12.8 %. Модификация структуры ITIC путём введения атомов фтора в концевые цианоиндановые группы привела к созданию IT-4F [115], отличающегося более глубокими энергетическими уровнями HOMO и усиленным поглощением солнечного света. В сочетании с ДМ, PDTB-EF-T, были достигнуты рекордные на тот момент значения КПД 14.2 % для ОСБ инвертированной архитектуры.

Дальнейшее развитие АНФА было направлено на уменьшение запрещённой зоны и смещение спектра поглощения в ближнюю ИК область. Ключевым прорывом в этой области стало создание АНФА Y-серии, в частности ВТР-4F (Y6), обладающих А-Д-А'-Д-А структурой [13] (Рисунок 10). Данная молекулярная конфигурация была реализована за счёт замены центрального фенильного кольца в IDT-фрагменте на ЭА бензотиадиазольный блок (BTz), что привело к усилению внутримолекулярного Д-А взаимодействия и улучшению структурных свойств молекул. Система PM6:Y6, продемонстрировавшая эффективность 15.7 % в ОСБ, не только превзошла лучшие устройства на основе IDIC и ITIC, но и заложила основу для дальнейшего развития высокоэффективных ОСБ на основе АНФА Y-серии. Структурные формулы некоторых из наиболее известных и эффективных АНФА, разработанных на текущий момент, приведены на Рисунке 10.

Для улучшения характеристик ОСБ исследователи сосредоточились на тонкой настройке молекулярной структуры Y6, прежде всего посредством модификации концевых ЭАГ и боковых заместителей. Так, замена атомов фтора в концевых ЭАГ на атомы хлора позволила улучшить оптоэлектронные свойства и усилить межмолекулярные взаимодействия, тогда как варьирование

длины и степени разветвления алкильных цепей обеспечило контроль растворимости, агрегации и морфологии. Указанные модификации привели к созданию более эффективных производных, например, ВТР-4Cl, ОСБ на основе которого достигают повышенного КПД до 17.1 % по сравнению с исходным Y6 [116], и ВТР-eC9, который в паре с D18 обеспечил воспроизводимые значения КПД выше 18 %, а в ряде случаев – превышающие 20 % [100].

Следующим этапом стал синтез L8-BO, в котором замена боковых линейных алкильных заместителей на разветвлённые в терминальном тиофеновом фрагменте центрального остова обеспечила более плотную молекулярную упаковку и усиленные межмолекулярные взаимодействия в плёнке. Это привело к формированию высокоупорядоченной морфологии и повышенной подвижности зарядов, что позволяет достигать КПД свыше 20 % в бинарных системах. L8-BO по праву считается одним из наиболее эффективных представителей Y-серии [101].

Параллельно активно развивалось направление полимерных АНФА, в частности сополимеров PY-серии: PY-IT, PY-T, PZT-*r* и их производные, которые содержат в структуре чередующиеся звенья Y-типа и линкеры (как правило, тиофен и его производные) (Рисунок 10) [117–119]. Такие материалы демонстрируют широкий спектр поглощения света, высокую подвижность носителей заряда и улучшенную фазовую стабильность, что приводит к высокому КПД, близкому к ~17 %, в полностью полимерных ОСБ [120, 121]. Полимер PY-IT, полученный реакцией кросс-сочетания производного Y6 и тиофена, демонстрировал широкий профиль поглощения в диапазоне от ~600 до ~950 нм и высокую подвижность электронов [122]. Устройство на основе PM6:PY-IT обеспечило КПД 15.05 %, что стало одним из первых результатов, превышающих 15 % для полностью полимерных ОСБ. Кроме того, полимерные ОСБ обладают улучшенной эксплуатационной стабильностью по сравнению с низкомолекулярными аналогами: ОСБ на основе полимерной смеси PM6:PY-IT достигли КПД 15.2% при сохранении 80 % начальной эффективности ( $T_{80}$ ) при непрерывном освещении AM1.5G

более 1200 ч, что почти вдвое превышало стабильность соответствующих бинарных систем на основе Y6 [123]. Однако, несмотря на улучшенную стабильность, их эффективность, все еще уступает низкомолекулярным аналогам, что связано с повышенными энергетическими потерями.

Указанные достижения соединений на основе Y-серии закрепили за ними право называться высокоэффективными АНФА благодаря сочетанию интенсивного широкого профиля поглощения света, малой ширине запрещенной зоны, высокой подвижности зарядов и оптимальной морфологии. Тем не менее, несмотря на впечатляющий прогресс, область АНФА сталкивается с рядом проблем, среди которых особенно выделяется трудоёмкий и многостадийный синтез (12–25 стадий) таких молекул, что не позволяет всерьёз рассматривать возможность масштабирования и коммерциализации ОСБ на их основе в ближайшее время.

Решением может стать переход к ННФА, представляющих собой ароматические неаннелированные Д–А соединения, концепция химического строения которых была основана на представлениях о роли нековалентных внутримолекулярных взаимодействий, таких как  $\text{H}\cdots\text{S}$ ,  $\text{H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{F}\cdots\text{S}$ ,  $\text{F}\cdots\text{H}$ ,  $\text{O}\cdots\text{S}$ ,  $\text{O}\cdots\text{Se}$ ,  $\text{N}\cdots\text{S}$ , а также стерически объёмных заместителях, которые ограничивают конформационные переходы между соседними звеньями, способствуя стабилизации планарной геометрии молекул, что приводит к сбалансированной морфологии и эффективному транспорту зарядов в тонких плёнках (Рисунок 11) [124–129]. Ароматические фрагменты химических структур ННФА соединены одинарными связями С–С в отличие от полициклических структур АНФА, что приводит к значительному снижению синтетической сложности (СС) и стоимости производства материалов [42, 107, 108, 130]. В настоящий момент использование ННФА в ОСБ позволили достичь КПД выше 17 % в бинарных смесях, что сопоставимо или даже выше, чем для некоторых ОСБ на основе АНФА [131–133].

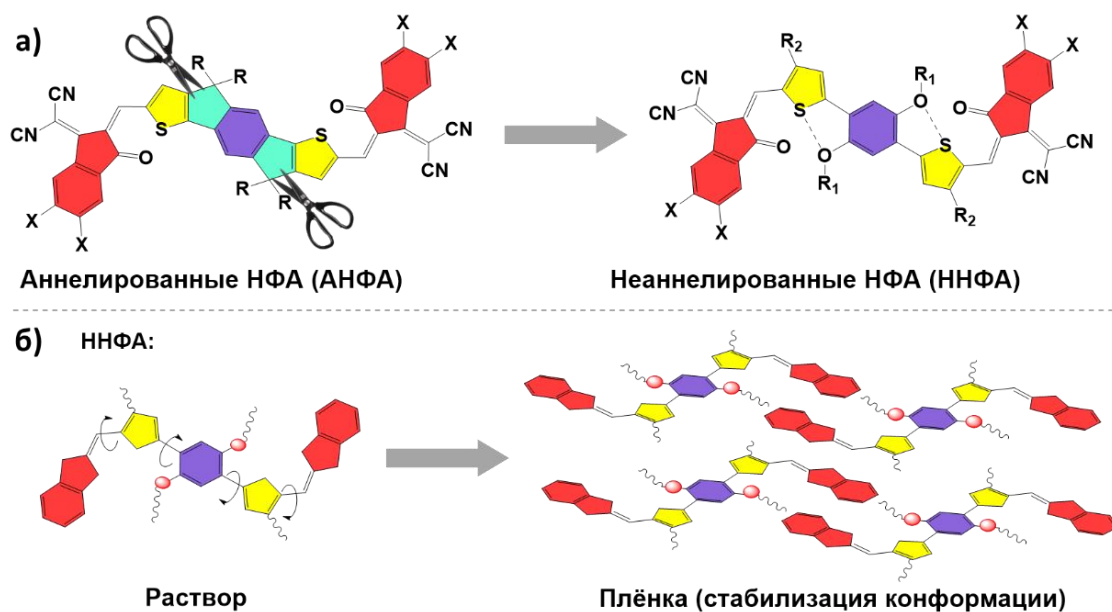


Рисунок 11 – Схематическое изображение структур АНФА и ННФА (а); схематическое изображение конформаций ННФА в растворе и в плёнке (б) [42]

В настоящее время эффективные ННФА условно можно классифицировать по типу их молекулярной структуры (Рисунок 12). Структуры типов А- $\pi$ -Д- $\pi$ -А и А- $\pi$ -А'- $\pi$ -А, где Д и А' – ЭД или ЭА центральные структурные фрагменты,  $\pi$  – сопряжённый спейсер, А – концевые ЭАГ, представляют возможные варианты структур ННФА. Д и А' выбирают так, чтобы эти фрагменты могли образовывать нековалентные связи с соседними  $\pi$ -спейсерами для обеспечения планарности и улучшения сопряжения в молекуле [42, 108]. Кроме того, существуют ННФА с типом структуры А-Д-А, центральный фрагмент которых состоит из одинаковых повторяющихся блоков, например, тиофеновых или бензольных колец и др. или малых аннелированных фрагментов, таких как тиенотиофен, нафталин, селенотиофен и др. [134]. Такие ННФА могут достигать планарности не только за счет нековалентных взаимодействий, но часто за счет стерических препятствий, вызванных наличием в структуре центрального фрагмента объёмных боковых заместителей [137–140].

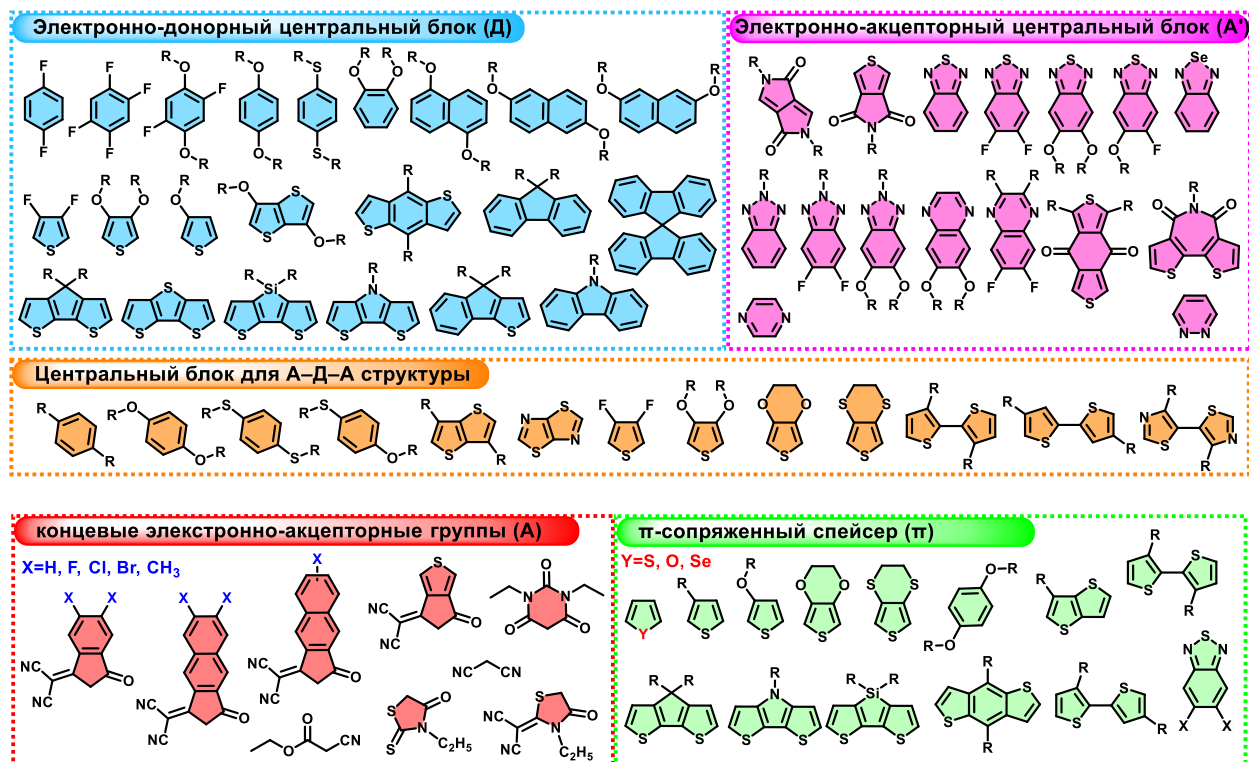


Рисунок 12 – Структурные блоки для построения ННФА типов: А- $\pi$ -Д- $\pi$ -А, А- $\pi$ -А'- $\pi$ -А и А-Д-А, и распространенные ЭАГ и  $\pi$ -спейсеры [42]

Как упоминалось выше, структурные единицы ННФА соединены одинарными С-С-связями, не способствующими сами по себе к формированию планарного остова, поэтому ключевой задачей молекулярного дизайна является обеспечение планарности молекул, что достигается двумя основными стратегиями: формированием «конформационных замков» за счёт нековалентных внутримолекулярных взаимодействий и использованием стерически объёмных заместителей, ограничивающих вращение связей. Применение и комбинация этих подходов обеспечивает эффективное  $\pi$ -сопряжение, улучшенную упаковку и формирование оптимальной морфологии плёнок.

Стратегия «конформационных замков» была убедительно продемонстрирована на примере ННФА DOC2C6-2F [135].  $S \cdots O$  взаимодействия между центральным донорным фрагментом и CPDT-спейсерами обеспечили широкое поглощение света (500–900 нм), высокий квантовый выход флуоресценции (20.32 %) и КПД до 13.24 % в смеси с PBDB-T, значительно превысив 6.87 % для аналога DC6-IC без «конформационных замков» (Рисунок 13).

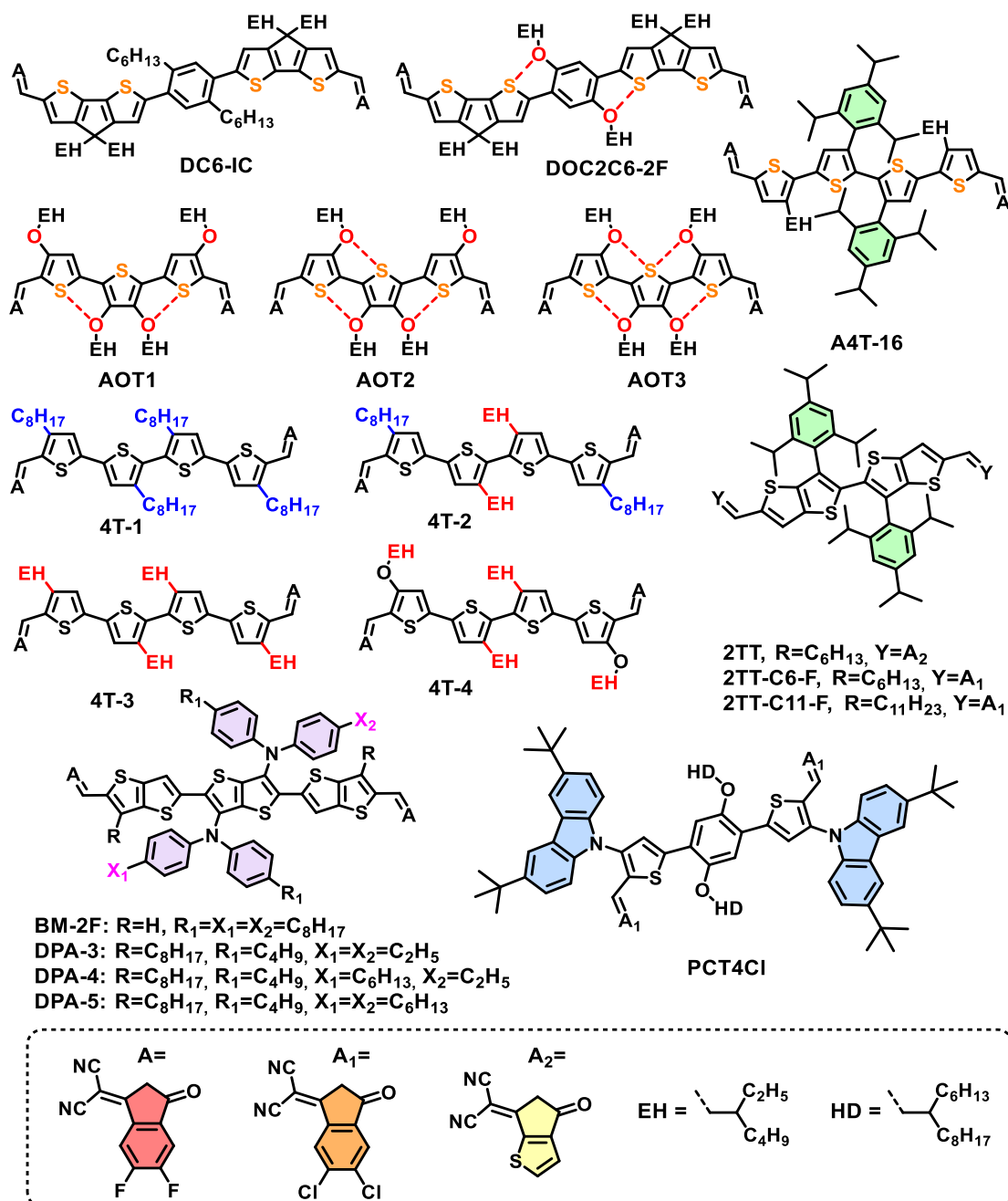


Рисунок 13 – Структурные формулы известных ННФА

В другой работе было показано, что число нековалентных связей в молекуле напрямую влияет на характеристики устройств: в серии AOT1/AOT2/AOT3 с 2, 3 и 4 взаимодействиями S $\cdots$ O, соответственно, наибольшие кристалличность, батохромное смещение спектра поглощения и КПД (6.6 %) продемонстрировал AOT3 с наибольшим числом «конформационных замков» [136].

Наиболее ярким примером использования стратегии стерических заместителей служит ННФА A4T-16 [137]. Благодаря введению объёмных



2,4,6-триизопропилфенильных групп в 2,2'-битиофеновый центральный фрагмент удалось получить торсионный угол  $0^\circ$  между тиофеновыми кольцами при одновременном барьере вращения  $24/48$  кДж·моль $^{-1}$  (стабильное/метастабильное состояния), что обеспечило высокую жесткость и планарность молекулы (Рисунок 14). По данным РСА, А4Т-16 формирует трёхмерную взаимопроникающую сеть за счёт компактного  $\pi$ - $\pi$ -стэкинга концевых ЭАГ, обеспечивающую два ортогональных канала переноса зарядов. ОСБ на основе РМ6:А4Т-16 достигли КПД 15.2 %, а также высокой фотостабильности при сохранении 84 % КПД после 1300 часов непрерывного облучения по сравнению с IT-4F (74 %) и Y6 (71 %).

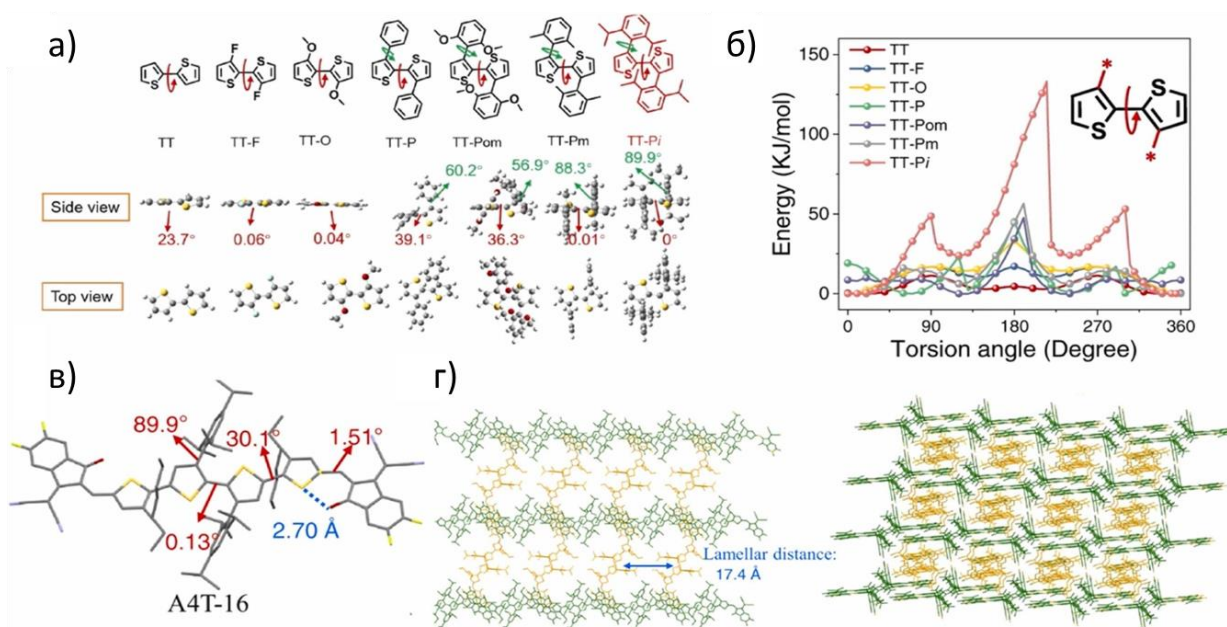


Рисунок 14 –Химические структуры и соответствующие торсионные углы 2,2'-битиофена с различными боковыми заместителями, определенными методом ТФП (а); зависимость потенциальной энергии от угла в 2,2'-битиофене с различными боковыми заместителями (б); монокристаллическая структура А4Т-16 (в); трёхмерная структура А4Т-16 (г) [137]

Кроме того, структура алкильных заместителей оказывает влияние на растворимость, тип молекулярной упаковки, кристалличность и морфологию плёнки ННФА [138]. В серии ННФА на основе кватертиофена (4Т-1 – 4Т-4) было показано, что два объёмных 2-этилгексильных заместителя препятствуют формированию крупных агрегатов, обеспечивая оптимальную морфологию смеси и КПД до 12.04 % для смеси РМ6:4Т-3, в то время как для ННФА,

содержащих только линейные алкильные заместители, результаты в устройствах были ниже в 4 раза. Комбинирование обеих стратегий демонстрирует синергетический эффект: для ННФА ВМ-2F [139] как стерические заместители на основе *бис*(4-бутилфенил)амин, так и нековалентные S...N и S...O-взаимодействия позволили обеспечить оптимальную геометрию молекулы. В паре с D18 ВМ-2F продемонстрировал КПД 16.15 % за счёт формирования выраженной нановолокнистой морфологии, способствующей эффективному транспорту зарядов. Детальное исследование топологии боковых цепей в серии DPA-n [140], аналогичной структуре ВМ-2F, но с асимметричными алкильными заместителями разной длины, продемонстрировало рекордный КПД 16.67 % для DPA-4 за счёт плотной кристаллической упаковки и снижения нерадиационных потерь.

Помимо использования в бинарных смесях, ННФА находят перспективное применение в качестве третьего компонента в трёхкомпонентных ОСБ (ДМ:АНФА:ННФА). В работе [141] была разработана серия ННФА 2ТТ, 2ТТ-С6-F и 2ТТ-С11-F с одинаковым центральным остовом, что позволило систематически исследовать влияние ЭАГ и боковых алкильных заместителей на характеристики бинарных и трёхкомпонентных ОСБ. В бинарных устройствах 2ТТ-С11-F с фторсодержащими концевыми ЭАГ и ундецильными боковыми заместителями продемонстрировал батохромно смещённый спектр поглощения, оптимальное выравнивание энергетических уровней и благоприятную морфологию плёнки, что обеспечило достижение КПД 13.03 %, существенно превышающего показатели для 2ТТ (9.68 %) и 2ТТ-С6-F (12.11 %). В трёхкомпонентных системах введение 2ТТ (с гексильными боковыми заместителями) в смесь D18:ВТР-еС9-4F обеспечило дополнительное комплементарное поглощение света и каскадное выравнивание энергетических уровней, что привело к увеличению  $J_{\text{кз}}$  и ФЭ и, как следствие, росту КПД до 19.39 %, по сравнению с 18.65 % для бинарной системы, что соответствует одному из рекордных значений, достигнутых для трёхкомпонентных ОСБ с использованием ННФА. Аналогичный подход

реализован в работе [132], где в качестве третьего компонента был использован ННФА РСТ-4Cl с *трет*-бутилкарбазольными заместителями. Добавление РСТ-4Cl к бинарной системе РМ6:ВТР-еС9 способствовало увеличению времени жизни синглетных экситонов и длины их диффузии. Одновременно введение данного ННФА замедляло кристаллизацию основной акцепторной фазы, подавляя чрезмерную агрегацию, формируя более оптимальную морфологию АС. В результате КПД трёхкомпонентных устройств на основе РМ6:ВТР-еС9:РСТ-4Cl достигли 18.84 %, превосходя бинарные ОСБ (17.34 %). Однако стоит отметить, что систематических данных о применении ННФА в трёхкомпонентных ОСБ в литературе относительно немного, обобщённые структурные правила выбора ННФА для конкретной бинарной пары ДМ:АНФА пока отсутствуют, что делает данное направление одним из наиболее перспективных объектов будущих систематических исследований.

Идея получения полимерных структур на основе ННФА была реализована сравнительно недавно и остаётся предметом единичных исследований, по которым пока рано делать обобщающие выводы. Тем не менее существующие результаты свидетельствуют о серьёзном потенциале этого подхода. Дуан и соавт. [142] синтезировали первые полимерные ННФА, РВТz-ТТ и РFBТz-ТТ, используя ВТz-содержащий мономер и тиено[3,2-*b*]тиофеновый линкер (Рисунок 15). Фторирование ВТz-фрагмента в молекуле РFBТz-ТТ способствовало образованию нековалентных внутримолекулярных взаимодействий S...F и N...H, что привело к увеличению планарности структуры, улучшению морфологии и росту КПД до 10.14 %. Li и соавт. [143] изучили влияние региорегулярности на характеристики полимерных ННФА: полностью региорегулярный РВТО-γ с нековалентными внутримолекулярными S...O и N...H связями, обеспечившими высококристалличную плёнку со среднеквадратичной шероховатостью (RMS) ~0.7 нм. КПД устройств на основе РBDB-Т:РВТО-γ составил 11.42 % – вдвое выше, чем для статистического РВТО (5.10 %) (Рисунок 15), что наглядно демонстрирует роль регулярности в формировании оптимальной морфологии.

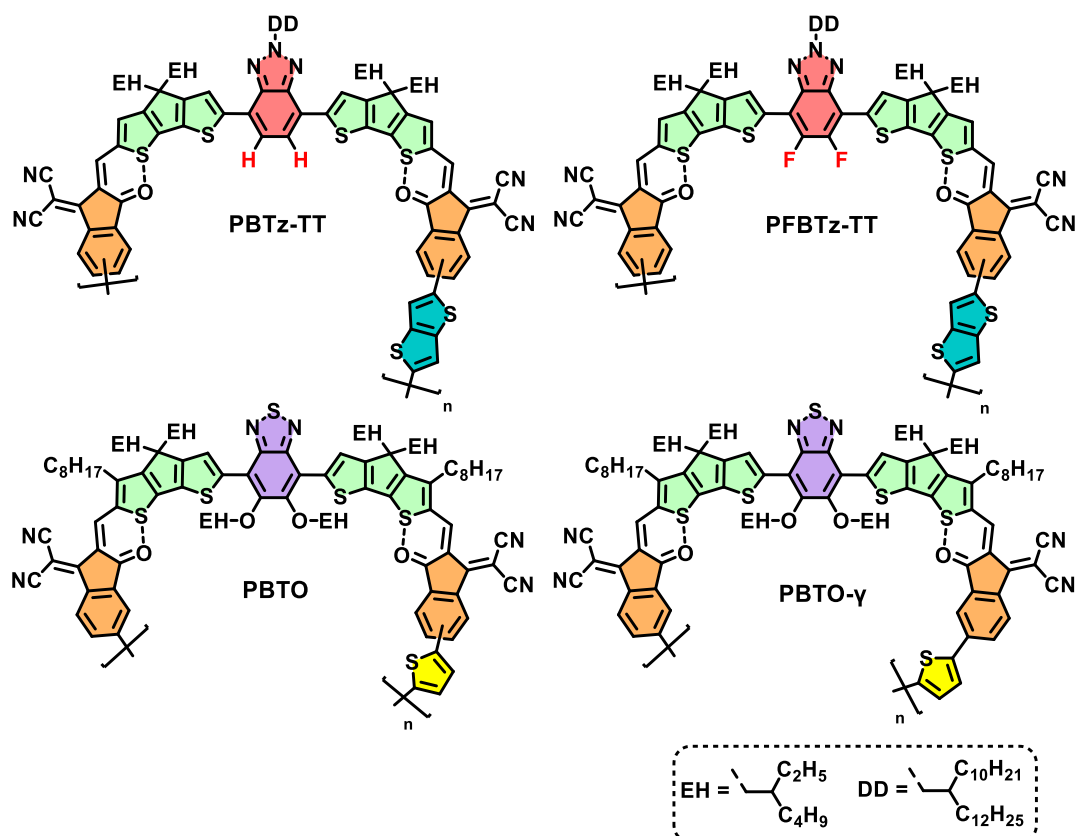


Рисунок 15 – Структурные формулы полимерных ННФА

На сегодняшний день область полимерных ННФА находится на начальном этапе развития: в литературе описаны лишь единичные системы, что не позволяет формулировать обобщённые корреляции структура–свойство–КПД устройства. Среди ключевых нерешённых задач выделяются управление регулярностью полимерной цепи, контроль молекулярной массы, обеспечение высокой растворимости, а также систематическое изучение долговременной фотохимической и термической стабильности как самих полимеров, так и устройств на их основе.

Таким образом, несмотря на впечатляющий прогресс в разработке НФА-материалов и достижение КПД выше 17 % в бинарных системах, дальнейшее повышение эффективности всё чаще сталкивается с фундаментальными ограничениями: целенаправленный подбор пар ДМ:АМ, рациональный дизайн материалов, уменьшение синтетической сложности эффективных НФА, управление морфологией АС для улучшения характеристик и повышения стабильности ОСБ. На сегодняшний день современный этап развития органической фотовольтаики характеризуется необходимостью

поиска альтернативных структур, способных обеспечить баланс между высокой эффективностью, долговременной стабильностью и масштабируемостью синтеза.

### 1.5 Подходы к синтезу НФА

На сегодняшний день научные усилия в направлении молекулярного дизайна НФА сводятся к применению различных подходов химической модификации структур, которые можно разделить на следующие: (1) выбор и оптимизация центрального фрагмента; (2) варьирование боковых заместителей; (3) изменение  $\pi$ -сопряжённого мостика; (4) модификация концевых ЭАГ. Синтез подобных Д–А олигомеров проводят постадийно, используя современные методы и подходы органической и полимерной химии.

Несмотря на разнообразие молекулярных структур, синтетические пути для подавляющего большинства НФА следуют единому модульному подходу: построение центрального Д–А-остова методами кросс-сочетания и/или гетероциклизации, затем введение альдегидных функциональных групп, за которым следует финальная реакция конденсации Кнёвенагеля с активированным метиленовым компонентом ЭАГ. Принципиальное различие между подходами к синтезу АНФА и ННФА заключается именно в первом этапе: для АНФА необходимо формирование полициклической системы через внутримолекулярную гетероциклизацию, тогда как синтез ННФА полностью исключает эту стадию, что снижает число стадий и суммарные затраты.

Центральный фрагмент АНФА представляет собой жесткую полициклическую структуру, которая определяет эффективность  $\pi$ – $\pi$ -стэкинга и общую упорядоченность молекулярной упаковки. Синтез данных структурных фрагментов является наиболее энергоемким этапом работы и неизбежно включает реакцию внутримолекулярного замыкания цикла, в результате которой образуется новая С–гетероатом или С–С связь. Например, для образования пиррольного фрагмента, необходимого для построения АНФА Y6-серии, используется реакция восстановительного замыкания по Кадогану

(Рисунок 16а) [13], механизм которой заключается в восстановлении нитрогруппы трифенилфосфином ( $\text{PPh}_3$ ) или триэтилфосфитом  $\text{P}(\text{OEt})_3$  до нитрена с последующим его внедрением в ароматическое С–Н-связывание соседнего тиафенового кольца с образованием пятичленного лактамного цикла. Реакцию, как правило, проводят при 180–220 °С с использованием высококипящего растворителя (*o*-дихлорбензола или *n*-ксилола). В результате все соединения и интермедиаты, участвующие в реакции, должны обладать высокой термической стабильностью. С точки зрения региоселективности успех реакции зависит от пространственной близости нитрогруппы и атома С2 тиафена. Введение заместителей в тиафеновые фрагменты может приводить к образованию региоизомеров, удаление которых требует многократной хроматографической очистки [144].

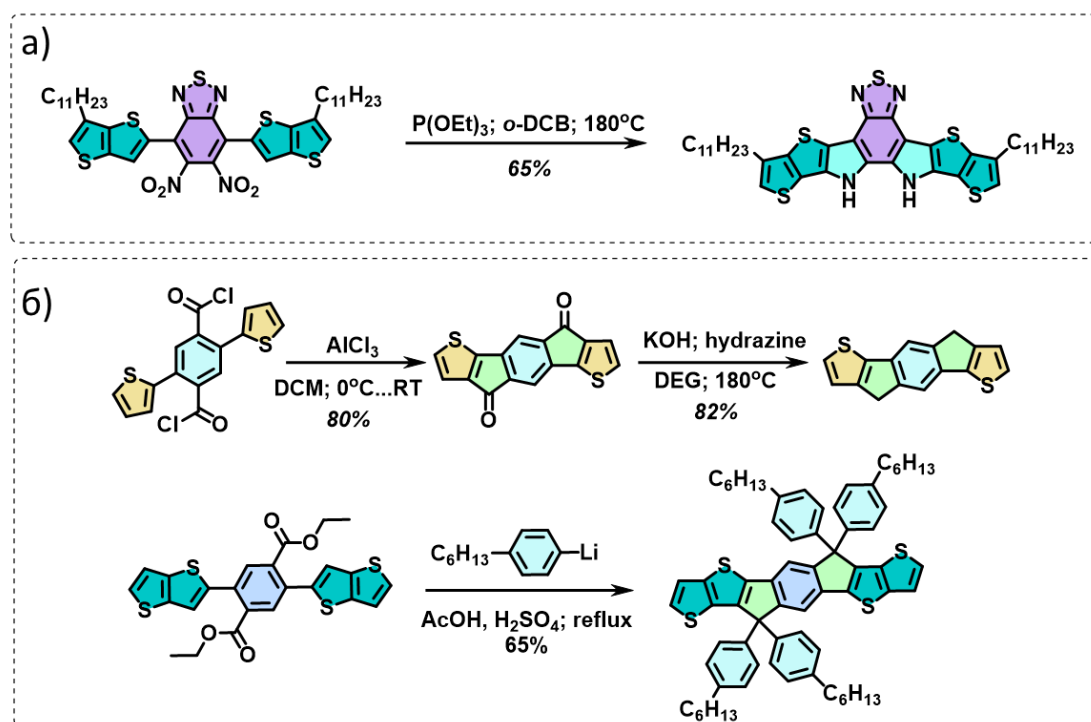


Рисунок 16 – Реакции получения аннелированных структурных фрагментов Y-серии (а) и IDIC-, ITIC-серии (б)

Реакция Фридель–Крафтса – электрофильная реакция замыкания циклов, которая используется при синтезе АНФА для построения таких центральных фрагментов, как IDT, BDT, CPDT (Рисунок 16б). Для синтеза применяется кислотно-катализируемое внутримолекулярное ацилирование или алкилирование; катализатором, как правило, служат  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или

фосфорная кислота. В случае синтеза IDT-фрагмента реакцию с кетоновым прекурсором проводят при 0–5 °С с последующим повышением температуры до 60–80 °С [11, 12]. Строгий температурный контроль необходим для подавления продуктов двойной циклизации, возникающих при перегреве.

Принципиально важно, что перечисленные реакции циклизации имеют общий недостаток – относительно низкие выходы (40–70 %) и трудоёмкое выделение продукта, особенно на стадии очистки от региоизомеров и продуктов неполного превращения. Более того, получение прекурсоров, динитропроизводных, для проведения этой реакции также весьма непростой и порой небезопасный процесс, что в очередной раз отражает трудоёмкость получения АНФА. Применительно к АНФА Y-серии совокупный выход ключевого центрального фрагмента обычно не превышает 15–25 % с учётом всех предшествующих стадий подготовки субстрата [42, 108]. Именно этот этап определяет высокую себестоимость АНФА и является главным синтетическим барьером для их промышленного масштабирования.

В отличие от АНФА, синтез ННФА не требует построения сложных аннелированных фрагментов. Типичный маршрут получения ННФА включает: (1) синтез центрального донорного или акцепторного звена (коммерчески доступного или получаемого за 1–2 стадии), (2) сборку Д–А центрального остова реакциями кросс-сочетания, (3) формилирование, (4) конденсацию Кнёвенагеля. Все ароматические фрагменты соединены одинарными С–С-связями, а суммарное число стадий в ряде случаев составляет от 3 до 8 с суммарными выходами продукта в 40–70 %, что в несколько раз превышает показатели для АНФА [42, 108].

Реакции кросс-сочетания (Стилле, Сузуки, прямое С–Н-арилирование) занимают центральное место в синтезе ННФА: именно они формируют С–С связи между фрагментами, определяющими длину  $\pi$ -сопряжённой системы, положение ЭАГ и характер нековалентных взаимодействий. Общая схема реакций кросс-сочетания и их примеры представлены на Рисунке 17.

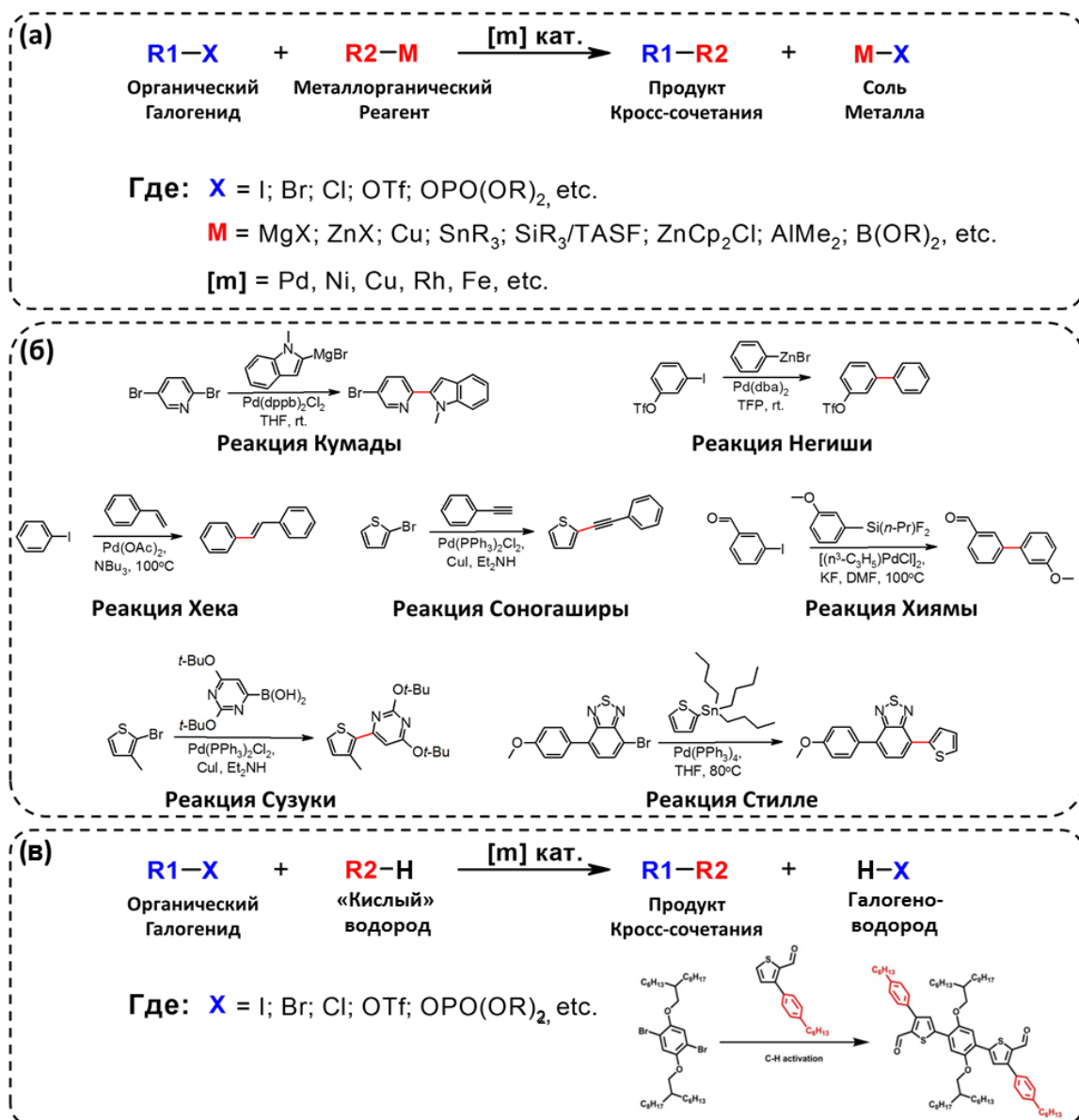


Рисунок 17 – Общая схема (а) и примеры различных реакций (б) кросс-сочетания [145]; схема и пример реакции прямого С–Н-арилирования (в)

Поскольку ННФА не требуют дальнейшей реакции циклизации, основными факторами при выборе типа кросс-сочетания являются выход, региоселективность и технологическая простота. Особого внимания заслуживает реакция прямого С–Н-арилирования, которая включает образование С–С связи между арилгалогенидом и ароматическим соединением путем активации С–Н-связи без предварительного введения органометаллических функциональных групп (например, олово- или борсодержащих) (Рисунок 17в) [146]. Такие реакции особенно полезны,



поскольку ведут к сокращению числа стадий синтеза, имеют более простые процедуры очистки и являются менее токсичными методами.

Не менее важными структурными фрагментами НФА являются концевые ЭАГ, которые вводят в структуру соединений с помощью реакции конденсации Кнёвенагеля. Подавляющее большинство высокоэффективных НФА (как АНФА, так и ННФА) содержат концевые ЭАГ на основе 2-(3-оксо-2,3-дигидроинден-1*H*-илиден)малонодинитрила (IC-группа) и его галогенированных производных (IC-2F, IC-2Cl, IC-2Br) [12, 102, 105]. Сочетание двух нитрильных заместителей и карбонильного фрагмента обеспечивает сильную электроноакцепторную способность (уровень НСМО  $\approx -3.7 \dots -4.2$  эВ), а планарное инданоновое кольцо способствует эффективному  $\pi$ -сопряжению, образованию  $\pi$ - $\pi$ -стэкинга и специфических  $H \cdots N$ ,  $CN \cdots S$  взаимодействий, формируя регулярную 3D-молекулярную упаковку, ключевую для эффективного транспорта электронов в твёрдой фазе [147]. Варьирование заместителей в положениях 5 и 6 инданового кольца позволяет тонко регулировать уровень НСМО (на 0.05–0.2 эВ на каждый атом галогена) и характер кристаллизации без изменения синтеза центрального остова [148]. Синтез самой IC-группы относительно прост и хорошо масштабируем. Исходным соединением служит 1,3-индандион, который взаимодействует с малонодинитрилом  $CH_2(CN)_2$  в кипящем EtOH и AcONa в присутствии каталитических количеств основания (пиперидин,  $\beta$ -аланин), что приводит к получению IC-группы через реакцию Кнёвенагеля по карбонильной группе C1 индандиона с выходом 80–95 % (Рисунок 18а) [149]. 5,6-Дихлор-и 5,6-дифторпроизводные (Рисунок 18б,в) получают по трёхстадийной схеме: дегидратация соответствующей 4,5-дигалогенфталевой кислоты до ангидрида, реакция Перкина с *трет*-бутилацетоацетатом с образованием индан-1,3-диона и финальная конденсация Кнёвенагеля с малононитрилом. Общий выход синтеза для хлорпроизводного составляет 78 %, а для фторпроизводного – 77 %. Удлиненную ЭАГ на основе 6,7-дифторнафталин-1,1-дициановинил-3-инданона синтезируют в пять стадий, которые включают реакцию Хека с

последующей альдольной конденсацией, щелочной гидролиз и дегидратацию, затем реакцию Перкина и финальную реакцию конденсации Кнёвенагеля (Рисунок 18г) [150].

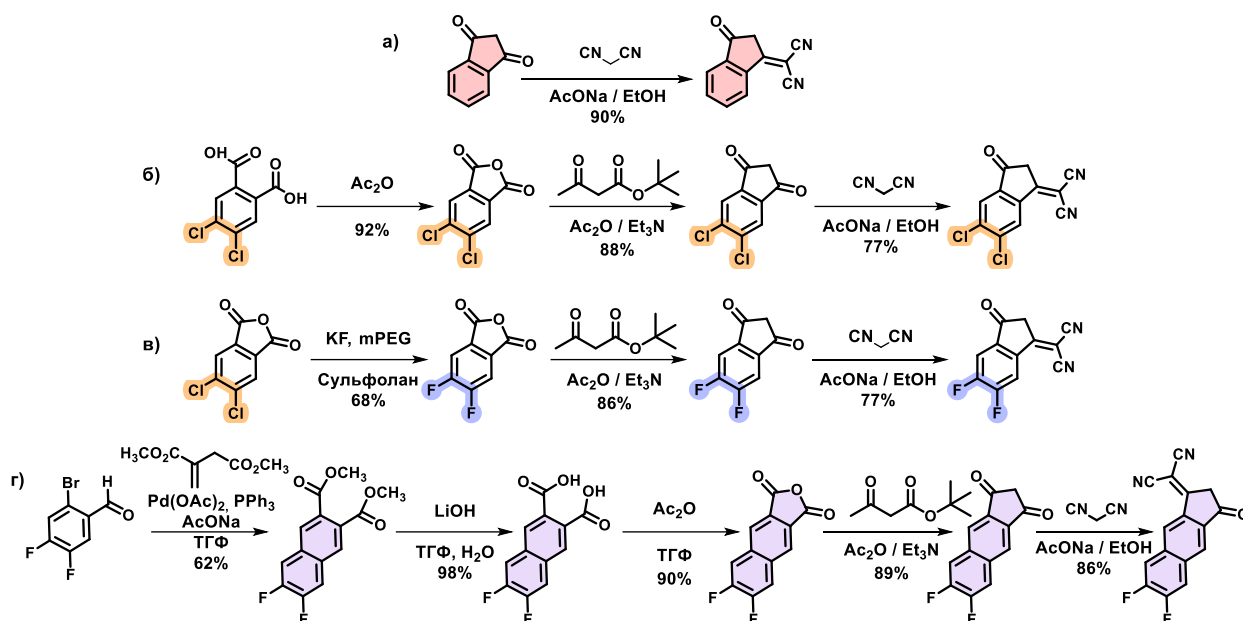


Рисунок 18 – Общая схема реакций получения некоторых концевых ЭАГ

Наряду с  $\text{IC}$ -группой в литературе описаны и другие ЭАГ, применяемые как в АНФА, так и в ННФА. Например, 2-(6-оксо-5,6-дигидро-4H-циклопента[с]тиофен-4-илиден)малонодинитрил – тиофенсодержащий аналог  $\text{IC}$ -группы с более низким уровнем НСМО и расширенным поглощением света в ИК области [96]. Тем не менее именно  $\text{IC}$ -группа и её галогенпроизводные остаются доминирующими ЭАГ для высокоэффективных НФА, поскольку оптимально сочетают глубину энергии НСМО, формируют межмолекулярный  $\pi$ - $\pi$ -стэкинг и обеспечивают доступность синтеза.

Финальная стадия синтеза НФА – конденсация Кнёвенагеля между диальдегидным прекурсором и активированным метиленовым компонентом ЭАГ (например,  $\text{IC}$ -группой). Реакцию проводят в мягких условиях: в хлороформе или хлорбензоле с каталитическими количествами пиридина/пиперидина при к.т.–120 °С в инертной атмосфере. В частности, механизм включает депротонирование активированной метиленовой группы, приводящее к образованию стабилизированного карбокатиона; последний затем подвергается нуклеофильной атаке со стороны карбонильной группы и

дегидратации образующейся  $\beta$ -гидроксигруппы с формированием сопряжённой двойной связи [145, 149–151] (Рисунок 19). В условиях аминного катализа возможно образование иминиевого интермедиата, дополнительно активирующего карбонильный центр. Синтез же асимметричных НФА, содержащих две различные ЭАГ, сопровождается трудностями, обусловленными необходимостью последовательного введения этих групп, что требует тщательного подбора условий проведения реакции, но неизбежно ведет к образованию побочных продуктов и последующим этапам очистки [152, 153].

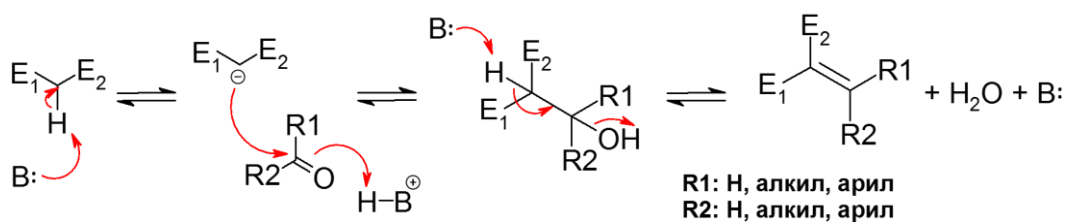


Рисунок 19 – Механизм основно-катализируемой реакции конденсации Кнёвенагеля

Получение полимерных НФА представляет собой отдельное направление исследований. При синтезе полимерных НФА дополнительно возникает проблема контроля ММ и полидисперсности ( $D$ ), в связи с чем критически важными становятся вопросы соблюдения эквимольного соотношения реагентов и выбора надлежащего метода полимеризации/поликонденсации. Полимерные НФА получают двумя основными способами: (а) полимеризацией монофункционального НФА-мономера через реакционноспособные группы; (б) поликонденсацией дифункционального НФА-содержащего мономера с линкером.

В случае функционализированных полимеров реакцию Кнёвенагеля, как правило, осуществляют между предварительно полученным полимером, содержащим альдегидные или цианозфирные группы, и ЭАГ. Реакцию проводят в разбавленных растворах в интервале температур 80–120 °С. Степень конверсии альдегидных групп контролируют методом  $^1\text{H}$  ЯМР по исчезновению сигнала  $\text{CHO}$  ( $\delta \sim 9.8\text{--}10.0$  м.д.) и появлению сигнала виниленового протона  $\text{C}=\text{CH}$  ( $\delta \sim 8.0\text{--}8.5$  м.д.). Полная конверсия альдегидных

групп требует более длительного времени (24–48 ч) из-за диффузионных ограничений в вязких растворах, а получение чистых полимерных структур сопряжено с трудоёмкой очисткой.

Наиболее распространённым методом получения полимерных НФА является поликонденсация с помощью кросс-сочетания по Стилле (дибромпроизводное + дистаннан) с соблюдением строгой стехиометрии 1:1, обеспечивающей воспроизводимые характеристики; однако сопровождаемый использованием токсичных оловоорганических соединений [154, 155]. В работе [142] полимеры PBTz-TT и PFBTz-TT получены в условиях кросс-сочетания по Стилле дибромированного НФА-фрагмента (с BTz-фрагментом и IC-концевыми ЭАГ) с тиено[3,2-*b*]тиофен-2,5-диил-*бис*(триметилстаннаном) как линкером. Ключевой технологической трудностью является обеспечение строгой стехиометрии мономеров: отклонение соотношения дибромид/дистаннан даже на 1 % приводит к резкому снижению среднечисловой ММ ( $M_N$ ).

Более экологичной альтернативой является поликонденсация в условиях кросс-сочетания по Сузуки (дибромпроизводное+боронат) или в условиях прямого С–Н-арилирования, которое полностью исключает металлизирование мономеров. Кросс-сочетание по Сузуки отличается меньшей токсичностью и простотой удаления борсодержащих побочных продуктов, но чувствительна к температурному режиму и к стехиометрии; получение полимеров с  $M_N > 30$  кДа этим методом требует особой подготовки реагентов и растворителей. Поликонденсация по реакции прямого С–Н-арилирования, при которой арилгалогенид сочетается с С–Н-функциональным мономером, является наиболее перспективным «зелёным» методом получения Д–А полимеров [155]. Для полимерных ННФА С–Н-арилирование позволяет полностью исключить стадии металлизирования и синтез оловоорганических или бороновых производных, сокращая число предшествующих стадий на 2–4. Например, региорегулярный полимер РВТО- $\gamma$  с  $M_N = 36$  кДа и  $D = 2.06$ , который демонстрировал КПД 11.4 %, тогда как устройства на основе статистического

аналога – лишь 5.1 % [142], что также остро ставит вопрос о важности контроля региоселективности полимерных НФА.

В результате сравнительного анализа методов синтеза обоих типов НФА с использованием индекса синтетической сложности (СС) [42, 108, 156] можно отметить кардинальные различия в значениях СС для АНФА и ННФА. СС для АНФА Y-серии (Y6, L8-BO, ВТР-eC9) находятся в диапазоне 60–80 (где 1 соответствует минимальной сложности, а 100 — максимальной), тогда как для аналогичных по эффективности ННФА (А4Т-16, ЗТТ-С2-F, DPA-4) значения СС находятся в диапазоне 18–35. Такая разница наблюдается благодаря сокращению числа реакций, упрощению процедур очистки и сокращению токсичных реагентов при синтезе ННФА.

Таким образом, современные подходы к синтезу НФА демонстрируют явную тенденцию к снижению сложности синтеза при сохранении или улучшении функциональных свойств материалов. Ключевыми направлениями, определяющими дальнейшее развитие органической фотовольтаики и перспективы её масштабирования, являются переход от аннелированных к неаннелированным НФА, а также внедрение принципов «зелёной» химии и атом-экономных методов, в частности реакций прямого C–H-арилирования. Получение синтетически доступных НФА олигомерного и полимерного строения представляет собой одно из наиболее перспективных направлений для достижения баланса между стоимостью, сложностью синтеза и фотовольтаическими характеристиками ОСБ.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ

Проведённый анализ литературных данных показывает, что дальнейшее развитие ОСБ в значительной степени связано с созданием новых НФА, сочетающих синтетическую доступность и высокие фотовольтаические характеристики в устройствах. В этом контексте особую актуальность приобретает разработка сопряжённых Д–А систем с пониженной синтетической сложностью и использование технологичных и

масштабируемых подходов к их получению, что является необходимым условием для практической реализации и коммерциализации ОСБ. Дополнительные возможности для повышения эффективности, стабильности ОСБ и воспроизводимости результатов открываются в случае применения полимерных НФА как аннелированного, так и неаннелированного строения. Кроме того, использование ННФА в бинарных и трёхкомпонентных ОСБ может пролить свет на некоторые закономерности в улучшении характеристик устройств. Вместе с тем, несмотря на значительный прогресс в области НФА, фундаментальные взаимосвязи «молекулярная структура – физико-химические свойства – эффективность устройства» остаются недостаточно изученными и систематизированными.

В связи с этим целью настоящей диссертационной работы является синтез новых сопряжённых НФА на основе донорно–акцепторных олигомеров и полимеров с пониженной синтетической сложностью и систематическое исследование влияния их молекулярного строения на комплекс физико-химических и фотовольтаических свойств.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

- 1) разработка эффективных и воспроизводимых схем синтеза олигомерных и полимерных НФА;
- 2) установление химического строения, степени чистоты и молекулярно-массовых характеристик полученных олигомеров и полимеров;
- 3) комплексное исследование оптических, электрохимических, термических, структурных свойств и фазового поведения полученных НФА и установление взаимосвязи «структура–свойства»;
- 4) изготовление лабораторных прототипов бинарных и трёхкомпонентных ОСБ на основе синтезированных НФА и изучение их фотовольтаических свойств.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Материалы

Тиофен; 1,6 М раствор *n*-бутиллития в гексане (*n*-BuLi); 2,5 М раствор *n*-бутиллития в гексане (*n*-BuLi); молекулярный бром (Br<sub>2</sub>); гексабутилдиолова оксид ((SnBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O), *тетракис*(трифенилфосфин)палладий (0) (Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>); трифенилфосфин (PPh<sub>3</sub>); 4,7-дибром-5,6-динитробензо[с][1,2,5]тиадиазол; 1-бром-2-октилдодецил; оксихлорид фосфора (POCl<sub>3</sub>); 1-октанол; 2-этилгексилбромид; 1-бromo-4-гексилбензол; пивалиновая кислота (PivOH); трициклогексилфосфинтетрафторборат (PCy<sub>3</sub>·HBF<sub>4</sub>); *трис*(дибензилиден-ацетон)дипалладий (Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>); *трис*(*o*-анизил)фосфин; *n*-толуолсульфоновая кислота (*n*-TsOH); дихлоробис(трифенилфосфин)палладия (PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2-изопропилокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан (*i*PrBpin); *трет*-бутоксид натрия (*t*-BuONa); хлорид палладия (II) (PdCl<sub>2</sub>); 3-бромтиофен; *N*-бромсукцинимид (NBS), тетрафторборат три-*трет*-бутилфосфония (*t*TBP·HBF<sub>4</sub>); триметилхлорсилан (Me<sub>3</sub>SiH); 2,5-*бис*(триметилстаннил)тиофен; 2-(5,6-дифтор-3-оксо-2,3-дигидро-1*H*-инден-1-илиден)малононитрил; 2-(5-бром-3-оксо-2,3-дигидро-1*H*-инден-1-илиден)малононитрил; 2-(5(6)-бром-3-оксо-2,3-дигидро-1*H*-инден-1-илиден)малононитрил; 1,2-*бис*(5-(триметил-станнил)тиофен-2-ил)этен были приобретены в Sigma-Aldrich Co., Macklin reagent и SunaTech. Co. и использованы без дополнительной очистки. Гидроксид калия (KOH); йодид калия (KI); карбонат натрия (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>); магний (0) (Mg); безводный сульфат натрия (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), тиосульфат натрия (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); соляная кислота (HCl) были приобретены в ООО «Сигма Тек» (Россия) и использованы без дополнительной очистки. PM6, Y6, PFN-Br и PEDOT-PSS были приобретены у Solarmer Materials Inc., Китай, и использованы без дополнительной очистки. Me<sub>3</sub>SiH (Sigma-Aldrich, США) был перегнан в инертной атмосфере перед использованием. 1-Бром-2-октилдодекан [157]; 1,1-дициановинил-3-инданон [158] были получены по описанным в литературе методикам с сопоставимыми выходами. Тетрагидрофуран (ТГФ); диэтиловый

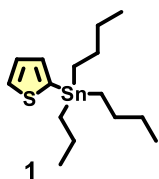
эфир ( $\text{Et}_2\text{O}$ ); толуол; этанол ( $\text{EtOH}$ ); *n*-ксилол, хлороформ ( $\text{CHCl}_3$ ), хлористый метилен ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), диметилсульфоксид (ДМСО), *o*-дихлорбензол (*o*-ДХБ), диметилформамид (ДМФ), этилендихлорид (ЭДХ), пиридин и другие растворители были высушены и очищены в соответствии с известными методами, а затем использованы в качестве растворителей [159].

Все реакции, если не указано иное, проводились в инертной атмосфере с использованием безводных растворителей. Контроль прохождения реакций осуществляли комбинацией методов ТСХ, ГПХ и  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии.

Для проведения ТСХ использовали тонкослойные пластинки «Sorbfil» (Россия). Для проведения препаративной колоночной хроматографии использовали силикагель 60 (диаметр 40–60 мкм, Merck, Германия).

## 2.2 Методики синтеза соединений

**2-(Трибутилстанил)тиофен (1).** В трёхгорлую колбу загружали тиофен



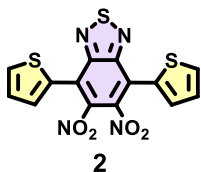
(1.5 г, 17.8 ммоль) и ТГФ (50 мл), охлаждали до  $-78^\circ\text{C}$ . После 10 минут, поддерживая температуру, по каплям добавляли *n*-BuLi (1.6 М раствор, 18.2 ммоль, 11.4 мл). После полного прикапывания,

реакционная масса перемешивалась при  $-78^\circ\text{C}$  в течение 1 часа. По прошествии времени через септу добавляли  $(\text{SnBu}_3)_2\text{O}$  (10.8 г, 18.2 ммоль), поддерживая температуру. Далее реакционную массу перемешивали при  $-78^\circ\text{C}$  еще в течение 30 минут. Затем убирали охлаждение, и реакционная смесь самопроизвольно нагревалась до комнатной температуры (~30 минут). Смесь нейтрализовали 1 М раствором  $\text{HCl}$  (20 мл), промывали водой и экстрагировали  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 100$  мл). Органическую фазу сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали при пониженном давлении до постоянной массы. Соединение 1 было получено в виде бледно-жёлтой маслянистой жидкости (6.02 г, выход 94 %). Продукт использовали в дальнейших стадиях без дополнительной очистки.  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.88 (т,  $J = 7.3$  Гц, 9H); 0.89–1.08 (м, 6H); 1.21–1.38 (м,  $J = 7.3$  Гц, 6H); 1.54 (м, 6H); 7.17 (дд,  $J_1 = 0.91$  Гц,  $J_2 = 4.57$  Гц, 1H); 7.33 (дд,  $J_1 = 0.91$  Гц,  $J_2 = 2.44$



Гц, 1H); 7.46 (дд,  $J_1 = 2.44$  Гц,  $J_2 = 4.57$  Гц, 1H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 9.46; 12.30; 25.91; 27.61; 126.56; 133.84; 134.82.

**5,6-Динитро-4,7-ди(тиофен-2-ил)-2,1,3-бензотиадиазол (2).**

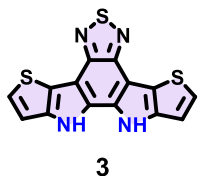


станнил)тиофен (7.8 г, 20.9 ммоль), 4,7-дибром-5,6-динитробензо[с][1,2,5]тиадиазол (3.7 г, 9.6 ммоль) и  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.45 г, 0.4 ммоль) растворяли в сухом толуоле (160 мл).

Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 4 часов. После завершения реакции растворитель удаляли при пониженном давлении. Сырой продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол), затем перекристаллизовали из петролейного эфира. Соединение 2 было получено в виде порошка оранжевого цвета (3.4 г, выход 90 %).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.21 (дд,  $J_1 = 4.89$  Гц,  $J_2 = 3.67$  Гц, 2H); 7.50 (дд,  $J_1 = 3.66$  Гц,  $J_2 = 1.22$  Гц, 2H); 7.72 (дд,  $J_1 = 5.19$  Гц,  $J_2 = 1.22$  Гц, 2H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 121.47; 128.00; 128.88; 130.96; 131.44; 141.83; 152.18. MS MALDI-TOF: рассчитано для  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_3$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  389.96; найдено 390.87.

**Дигидро[1,2,5]тиадиазоло[3,4-е]тиено[3,2-б]тиено[2',3':4,5]пирроло[3,2-г]**

**индол (3).** Соединение 2 (2.6 г, 6.9 ммоль) и  $\text{PPh}_3$  (18.6 г, 70.9 ммоль) растворяли



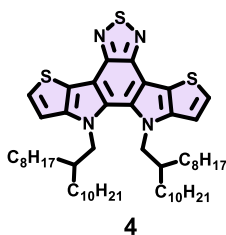
в *o*-ДХБ (30 мл). Реакционную смесь перемешивали при 180 °С в течение 16 часов. После охлаждения растворитель удаляли при пониженном давлении. Остаток очищали методом колоночной

хроматографии на силикагеле (толуол:этилацетат = 2:1, об./об.), затем перекристаллизовали из петролейного эфира. Соединение 3 было получено в виде красного порошка (1.73 г, выход 78 %).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.41 (д,  $J = 5.19$  Гц, 2H); 7.60 (д,  $J = 5.19$  Гц, 2H); 11.88 (с, 2H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 106.66; 112.95; 118.95; 126.65; 129.52; 141.11; 146.94. MS MALDI-TOF: рассчитано для  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{N}_4\text{S}_3$   $[\text{M}]^+$  325.98; найдено 325.94.

**10,11-Бис(2-октилдодецил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-е]тиено[3,2-б]тиено-**

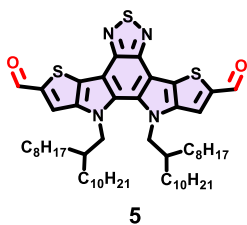
**[2',3':4,5]пирроло[3,2-г]индол (4).** Соединение 3 (1.20 г, 3.7 ммоль), 1-бром-2-

октилдодекан (7.85 г, 21.6 ммоль), KOH (0.21 г, 3.7 ммоль) и KI (0.31 г, 1.8



ммоль) растворяли в ДМСО (25 мл). Реакционную смесь перемешивали при 80 °С до завершения реакции. Затем реакционную массу промывали водой и экстрагировали этилацетатом (3 × 50 мл). Органическую фазу сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали при пониженном давлении. Остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (толуол:петролейный эфир = 1:10, об./об.). Соединение 4 было получено в виде жёлтого порошка (2.28 г, выход 70 %). <sup>1</sup>H ЯМР (250 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 0.71–1.07 (перекрывающиеся пики, 12H); 1.15–1.31 (перекрывающиеся пики, 64H); 1.91–2.05 (перекрывающиеся пики, 2H); 4.45 (д, *J* = 7.94 Гц, 4H); 7.13 (д, *J* = 7.19 Гц, 2H); 7.40 (д, *J* = 5.19 Гц, 2H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 14.10; 14.13; 22.60; 22.68; 25.40; 25.53; 29.06; 29.12; 29.29; 29.36; 29.48; 29.53; 29.59; 29.69; 30.41; 31.35; 31.76; 31.89; 37.88; 54.30; 110.58; 112.00; 121.15; 126.41; 132.78; 145.10; 147.56. MS MALDI-TOF: рассчитано для C<sub>54</sub>H<sub>86</sub>N<sub>4</sub>S<sub>3</sub> [M]<sup>+</sup> 886.60; найдено 886.06.

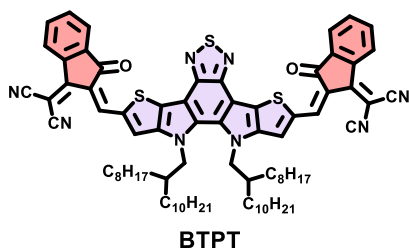
**10,11-Бис(2-октилдодецил)-10,11-дигидро-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*e*]тиено[2',3':4,5]пирроло[3,2-*g*]тиено[3,2-*b*]-индол-2,8-дикарбальдегид (5).**



двугорлую колбу, охлаждённую до –10 °С, вносили ДМФА (12 мл), затем по каплям добавляли POCl<sub>3</sub> (2.6 мл), поддерживая охлаждение. Смесь выдерживали при данной температуре 1.5 часа, затем медленно добавляли раствор соединения 4 (1.06 г, 1.47 ммоль) в 1,2-дихлорэтано (25 мл). Реакционную смесь нагревали до комнатной температуры и перемешивали в течение ночи. Затем реакционную массу выливали в воду и экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Органическую фазу сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, упаривали при пониженном давлении и очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (этилацетат:гексан = 1:10, об./об.). Соединение 5 было получено в виде вязкой жидкости оранжевого цвета (1.03 г, выход 90 %). <sup>1</sup>H ЯМР (250 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 0.78–1.08 (перекрывающиеся пики, 12H); 1.14–1.30 (перекрывающиеся пики, 64H); 1.93–2.04 (перекрывающиеся пики, 2H); 4.51 (д, *J* = 7.23 Гц, 4H); 7.81 (с, 2H); 10.01 (с, 2H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 14.08; 14.12; 22.58; 22.65; 25.51; 25.53; 29.06;

29.11; 29.26; 29.29; 29.34; 29.46; 29.51; 29.59; 29.69; 30.39; 31.74; 31.85; 38.30; 54.59; 112.17; 119.71; 128.38; 134.70; 144.52; 144.73; 147.39; 183.00. MS MALDI-TOF: рассчитано для  $C_{56}H_{86}N_4O_2S_3$   $[M]^+$  942.59; найдено 942.98.

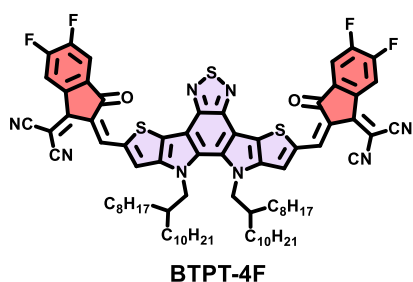
**2,2'-((10,11-бис(2-октилдодецил)-10,11-дигидро[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*e*]тиено[2',3':4,5]пирроло[3,2-*g*]тиено[3,2-*b*]индол-2,8-диил)бис(метанил-илиден))бис(3-оксо-2,3-ди-гидро-1*H*-инден-2,1-диилиден))дималонитрил (ВТРТ).** Дикарбальдегид 5 (0.22 г, 0.23 ммоль) и 1,1-дициановинил-3-инданон



(0.23 г, 1.20 ммоль) растворяли в  $CHCl_3$  (9 мл) в инертной атмосфере. Затем добавляли пиридин (0.70 мл), и реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 10 часов. После

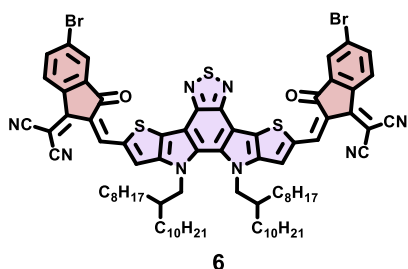
растворитель удаляли при пониженном давлении. Остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле ( $CH_2Cl_2$ :петролейный эфир = 1:1, об./об.). Полученный продукт растворяли в минимальном объёме ТГФ, осаждали метанолом, отфильтровывали и высушивали до постоянной массы. Чистый ВТРТ был получен в виде тёмно-синего блестящего порошка (0.30 г, выход 89 %).  $^1H$  ЯМР (250 МГц,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.75–0.83 (перекрывающиеся пики, 12H); 0.89–1.25 (перекрывающиеся пики, 64H); 2.02–2.14 (перекрывающиеся пики, 2H); 4.54 (д,  $J = 7.23$  Гц, 4H); 7.73–7.81 (м, 4H); 7.93–8.02 (м, 4H); 8.64–8.73 (м, 2H); 8.93 (с, 2H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 13.68; 22.17; 22.20; 25.40; 28.78; 28.88; 28.98; 29.06; 29.15; 29.37; 30.10; 31.35; 31.45; 37.97; 54.51; 68.66; 113.00; 114.25; 114.26; 114.33; 122.52; 123.35; 124.72; 125.35; 134.04; 134.50; 135.25; 135.34; 136.44; 137.61; 139.48; 139.54; 145.91; 146.89; 159.80; 187.04. MS MALDI-TOF: рассчитано для  $C_{80}H_{94}N_8O_2S_3$   $[M]^+$  1294.67; найдено 1295.11.

**2,2'-((10,11-бис(2-октилдодецил)-10,11-дигидро[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*e*]тиено[2',3':4,5]пирроло[3,2-*g*]тиено[3,2-*b*]индол-2,8-диил)бис(метанил-илиден))бис(5,6-дифтор-3-оксо-2,3-дигидро-1*H*-инден-2,1-илиден))дималонитрил (ВТРТ-4F).** Синтез проводили аналогично ВТРТ.



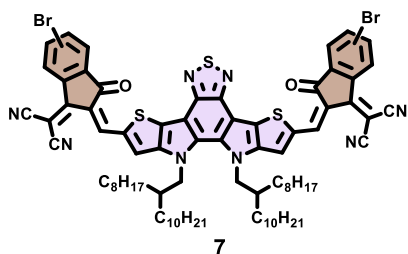
Соединение 5 (0.20 г, 0.21 ммоль) и 2-(5,6-дифтор-3-оксо-2,3-дигидро-1*H*-инден-1-илиден)малононитрил (0.24 г, 1.06 ммоль) растворяли в  $\text{CHCl}_3$  (10 мл). После добавления пиридина (0.8 мл) реакционную смесь перемешивали в течение 12 часов. Далее растворитель упаривали при пониженном давлении и проводили очистку методом колоночной хроматографии на силикагеле ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : петролейный эфир = 1:1, об./об.). Полученный продукт растворяли в минимальном объеме ТГФ, осаждали метанолом, отфильтровывали и высушивали до постоянной массы. Чистый BTPT-4F был получен в виде тёмно-синего блестящего порошка (0.26 г, выход 87 %).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.75–0.84 (перекрывающиеся пики, 12H); 0.99–1.26 (перекрывающиеся пики, 64H); 2.01–2.27 (перекрывающиеся пики, 2H); 4.56 (д,  $J = 7.02$  Гц, 4H); 7.88–7.93 (м, 4H); 8.70 (с, 2H); 8.88 (с, 2H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 14.08; 22.60; 22.65; 25.95; 29.23; 29.32; 29.47; 29.54; 29.59; 29.87; 30.63; 31.80; 31.89; 38.60; 55.14; 70.06; 113.71; 114.25; 114.34; 121.98; 125.10; 126.25; 126.82; 135.86; 135.91; 136.22; 138.39; 138.63; 139.46; 139.56; 139.91; 146.59; 147.26; 157.63; 185.15. MS MALDI-TOF: рассчитано для  $\text{C}_{80}\text{H}_{90}\text{F}_4\text{N}_8\text{O}_2\text{S}_3$   $[\text{M}]^+$  1366.63; найдено 1366.35.

**2,2'-((10,11-Бис(2-октилдодецил)-10,11-дигидро-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*e*]тиено[2',3':4,5]пирроло[3,2-*g*]тиено[3,2-*b*]индол-2,8-диил)бис(метанил-илиден))бис(5-бром-3-оксо-2,3-дигидро-1*H*-инден-2,1-илиден))дималононитрил (6).** Синтез проводили аналогично BTPT. Соединение 5 (0.10 г, 0.11 ммоль), 2-(5-бром-3-оксо-2,3-дигидро-1*H*-инден-1-илиден)малононитрил (0.07 г, 0.24 ммоль) растворяли в  $\text{CHCl}_3$  (5 мл). После добавления пиридина (0.2 мл) реакционную смесь перемешивали в течение ночи при комнатной температуре. Затем добавляли метанол (50 мл) и осажденный продукт отфильтровывали. Очистку осуществляли методом колоночной хроматографии на силикагеле (петролейный эфир: $\text{CHCl}_3$  = 1:1, об./об.). После упаривания



растворителя полученный продукт растворяли в минимальном объёме ТГФ, осаждали метанолом, отфильтровывали и высушивали до постоянной массы. Чистый продукт был получен в виде тёмно-синего порошка (0.13 г, выход 84 %).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.80 (дт,  $J = 14.0$ , 7.2 Гц, 12H); 0.89–1.28 (перекрывающиеся пики, 64H); 2.15 (дкв,  $J = 13.2$ , 6.1 Гц, 2H); 4.57 (д,  $J = 7.9$  Гц, 4H); 7.81 (дд,  $J = 8.3$ , 2.0 Гц, 2H); 8.00 (д,  $J = 2.0$  Гц, 2H); 8.51 (д,  $J = 8.3$  Гц, 2H); 8.89 (с, 2H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 14.05; 22.58; 22.62; 22.64; 25.89; 25.93; 29.22; 29.30; 29.45; 29.52; 29.57; 29.58; 29.65; 29.86; 30.59; 30.62; 31.78; 31.86; 38.52; 55.04; 62.48; 69.45; 72.41; 99.91; 113.52; 114.58; 121.32; 122.20; 126.00; 126.76; 129.72; 135.73; 135.89; 137.54; 138.16; 138.36; 139.89; 146.46; 147.23; 158.90; 185.83. MS MALDI-TOF: рассчитано для  $\text{C}_{80}\text{H}_{92}\text{Br}_2\text{N}_8\text{O}_2\text{S}_3$   $[\text{M}]^+$  1453.66; найдено 1453.72.

**2,2'-((10,11-Бис(2-октилдодецил)-10,11-дигидро-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-е]тиено[2',3':4,5]пирроло[3,2-*g*]тиено[3,2-*b*]индол-2,8-диил)бис(метанилиден))бис(5(6)-бром-3-оксо-2,3-ди-гидро-1*H*-инден-2,1-илиден))дималонитрил (7).** Синтез проводили аналогично ВТРТ. Соединение 5 (0.68 г, 0.72 ммоль) и 2-(5(6)-бром-3-оксо-2,3-дигидро-1*H*-инден-1-илиден)малонитрил (0.41 г, 1.51 ммоль) растворяли в  $\text{CHCl}_3$  (20 мл). После добавления пиридина (2.5 мл) реакционную смесь

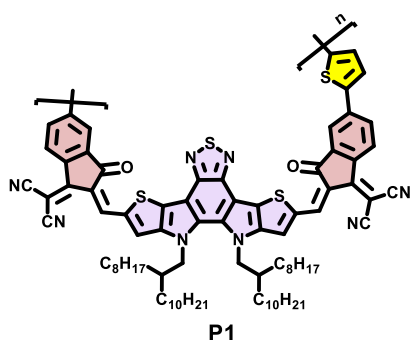


перемешивали в течение ночи при комнатной температуре. Затем добавляли метанол (200 мл) и осажденный продукт отфильтровывали. Очистку осуществляли методом колоночной хроматографии на силикагеле (петролейный эфир:  $\text{CHCl}_3 = 1:1$ , об./об.). Полученный продукт переосаждали метанолом, отфильтровывали и высушивали до постоянной массы. Мономер 7 был получен в виде тёмно-синего порошка (0.84 г, выход 80 %).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.80 (дт,  $J = 14.0$ , 7.2 Гц, 12H); 0.89–1.28 (перекрывающиеся пики, 64H); 2.15 (дкв,  $J = 13.2$ , 6.1 Гц, 2H); 4.56 (д,  $J = 7.9$  Гц, 4H); 7.78 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2H); 7.88 (перекрывающиеся пики, 4H); 8.76 (с, 2H); 8.88 (с, 2H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 14.06; 22.58; 22.62; 22.64; 25.89; 25.93; 29.22; 29.30; 29.45; 29.52;

29.57; 29.58; 29.65; 29.86; 30.59; 30.62; 31.78; 31.86; 38.52; 55.04; 62.48; 69.45; 72.42; 99.93; 113.52; 114.58; 121.32; 122.21; 125.96; 126.00; 126.76; 129.72; 135.73; 135.87; 137.55; 138.16; 138.38; 139.89; 146.48; 147.26; 158.73; 158.93; 185.84. MS MALDI-TOF: рассчитано для  $C_{80}H_{92}Br_2N_8O_2S_3$   $[M]^+$  1453.66; найдено 1453.65.

**Поли[2,2'-((10,11-Бис(2-октилдодецил)-10,11-дигидро[1,2,5]тиадиазоло-[3,4-*e*]тиено[2',3':4,5]пирроло[3,2-*g*]тиено[3,2-*b*]индол-2,8-диил)бис-(метанил-илиден))бис(3-оксо-2,3-дигидро-1*H*-инден-2,1-илиден)-5-тиофен-2-ил**

**дималонитрил] (P1).** Мономер 6 (0.12 г, 0.08 ммоль), 2,5-



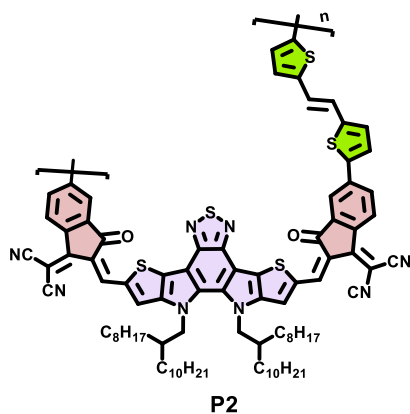
бис(триметилстаннил)тиофен (0.054 г, 0.08 ммоль),  $Pd(PPh_3)_4$  (1.4 мг) и толуол (4 мл) помещали в колбу в инертной атмосфере. Смесь нагревали до кипения с обратным холодильником и перемешивали в течение 6 часов до явного выпадения соединения в осадок. После охлаждения до комнатной

температуры реакционную массу осаждали метанолом (60 мл) и отфильтровывали осадок. Очистку проводили методом экстракции в аппарате Сокслета, последовательно используя следующие растворители: метанол, ацетон, гексан и  $CHCl_3$ .  $CHCl_3$  упаривали на роторном испарителе и проводили переосаждение полимера P1 метанолом. Полученный осадок отфильтровывали и сушили на вакууме до постоянной массы. P1 был получен в виде черного блестящего порошка (90 мг, выход 62 %). ГПХ (ТГФ):  $M_N = 12.1$  кДа,  $M_W = 20.6$  кДа,  $\bar{D} = 1.7$ .  $^1H$  ЯМР (250 МГц,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.78–0.86 (м, 26H); 0.89–1.32 (перекрывающиеся пики, 64H); 2.15–2.23 (шир. с, 2H); 4.50–4.58 (шир. с, 4H); 7.07–7.24 (шир. с, 2H); 7.60–7.71 (шир. с, 3H); 7.79–7.84 (шир. с, 2H); 7.95–8.01 (шир. с, 2H); 8.03–8.13 (шир. с, 2H); 8.51–8.69 (шир. с, 2H); 8.88–8.92 (шир. с, 2H).

**Поли[2,2'-((10,11-Бис(2-октилдодецил)-10,11-дигидро[1,2,5]тиадиазоло-[3,4-*e*]тиено[2',3':4,5]пирроло[3,2-*g*]тиено[3,2-*b*]индол-2,8-диил)бис-(метанил-илиден))бис(3-оксо-2,3-дигидро-1*H*-инден-2,1-илиден)-(5-((*E*)-2-(тиофен-2-**

**ил)винил)тиофен-2-ил)дималонитрил] (P2).** Мономер 6 (0.1 г, 0.07 ммоль), 1,2-бис(5-(триметилстаннил)тиофен-2-ил)этен (0.036 г, 0.07 ммоль),  $Pd(PPh_3)_4$

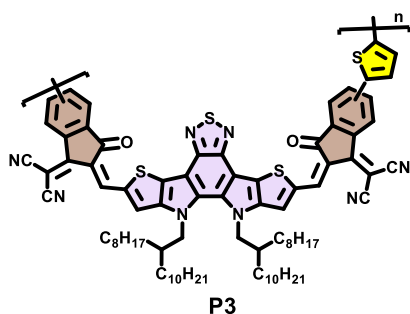




(1.1 мг) и толуол (4 мл) помещали в ампулу с герметичной крышкой. Смесь нагревали до кипения и перемешивали в течение 6 часов до явного выпадения соединения в осадок. После охлаждения до комнатной температуры реакционную массу осаждали метанолом (50 мл) и отфильтровывали осадок. Очистку проводили методом экстракции в

аппарате Сокслета последовательно используя следующие растворители: метанол, ацетон, гексан и  $\text{CHCl}_3$ .  $\text{CHCl}_3$  упаривали на роторном испарителе и проводили переосаждение полимера P2 метанолом. Полученный осадок отфильтровывали и сушили на вакууме до постоянной массы. Продукт был получен в виде тёмно-зелёного порошка (56 мг, выход 54 %). ГПХ (ТГФ):  $M_N = 10.6$  кДа,  $M_W = 13.5$  кДа,  $\bar{D} = 1.27$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.):  $\delta$  0.74–0.85 (м, 32H); 0.88–1.33 (перекрывающиеся пики, 64H); 2.12–2.23 (шир. с, 2H); 4.49–4.58 (шир. с, 4H); 7.07–7.24 (шир. с, 2H); 7.79–8.01 (шир. м, 8H); 8.03–8.13 (шир. м, 2H); 8.51–8.69 (шир. м, 2H); 8.86–8.94 (шир. с, 2H).

**Поли[2,2'-((10,11-Бис(2-октилдодецил)-10,11-дигидро[1,2,5]тиадиазоло-[3,4-*e*]тиено[2',3':4,5]пирроло[3,2-*g*]тиено[3,2-*b*]индол-2,8-диил)бис-(метанилилиден))бис(3-оксо-2,3-дигидро-1*H*-инден-2,1-илиден)-5(6)-тиофен-2-ил)дималонитрил]** (P3). Мономер 7 (0.14 г, 0.096 ммоль), 2,5-

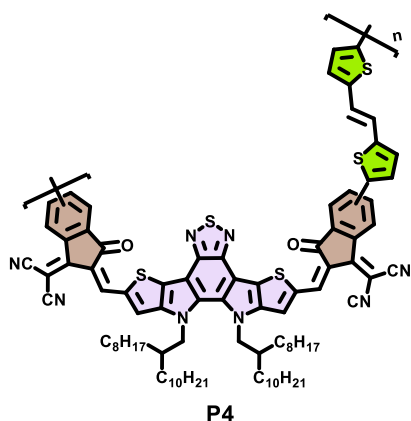


бис(триметилстаннил)тиофен (0.064 г, 0.096 ммоль),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (1.6 мг) и толуол (5 мл) помещали в колбу. Смесь нагревали до кипения с обратным холодильником и перемешивали в течение 4-6 часов до явного выпадения соединения в осадок. После

охлаждения до комнатной температуры реакционную массу осаждали метанолом (60 мл) и отфильтровывали осадок. Очистку проводили методом экстракции в аппарате Сокслета последовательно используя следующие растворители: метанол, ацетон, гексан и  $\text{CHCl}_3$ .  $\text{CHCl}_3$  упаривали на роторном испарителе и проводили переосаждение полимера P3 метанолом. Полученный

осадок отфильтровывали и сушили на вакууме до постоянной массы. Продукт был получен в виде черного порошка (83 мг, выход 60 %). ГПХ (ТГФ):  $M_N = 8.5$  кДа,  $M_W = 18.2$  кДа,  $\bar{D} = 2.14$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.79–0.86 (м, 24Н); 0.89–1.32 (перекрывающиеся пики, 68Н); 2.14–2.23 (шир. с, 2Н); 4.50–4.57 (шир. с, 4Н); 7.06–7.24 (шир. с, 2Н); 7.63–7.72 (шир. с, 4Н); 7.78–7.84 (шир. с, 2Н); 7.96–8.00 (шир. с, 2Н); 8.03–8.14 (шир. с, 2Н); 8.51–8.68 (шир. с, 2Н); 8.89–8.90 (шир. с, 2Н).

**Поли[2,2'-((10,11-Бис(2-октилдодецил)-10,11-дигидро[1,2,5]тиадиазоло-[3,4-*e*]тиено[2',3':4,5]пирроло[3,2-*g*]тиено[3,2-*b*]индол-2,8-диил)бис-(метанил-илиден))бис(3-оксо-2,3-дигидро-1*H*-инден-2,1-илиден)-(5(6)-((*E*)- 2-(тиофен-2-ил)винил)тиофен-2-ил)дималонитрил] (P4).** Мономер 7 (0.1 г, 0.07

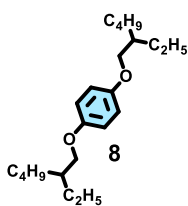


ммоль), 1,2-бис(5-(триметилстаннил)-тиофен-2-ил)этен (0.036 г, 0.07 ммоль),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (1.2 мг) и толуол (4 мл) помещали в ампулу с герметичной крышкой. Смесь нагревали до кипения и перемешивали в течение 6 часов до явного выпадения соединения в осадок. После охлаждения до комнатной температуры реакционную массу

осаждали метанолом (50 мл) и отфильтровывали осадок. Очистку проводили методом экстракции в аппарате Сокслета последовательно используя следующие растворители: метанол, ацетон, гексан и  $\text{CHCl}_3$ .  $\text{CHCl}_3$  упаривали на роторном испарителе и проводили переосаждение полимера P4 метанолом. Полученный осадок отфильтровывали и сушили на вакууме до постоянной массы. Продукт был получен в виде тёмно-зелёного порошка (51 мг, выход 50 %). ГПХ (ТГФ):  $M_N = 7.1$  кДа,  $M_W = 10.6$  кДа,  $\bar{D} = 1.49$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.75–0.85 (м, 32Н); 0.88–1.33 (перекрывающиеся пики, 64Н); 2.12–2.25 (шир. с, 2Н); 4.49–4.58 (шир. с, 4Н); 7.08–7.24 (шир. с, 2Н); 7.80–8.02 (шир. м, 8Н); 8.04–8.14 (шир. м, 2Н); 8.50–8.69 (шир. м, 2Н); 8.85–8.93 (шир. с, 2Н).

**1,4-Бис((2-этилгексил)окси)бензол (8).** Гидрохинон (0.20 г, 1.82 ммоль), 2-бромэтилгексил (1.4 г, 7.26 ммоль) и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1.0 г, 7.26 ммоль) растворяли в

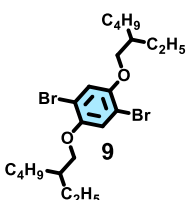




ДМФА (20 мл) в инертной атмосфере. Реакционную смесь перемешивали при 90 °С в течение 72 часов. После охлаждения выливали смесь в воду и экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times 100$  мл).

Объединенную органическую фазу промывали водой, сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали досуха. Очистку осуществляли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – петролейный эфир). Соединение 8 было получено в виде бесцветной жидкости (2.09 г, выход 86 %).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.85–0.95 (м, 12H); 1.20–1.45 (м, 16H); 1.45–1.70 (м, 4H); 3.74 (д,  $J = 5.5$  Гц, 4H); 6.80 (с, 4H).

**1,4-Дибром-2,5-бис((2-этилгексил)окси)бензол (9).** Соединение 8 (1.50 г, 4.48

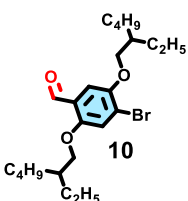


ммоль) растворяли в  $\text{CHCl}_3$  (45 мл). Смесь охлаждали до 0 °С и добавляли по каплям молекулярный бром (1.43 г, 8.97 ммоль).

Реакционную массу перемешивали при 0 °С 1 час, затем при комнатной температуре 8 часов в темноте. Далее смесь

переносили в делительную воронку, обрабатывали насыщенным раствором тиосульфата натрия (150 мл) и экстрагировали  $\text{CHCl}_3$  ( $3 \times 100$  мл). Органическую фазу сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , упаривали и очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – петролейный эфир). Чистые фракции упаривали при пониженном давлении до постоянной массы. Соединение 9 было получено в виде бесцветной жидкости (4.8 г, выход 98 %).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.86–0.98 (м, 12H); 1.24–1.44 (м, 12H); 1.45–1.56 (м, 12H); 1.74 (м, 2H); 3.83 (д,  $J = 5.6$  Гц, 4H); 7.08 (с, 2H).

**4-Бром-2,5-бис((2-этилгексил)окси)бензальдегид (10).** Соединение 9 (2.0 г,

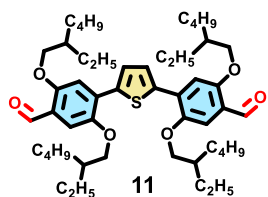


4.1 ммоль) растворяли в сухом ТГФ (15 мл) в трехгорлой колбе в инертной атмосфере. Раствор охлаждали до –78 °С и по каплям добавляли  $n\text{-BuLi}$  (1.6 М раствор, 2.56 мл, 4.1 ммоль). Смесь перемешивали при –78 °С в течение 1 часа, затем добавляли

ДМФА (0.3 г, 4.5 ммоль) и перемешивали при той же температуре еще 20 минут. Затем реакционной массе давали самопроизвольно нагреться до комнатной температуры и нейтрализовали 1 М раствором  $\text{HCl}$  (4.1 мл). Смесь промывали

водой и экстрагировали Et<sub>2</sub>O (3 × 50 мл). Объединенную органическую фазу сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, упаривали и очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (петролейный эфир: CHCl<sub>3</sub> = 5:1, об./об.). Соединение 10 было получено в виде бесцветной жидкости (1.7 г, выход 95 %). <sup>1</sup>H ЯМР (250 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 0.86–0.99 (м, 12H); 1.27–1.42 (м, 12H); 1.43–1.53 (м, 4H); 1.77 (кв, *J* = 6.1 Гц, 2H); 3.90 (т, *J* = 5.6 Гц, 4H); 7.23 (с, 1H); 7.31 (с, 1H); 10.42 (с, 1H).

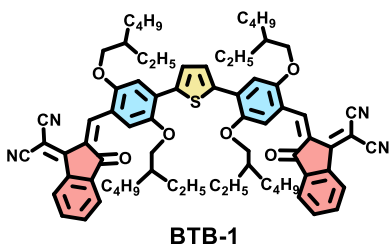
**4,4'-(Тиофен-2,5-диил)бис(2,5-бис((2-этилгексил)окси)бензальдегид) (11).**



В пробирку для микроволнового синтеза помещали тиофен (0.05 г, 0.62 ммоль), соединение 10 (0.6 г, 1.36 ммоль), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.12 г, 0.88 ммоль), PivOH (0.03 г, 0.31 ммоль), PCy<sub>3</sub>·HBF<sub>4</sub> (0.02 г, 0.06 ммоль) и Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.04 г, 0.03 ммоль). Добавляли толуол (5 мл) и ДМФА (0.7 мл). Закрывали ампулу и загружали в микроволновый реактор.

Реакцию проводили при перемешивании при 110 °С в течение 8 часов. После охлаждения смесь фильтровали, упаривали и очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (толуол:петролейный эфир = 1:5, об./об.). Соединение 11 было получено в виде ярко-жёлтой вязкой жидкости (0.35 г, выход 70 %). <sup>1</sup>H ЯМР (250 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 0.80–1.00 (м, 24H); 1.21–1.41 (м, 24H); 1.42–1.67 (м, 8H); 1.83 (гепт, *J* = 6.0 Гц, 4H); 4.01 (д, *J* = 5.3 Гц, 8H); 7.31 (с, 2H); 7.43 (с, 2H); 7.72 (с, 2H); 10.47 (с, 2H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 11.08; 11.13; 13.98; 22.92; 22.94; 23.93; 24.04; 28.96; 29.04; 30.56; 39.38; 39.51; 71.16; 71.45; 110.17; 111.95; 123.67; 127.99; 130.27; 139.83; 149.56; 156.01; 188.82. MS MALDI-TOF: рассчитано для C<sub>50</sub>H<sub>76</sub>O<sub>6</sub>S [M]<sup>+</sup> 804.54; найдено 804.84.

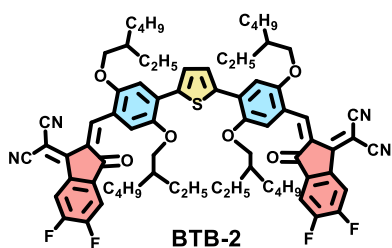
**2,2'-((тиофен-2,5-диил-бис(2,5-бис((2-этил-гексил)окси)-4,1-фенилен))бис-(метанеилилиден))бис(3-оксо-2,3-дигидро-1H-инден-2,1-диилиден))дималонитрил (ВТВ-1).**



Соединение 11 (0.16 г, 0.20 ммоль) и 1,1-дициановинил-3-инданон (0.16 г, 0.80 ммоль) растворяли в CHCl<sub>3</sub> (5 мл) в инертной атмосфере. После добавления пиридина (0.4 мл) реакционную смесь перемешивали в течение ночи при комнатной температуре. Затем добавляли метанол (100 мл) и осажденный продукт отфильтровывали. Очистку

осуществляли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент –  $\text{CHCl}_3$ ). После удаления растворителя продукт переосаждали в метаноле, фильтровали и сушили при пониженном давлении до постоянной массы. Чистый ВТВ-1 был получен в виде тёмно-синего порошка (0.16 г, выход 69 %).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.78–1.02 (перекрывающиеся пики, 24H); 1.22–1.42 (перекрывающиеся пики, 24H); 1.45–1.71 (перекрывающиеся пики, 8H); 2.17–2.24 (перекрывающиеся пики, 4H); 4.00 (д,  $J = 5.7$  Гц, 4H); 4.18 (д,  $J = 5.2$  Гц, 4H); 7.25 (с, 2H); 7.78 (тд,  $J = 7.0, 1.5$  Гц, 4H); 7.82 (с, 2H); 7.94 (дд,  $J_1 = 7.0, J_2 = 1.6$  Гц, 2H); 8.40 (с, 2H); 8.69 (дд,  $J_1 = 7.0, J_2 = 1.6$  Гц, 2H); 9.09 (с, 2H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 11.65; 11.89; 14.69; 23.25; 23.59; 23.65; 27.78; 32.47; 39.87; 40.11; 71.80; 72.19; 72.36; 110.41; 114.52; 115.22; 118.54; 122.10; 124.73; 125.65; 128.56; 129.26; 130.30; 130.58; 131.53; 135.14; 135.79; 138.07; 140.23; 141.52; 142.32; 149.29; 155.69; 163.31; 176.04; 187.23. MS MALDI-TOF: рассчитано для  $\text{C}_{74}\text{H}_{84}\text{N}_4\text{O}_6\text{S} [\text{M}]^+$  1156.61; найдено 1157.08. ИК ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3125–3050 (C–H тиофен), 2960–2850 (C–H алк.), 2225 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1710 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1600–1300 (C=C аром.), 1260 (C–O–C). Элементный анализ: рассчитано для  $\text{C}_{74}\text{H}_{84}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}$ : C, 76.78; H, 7.31; N, 4.84; найдено: C, 76.55; H, 7.38; N, 4.69.

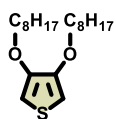
**2,2'-(Тиофен-2,5-диил)бис(2,5-бис((2-этил-гексил)окси)-4,1-фенилен)) бис(метанил-илиден))бис(5,6-дифтор-3-оксо-2,3-дигидро-1H-инден-2,1-диилиден))дималононитрил (ВТВ-2).** Синтез проводили аналогично ВТВ-1.



Соединение 11 (0.15 г, 0.19 ммоль) и 2-(5,6-дифтор-3-оксо-2,3-дигидро-1H-инден-1-илиден)малононитрил (0.12 г, 0.52 ммоль) растворяли в  $\text{CHCl}_3$  (5 мл) в инертной атмосфере. После добавления пиридина (0.4 мл) реакционную смесь перемешивали в течение ночи при комнатной температуре. Затем добавляли метанол (100 мл) и осажденный продукт фильтровали. Очистку осуществляли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент –  $\text{CHCl}_3$ ). После удаления растворителя продукт переосаждали в метаноле, фильтровали и сушили при пониженном давлении до постоянной массы. Чистый ВТВ-2 был получен в виде тёмно-синего порошка

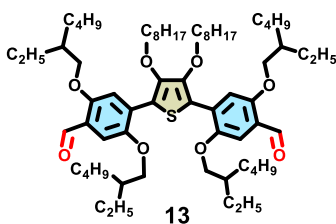
(0.17 г, выход 74 %).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.76–1.05 (перекрывающиеся пики, 24H); 1.19–1.43 (перекрывающиеся пики, 24H); 1.44–1.75 (перекрывающиеся пики, 8H); 1.94 (гепт.,  $J = 6.1$  Гц, 4H); 4.03 (д,  $J = 5.8$  Гц, 4H); 4.18 (д,  $J = 5.2$  Гц, 4H); 7.26 (с, 3H); 7.71 (т,  $J = 7.6$  Гц, 2H); 7.85 (с, 2H); 8.42 (с, 2H); 8.53 (дд,  $J_1 = 9.9$ ,  $J_2 = 6.4$  Гц, 2H); 9.12 (с, 2H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 11.02; 11.26; 14.11; 23.02; 23.07; 23.82; 24.22; 29.09; 29.15; 29.69; 39.22; 39.47; 71.70; 71.79; 71.91; 109.73; 112.84; 113.08; 113.47; 114.24; 114.45; 114.75; 117.83; 121.35; 126.80; 128.98; 131.52; 135.08; 135.17; 136.22; 136.29; 136.34; 141.08; 148.73; 152.72; 152.91; 155.48; 156.20; 156.38; 160.40; 184.42. MS MALDI-TOF: рассчитано для  $\text{C}_{74}\text{H}_{80}\text{F}_4\text{N}_4\text{O}_6\text{S}$   $[\text{M}]^+$  1227.99; найдено 1228.57. ИК ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3190–3015 (C–H тиофен); 2960–2850 (C–H алк.); 2225 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ); 1715 (C=O); 1620–1300 (C=C аром.); 1275 (C–O–C). Элементный анализ: рассчитано для  $\text{C}_{74}\text{H}_{80}\text{F}_4\text{N}_4\text{O}_6\text{S}$ : C, 72.29; H, 6.56; N, 4.56; найдено: C, 73.01; H, 6.98; N, 4.33.

**3,4-Бис(октилокси)тиофен (12).** 3,4-Диметокситиофен (2.0 г, 13.87 ммоль) и 1-октанол (4.34 г, 33.29 ммоль) растворяли в сухом толуоле (60 мл) в инертной атмосфере. Добавляли *n*-TsOH (0.8 г, 2.8 ммоль) и кипятили с обратным холодильником в течение 48 часов. После охлаждения



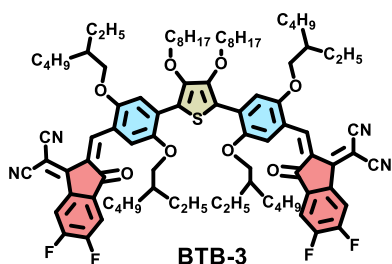
реакционную смесь обрабатывали водой и экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times 50$  мл). Органическую фазу сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , упаривали и очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – петролейный эфир). Соединение 12 было получено в виде белого твердого вещества (4.9 г, выход 96 %).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.82–0.94 (м, 6H); 1.28 (перекрывающиеся пики, 20H); 1.81 (пент., 4H); 3.94 (т,  $J = 6.8$  Гц, 4H); 6.16 (с, 2H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 14.26; 22.82; 26.12; 29.14; 29.41; 29.51; 31.96; 70.72; 96.93; 147.67.

**4,4'-(3,4-бис(октилокси)тиофен-2,5-диил)бис(2,5-бис((2-этилгексил)окси)-бензальдегид) (13).** В пробирку для микроволнового синтеза помещали 3,4-бис(октилокси)тиофен (0.25 г, 0.68 ммоль), соединение 10 (0.62 г, 1.4 ммоль),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.13 г, 0.97 ммоль),  $\text{PivOH}$  (0.04 г, 0.34 ммоль),



РCu<sub>3</sub>·HBF<sub>4</sub> (0.03 г, 0.07 ммоль) и Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.05 г, 0.05 ммоль). Добавляли толуол (8 мл) и ДМФА (1.6 мл). Закрывали ампулу и загружали в микроволновый реактор. Реакцию проводили при перемешивании при 110 °С в течение 6 часов. После охлаждения смесь фильтровали, упаривали и очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (петролейный эфир: CHCl<sub>3</sub> = 5:1, об./об.). Соединение 13 было получено в виде ярко-жёлтой вязкой жидкости (0.45 г, выход 72 %). <sup>1</sup>H ЯМР (250 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 0.77–1.00 (перекрывающиеся пики, 30H); 1.17–1.53 (перекрывающиеся пики, 52H); 1.59–1.92 (перекрывающиеся пики, 8H); 3.85–4.00 (перекрывающиеся пики, 12H); 7.37 (s, 2H); 7.66 (s, 2H); 10.47 (s, 2H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 11.07; 13.93; 14.08; 22.91; 22.94; 23.86; 27.44; 28.66; 29.44; 29.59; 30.06; 32.28; 40.51; 70.19; 73.45; 74.65; 110.21; 111.09; 114.45; 123.26; 123.99; 151.17; 151.83; 154.71; 189.12. MS MALDI-TOF: рассчитано для C<sub>50</sub>H<sub>76</sub>O<sub>6</sub>S [M]<sup>+</sup> 1060.78; найдено 1060.89

**2,2'-(((3,4-бис(октилокси)тиофен-2,5-диил)бис(2,5-бис((2-этилгексил) окси)-4,1-фенилен))бис(метанилилиден))бис(5,6-дифтор-3-оксо-2,3-дигидро-1H-инден-2,1-диилиден))дималононитрил (ВТВ-3). Синтез проводили**



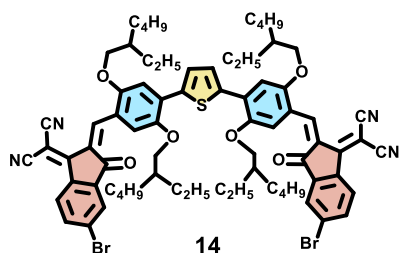
аналогично ВТВ-1. Соединение 13 (0.12 г, 0.11 ммоль) и 2-(5,6-дифтор-3-оксо-2,3-дигидро-1H-инден-1-илиден)малононитрил (0.06 г, 0.24 ммоль) растворяли в  $\text{CHCl}_3$  (5 мл) в инертной атмосфере. После добавления пиридина (0.4 мл) реакционную смесь перемешивали в течение ночи при комнатной температуре. Затем добавляли метанол (50 мл) и осажденный продукт фильтровали. Очищали соединение методом колоночной хроматографии на силикагеле (петролейный эфир:  $\text{CHCl}_3$  = 1:2, об./об.). После удаления растворителя продукт переосаждали в метаноле, фильтровали и сушили при пониженном давлении до постоянной массы. Чистый ВТВ-3 был получен в виде тёмно-синего порошка (0.14 г, выход 86 %).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.):  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.77–1.01 (перекрывающиеся пики, 30H); 1.18–1.53 (перекрывающиеся пики,

52H); 1.49–1.82 (перекрывающиеся пики, 8H); 3.93–4.20 (перекрывающиеся пики, 12H); 7.65–7.86 (перекрывающиеся пики, 4H); 8.33 (м,  $J = 7.4$  Гц, 2H); 8.49–8.61 (м, 2H); 9.14 (с, 2H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 11.15; 14.26; 22.79; 23.18; 23.98; 26.23; 29.18; 29.23; 29.45; 29.67; 29.85; 30.63; 31.98; 39.26; 39.34; 71.75; 72.04; 72.36; 73.84; 112.29; 113.00; 113.24; 113.69; 114.45; 114.60; 114.91; 117.42; 121.01; 122.41; 126.72; 131.90; 135.25; 136.45; 142.62; 148.85; 149.02; 152.88; 153.07; 155.69; 156.38; 160.82; 184.55. MS MALDI-TOF: рассчитано для  $\text{C}_{90}\text{H}_{112}\text{F}_4\text{N}_4\text{O}_8\text{S}$   $[\text{M}]^+$  1484.81; найдено 1485.96. Элементный анализ: рассчитано для  $\text{C}_{90}\text{H}_{112}\text{F}_4\text{N}_4\text{O}_8\text{S}$ : С, 72.75; Н, 7.60; N, 3.77; найдено: С, 72.91; Н, 7.78; N, 4.03.

**2,2'-((Тиофен-2,5-диил)бис(2,5-бис((2-этилгексил)окси)-4,1-фенилен))**

**бис(метанилилиден))бис(5-бром-3-оксо-2,3-дигидро-1H-инден-2,1-**

**дилиден))дималононитрил (14).** Синтез проводили аналогично ВТВ-1.

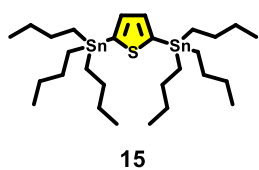


Соединение 11 (0.28 г, 0.3 ммоль), 2-(5-бром-3-оксо-2,3-дигидро-1H-инден-1-илиден)малононитрил (0.23 г, 0.8 ммоль) растворяли в  $\text{CHCl}_3$  (8 мл). Медленно добавили пиридином (0.4 мл) и перемешивание 8 часов.

После окончания реакции очистку осуществляли методом колоночной хроматографией на силикагеле (элюент –  $\text{CHCl}_3$ ). Продукт переосаждали в метаноле, фильтровали и сушили при пониженном давлении до постоянной массы. Чистый мономер 14 был получен в виде тёмного порошка (0.4 г, выход 88 %).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.89–0.96 (перекрывающиеся пики, 24H); 1.23–1.72 (перекрывающиеся пики 32H); 1.92 (гепт,  $J = 5.7$  Гц, 4H); 4.02 (д,  $J = 5.7$  Гц, 4H); 4.18 (д,  $J = 5.2$  Гц, 4H); 7.26 (с, 2H); 7.77–7.93 (м, 4H); 8.06 (д,  $J = 2.1$  Гц, 2H); 8.39 (с, 2H); 8.55 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2H); 9.13 (с, 2H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 13.80; 20.04; 21.07; 22.39; 28.81; 31.04; 31.52; 35.57; 76.61; 126.00; 127.97; 128.70; 128.86; 129.13; 131.04; 131.85; 133.19; 135.15; 136.15; 137.34; 138.64; 139.59; 144.05; 144.99; 152.09; 183.31. MS MALDI-TOF: рассчитано для  $\text{C}_{74}\text{H}_{80}\text{F}_4\text{N}_4\text{O}_6\text{S}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  1314.43; найдено 1315.46.



**2,5-Бис(трибутилстаннил)тиофен (15).** В трехгорлую колбу, помещали тиофен



(0.72 г, 8.6 ммоль) и *N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамин (TMEDA, 2.3 г, 19.8 ммоль). Смесь охлаждали до 0 °С и по

каплям при перемешивании добавляли *n*-BuLi (1.6 М раствор,

11.75 мл, 18.8 ммоль). После добавления реакционную массу нагревали до 65 °С

и выдерживали при этой температуре в течение 1 часа. Затем смесь вновь

охлаждали до 0 °С, добавляли ТГФ (15 мл) и охлаждали до –78 °С. При

постоянном перемешивании добавляли (SnBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O (11.25 г, 18.8 ммоль).

Реакционную смесь перемешивали при –78 °С в течение 20 минут, затем

медленно нагревали до комнатной температуры и выдерживали еще 2 часа.

Реакцию останавливали добавлением насыщенного раствора NaCl (20 мл).

Органический слой отделяли, водную фазу экстрагировали Et<sub>2</sub>O (3 × 30 мл).

Объединенную органическую фазу сушили над безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали

на роторном испарителе. Остаток промывали холодным метанолом (3 × 100 мл),

декантировали и сушили при пониженном давлении до постоянной массы.

Продукт был получен в виде светло-жёлтой маслянистой жидкости (4.98 г,

выход 88 %). <sup>1</sup>H ЯМР (250 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 0.89 (т, *J* = 7.3 Гц, 24H); 1.03–

1.16 (м, 12H); 1.35 (геп., *J* = 7.2 Гц, 12H); 1.48–1.64 (перекрывающиеся пики,

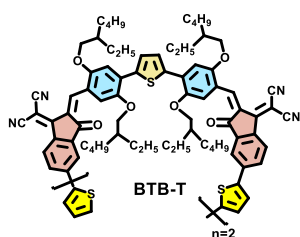
12H); 7.34 (с, 2H). MS MALDI-TOF: рассчитано для C<sub>28</sub>H<sub>56</sub>SSn<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup> 662.23;

найдено 662.24.

**Поли[2,2'-((2*Z*,2'*Z*)-((тиофен-2,5-диил-*бис*(2,5-*бис*((2-этилгексил)окси)-4,1-**

**фенилен))*бис*(метанилилиден))*бис*(3-оксо-5-(тиофен-2-ил)-2,3-дигидро-1*H*-**

**инден-2,1-диилиден))дималонитрил] (ВТВ-Т).** Мономер 14 (0.13 г, 0.10



ммоль), 2,5-*бис*(трибутилстаннил)тиофен (0.07 г, 0.10

ммоль), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (5.3 мг) и трис(*o*-анизил)фосфин (6.8 мг)

помещали в пробирку Шленка. Добавляли толуол (2.5 мл)

и реакционную смесь нагревали до 110 °С в течение 6

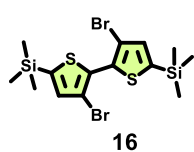
часов. После охлаждения до комнатной температуры реакционную массу

осаждали метанолом (60 мл) и фильтровали осадок. Очистку проводили

методом экстракции в аппарате Сокслета, последовательно используя

следующие растворители: метанол, ацетон, гексан и  $\text{CHCl}_3$ .  $\text{CHCl}_3$  упаривали на ротормном испарителе. Полученный осадок дополнительно очищали пропусканием через слой силикагеля (элюент – хлороформ) и сушили при пониженном давлении до постоянной массы. ВТВ-Т был получен в виде черного порошка (0.05 г, выход 48 %). ГПХ (ТГФ):  $M_N = 2.4$  кДа,  $M_W = 2.9$  кДа,  $D = 1.2$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.67 (д,  $J = 12.6$  Гц, 1H); 0.82–1.14 (шир. с, 12H); 1.17–2.16 (шир. с, 12H); 2.52 (шир. с, 1H); 3.80–4.23 (шир. с, 2H); 4.27–4.64 (шир. с, 2H); 6.82–7.17 (шир. с, 1H); 7.52–7.76 (шир. с, 3H); 7.85 (шир. с, 1H); 8.30–8.69 (шир. с, 1H); 8.86–8.92 (шир. с, 1H). ИК ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3550–3200 (O-H), 3225–3050 (C-H тиофен), 2960–2850 (C-H алк.), 2230 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1710 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1690–1100 ( $\text{C}=\text{C}$  аром., C-O-C). Элементный анализ: рассчитано для  $(\text{C}_{78}\text{H}_{86}\text{N}_4\text{O}_6\text{S})_n$ : C, 75.57; H, 6.99; N, 4.52; найдено: C, 75.89; H, 6.82; N, 4.99.

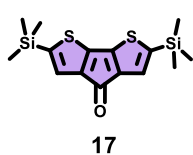
**(3,3'-Дибром-[2,2'-битиофен]-5,5'-диил)бис(триметилсилан) (16).**



В трёхгорную колбу помещали 3,3',5,5'-тетрабром-2,2'-битиофен (10 г, 20.75 ммоль), добавляли ТГФ (100 мл) и охлаждали смесь до  $-78^\circ\text{C}$ . Поддерживая температурный режим, медленно добавляли  $n\text{-BuLi}$  (2.5 М раствор, 17.4 мл, 43.58 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при  $-78^\circ\text{C}$  в течение 1 часа. Затем при той же температуре медленно добавляли  $\text{Me}_3\text{SiH}$  (4.73 г, 43.58 ммоль). После добавления перемешивание продолжали при  $-78^\circ\text{C}$  еще 1 час, далее охлаждение убирали, и смесь самопроизвольно нагревалась до комнатной температуры. Смесь промывали водой и экстрагировали  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 150$  мл). Объединенную органическую фазу сушили над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали на ротормном испарителе. Продукт перекристаллизовывали из этанола, фильтровали и сушили при пониженном давлении до постоянной массы. Чистое соединение было получено в виде белых кристаллов (9.7 г, выход 99 %).  $T_{\text{пл}} = 85.4^\circ\text{C}$  (лит.  $T_{\text{пл}} = 86^\circ\text{C}$ ).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.33 (с, 18H); 7.15 (с, 2H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): -0.39; 112.9; 133.9; 137.0; 142.9.

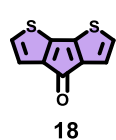


**2,6-бис(триметилсилил)циклонента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен-4-он (17).**



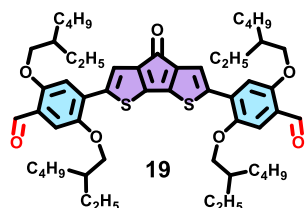
В трёхгорную колбу помещали 3,3'-дибром-5,5'-бис(триметилсилил)-2,2'-битиофен (3.5 г, 7.5 ммоль) и Et<sub>2</sub>O (140 мл). Смесь охлаждали до –50 °С и при перемешивании медленно добавили *n*-BuLi (2.5 М раствор, 6 мл, 14.9 ммоль). Давали раствору нагреться до –20 °С и перемешивали при этой температуре в течение 1 часа. Затем при –20 °С добавляли TMEDA (2.5 мл, 16.4 ммоль) и перемешивали еще 30 минут. После охлаждения до –30 °С медленно прикапывали раствор *N,N*-диметилкарбамоилхлорида (0.84 г, 7.8 ммоль). Убирали охлаждение и перемешивали смесь в течение ночи. Затем обрабатывали насыщенным раствором NH<sub>4</sub>Cl (300 мл) в воде и экстрагировали Et<sub>2</sub>O (3 × 100 мл). После удаления растворителя продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол). В результате было получено твердое соединение красно-бардового цвета (2.06 г, выход 82 %). Т. пл. = 82 °С. <sup>1</sup>H ЯМР (250 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 0.31 (с, 18H); 7.07 (с, 2H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): –0.24; 127.10; 144.14; 144.88; 154.33; 183.12.

**4H-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен-4-он (18).**



Соединение 17 (0.6 г, 1.8 ммоль) растворяли в CHCl<sub>3</sub> (10 мл). При комнатной температуре добавляли трифторуксусную кислоту (0.55 мл, 7.1 ммоль), и раствор перемешивали в течение 1 часа. Затем смесь промывали водным раствором NaHCO<sub>3</sub> и экстрагировали CHCl<sub>3</sub> (3 × 50 мл), высушивали над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После удаления растворителя при пониженном давлении остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:петролейный эфир = 1:1, об./об.). Чистые фракции упаривали и высушивали до постоянной массы. Соединение 17 было получено в виде порошка фиолетового цвета (0.34 г, выход 99 %). <sup>1</sup>H ЯМР (250 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 6.98 (д, *J* = 4.8 Гц, 2H); 7.03 (д, *J* = 4.8 Гц, 2H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 121.9; 128.3; 141.7; 151.8; 188.6.

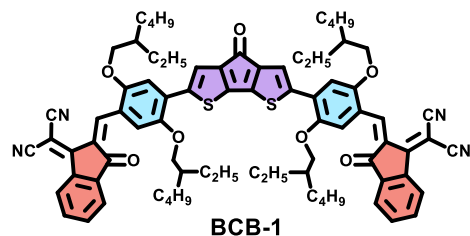
**4,4'-(4-Оксо-4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен-2,6-диил)бис(2,5-бис((2-этилгексил)окси)бензальдегид) (19).** Соединение 18 (0.12 г, 0.66 ммоль),



соединение 10 (0.6 г, 1.36 ммоль),  $K_2CO_3$  (0.13 г, 0.94 ммоль),  $PivOH$  (0.03 г, 0.33 ммоль),  $PCu_3 \cdot HBF_4$  (0.02 г, 0.07 ммоль) и  $Pd(PPh_3)_4$  (0.04 г, 0.03 ммоль) помещали в двугорлую колбу в инертной атмосфере. Добавляли

толуол (6 мл) и ДМФА (1.25 мл). Реакционную смесь перемешивали при 110 °С в течение 4 часов. После охлаждения смесь фильтровали, упаривали и очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (толуол:петролейный эфир = 1:5, об./об.). Соединение 7 было получено в виде коричневого твердого вещества (0.47 г, выход 78 %).  $^1H$  ЯМР (250 МГц,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.87–1.02 (м, 24H); 1.25–1.41 (м, 24H); 1.44–1.64 (м, 8H); 1.86 (дп,  $J = 23.1, 6.0$  Гц, 4H); 4.03 (дд,  $J = 11.0, 5.7$  Гц, 8H); 7.23 (с, 2H); 7.43 (с, 2H); 7.51 (с, 2H); 10.46 (с, 2H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 11.12; 11.28; 14.16; 14.24; 23.20; 23.24; 24.13; 24.31; 29.29; 30.69; 30.88; 39.46; 39.62; 72.26; 72.86; 72.99; 108.98; 112.95; 113.20; 113.59; 114.30; 114.70; 114.99; 118.20; 120.90; 121.88; 127.17; 131.06; 135.41; 136.54; 141.52. MS MALDI-TOF: рассчитано для  $C_{79}H_{80}F_4N_4O_7S_2$   $[M]^+$  912.50; найдено 912.88.

**2,2'-(((4-Оксо-4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен-2,6-диил)бис(2,5-бис((2-этилгексил)окси)-4,1-фенилен))бис(метанилилиден))бис(3-оксо-2,3-дигидро-1*H*-инден-2,1-диилиден))дималонитрил (BCB-1).** Синтез

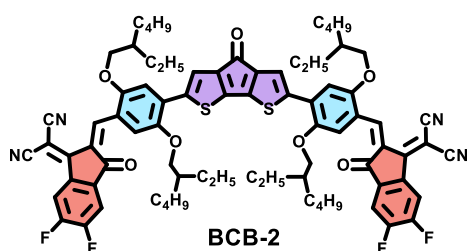


проводили аналогично ВТВ-1. Соединение 19 (0.2 г, 0.22 ммоль) и 1,1-дициановинил-3-инданон (0.17 г, 0.88 ммоль) растворяли в  $CHCl_3$  (8 мл) в инертной атмосфере. После добавления

пиридина (0.6 мл) реакционную смесь перемешивали в течение ночи при комнатной температуре. Затем в реакционную массу добавляли метанол (150 мл) и осажденный продукт фильтровали. Очистку осуществляли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент –  $CHCl_3$ ). После удаления растворителя продукт переосаждали метанолом, фильтровывали и сушили до

постоянной массы. ВCB-1 был получен в виде темного твердого вещества (0.22 г, выход 78 %).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.87–1.07 (м, 24H); 1.18–1.54 (м, 24H); 1.59–1.71 (м, 8H); 1.84–2.04 (м, 4H); 3.97 (д,  $J = 6.7$  Гц, 4H); 4.19 (д,  $J = 5.7$  Гц, 4H); 7.15 (с, 2H); 7.58 (с, 2H); 7.72–7.83 (м, 4H); 7.93 (д,  $J = 6.7$  Гц, 2H); 8.40 (с, 2H); 8.69 (д,  $J = 7.4$  Гц, 2H); 9.06 (с, 2H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 11.17; 11.38; 14.27; 14.28; 23.20; 23.99; 24.21; 29.24; 29.25; 30.59; 30.79; 39.34; 39.52; 71.54; 72.19; 72.52; 108.59; 114.04; 114.73; 118.03; 120.50; 121.81; 124.31; 125.27; 128.30; 130.24; 134.73; 135.44; 137.60; 139.82; 141.51; 142.25; 142.33; 147.89; 152.13; 155.22; 162.65; 186.80. MS MALDI-TOF: рассчитано для  $\text{C}_{79}\text{H}_{84}\text{N}_4\text{O}_7\text{S}_2$   $[\text{M}]^+$  1264.58; найдено 1264.62.

**2,2'-((2Z,2'Z)-(((4-Оксо-4H-циклопента[2,1-b:3,4-b']дитиофен-2,6-диил) бис(2,5-бис((2-этилгексил)окси)-4,1-фенилен))бис(метанилилиден))-бис(5,6-дифтор-3-оксо-2,3-дигидро-1H-инден-2,1-диилиден))дималонитрил**



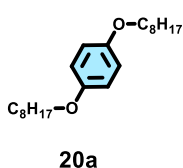
**(VCB-2).** Синтез проводили аналогично ВCB-1.

Соединение 7 (0.16 г, 0.17 ммоль) и 2-(5,6-дифтор-3-оксо-2,3-дигидро-1H-инден-1-илиден)малонитрил (0.11 г, 0.48 ммоль) растворяли в  $\text{CHCl}_3$  (5 мл) в инертной атмосфере.

После добавления пиридина (0.4 мл) реакционную смесь перемешивали в течение ночи при комнатной температуре. Затем в реакционную массу добавляли метанол (150 мл) и осажженный продукт фильтровали. Очистку осуществляли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент –  $\text{CHCl}_3$ ). После удаления растворителя продукт переосаждали метанолом, фильтровывали и сушили до постоянной массы. ВCB-2 был получен в виде темного твердого вещества (0.17 г, выход 72 %).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.89–1.07 (м, 24H); 1.25–1.44 (м, 24H); 1.45–1.72 (м, 8H); 1.96 (дп,  $J = 15.4$ , 6.1 Гц, 4H); 3.99 (д,  $J = 6.0$  Гц, 4H); 4.16 (д,  $J = 5.8$  Гц, 4H); 7.12 (с, 2H); 7.55 (с, 2H); 7.68 (т,  $J = 7.6$  Гц, 2H); 8.45 (с, 2H); 8.49 (дд,  $J = 10.0$ , 6.5 Гц, 2H); 9.06 (с, 2H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 11.26; 11.34; 14.12; 14.17; 23.17; 24.33; 29.27; 29.36; 30.92; 39.76; 39.93; 72.18; 72.79; 110.90; 111.47; 120.61; 124.64;

129.91; 141.88; 142.09; 149.31; 151.38; 156.40; 183.07; 188.64. MS MALDI-TOF: рассчитано для  $C_{79}H_{80}F_4N_4O_7S_2$   $[M]^+$  1341.55; найдено 1341.46.

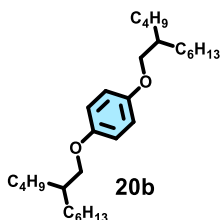
**1,4-Бис(октилокси)бензол (20a).** Гидрохинон (3.0 г, 27.24 ммоль), 1-бромоктан



(13.2 г, 68.11 ммоль),  $K_2CO_3$  (11.19 г, 81.72 ммоль) и ДМФА (60 мл) помещали в трехгорлую колбу в инертной атмосфере.

Реакционную смесь нагревали до 90 °С и перемешивали в течение 72 часов. После охлаждения до комнатной температуры реакционную массу промывали водой до нейтрального pH и экстрагировали  $CH_2Cl_2$  ( $3 \times 150$  мл). Объединенную органическую фазу сушили над  $Na_2SO_4$  и упаривали на роторном испарителе. Очистку проводили вакуумной перегонкой при пониженном давлении. Продукт был получен в виде белого твердого соединения (8.12 г, выход 89 %).  $T_{пл}$  56–58 °С.  $^1H$  ЯМР (250 МГц,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.88 (т,  $J = 6.6$  Гц, 6H); 1.27–1.34 (м, 20H); 1.65–1.74 (м, 4H); 3.90 (т,  $J = 6.0$  Гц, 4H); 6.82 (с, 4H).

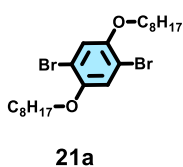
**1,4-Бис((2-этилгексил)окси)бензол (20b).** Гидрохинон (1 г, 9.08 ммоль), 2-



бромбутилоктил (5.9 г, 23.61 ммоль) и  $K_2CO_3$  (3.77 г, 27.24 ммоль) растворяли в ДМФА (30 мл) в двугорлой колбе в инертной атмосфере. Реакционную смесь перемешивали при 90 °С в течение 72 часов. После охлаждения реакционную массу

промывали водой до нейтрального pH и экстрагировали  $CH_2Cl_2$  ( $3 \times 100$  мл). Объединенную органическую фазу промывали водой, сушили над  $Na_2SO_4$  и упаривали на роторном испарителе. Очистку осуществляли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – петролейный эфир). Соединение 8 было получено в виде бесцветной жидкости (3.5 г, выход 86 %).  $^1H$  ЯМР (250 МГц,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.85–0.95 (м, 12H); 1.20–1.45 (м, 16H); 1.45–1.70 (м, 4H); 3.74 (д,  $J = 5.5$  Гц, 4H); 6.80 (с, 4H).

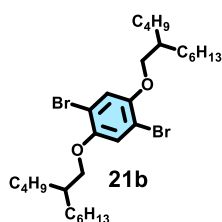
**1,4-Дибром-2,5-бис(октилокси)бензол (21a).** Соединение 1,4-бис(октил-



окси)бензол (10.1 г, 30.0 ммоль) растворяли в  $CHCl_3$  (100 мл) и охлаждали ледяной баней до 0 °С. При перемешивании, в темноте к раствору медленно по каплям добавляли молекулярный бром

(11.2 г, 70.0 ммоль). Реакционную массу перемешивали при 0 °С 1 час, затем при комнатной температуре 8 часов. После охлаждения реакционную массу промывали насыщенным водным раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times 150$  мл). Органическую фазу сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , фильтровали и упаривали. Сырой продукт очищали перекристаллизацией из этанола. Соединение 21а было получено в виде белого твердого вещества.  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.88–0.96 (т,  $J = 6.5$  Гц, 6H); 1.20–1.35 (м, 16H); 1.48 (м,  $J = 6.5$  Гц, 4H); 1.80 (м,  $J = 6.6$  Гц, 4H); 3.92 (т,  $J = 6.5$  Гц, 4H); 7.06 (с, 2H).

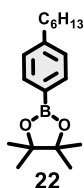
**1,4-Дибром-2,5-бис((2-бутилоктил)окси)бензол (21b).** Соединение 21b



получали аналогично 21а. Соединение 20b (4.1 г, 9.18 ммоль) растворяли в  $\text{CHCl}_3$  (45 мл). Смесь охлаждали до 0 °С и добавляли по каплям молекулярный бром в темноте (2.93 г, 18.35 ммоль). После экстракции  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times 60$  мл) смесь

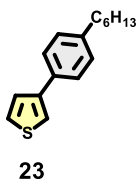
очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – петролейный эфир). Чистые фракции упаривали при пониженном давлении до постоянной массы, получая соединение 21b в виде бесцветной жидкости (5.38 г, выход 97 %).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.86–0.98 (м, 12H); 1.24–1.44 (м, 12H); 1.45–1.56 (м, 12H); 1.74 (м, 2H); 3.83 (д,  $J = 5.6$  Гц, 4H); 7.08 (с, 2H).

**2-(4-гексилфенил)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан (22).** К раствору 1-



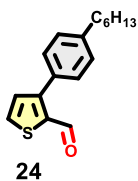
бром-4-гексилбензола (1.0 г, 4.17 ммоль) в ТГФ (20 мл) при –78 °С в инертной атмосфере по каплям добавляли  $n\text{-BuLi}$  (2.5 М в гексане, 2.0 мл, 5.0 ммоль). Смесь перемешивали при –78 °С 30 минут, затем по каплям добавляли  $i\text{PrVBrin}$  (0.93 мл, 4.59 ммоль). После 20 минут перемешивания при –78 °С реакционную смесь нагревали до комнатной температуры и выдерживали 1 час. Реакцию нейтрализовали 1 М  $\text{HCl}$  (5.5 ммоль) и экстрагировали  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 50$  мл), сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали до постоянной массы, получая бесцветное масло с количественным выходом, которое использовали на следующей стадии без дополнительной очистки.  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.85 (т,  $J = 6.8$  Гц, 3H); 1.25–1.35 (м, 6H); 1.32 (с, 12H); 1.55–1.65 (п, 2H); 2.56 (т,  $J = 7.9$  Гц, 2H); 7.19 (д,  $J = 8.2$  Гц, 2H); 7.53 (д,  $J = 8.2$  Гц, 2H).

**3-(4-гексилфенил)тиофен (23).** Соединение 22 (1.20 г, 4.17 ммоль), 3-



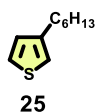
бромтиофен (0.62 г, 3.79 ммоль) и  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)$  (0.03 г, 0.04 ммоль) растворяли в толуоле (30 мл) и насыщенном спиртовом растворе  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (30 мл), нагревали до кипения и перемешивали в течение 12 часов. После охлаждения органическую фазу экстрагировали  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 50$  мл), сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали. Очистку проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле (петролейный эфир: $\text{CHCl}_3$  = 10:1, об./об.). Продукт был получен в виде бесцветной маслянистой жидкости (0.78 г, выход 81 %).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.87–0.92 (м, 3H); 1.28–1.36 (м, 6H); 1.57–1.66 (п, 2H); 2.63 (т,  $J$  = 7.9 Гц, 2H); 7.21 (д,  $J$  = 8.2 Гц, 2H); 7.25–7.31 (м, 1H); 7.35–7.46 (м, 2H); 7.52 (д,  $J$  = 8.2 Гц, 2H).

**3-(4-гексилфенил)тиофен-2-карбальдегид (24).** К чистому ДМФА (0.40 г, 2.70



ммоль) при 0 °С по каплям добавляли  $\text{POCl}_3$  (0.41 г, 2.70 ммоль). Смесь перемешивали при 0 °С в течение 30 минут. Затем добавляли раствор соединения 23 (0.60 г, 2.46 ммоль) в ЭДХ (15 мл). Реакционную смесь нагревали до 75 °С и выдерживали при этой температуре 30 минут. После охлаждения реакцию массу выливали на лёд и нейтрализовали ацетатом натрия до pH ~5. Продукт экстрагировали  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 30$  мл), органическую фазу сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали. Очистку проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле (петролейный эфир: $\text{CHCl}_3$  = 10:1, об./об.). Продукт был получен в виде светло-жёлтой маслянистой жидкости (0.52 г, выход 86 %).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.83–0.92 (м, 3H); 1.20–1.40 (м, 6H); 1.50–1.69 (м, 2H); 2.67 (т,  $J$  = 7.6 Гц, 2H); 7.22 (д,  $J$  = 5.0 Гц, 1H); 7.29 (д,  $J$  = 8.2 Гц, 2H); 7.39 (д,  $J$  = 8.2 Гц, 2H); 7.72 (дд,  $J$  = 1.2, 5.0 Гц, 1H); 9.89 (д,  $J$  = 1.2 Гц, 1H).

**3-гексилтиофен (25).** Раствор 1-бромгексан (20.00 г, 121.2 ммоль) в  $\text{Et}_2\text{O}$  (200

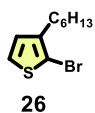


мл) медленно прикапали к суспензии магниевой стружки (5.89 г, 242.4 ммоль) в  $\text{Et}_2\text{O}$  (10 мл). После полного прикапывания, реакционная масса перемешивалась при кипении в течение 1.5 часов. После чего, *in situ* полученный реактив Гриньяра медленно прикапали к смеси 3-бромтиофена (18.8 г, 115.3



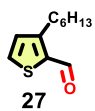
ммоль) и  $\text{Ni(dppp)Cl}_2$  (0.51 г, 1 ммоль) в  $\text{Et}_2\text{O}$  (100 мл) при  $0^\circ\text{C}$ . После полного прикапывания, охлаждение убиралось, а реакционная масса перемешивалась в течение 12 часов при комнатной температуре. После завершения реакции органическую фазу промывали водой, экстрагировали  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 100$  мл), сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали на роторном испарителе. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – гексан) с последующей вакуумной дистилляцией ( $T_{\text{кип}} = 80^\circ\text{C}$  при  $P = 0.3$  мБар), соединение 25 (17.5 г, выход 90 %) было получено в виде бесцветной жидкости.  $^1\text{H}$  ЯМР (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.88 (т,  $J = 7.02$  Гц, 3H); 1.23 – 1.38 (перекрывающиеся пики, 6H); 1.61 (м,  $m = 5$ ,  $J = 7.63$  Гц, 2H); 2.63 (т,  $J = 7.02$  Гц, 2H); 6.89 – 6.95 (перекрывающиеся пики, 2H); 7.23 (дд,  $J_1 = 2.75$  Гц,  $J_2 = 4.88$  Гц, 1H).

**2-бром-3-гексилтиофен (26).** Раствор 3-гексилтиофена (8.0 г, 47.53 ммоль) в хлороформе (100 мл) охлаждали до  $0^\circ\text{C}$ , колбу защищали от света и добавляли NBS (8.3 г, 47.6 ммоль). Смесь перемешивали при  $0^\circ\text{C}$  в течение 30 минут и затем при комнатной температуре еще 2 часа. По истечении



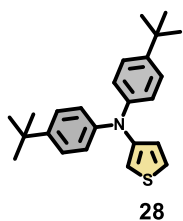
указанного времени в реакционную смесь добавляли воду, экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times 120$  мл), сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали при пониженном давлении до постоянной массы. Соединение 26 было получено в виде бесцветной жидкости (11.6 г, выход 99 %).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.89 (т,  $J = 7.02$  Гц, 3H); 1.23–1.38 (перекрывающиеся пики, 6H); 1.59 (м,  $m = 5$ ,  $J = 7.63$  Гц, 2H); 2.58 (т, 2H,  $J = 7.02$  Гц); 6.80 (д,  $J = 5.48$  Гц, 1H); 7.18 (д,  $J = 5.48$  Гц, 1H).

**3-гексилтиофен-2-карбальдегид (27).** К раствору 2-бром-3-гексилтиофена (3.03 г, 12.26 ммоль) в ТГФ (60 мл) при  $-78^\circ\text{C}$  в инертной атмосфере по каплям добавляли раствор  $n\text{-BuLi}$  (1.6 М в гексане, 8.0 мл, 12.87 ммоль). Смесь перемешивали при  $-78^\circ\text{C}$  1 час, затем добавляли ДМФА (1.1 мл, 14.16 ммоль). После 20 минут перемешивания при  $-78^\circ\text{C}$  реакционную смесь нагревали до комнатной температуры и выдерживали 1 час. Органическую фазу экстрагировали  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 60$  мл), промывали водой, сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (петролейный эфир: $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1:1$ , об./об.). Продукт был получен в



виде бледно-жёлтой жидкости (2.08 г, выход 86 %).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.89 (т,  $J = 7.02$  Гц, 3H); 1.23–1.39 (перекрывающиеся пики, 6H); 1.60 (м,  $m = 5$ ,  $J = 7.63$  Гц, 2H); 2.58 (т,  $J = 7.02$  Гц, 2H); 6.98 (д,  $J = 5.48$  Гц, 1H); 7.62 (д,  $J = 5.48$  Гц, 1H); 10.02 (с, 1H).

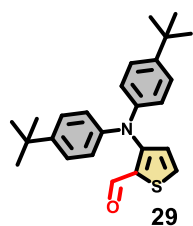
***N,N*-бис(4-(*трет*-бутил)фенил)тиофен-3-амин (28).** 3-Бромтиофен (2.63 г,



28

16.13 ммоль),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (0.14 г, 0.65 ммоль),  $t\text{BVP} \cdot \text{HBF}_4$  (0.79 г, 2.7 ммоль),  $t\text{-BuONa}$  (1.86 г, 19.36 ммоль) и толуол (25 мл) загружали в трехгорлую колбу. Смесь перемешивали в течение 40 минут в инертной атмосфере при комнатной температуре. Затем добавляли ди(4-(*трет*-бутил)фенил)амин (4.99 г, 17.75 ммоль), нагревали реакционную массу до  $100^\circ\text{C}$  и перемешивали в течение 12 часов. После охлаждения до комнатной температуры смесь концентрировали при пониженном давлении, и сырой продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол) с получением целевого соединения в виде белого твёрдого вещества (5.2 г, выход 89 %).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 1.30 (с, 18H); 6.61 (дд,  $J_1 = 3.2$ ,  $J_2 = 1.4$  Гц, 1H); 6.88 (дд,  $J_1 = 5.1$ ,  $J_2 = 1.4$  Гц, 1H); 6.98–7.05 (перекрывающиеся пики, 4H); 7.17–7.28 (перекрывающиеся пики, 5H). MS MALDI-TOF: рассчитано для  $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{NS}$   $[\text{M}]^+$  363.20; найдено 363.32.

**3-(бис(4-(*трет*-бутил)фенил)амино)тиофен-2-карбальдегид (29).** К раствору



29

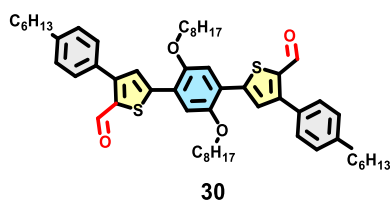
соединения 28 (1.0 г, 2.75 ммоль) в ТГФ (20 мл) при  $-78^\circ\text{C}$  в инертной атмосфере по каплям добавляли раствор  $n\text{-BuLi}$  (2.5 М в гексане, 1.2 мл, 2.89 ммоль). Смесь перемешивали при  $-78^\circ\text{C}$  1 час, затем добавляли ДМФА (0.25 мл, 3.18 ммоль). После 20 минут перемешивания при  $-78^\circ\text{C}$  реакционную смесь нагревали до комнатной температуры и выдерживали 1 час. Затем смесь промывали водой, экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times 30$  мл), сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (петролейный эфир: $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1:1$ , об./об.). Продукт был получен в виде светло-жёлтого порошка (1.01 г, выход 94 %).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 1.32 (с, 16H); 6.68–7.02 (перекрывающиеся пики, 4H); 7.17–7.28 (перекрывающиеся пики, 5H);



7.55 (д,  $J = 1.5$  Гц, 1H); 9.79 (д,  $J = 1.3$  Гц, 1H). MS MALDI-TOF: рассчитано для  $C_{25}H_{29}NOS$   $[M]^+$  391.20; найдено 391.51.

**5,5'-(2,5-бис(октилокси)-1,4-фенилен)бис(3-(4-гексилфенил)тиофен-2-**

**карбальдегид) (30).** В пробирку Шленка в инертной атмосфере помещали

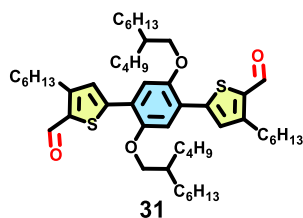


соединение 24 (0.51 г, 1.87 ммоль), соединение 21a (0.42 г, 0.85 ммоль),  $K_2CO_3$  (0.17 г, 1.22 ммоль),  $PivOH$  (0.04 г, 0.43 ммоль),  $PCu_3 \cdot HBF_4$  (0.03 г, 0.09 ммоль) и  $Pd(PPh_3)_4$  (0.05 г, 0.04 ммоль). Добавляли

толуол (20 мл) и ДМФА (4 мл). Реакционную смесь перемешивали при 110 °С в течение 48 часов. После охлаждения смесь фильтровали, упаривали и очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (толуол:петролейный эфир = 1:5, об./об.). Соединение 30 было получено в виде ярко-жёлтой вязкой жидкости (0.42 г, выход 56 %).  $^1H$  ЯМР (250 МГц,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.84–0.97 (перекрывающиеся пики, 12H); 1.18–1.44 (перекрывающиеся пики, 32H); 1.67 (п,  $J = 7.1$  Гц, 4H); 1.95 (п,  $J = 6.7$  Гц, 4H); 2.70 (т,  $J = 7.7$  Гц, 4H); 4.14 (т,  $J = 6.6$  Гц, 4H); 7.18–7.36 (м, 6H); 7.36–7.49 (д,  $J = 8.1$  Гц, 4H); 7.69 (с, 2H); 9.91 (с, 2H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 13.72; 22.31; 22.35; 26.08; 28.75; 28.96; 29.12; 29.42; 30.15; 30.99; 31.45; 31.55; 35.50; 69.84; 112.84; 123.36; 128.57; 128.81; 129.20; 131.44; 137.27; 143.65; 146.82; 150.06; 150.96; 183.93. MS MALDI-TOF: рассчитано для  $C_{56}H_{74}O_4S_2$   $[M]^+$  875.50; найдено 875.755.

**5,5'-(2,5-бис((2-бутилоктил)окси)-1,4-фенилен)бис(3-гексилтиофен-2-**

**карбальдегид) (31).** В пробирку Шленка в инертной атмосфере помещали

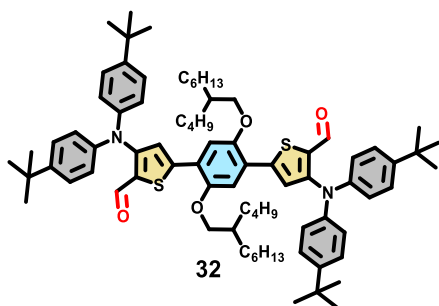


соединение 27 (0.21 г, 1.07 ммоль), соединение 21b (0.22 г, 0.36 ммоль),  $K_2CO_3$  (0.09 г, 0.62 ммоль),  $PivOH$  (0.01 г, 0.1 ммоль),  $PCu_3 \cdot HBF_4$  (0.02 г, 0.04 ммоль),  $Pd(PPh_3)_4$  (0.03 г, 0.02 ммоль), толуол (5 мл) и ДМФА (0.5 мл). Реакционную

смесь перемешивали при 120 °С в течение 24 часов. Смесь фильтровали, концентрировали и очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (хлороформ:петролейный эфир = 1:5, об./об.). Соединение 31 было получено в виде жёлтой вязкой жидкости (0.24 г, выход 80 %).  $^1H$  ЯМР (250 МГц,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ,

м.д.): 0.80–0.96 (перекрывающиеся пики, 18H); 1.27–1.39 (перекрывающиеся пики, 42H); 1.71 (п,  $J = 6.7$  Гц, 4H); 1.90 (м, 2H); 2.97 (т,  $J = 7.6$  Гц, 4H); 3.99 (д,  $J = 5.4$  Гц, 4H); 7.26 (с, 2H); 7.50 (с, 2H); 10.05 (с, 2H). MS MALDI-TOF: рассчитано для  $C_{52}H_{82}O_4S_2$   $[M]^+$  834.57; найдено 834.613.

**5,5'-(2,5-бис((2-бутилоктил)окси)-1,4-фенилен)бис(3-(бис(4-(*трет*-бутил)-фенил)амино)тиофен-2-карбальдегид) (32).** В пробирку для микроволнового

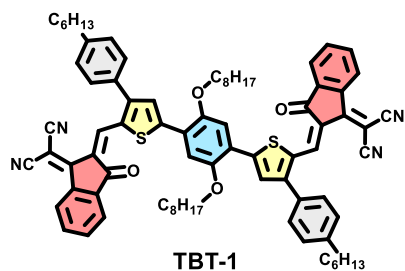


синтеза помещали 3-(бис(4-(*трет*-бутил)фенил)амино)тиофен-2-карбальдегид (29) (0.18 г, 0.46 ммоль), соединение 21b (0.06 г, 0.14 ммоль),  $K_2CO_3$  (0.09 г, 0.62 ммоль),  $PivOH$  (0.01 г, 0.04 ммоль),  $PCu_3 \cdot HBF_4$  (0.01 г, 0.02 ммоль),

$Pd(PPh_3)_4$  (0.01 г, 0.01 ммоль), толуол (4 мл) и ДМФА (0.4 мл). Закрывали ампулу и загружали в микроволновый реактор. Реакцию проводили при перемешивании при 110 °С в течение 8 часов. После охлаждения смесь фильтровали, упаривали и очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле ( $CHCl_3$ :петролейный эфир = 1:1, об./об.). Соединение 32 было получено в виде ярко-оранжевой вязкой жидкости (0.15 г, выход 76%).  $^1H$  ЯМР (250 МГц,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.69–0.97 (перекрывающиеся пики, 12H); 1.16–1.31 (перекрывающиеся пики, 32H); 1.23 (с, 36H); 1.91 (м, 2H); 3.34 (д,  $J = 5.4$  Гц, 4H); 6.81 (д,  $J = 8.5$  Гц, 8H); 7.09 (д,  $J = 8.5$  Гц, 8H); 7.26 (с, 2H); 7.64 (с, 2H); 9.82 (с, 2H). MS MALDI-TOF: рассчитано для  $C_{80}H_{108}N_2O_4S_2$   $[M]^+$  1224.78; найдено 1224.654.

**2,2'-(((2,5-бис(октилокси)-1,4-фенилен)бис(3-(4-гексилфенил)тиофен-5,2-диил)))бис(метанилилиден))бис(3-оксо-2,3-дигидро-1H-инден-2,1-ди-**

**илиден)))дималонитрил (ТВТ-1).** Синтез, выделение и очистку соединения

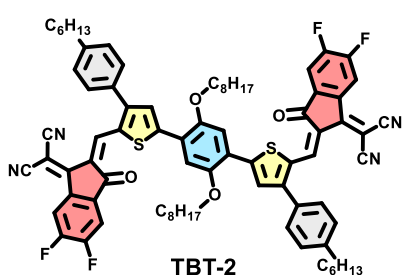


проводили аналогично ВТВ-1. Соединение 30 (0.15 г, 0.17 ммоль) и 1,1-дициановинил-3-инданон (0.13 г, 0.69 ммоль) растворяли в  $CHCl_3$  (15 мл) в инертной атмосфере, добавляли пиридин (0.75 мл) и перемешивали при комнатной

температуре в течение ночи. После окончания реакции и очистки ТВТ-1 был

получен в виде тёмно-синего порошка (0.18 г, выход 86 %).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.84–0.97 (перекрывающиеся пики, 12H); 1.18–1.44 (перекрывающиеся пики, 32H); 1.67 (п,  $J = 7.1$  Гц, 4H); 2.09 (п,  $J = 6.2$  Гц, 4H); 2.73 (т,  $J = 7.7$  Гц, 4H); 4.24 (т,  $J = 6.3$  Гц, 4H); 7.30–7.48 (перекрывающиеся пики, 8H); 7.45 (с, 2H); 7.73 (перекрывающиеся пики, 4H); 7.81 (с, 2H); 7.92 (дд,  $J_1 = 6.0$  Гц,  $J_2 = 3.1$  Гц, 2H); 8.62–8.67 (м, 2H); 8.69 (с, 2H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 13.91; 22.54; 26.53; 28.89; 29.17; 29.44; 29.47; 29.60; 31.17; 31.67; 31.82; 35.78; 69.66; 70.37; 112.66; 113.69; 114.78; 123.19; 123.57; 124.30; 124.98; 129.05; 129.13; 129.93; 132.21; 133.39; 133.95; 134.71; 137.16; 137.86; 140.00; 144.38; 150.95; 151.59; 157.88; 161.24; 187.27. MS MALDI-TOF: рассчитано для  $\text{C}_{80}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$   $[\text{M}]^+$  1226.58; найдено 1226.341.

**2,2'-(((2,5-бис(октилокси)-1,4-фенилен)бис(3-(4-гексилфенил)тиофен-5,2-диил))бис(метанилилиден))бис(5,6-дифтор-3-оксо-2,3-дигидро-1H-инден-2,1-дилиден))дималононитрил (ТВТ-2).** Синтез, выделение и очистку

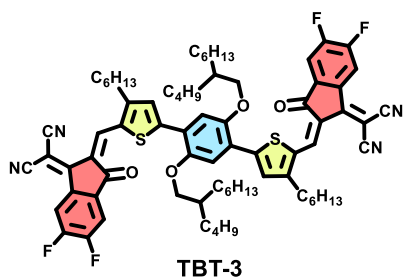


соединения проводили аналогично ВТВ-2. Соединение 30 (0.15 г, 0.17 ммоль) и 2-(5,6-дифтор-3-оксо-2,3-дигидро-1H-инден-1-илиден)малононитрил (0.09 г, 0.4 ммоль) растворяли в  $\text{CHCl}_3$  (15 мл), добавляли пиридин (0.8 мл) и перемешивали при

комнатной температуре в течение ночи. По завершении реакции и после очистки ТВТ-2 был получен в виде тёмно-синего порошка (0.20 г, выход 90 %).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.83 (д,  $J = 6.0$  Гц, 3H); 0.87 (с, 15H); 1.21–1.47 (перекрывающиеся пики, 32H); 1.68 (п,  $J = 7.1$  Гц, 4H); 2.09 (п,  $J = 6.2$  Гц, 4H); 2.72 (т,  $J = 7.7$  Гц, 5H); 3.49 (д,  $J = 5.6$  Гц, 1H); 4.25 (т,  $J = 6.3$  Гц, 5H); 7.26 (с, 5H); 7.37 (с, 7H); 7.45 (с, 2H); 7.68 (т,  $J = 7.6$  Гц, 2H); 7.82 (с, 2H); 8.48 (дд,  $J = 9.9, 6.5$  Гц, 2H); 8.68 (с, 2H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 13.97; 14.02; 22.61; 22.65; 26.62; 28.97; 29.26; 29.51; 29.59; 31.25; 31.75; 31.93; 35.87; 70.24; 70.50; 112.48; 113.32; 114.47; 114.58; 114.87; 119.64; 122.25; 124.35; 129.22; 129.98; 132.01; 133.54; 134.72; 136.65; 138.20; 144.75; 151.07; 152.29; 152.59; 152.78;

156.05; 156.25; 158.65; 159.11; 185.08. MS MALDI-TOF: рассчитано для  $C_{80}H_{74}F_4N_4O_4S_2$  [M] 1299.54; найдено 1299.850.

**2,2'-(((2,5-бис((2-бутилоктил)окси)-1,4-фенилен)бис(3-гексилтиофен-5,2-диил))бис(метанилилиден))бис(5,6-дифтор-3-оксо-2,3-дигидро-1H-инден-2,1-дилиден))дималонитрил (ТВТ-3).** Синтез, выделение и очистку

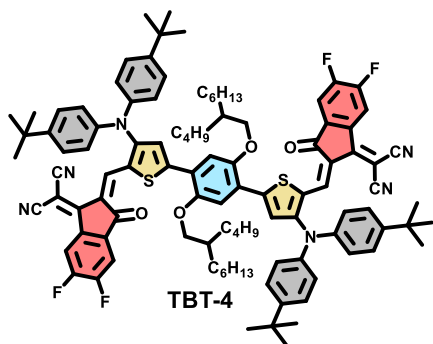


соединения проводили аналогично ВТВ-2.

Соединение 31 (0.08 г, 0.1 ммоль) и 2-(5,6-дифтор-3-оксо-2,3-дигидро-1H-инден-1илиден)малонитрил (0.06 г, 0.24 ммоль) растворяли в  $CHCl_3$  (5 мл), добавляли пиридин (0.2 мл) и перемешивали при

комнатной температуре в течение ночи. По завершении реакции и после очистки ТВТ-2 был получен в виде тёмно-синего порошка (0.11 г, выход 85 %).  $^1H$  ЯМР (250 МГц,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.77–0.96 (перекрывающиеся пики, 18H); 1.26–1.39 (перекрывающиеся пики, 42H); 1.72 (п,  $J = 6.7$  Гц, 4H); 1.94 (м, 2H); 3.02 (т,  $J = 7.6$  Гц, 4H); 4.13 (д,  $J = 5.4$  Гц, 4H); 7.39 (с, 2H); 7.61–7.73 (перекрывающиеся пики, 4H); 8.56 (дд,  $J_1 = 6.7$  Гц,  $J_2 = 10.1$  Гц, 2H); 9.04 (с, 2H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 14.02; 22.50; 22.62; 23.01; 26.90; 29.18; 29.69; 30.21; 31.11; 31.42; 31.60; 31.84; 32.07; 38.11; 72.63; 77.12; 112.22; 112.47; 114.45; 114.66; 115.00; 120.56; 124.13; 130.13; 132.82; 135.06; 136.46; 150.98; 152.45; 154.22; 155.89; 159.28; 161.33; 185.46. MS MALDI-TOF: рассчитано для  $C_{76}H_{86}F_4N_4O_4S_2$   $[M]^+$  1258.60; найдено 1258.103.

**2,2'-(((2,5-бис((2-бутилоктил)окси)-1,4-фенилен)бис(3-(бис(4-(трет-бутил)фенил)амино)тиофен-5,2-диил))бис(метанилилиден))бис(5,6-дифтор-3-оксо-2,3-дигидро-1H-инден-2,1-дилиден))дималонитрил (ТВТ-4).**



Синтез, выделение и очистку соединения проводили аналогично ВТВ-2. Соединение 32 (0.12 г, 0.1 ммоль) и 2-(5,6-дифтор-3-оксо-2,3-дигидро-1H-инден-1-илиден)малонитрил (0.05 г, 0.2 ммоль) растворяли в  $CHCl_3$  (5 мл), добавляли пиридин (0.4 мл) и перемешивали при комнатной

температуре в течение ночи. По завершении реакции и после очистки ТВТ-4 был получен в виде тёмно-синего порошка (0.14 г, выход 88 %).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.69–0.98 (перекрывающиеся пики, 12H); 1.19–1.35 (перекрывающиеся пики, 32H); 1.28 (с, 36H); 1.91 (м, 2H); 3.46 (д,  $J = 5.74$  Гц, 4H); 6.86 (д,  $J = 8.5$  Гц, 8H); 6.99 (с, 2H); 7.15 (д,  $J = 2.3$  Гц, 8H); 7.65 (м, 2H); 7.83 (с, 2H); 8.55 (дд,  $J_1 = 6.7$  Гц,  $J_2 = 10.1$  Гц, 2H); 8.73 (с, 2H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 13.72; 13.76; 22.33; 22.57; 26.35; 28.52; 29.31; 30.41; 30.79; 31.01; 31.33; 31.53; 33.78; 37.20; 69.85; 71.58; 112.07; 112.30; 112.96; 113.50; 113.74; 114.42; 114.71; 120.63; 121.80; 122.21; 124.87; 125.43; 127.80; 128.61; 134.18; 134.27; 134.70; 136.04; 136.15; 136.19; 137.44; 143.26; 144.17; 144.90; 147.68; 149.21; 152.30; 152.39; 152.48; 155.66; 155.79; 155.97; 158.16; 184.75. MS MALDI-TOF: рассчитано для  $\text{C}_{104}\text{H}_{112}\text{F}_4\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2$   $[\text{M}]^+$  1649.82; найдено 1649.301.

### 2.3 Методы характеризации соединений и устройств ОСБ

**Ядерно-магнитный резонанс.**  $^1\text{H}$  ЯМР 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.) в качестве внутреннего стандарта.  $^{13}\text{C}$  ЯМР 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 «MestReNova».

**Масс-спектрометрия.** Масс-спектры, полученные с использованием метода матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации с времяпролетным детектором (MS MALDI-TOF), были записаны с помощью приборов «Autoflex II Bruker (FWHM 18000)» и «Autobio Autof MS1600», оснащенных 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  $\alpha$ -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). Содержание углерода, азота и водорода определяли с использованием автоматического анализатора «CE 1106» (Italy). Экспериментальная погрешность элементного анализа 0.3–0.5 %.

**ИК-Фурье спектроскопия.** ИК-Фурье спектры были записаны с помощью ИК-Фурье-спектрометре Tensor 29 (Bruker) со встроенной приставкой ATR (кристалл – алмаз) в области 4000-550 см<sup>-1</sup>. Условия измерения ИК-спектров: разрешение 4 см<sup>-1</sup>, число сканирований – 32.

**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 x 300 мм, заполненной сорбентом «Phenogel» с размерами пор 500 Å и термостатированной при 40 °С. В качестве элюента использовали ТГФ со скоростью потока растворителя 1 мл/мин.

Молекулярно-массовые характеристики полимера исследовали методом ГПХ с использованием полистирольных стандартов. Экспериментальные исследования проводили на приборе Shumadzu, оснащенный рефрактометром Smartline RI 2300, с использованием ТГФ в качестве элюента. Для разделения соединений с молекулярной массой до 20 кДа использовали хроматографическую колонку Phenogel размером 7.8×300 мм, заполненную сорбентом с размером пор 500 Å.

**Микроволновый синтез.** Реакции кросс-сочетания в условиях Стилле и некоторые реакции прямого C–H арилирования с использованием микроволнового реактора «Discovery» (CEM, США) под давлением с

использованием 10 мл и 80 мл сосудов, мощность микроволнового излучения варьировалась в диапазоне от 30 до 150 Вт.

**Абсорбционная спектроскопия.** Спектры поглощения в УФ-видимой области регистрировались на спектрофотометре SILab u-Violet R (Китай) в стандартной 10 мм фотометрической кварцевой кювете с использованием разбавленных растворов  $\text{CHCl}_3$  концентрацией  $10^{-5}$  М. Плёнки наносились методом вращающейся подложки на стеклянные подложки из раствора  $\text{CHCl}_3$  концентрацией 10 г/л. Все измерения проводились при комнатной температуре.

**Циклическая вольтамперометрия.** Анализ ЦВА проводили с использованием потенциостата «IPC-Pro M». Плёнки были подготовлены непосредственно перед экспериментом отдельно для измерений процессов окисления и восстановления путем многократного последовательного погружения стеклоуглеродного электрода в раствор исследуемого материала в чистом *o*-дихлорбензоле. Измерения проводили в растворе ацетонитрила с использованием 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  в качестве фонового электролита. Скорость развертки составляла  $0,2 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ . В качестве рабочего электрода использовался стеклоуглеродный электрод. Потенциалы измеряли относительно насыщенного каломельного электрода. Уровни энергии высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и низшей свободной молекулярной орбитали (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) [160,161], где:  $\varphi_{\text{red}}$  – потенциал электрохимического восстановления,  $\varphi_{\text{ox}}$  – потенциал электрохимического окисления.

**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. Измерения проводили 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). Скорость нагрева/охлаждения составила 10 °С/мин для олигомеров и 20 °С/мин для полимеров.

**Рентгеноструктурный анализ.** Малоугловые и широкоугольные дифракционные картины высокого разрешения регистрировались с помощью SAXS- и WAXS-камеры S3-Micropix производства Hecus (CuK $\alpha$ ,  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ). Использовались два детектора: двумерный Pilatus 100K для SAXS и линейный газовый позиционно-чувствительный детектор PSD 50M, работающий при давлении 8 бар Ar/Me, для WAXS. Для формирования рентгеновского пучка использовалась вакуумная 3D-оптика Fox, щели в коллиматоре Кратки были установлены на 0.1 и 0.2 мм соответственно, что давало размер пучка на образце  $200 \times 200 \text{ мкм}^2$ . Угловая шкала составляла от  $0,003 \text{ \AA}^{-1}$  до  $1,9 \text{ \AA}^{-1}$ . Для калибровки мало- и широкоугольных дифрактограмм в качестве эталона использовались калибры бехената серебра и луполена (ПЭВП). Для устранения влияния воздуха рентгеновскую оптическую систему и камеру вакуумировали до давления  $(2 \div 3) \times 10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$  Время экспозиции устанавливалось на 3000 с.

**Фотолюминесценция.** Спектры ФЛ регистрировали при комнатной температуре с помощью оптоволоконного спектрометра «SmartEngine». Для сбора излучения, генерируемого образцом, использовали линзу, установленную на оптоволоконном кабеле. Возбуждение образцов осуществляли лазерным излучением с длиной волны 600 или 660 нм.

**Углы смачивания.** Краевые углы смачивания на плёнках исследуемых образцов были измерены с помощью анализатора краевого угла. На основе полученных значений краевых углов двух жидкостей (воды и этиленгликоля) на плёнках соответствующих материалов было рассчитано поверхностное натяжения каждого материала по модели Оуэнса–Вендта–Рабея–Келбла [162, 163].



### ***Изготовление образцов органических солнечных батарей.***

Лабораторные образцы ОСБ были изготовлены с использованием архитектуры: Стекло/ITO/PEDOT:PSS ( $\sim 30$  нм)/Фотоактивный слой ( $\sim 100$  нм) /PFN-Br ( $\sim 5$  нм)/Ag (100 нм).

Стеклянные подложки с ITO-покрытием очищали путем последовательной ультразвуковой обработки (по 15 минут на каждом этапе) в водном растворе детергента, деионизированной воде, ацетоне и изопропиловом спирте. После промывки и сушки инертным газом подложки были дополнительно очищены с помощью УФ-озоновой обработки в течение 5 минут. На подготовленные таким образом ITO-подложки наносили тонкий слой PEDOT:PSS (12 г/л) методом вращающейся подложки (5000 об/мин, 30 с) с последующим отжигом при  $150^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха в течение 15 минут. Затем подложки переносили в перчаточный бокс. Фотоактивные слои наносили методом вращающейся подложки из растворов PM6:НФА (16 г/л), и PM6:Y6:НФА (16 г/л) в смеси хлороформ/хлорнафталин (99.5:0.5 об. %). Оптимальные толщины АС достигались при скорости 4000 об/мин (30 с). Для всех АС применялся термический отжиг при  $100^\circ\text{C}$  в течение 10 минут. Затем на отожженный фотоактивный слой наносили электронно-транспортный слой PFN-Br (0.5 г/л) также методом вращающейся подложки при 4000 об/мин (30 с). Завершающей стадией было вакуумное термическое напыление ( $\sim 4 \times 10^{-6}$  мбар) серебряного электрода толщиной 100 нм через теневые маски для формирования верхних электродов. Активная площадь всех исследуемых элементов составляла  $3,14 \text{ мм}^2$ . Мощность падающего излучения на образце составляла  $3,14 \text{ мВт}$ , что соответствовало интенсивности  $100 \text{ мВт/см}^2$ .

Все фотовольтаические измерения проводились при комнатной температуре в герметичном перчаточном боксе в инертной атмосфере аргона ( $\text{H}_2\text{O} < 0.1$  м.д.,  $\text{O}_2 < 0.1$  м.д.) в течение нескольких часов после изготовления образцов.

***Вольт-амперные характеристики*** измерялись с помощью источника-измерителя Keithley 6400 при облучении AM1.5G ( $100 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ ) солнечным симулятором (Pico G2V Optics DIR-BASE). Измерения ОСБ проводились через

круглую апертурную маску диаметром 1 мм (центры апертуры и пикселя совпадали). Интенсивность освещения солнечного симулятора определялась с помощью теплового измерителя мощности HS1-TP100 ( $100 \text{ мВт}^{-1} \text{ Вт}$ ), диаметр активной области 9 мм, диапазон длин волн 0,19-15 мкм, чувствительность 100 мВт. Токи короткого замыкания в условиях AM1.5G ( $100 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ ) оценивались по спектральной характеристике и свертке с солнечным спектром. Подробные условия измерения: напряжение сканирования от -0.2 В до 1.2 В; шаг 0.01 В; NPLS=1, время задержки 1 мс; режим сканирования – развертка.

**Спектры внешней квантовой эффективности.** Спектры ВКЭ были записаны с помощью системы измерения спектральной характеристики солнечных элементов QE-R3011 (Enlitech Technology Co., Ltd.), оснащенной монохроматором «CS130-USB-3-MC» (Newport), датчиком мощности «S120UV» (Thorlabs) и источником-измерителем «SourceMeter 6400» (Keithley). С целью избежать более высоких порядков дифракции, дополнительно использовались фильтры KG3, GG400, OG550, RG850 (Newport) для спектральных диапазонов 380–500, 480–620, 600–920 и 900–1000 нм соответственно.

**Атомно-силовая микроскопия.** Изучение морфологии поверхности фотоактивного слоя проводили с использованием атомно-силового микроскопа «SOLVER NEXT» (NT-MDT) в полуконтактном режиме измерения. Были использованы кантилеверы «HA\_FM ETALON» (NT-MDT) с радиусом кривизны острия 10 нм, резонансными частотами 77–114 кГц и силовой постоянной 3.5–6.0 Н/м.

**Подвижность носителей заряда.** Подвижность носителей заряда определялась с помощью измерений тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ), на униполярных устройствах. Данные униполярные устройства изготавливались аналогично солнечным элементам, рассмотренным выше. Структура устройств для измерения дырочной подвижности была ITO / PEDOT:PSS / Фотоактивный слой /  $\text{MoO}_3$  / Ag. Структура устройств для измерения электронной подвижности: ITO /  $\text{ZnO}$  / Фотоактивный слой / Ca. Слой  $\text{ZnO}$  наносился на слой ITO следующим образом: 100 мг дигидрата ацетата цинка

растворяли в смеси 1 мл 2-метоксиэтанола и 27 мкл моноэтаноламина. Затем этот раствор наносили на слой ИТО и отжигали при 140°C в течение 25 минут, в результате чего был получен слой ZnO толщиной 40 нм.

Согласно используемой ТОПЗ 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:

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

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

**Квантово-химическое моделирование (ТФП).** Для расчетов использовался гибридный функционал B3LYP5 в сочетании с орбитальным базисным набором 6-31G[d]; теоретические спектры поглощения были рассчитанные на уровне теории TDTФП/PBE0-D3BJ/6-31+G\*\*/PCM(CHCl<sub>3</sub>). Для снижения вычислительных затрат и повышения сходимости расчётов длинноцепочечные алкильные заместители в моделируемых структурах были заменены метильными группами, что является общепринятой практикой при оценке электронной структуры и практически не влияет на относительные значения энергий граничных молекулярных орбиталей.

## ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1 Синтез олигомерных и полимерных НФА для применения в ОСБ

#### 3.1.1 Синтез НФА на основе аннелированного центра

#### 10,11-дигидро[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*e*]тиено[3,2-*b*]тиено[2',3':4,5]пирроло-[3,2-*g*]индола (ВТРТ)

С целью выявления наиболее перспективных вариантов молекулярного дизайна АНФА, удовлетворяющих требованиям хорошей растворимости в органических растворителях, потенциально высокой термической и фотохимической стабильности, а также синтетической доступности, на основе анализа литературных данных к синтезу были предложены структуры, включающие центральный остов на основе ВТz-блока, аннелированного с двумя тиено[3,2-*b*]пиррольными фрагментами, (ВТРТ), и концевые ЭАГ на основе 1,1-дициановинил-3-инданона и его 5,6-дифторированного аналога (Рисунок 20). Такое химическое строение обеспечивает планарную молекулярную геометрию, эффективную делокализацию  $\pi$ -электронной плотности и контролируемую настройку энергетических уровней. При этом химическая структура упрощена до пяти гетероциклов в аннелированном фрагменте по сравнению с семичленными центральными фрагментами в широко используемых коммерчески доступных АНФА Y5 и Y6 [106]. Варьирование типа концевых ЭАГ позволяет получать олигомеры с заданными значениями ВЗМО и НСМО уровней. Также предложенные варианты АНФА позволяют вводить в их структуру сольбилизирующие алкильные заместители для улучшения растворимости и регулирования фазового поведения. Предложенную молекулярную структуру на основе ВТРТ можно считать одной из самых простых в синтезе среди известных АНФА Y-серии.

Внутренняя стабильность материалов АС играет важную роль, определяя долговечность и надежность конечных устройств. Именно поэтому при проектировании молекулярных структур АНФА необходимо учитывать ключевые факторы, обеспечивающие стабильность таких соединений, а

именно: планарность и жёсткость сопряжённых систем, природу функциональных групп и наличие реакционноспособных центров. Фотостабильность соединений можно значительно повысить за счет уменьшения количества  $sp^3$ -гибридизованных атомов углерода, атомов водорода, соседствующих с фрагментами активных центров и ЭАГ, а также напряженных гомо- или гетероциклов. Фазовую и морфологическую стабильность АС можно обеспечить за счет увеличения молекулярной массы и протяженности сопряжённой системы. В этом контексте полимерные НФА представляют особый интерес, поскольку благодаря своей высокой молекулярной массе и гибкости цепи они способны обеспечивать более стабильную морфологию по сравнению с низкомолекулярными аналогами.

Таким образом, в дополнение к двум олигомерам (ВТРТ и ВТРТ-4F) был синтезирован ряд полимерных АНФА на основе ВТРТ, различающихся строением линкера (тиофеновый или 1,2-бис(2-тиенил)этиновый) и строением цепи (региорегулярные и статистические сополимеры) (Рисунок 20).

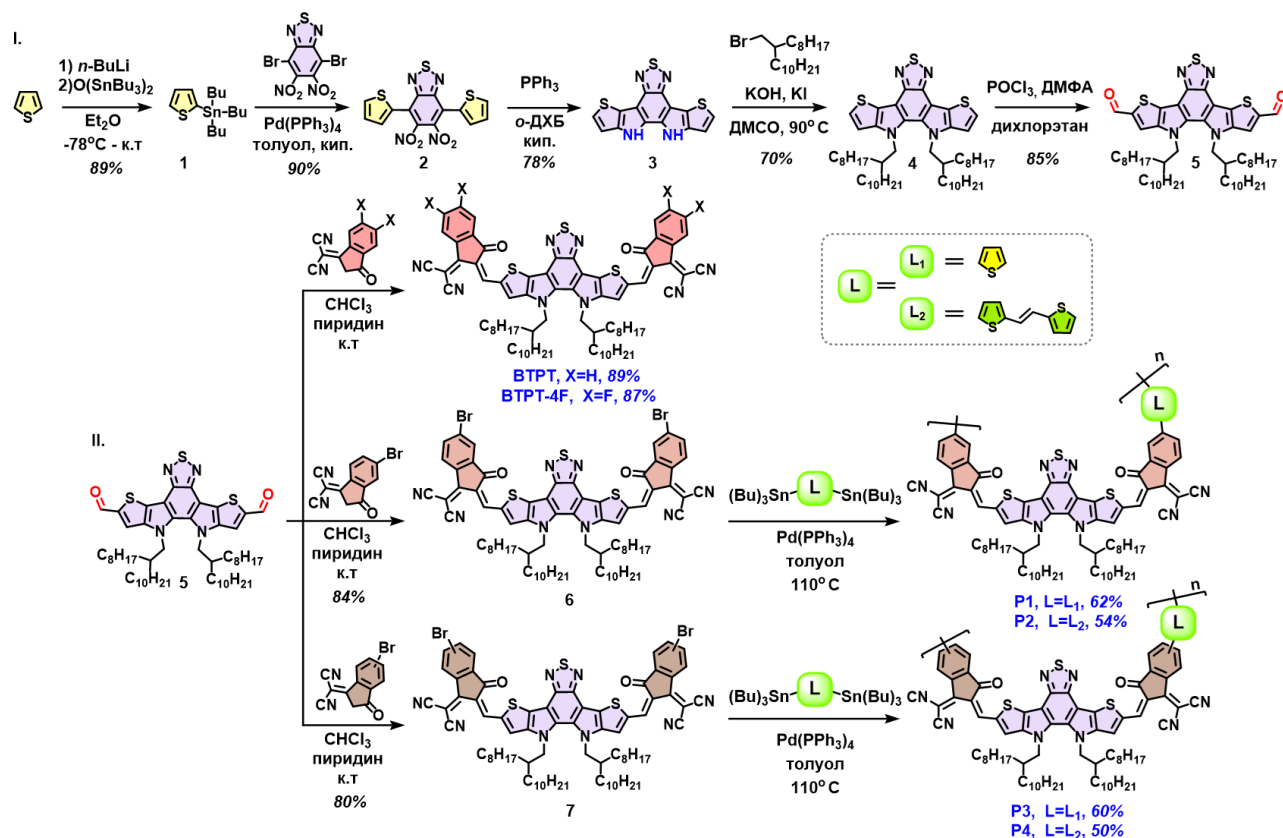


Рисунок 20 – Разработанная схема синтеза олигомерных и полимерных АНФА на основе ВТРТ

Для получения серии АНФА на основе аннелированного центра ВТРТ была разработана схема синтеза, которую условно можно разделить на 2 этапа [17, 164] (Рисунок 20):

1. синтез аннелированного функционального центра ВТРТ;
2. синтез целевых АНФА.

Рассмотрим более подробно этапы синтеза новых соединений. Синтез ключевого полупродукта – 10,11-ди(2-октилдодецил)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*e*]тиено[3,2-*b*]тиено[2',3':4,5]пирроло-[3,2-*g*]индол-2,8-дикарбальдегида (5) осуществляли в пять последовательных стадий (Рисунок 20). На первой стадии из коммерчески доступного тиафена был получен 2-(трибутилстаннил)тиофен (1). Реакцию проводили путем литиирования тиафена с помощью *n*-бутиллития при  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  с последующим взаимодействием образующегося литиевого производного с гексабутилдидолово оксидом  $(\text{SnBu}_3)_2\text{O}$ . Соединение 1 было получено с выходом 89 % и использовалось на последующих стадиях без дополнительной очистки. На второй стадии в условиях реакции кросс-сочетания по Стилле между соединением 1 и 4,7-дибром-5,6-динитробензо[*c*][1,2,5]тиадиазолом был синтезирован 5,6-динитро-4,7-ди(2-тиенил)-2,1,3-бензотиадиазол (2) с высоким выходом 90 %. Далее нитроароматическое соединение 2 подвергали реакции двойного внутримолекулярного восстановительного замыкания по Кадогану, что приводило к образованию полициклического фрагмента – 10,11-дигидро[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*e*]тиено[3,2-*b*]тиено[2',3':4,5]пирроло[3,2-*g*]индола (3) с выходом 78 %. На следующей стадии соединение 3 подвергали *N*-алкилированию с использованием 1-бром-2-октилдодекана, что позволило получить 10,11-ди(2-октилдодецил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*e*]тиено[3,2-*b*]тиено[2',3':4,5]пирроло-[3,2-*g*]индол (4) с выходом 70 %. Введение объёмных алкильных заместителей было направлено в значительной мере на увеличение растворимости соединений. Заключительная стадия первого этапа синтеза включала формилирование соединения 4 по реакции Вильсмейера–Хаака, в

результате которой был получен целевой дикарбальдегид 10,11-ди(2-октилдодецил)[1,2,5]тиадиаоло[3,4-*e*]тиено[3,2-*b*]тиено[2',3':4,5]пирроло[3,2-*g*]индол-2,8-дикарбальдегид (5) с выходом 85 %.

Синтез целевых олигомерных АНФА, ВТРТ и ВТРТ-4F, осуществляли посредством реакции конденсации Кнёвенагеля между дикарбальдегидом 5 и 1,1-дициановинил-3-инданом либо его 5,6-дифторированным аналогом соответственно (Рисунок 20). Реакцию проводили в мягких условиях в присутствии пиридина, выступающего в роли слабого органического основания и катализатора одновременно. Механизм реакции включает депротонирование активной метиленовой группы малонодинитрильного фрагмента с образованием стабилизированного карбаниона, который далее нуклеофильно присоединяется к карбонильному атому углерода альдегидной группы. Последующая дегидратация промежуточного  $\beta$ -гидроксипроизводного приводит к формированию виниленовой C=C-связи, обеспечивающей эффективное удлинение  $\pi$ -сопряжённой системы молекулы. В результате формируются полностью сопряжённые структуры с выраженным Д–А характером. Конденсация протекала практически без образования побочных продуктов, что позволило получить целевые соединения с высокими выходами. Так, ВТРТ был получен с выходом 89 % и его фторированный аналог ВТРТ-4F – с выходом 87 %. Полученные соединения характеризуются хорошей растворимостью (>20 г/л) в таких органических растворителях, как хлороформ, дихлорметан, тетрагидрофуран и толуол, что благоприятно для формирования тонких плёнок растворными методами при изготовлении ОСБ.

Синтезированные АНФА были выделены в индивидуальном состоянии, а их химическое строение и чистота доказаны комплексом современных физико-химических методов, таких как ЯМР-спектроскопия на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , MALDI-TOF масс-спектрометрия, ГПХ на олигомерных колонках с диодно-матричным детектором и элементный анализ. На ЯМР-спектрах присутствовали только характерные для этих соединений сигналы, при этом интегральные интенсивности сигналов соответствовали расчётным значениям. В качестве

примера на Рисунке 21 представлены  $^1\text{H}$  ЯМР спектры ВТРТ и ВТРТ-4F с соотнесенными сигналами.

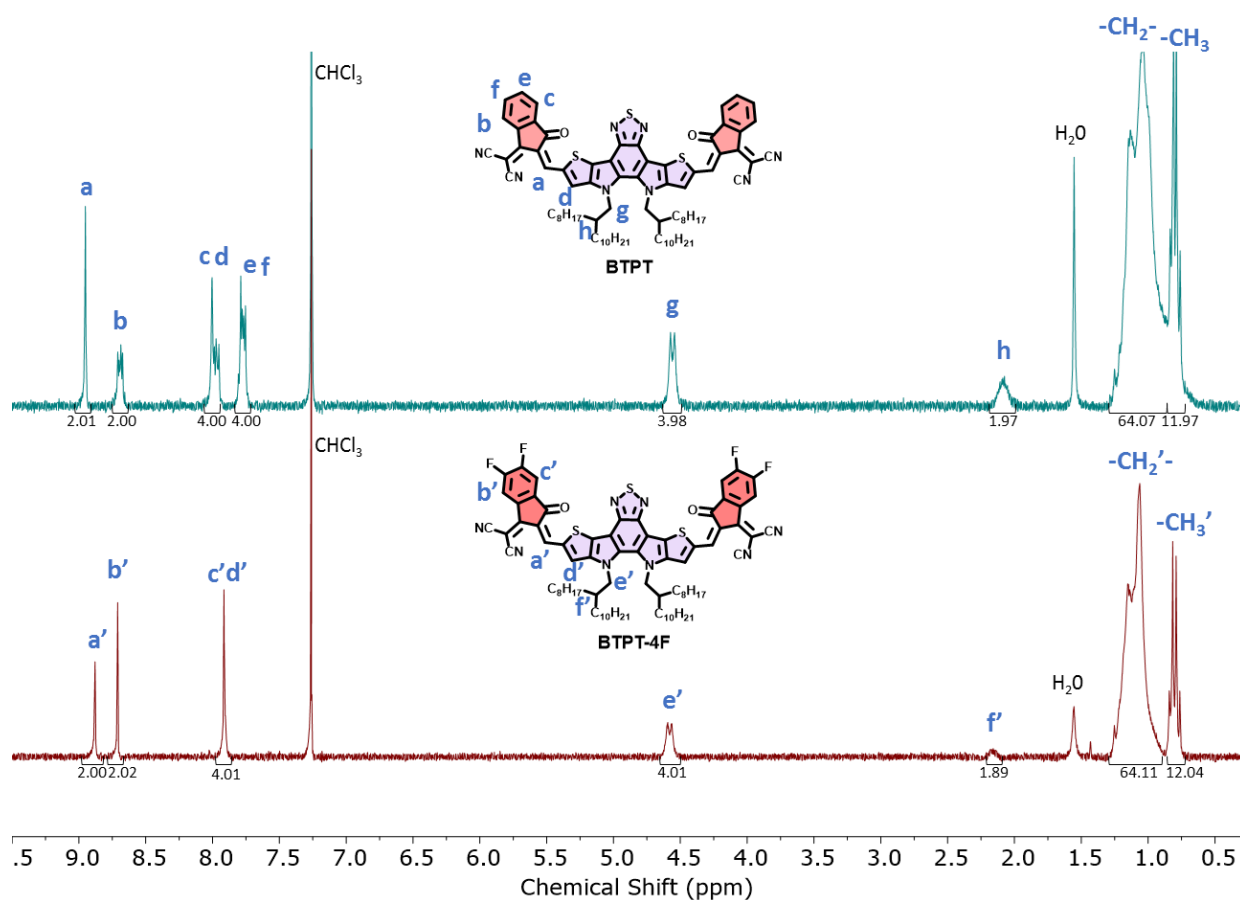


Рисунок 21 –  $^1\text{H}$  ЯМР спектры ВТРТ и ВТРТ-4F

На  $^1\text{H}$  ЯМР спектре ВТРТ сигналы в области 0.75–0.83 м.д. (12H) соответствуют терминальным метильным группам 2-октилдодецильных заместителей, а широкий мультиплет 0.89–1.25 м.д. (64H) – метиленовым протонам длинных алкильных цепей. Сигнал при 2.02–2.14 м.д. (2H, h) относится к метиновым протонам разветвлённого углеродного атома, тогда как дублет при 4.54 м.д. (4H,  $J = 7.23$  Гц, g) соответствует N-CH<sub>2</sub>-группам. Мультиплеты 7.73–7.81 м.д. (4H, c,d) и 7.93–8.02 м.д. (4H, e,f), 8.64–8.73 м.д. (2H, b) относятся к тиофеновым фрагментам центрального остова и к ароматическим протонам инданоновых концевых ЭАГ. А синглет при 8.93 м.д. (2H, a) соответствует виниленовым протонам =CH–, образующимся в результате реакции Кнёвенагеля. Для ВТРТ-4F в сильном поле наблюдается аналогичный набор сигналов, соответствующий водородам в алкильных



заместителях. В слабом поле мультиплет в области 7.88–7.93 м.д. (4H, c', d') относится к ароматическим протонам тиюфенового фрагмента и ЭАГ на основе 2-(5,6-дифтор-3-оксо-2,3-дигидро-1*H*-инден-1-илиден)малононитрила. Синглеты при 8.70 м.д. (2H, b') и 8.88 м.д. (2H, a') соответствуют сигналам виниленовых протонов и протонов концевых ЭАГ вблизи дицианогрупп соответственно.

Синтез целевых полимерных АНФА, P1–P4, осуществляли в две последовательные стадии, включающие получение функциональных мономеров и их последующую поликонденсацию в условиях реакции кросс-сочетания Стилле (Рисунок 20). На первой стадии по аналогии с синтезом ВТРТ и ВТРТ-4F была проведена конденсация Кнёвенагеля между дикарбальдегидом 5 и соответствующими бромсодержащими производными 1,1-дициановинил-3-инданона. В результате были получены мономеры 6 и 7, содержащие бромзамещённые ароматические звенья, что обеспечивало их дальнейшее участие в реакциях каталитического С–С кросс-сочетания.

На второй стадии полученные мономеры 6 и 7 подвергали поликонденсации в условиях реакции кросс-сочетания Стилле с использованием оловоорганических сомономеров. В качестве сомономеров были выбраны 2,5-*бис*(триметилстаннил)тиофен и 1,2-*бис*(5-(триметилстаннил)тиофен-2-ил)этен, что позволило варьировать степень сопряжения, пространственную жёсткость полимерной цепи и регулярность её строения. В результате формирования новых С–С-связей между концевыми ЭАГ и фрагментами мономеров были синтезированы и выделены полимерные АНФА P1–P4, отличающиеся степенью регулярности полимерной цепи, которая, может оказать влияние на молекулярную упаковку, кристалличность и электронно-транспортные свойства материалов. Выходы целевых полимеров составили 50–62 %, что является типичным значением для поликонденсаций данного типа с участием аннелированных структур и объёмных боковых заместителей. Молекулярно-массовые характеристики полимеров представлены ниже (Таблица 2, Рисунок 22а)

Таблица 2 – Молекулярно-массовые характеристики полимеров P1-P4, измеренные методом ГПХ по полистирольным стандартам

| АНФА      | $M_N$ , кДа | $M_W$ , кДа | $\bar{D}$ | $M_N/M_0$ |
|-----------|-------------|-------------|-----------|-----------|
| <b>P1</b> | 12.1        | 20.6        | 1.70      | 8.8       |
| <b>P2</b> | 10.6        | 13.5        | 1.27      | 7.1       |
| <b>P3</b> | 8.5         | 18.2        | 2.14      | 6.2       |
| <b>P4</b> | 7.1         | 10.6        | 1.49      | 4.8       |

*Примечание:*  $M_N$  – среднечисловая молекулярная масса;  $M_W$  – средневесовая молекулярная масса;  $\bar{D} = M_W/M_N$  – полидисперсность, ММ измерена в ТГФ;  $M_N/M_0$  – степень полимеризации.

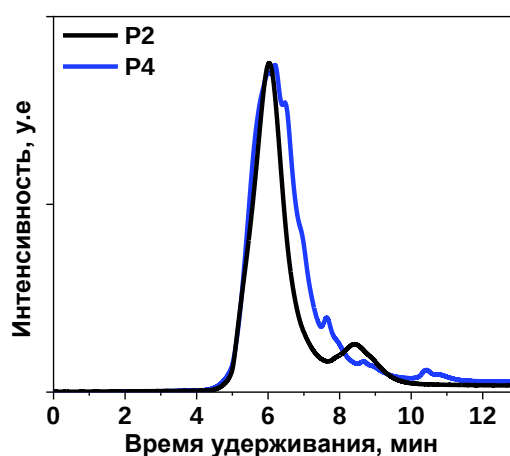


Рисунок 22 – ГПХ кривые полимеров P2 и P4

Согласно данным ГПХ для региорегулярных полимеров P1 и P2 зафиксированы более высокие ММ наряду с меньшими значениями полидисперсности ( $\bar{D}$ ) относительно статистических сополимеров P3 и P4.

Для полученных соединений была проведена оценка синтетической сложности (СС), рассчитанная по упрощенной формуле:  $СС = N + 1/Y_{\text{общ}} \times 100$ , где  $N$  – число стадий синтеза;  $Y_{\text{общ}}$  – общий синтетический выход [156]. Данный расчет позволяет объективно сравнить трудоёмкость получения синтезированных АНФА и коммерческого Y6 (Таблица 3). Олигомеры ВТРТ и ВТРТ-4F характеризуются наименьшей СС (9.02 и 9.10 соответственно) благодаря меньшему числу стадий и относительно высоким общим выходам (33.1 % и 32.3 %). Полимерные производные P1–P4 ожидаемо демонстрируют более высокие значения СС (12.2–13.7), что связано с увеличением числа стадий до 7 и снижением общих выходов (14.9–19.4 %).

Сравнение с коммерческим Y6, синтез которого включает 9 стадий с общим выходом всего 6.0 % (см. Приложение А, Рисунок А.1), что даёт наиболее высокую СС – 25.7, наглядно показывает, что СС разработанных олигомеров ВТРТ и ВТРТ-4F и полимеров P1–P4 в 2–3 раза ниже, чем у референсного Y6. Полученные результаты убедительно демонстрируют, что предложенные АНФА характеризуются пониженной СС и обладают преимуществом значительно более простого и технологичного синтеза, что открывает перспективы для их масштабирования и практического применения.

Таблица 3 – Расчет синтетической сложности АНФА

| АНФА           | N | Y <sub>общ</sub> , % | 1/Y <sub>общ</sub> ×100 | СС   |
|----------------|---|----------------------|-------------------------|------|
| <b>ВТРТ</b>    | 6 | 33.1                 | 3.02                    | 9.02 |
| <b>ВТРТ-4F</b> | 6 | 32.3                 | 3.10                    | 9.10 |
| <b>P1</b>      | 7 | 19.4                 | 5.15                    | 12.2 |
| <b>P2</b>      | 7 | 16.9                 | 5.92                    | 12.9 |
| <b>P3</b>      | 7 | 17.8                 | 5.62                    | 12.6 |
| <b>P4</b>      | 7 | 14.9                 | 6.71                    | 13.7 |
| <b>Y6*</b>     | 9 | 6.0                  | 16.67                   | 25.7 |

*Примечание:* N – число стадий синтеза; Y<sub>общ</sub> – общий синтетический выход; СС – синтетическая сложность

### 3.1.2 Синтез НФА на основе неаннелированного центра 2,5-бис(2,5-бис((2-этилгексил)окси)фенил))тиофена (ВТВ)

Согласно литературному обзору, наиболее стабильные и успешно применяемые ННФА для высокоэффективных ОСБ сочетают в себе комбинацию известных и синтетически простых ЭД химических фрагментов, таких как тиофены, фенилены и их производные. Таким образом, для получения серии первых ННФА Д–А строения был предложен 2,5-бис(2,5-бис((2-этилгексил)окси)фенил))тиофен в качестве центрального фрагмента и производные 1,1-дициановинил-3-инданона в качестве концевых сильных ЭА групп (ВТВ-серия) [165]. Для обеспечения планарности и жесткости молекулярной структуры в бензольные фрагменты были введены

алкоксизаместители, способствующие образованию нековалентных связей с атомом серы соседнего тиюфенового фрагмента и стабилизирующие конформационные переходы. Кроме того, разветвленные алкильные заместители обеспечивают достаточную растворимость и способствуют образованию благоприятной морфологии в плёнках. Все это, в свою очередь, позволяет реализовать более эффективные процессы внутри- и межмолекулярного переноса зарядов, генерации и диссоциации экситонов и транспорта зарядов. Предложенную схему синтеза ННФА можно условно разделить на два основных этапа (Рисунок 23).

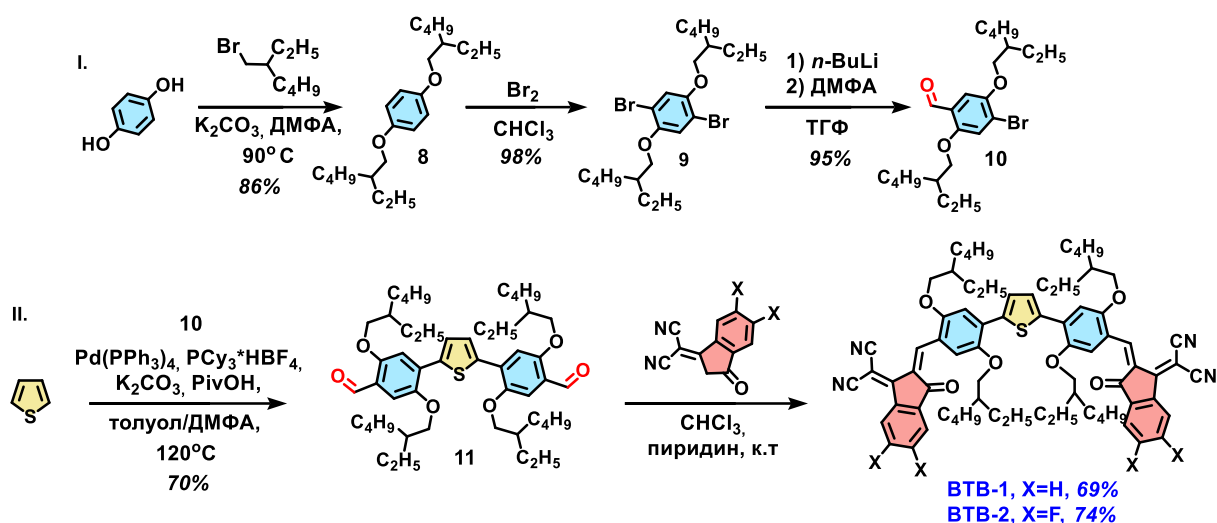


Рисунок 23 – Разработанная схема синтеза ННФА на основе ВТВ центра

На первом этапе необходимо было синтезировать полупродукт 4-бром-2,5-бис((2-этилгексил)окси)бензальдегид (10) в граммовых количествах. На первой стадии осуществляли *O*-алкилирование коммерчески доступного гидрохинона избытком 2-бромэтилгексила с целью введения разветвленных алкильных заместителей, повышающих растворимость целевых молекул. Реакцию проводили в полярном апротонном растворителе ДМФА в присутствии  $K_2CO_3$  в качестве основания. Процесс протекал по механизму нуклеофильного замещения  $S_N^2$ : основание депротонирует фенольные гидроксильные группы с образованием фенолят-анионов, которые выступают в качестве активных нуклеофилов, что приводит к образованию продукта 1,4-бис((2-этилгексил)окси)бензола (8) с высоким выходом 86 %. На следующей

стадии соединение 8 подвергали электрофильному ароматическому бромированию молекулярным бромом в растворе хлороформа при комнатной температуре. Реакция протекала селективно с образованием 1,4-дибром-2,5-*бис*((2-этилгексил)окси)бензола (9) с высоким выходом 98 %. Высокая региоселективность обусловлена направляющим эффектом алкоксигрупп, активирующих ароматическое кольцо.

Полученное соединение 9 далее подвергали литиированию путем добавления *n*-бутиллития в ТГФ при температуре  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Образующийся литиевый интермедиат без выделения вводили в реакцию формилирования *in situ* с использованием ДМФА, что приводило к образованию ключевого промежуточного соединения – 4-бром-2,5-*бис*((2-этилгексил)окси)-бензальдегида (10) с высоким выходом 95 %, который далее использовали в реакциях прямого C–H-арилирования.

Соединение 11 синтезировали посредством Pd-катализируемого прямого C–H-арилирования между тиюфеном и 4-бром-2,5-*бис*((2-этилгексил)окси)бензальдегидом 10. Оптимизированные условия реакции включали использование каталитической системы  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4/\text{PCy}_3\cdot\text{HBF}_4$ , добавление  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и пивалиновой кислоты ( $\text{PivOH}$ ) в смеси растворителей толуол/ДМФА; реакцию проводили в микроволновом реакторе под давлением. Выход целевого продукта после очистки методом колоночной хроматографии составил 70 %. Критически важным этапом являлся контроль чистоты и идентификация целевого продукта в реакционной смеси. Соотнесение пиков на ГПХ-хроматограммах в данном случае возможно осуществлять как используя наложение исходных хроматограмм прекурсоров и хроматограмм, полученных во время реакции, так и с помощью сравнения спектров поглощения света соединений в реакционной смеси, параллельно регистрируемые диодно-матричным детектором хроматографа. Так, дикарбальдегид 11 характеризуется спектром с более длинноволновым поглощением по сравнению с монозамещенным продуктом и исходными реагентами, что согласуется с представлением об увеличении общего сопряжения молекулярной системы

(Рисунок 24). Этот батохромный сдвиг спектра обусловлен увеличением протяженности системы  $\pi$ -сопряжения при введении второго альдегидного фрагмента и является надежным критерием отнесения хроматографических пиков.

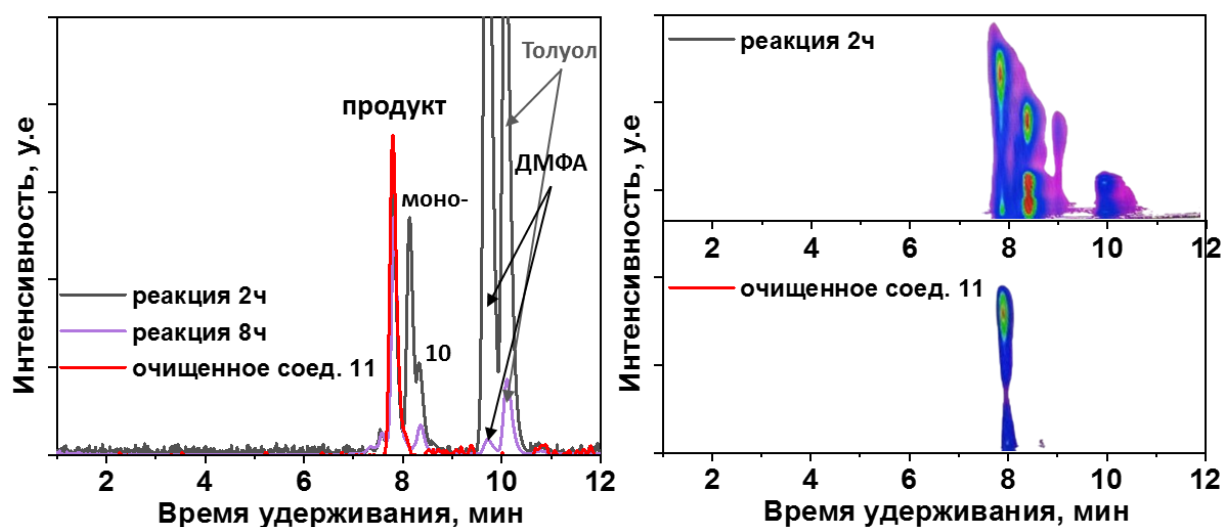


Рисунок 24 – Кривые ГПХ реакционной смеси во времени и чистого продукта синтеза прямого С–Н-арилрования (соединение 11)

Синтез целевых ННФА ВТВ-1, ВТВ-2 осуществлялся посредством реакции конденсации Кнёвенагеля между дикарбальдегидом 11 и производными индандиона, содержащими малонитрильный фрагмент (1,1-дициановинил-3-инданон или его 5,6-дифторированный аналог) в растворе хлороформа в присутствии следов пиридина, как органического основания. В результате были получены целевые соединения с хорошими выходами: ВТВ-1 и ВТВ-2 – 69 % и 74 % соответственно.

Высокая степень чистоты (не менее 99 %) и заданное химическое строение продукта подтверждалось методами ГПХ,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. На спектрах ЯМР присутствуют только характерные для этих соединений сигналы, при этом интегральные интенсивности сигналов соответствуют расчетным значениям. В качестве примера представлены спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  синтезированного ВТВ-1 (Рисунок 25).

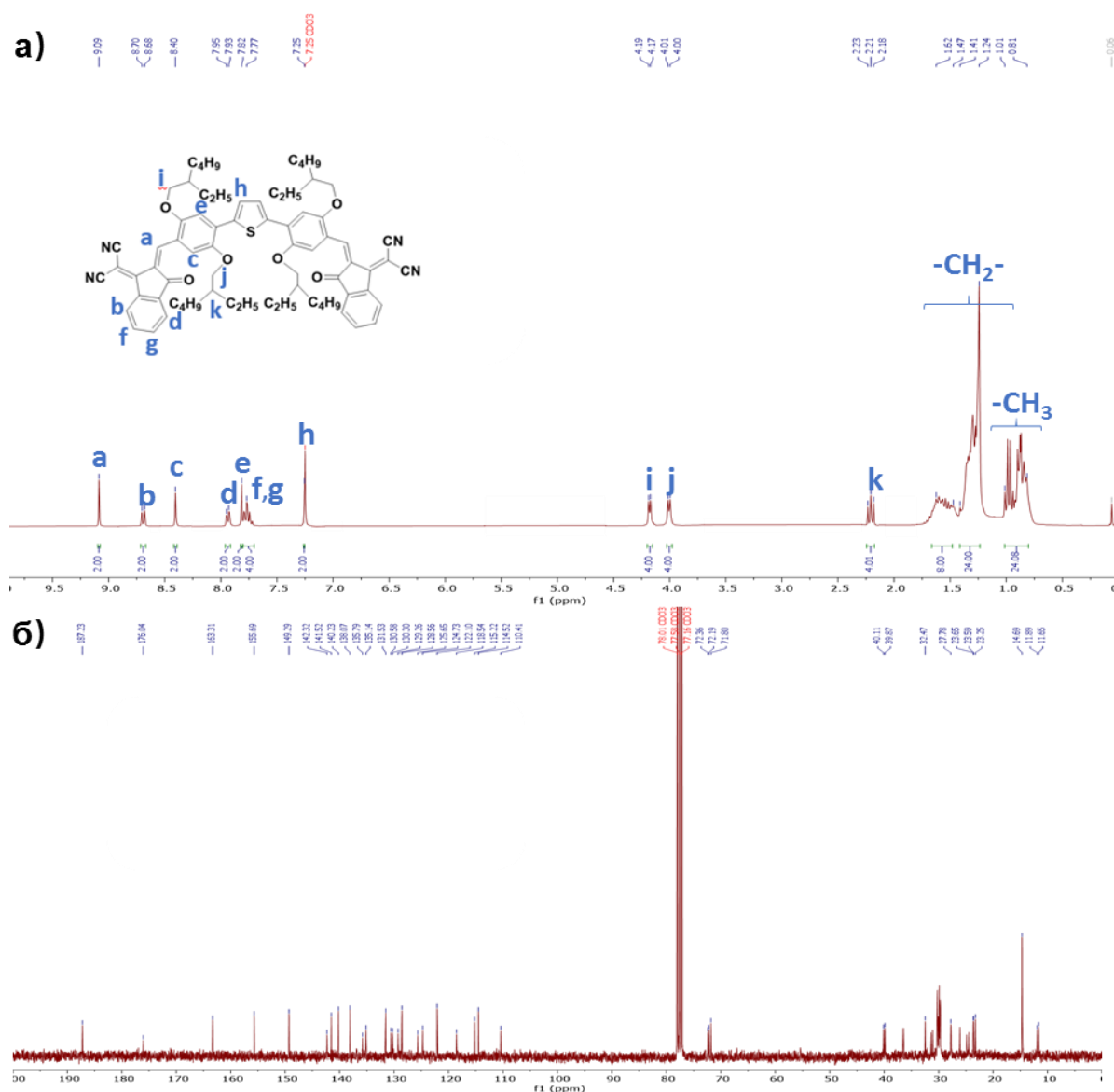


Рисунок 25 –  $^1\text{H}$  ЯМР (а) и  $^{13}\text{C}$  ЯМР (б) спектров полученного ВТВ-1

Для дальнейшего исследования влияния донорной способности центрального фрагмента на свойства конечных молекул был предложен синтез ННФА ВТВ-3, содержащий 3,4-бис(октилокси)тиофен вместо тиофена. Выбор данного блока обусловлен его сильными ЭД свойствами, способствующими уменьшению запрещенной зоны, а также наличием длинных октильных заместителей, которые должны обеспечить высокую растворимость целевого соединения и повлиять на термические и структурные свойства, фазовое поведение и морфологию. Исходный 3,4-бис(октилокси)тиофен (12) был синтезирован с выходом, близким к количественному (96 %), по реакции переалкилирования 3,4-бис(метокси)тиофена в системе толуол/*n*-толуолсульфоновая кислота. Полученное соединение 12 вводили в

следующую Pd-катализируемую реакцию прямого C–H-арилирования с бромидом 10. Реакцию проводили в условиях, оптимизированных ранее для получения дикарбальдегида 11, что подчеркивает универсальность разработанного синтетического подхода к построению Д–А молекул. В результате был получен дикарбальдегид 13 с выходом 72 %. Целевой ВТВ-3 был получен аналогично ВТВ-2 – соединение 13 вводили в реакцию конденсации Кнёвенагеля с выходом 86 %.

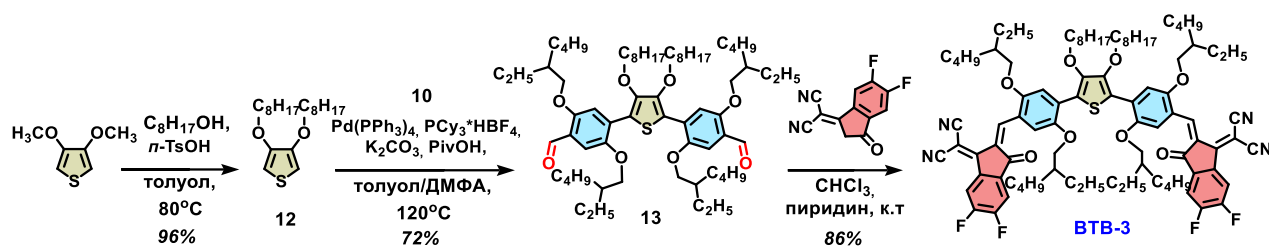


Рисунок 26 – Разработанная схема синтеза ННФА ВТВ-3

На основе химического остова ВТВ-1 было предложено синтезировать его полимерный аналог, поли[2,2'-((тиофен-2,5-диил-*бис*(2,5-*бис*((2-этилгексил)окси)-4,1-фенилен))*бис*(метанилилиден))*бис*(3-оксо-5-(тиофен-2-ил)-2,3-дигидро-1*H*-инден-2,1-диилиден))дималонитрил] (ВТВ-Т), для выявления закономерностей между физико-химическими свойствами и структурами полученных материалов. Схема синтеза ВТВ-Т представлена на Рисунке 27.

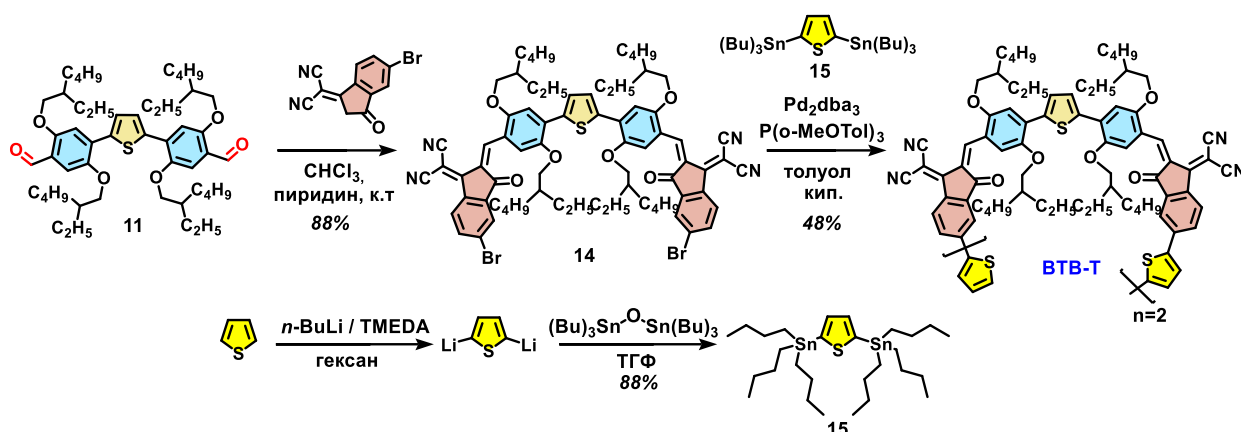


Рисунок 27 – Разработанная схема синтеза соединения ВТВ-Т

Для получения мономера 2,2'-((тиофен-2,5-диил-*бис*(2,5-*бис*((2-этилгексил)окси)-4,1-фенилен))*бис*(метанилилиден))*бис*(5-бром-3-оксо-2,3-дигидро-1*H*-инден-2,1-диилиден))дималонитрила (14) проводили реакцию



конденсации Кнёвенагеля между полученным ранее дикарбальдегидом 11 и 2-(5-бром-3-оксо-1-илиден)малононитрилом по аналогии с целевым ННФА ВТВ-1. В результате был получен мономер 14 с высоким выходом 88 %, необходимый для синтеза полимера ВТВ-Т.

Получение сомономера 2,5-бис(трибутилстаннил)тиофена (15) проводилось путем реакции литиирования тиофена *n*-бутиллитием с предварительным кипячением в растворе тетраметилэтилендиамина (TMEDA) и последующим добавлением  $(\text{SnBu}_3)_2\text{O}$  в растворе ТГФ при  $-78^\circ\text{C}$ .

Синтез целевого ВТВ-Т проводили в сосуда Шленка в условиях кросс-сочетания по Стилле между мономерами 14 и 15 в присутствии  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  и *трис*(*o*-анизил)фосфина в качестве каталитической системы. Реакционную смесь кипятили в течение 6 часов до выпадения продукта в осадок. После полного осаждения метанолом полученный осадок очищали методом экстракции в аппарате Сокслета. Дополнительное удаление остатков катализатора осуществляли путем пропускания продукта через слой силикагеля с использованием хлороформа в качестве элюента. Выход продукта составил 48 %. Для идентификации структуры полимера использовались методы ГПХ (Рисунок 28а), ЯМР- и MALDI-TOF масс-спектрометрии. Согласно данным, полученным из анализа ГПХ,  $M_N = 2.4$  кДа,  $M_W = 2.9$  кДа,  $D = 1.2$ .

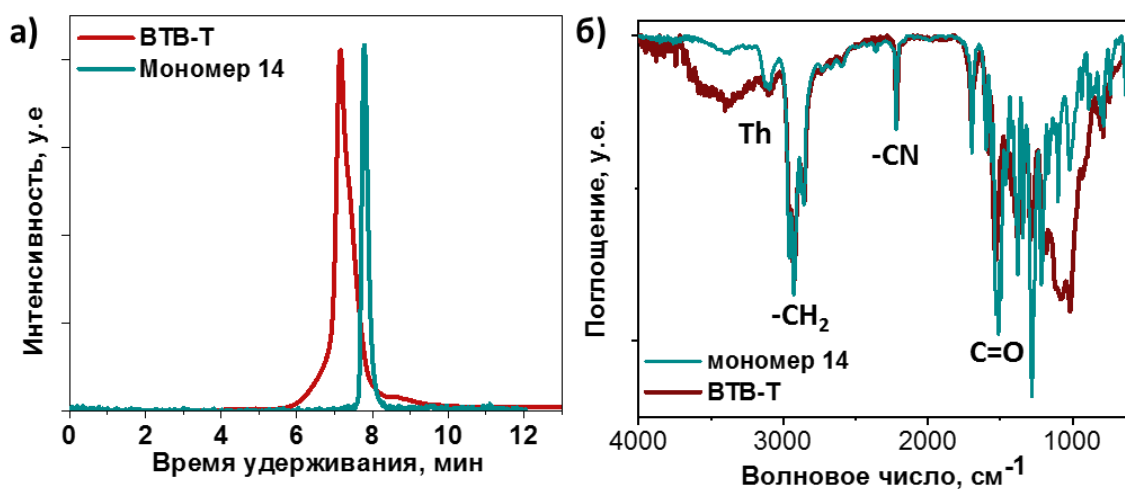


Рисунок 28 – Кривая ГПХ ВТВ-Т

Также для дополнительного подтверждения химической структуры был использован метод ИК-Фурье спектроскопии. На Рисунке 28б видны полосы,

характерные для нескольких структурных фрагментов ВТВ-Т: внутри- и межмолекулярные водородные связи ( $3550\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ ), сигналы тиюфенового фрагмента ( $3225\text{--}3050\text{ см}^{-1}$ ), алифатические  $\text{--CH}_2\text{--}$  группы ( $2960\text{--}2850\text{ см}^{-1}$ ), дициановинильная группа ( $2235\text{--}2220\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{C=O}$  ( $1720\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ ), сигналы ароматических колец ( $1690\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ ), простая эфирная группа  $\text{--R--O--R--}$  ( $1290\text{--}1210\text{ см}^{-1}$ ).

### 3.1.3 Синтез НФА на основе неаннелированного центра 2,2'-(((4-оксо-4Н-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен-2,6-диил)бис(2,5-бис((2-этилгексил)окси)-4,1-фенилен))бис(метанилилидена)) (BCB)

В отличие от архитектуры ВТВ, комбинация структурных фрагментов, реализованная в BCB-серии, ранее не применялась при создании ННФА. В данной серии в качестве центрального фрагмента используется 4Н-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен-4-он (CPDT-4-он),  $\pi$ -спейсеры представлены 1,4-бис(этилгексилокси)бензольными блоками, а концевыми ЭА группами служат производные 1,1-дициановинил-3-инданона [165]. Несмотря на более сложную химическую структуру CPDT-4-она, данный фрагмент представляет значительный интерес благодаря своей высокой планарности, наличию расширенной  $\pi$ -сопряжённой системы и ЭА кетонной группы. Совокупность этих факторов способствует усилению межмолекулярных взаимодействий в твёрдом состоянии и, как следствие, может оказать существенное влияние на транспорт зарядов и оптоэлектронные характеристики полученных ННФА и их смесей с донорными материалами.

Синтез ННФА BCB-серии условно можно разделить на три ключевых этапа (Рисунок 29). Методы синтеза первого этапа сводятся к трем последовательным и хорошо известным реакциям *O*-алкилирования, бромирования и формилирования с получением полупродукта 10, подробный синтез которого описан выше в разделе 3.1.2.

Второй и третий этапы синтеза отличаются более сложными и многофакторными реакциями, такими как реакция замыкания цикла, прямое

C–H арилирование и конденсация Кнёвенагеля. Тем не менее все стадии синтеза сопровождаются довольно высокими выходами от 75 % до 95 %.

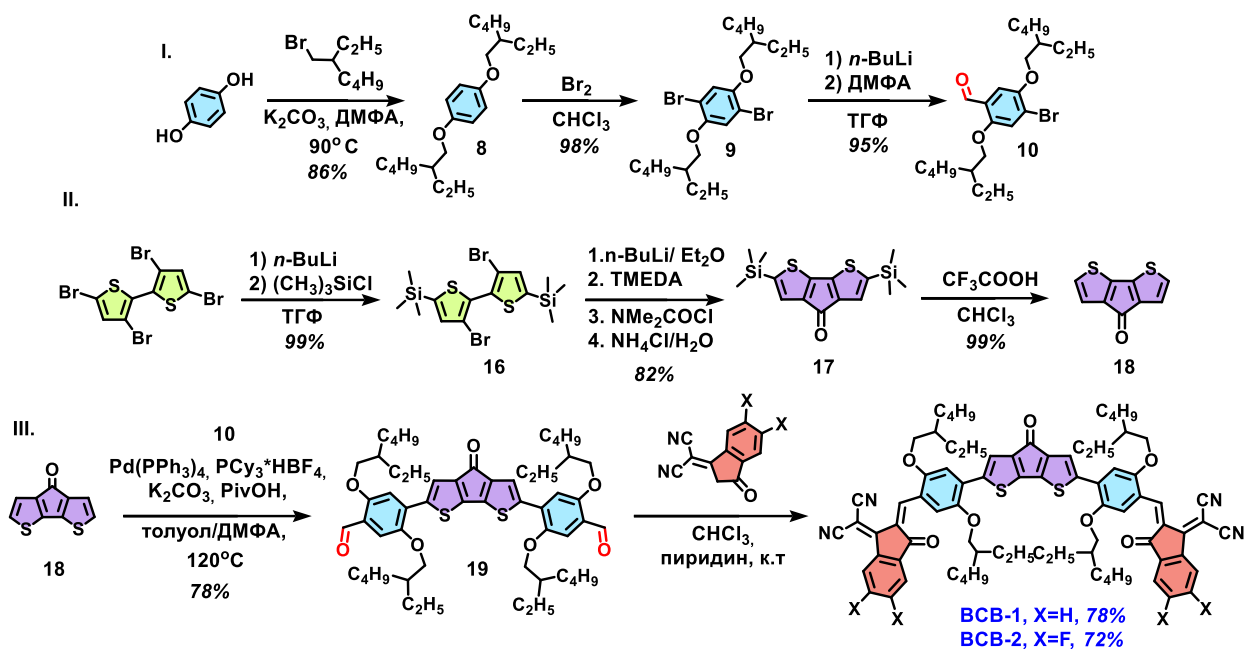


Рисунок 29 – Разработанная схема синтеза ННФА на основе ВСВ

Для получения CPDT-4-она (18) первоначально 3,3',5,5'-тетрабром-2,2'-бифтиофен вводили в реакцию литиирования *n*-бутиллитием с целью замещения атомов брома в  $\alpha$ -положениях бифтиофена на триметилсилильные группы. Литиирование проводили при температуре  $-78^\circ\text{C}$ , что обеспечивало селективное образование органолитиевого интермедиата, а последующее его взаимодействие с триметилхлорсиланом приводило к образованию 3,3'-дибром-5,5'-бис(триметилсилил)-2,2'-бифтиофена (16) с практически количественным выходом (до 99 %). Высокая эффективность стадии обусловлена быстрой кинетикой обмена и минимизацией побочных процессов за счёт строгого температурного контроля. Далее соединение 16 было использовано в реакции литиирования при  $-50^\circ\text{C}$  *n*-бутиллитием в присутствии TMEDA, усиливающего реакционную способность органолитиевого центра за счёт комплексообразования с катионом лития. Взаимодействие образующегося интермедиата с соответствующим *N,N*-диметилкарбамоилхлоридом в 100 мл сухого диэтилового эфира с последующим гидролизом приводило к формированию аннелированного гетероциклического соединения 17. Примечательно, что реакция протекала с

хорошим выходом 82 %. Полученный интермедиат 17 обрабатывали трифторуксусной кислотой в хлороформе с получением CPDT-4-она (18) с практически количественным выходом (до 99 %).

Первая реакция третьего этапа синтеза включала в себя получение дикарбальдегида 19 в условиях реакции прямого C–H арилирования между соединением 18 и полупродуктом 10 в присутствии каталитического комплекса на основе  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4/\text{PCy}_3 \cdot \text{HBF}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{PivOH}$  в смеси растворителей, аналогично синтезу ННФА ВТВ-серии. Несмотря на стерические затруднения, обусловленные объёмными алкильными заместителями, реакция отмечается относительно высоким выходом продукта – 78 %. Синтез целевых ННФА ВСВ-1, ВСВ-2 осуществлялся посредством реакции конденсации Кнёвенагеля между дикарбальдегидом 19 и производными индандиона, содержащими малонитрильный фрагмент (1,1-дициановинил-3-инданон или его 5,6-дифторированный аналог) в растворе хлороформа в присутствии следов пиридина, как органического основания. В результате удалось получить целевые соединения с хорошими выходами: ВСВ-1 и ВСВ-2 – 78 % и 72 % соответственно. Высокая степень чистоты (не менее 99 %) и заданное химическое строение продуктов подтверждались методами ГПХ,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии. На спектрах ЯМР присутствуют только характерные для этих соединений сигналы, при этом интегральные интенсивности сигналов соответствуют расчетным значениям (Рисунок 30).

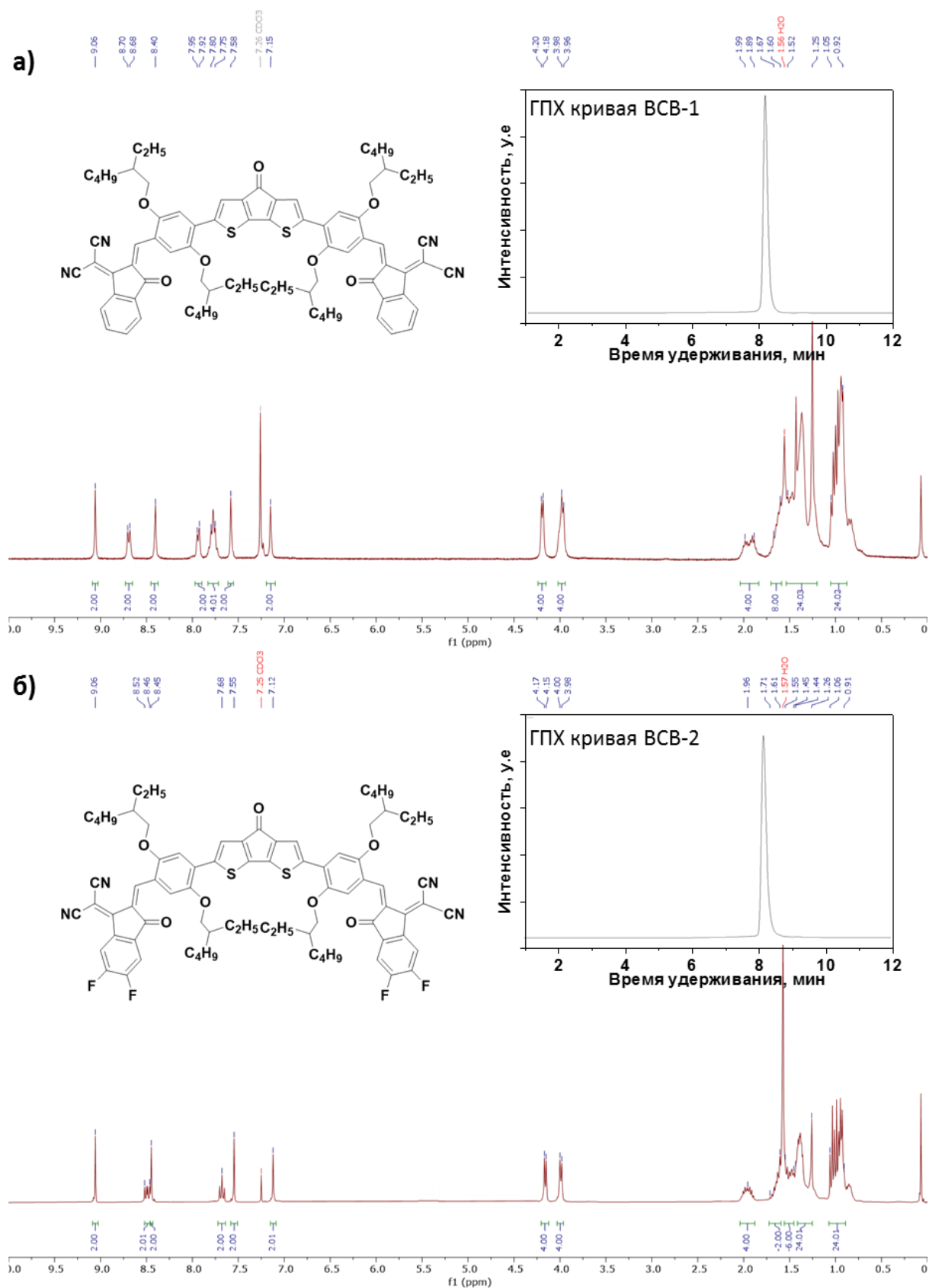


Рисунок 30 – <sup>1</sup>H ЯМР спектры и ГПХ VCB-1, VCB-2 после очистки

### 3.1.4 Синтез НФА на основе неаннелированного центра 1,4-бис(4-алкилтиофен-2-ил)бензола (ТВТ)

ННФА на основе 1,4-бис(4-алкилтиофен-2-ил)бензолов (ТВТ) зарекомендовали себя, как термо- и фотостабильные материалы с достаточно простым химическим строением, что обеспечивает менее затратный и трудоёмкий синтез данных соединений и делает их перспективными кандидатами в качестве АМ для ОСБ [124, 126, 166]. Поэтому в качестве еще одной серии потенциально перспективных ННФА было предложено разработать материалы Д-А строения, содержащие центральный ЭД фрагмент на основе ТВТ и его производных.

Синтетический путь ННФА на основе ТВТ представляет модульный подход включающего три ключевых этапа: 1) получение 1,4-дибром-2,5-бис((алкокси)бензола; 2) получение тиофенкарбальдегидов с разными заместителями; 3) кросс-сочетание и синтез целевых ННФА (Рисунок 31, Рисунок 32). Синтез включает реакции алкилирования, литиирования, палладий- и никель-катализируемые кросс-сочетания, селективное бромирование, формилирование, а также конденсации Кнёвенагеля, которые обеспечивают высокую хемоселективность, хорошие выходы (80-99 %) и возможность варьирования структуры конечных продуктов.

На первом этапе синтеза были получены 1,4-дибром-2,5-бис((алкокси)бензолы (21a, 21b) в две реакции из коммерчески доступного гидрохинона (Рисунок 31). Исходный гидрохинон вводили в реакцию О-алкилирования с соответствующими алкилбромидом (*n*-октилбромидом или разветвлённым 2-бутилоктилбромидом) в присутствии  $K_2CO_3$  в ДМФА при 90 °С. Реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения  $S_N^2$  с получением соответствующих диалкоксибензолов 20a, 20b с высокими выходами (85–89 %). Дальнейшее бромирование соединений 20a, 20b проводили молекулярным бромом в хлороформе при комнатной температуре с образованием полупродуктов 21a, 21b с почти количественными выходами 97–98 %.

Второй этап синтеза включал в себя получение 3-(4-гексилфенил)тиофен-2-карбальдегида (24) [167], 3-гексилтиофен-2-карбальдегида (27) и 3-(бис(4-(*трет*-бутил)фенил)амино)тиофен-2-карбальдегида (29) (Рисунок 31).

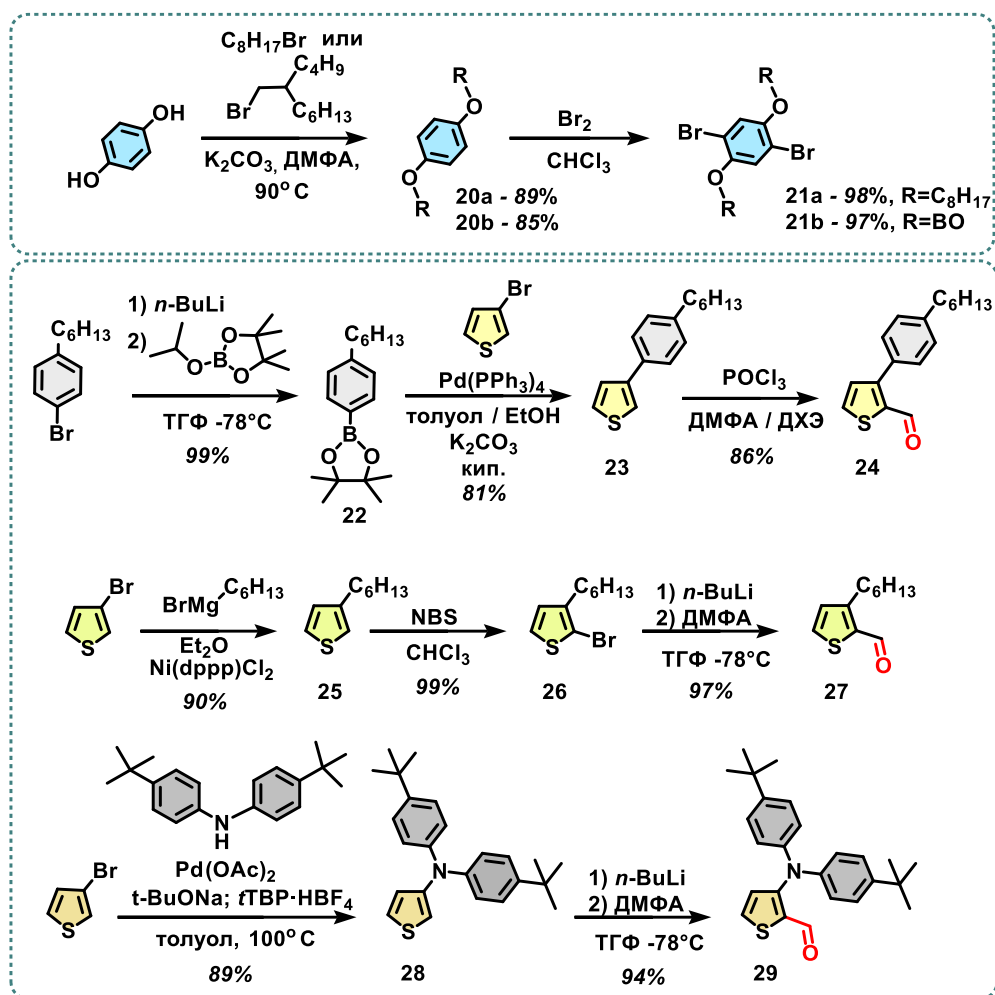


Рисунок 31 – Разработанная схема синтеза прекурсоров для получения целевых ННФА на основе ТВТ

Рассмотрим получение карбальдегида 24. Синтез боронового эфира 4-гексилфенилбороновой кислоты (22) осуществляли из доступного 1-бром-4-гексилбензола. С помощью *n*-бутиллития в безводном ТГФ при  $-78^\circ C$  проводили литий-бромный обмен. Образовавшийся ариллитиевый интермедиат обрабатывали 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксабороланом (пинаколборонатом), получая соединение 22 с практически количественным выходом (99 %). Полученный бороновый эфир 22 вводили в реакцию кросс-сочетания Сузуки с 3-бромтиофеном. Реакцию проводили в системе растворителей толуол/этанол в присутствии катализатора  $Pd(PPh_3)_4$  и основания.

Продукт сочетания 2-(4-гексилфенил)тиофен (23) был выделен с выходом 81 %. Последующее формилирование соединения 23 осуществляли по реакции Вильсмайера–Хаака с использованием комплекса  $\text{POCl}_3$ –ДМФА. Образующийся электрофильный хлориминиевый ион атакует преимущественно  $\alpha$ -положение тиофенового кольца, характеризующееся повышенной электронной плотностью. В результате целевой 3-(4-гексилфенил)тиофен-2-карбальдегида (24) был получен с высоким выходом 86 %.

Параллельно был получен 3-гексилтиофен-2-карбальдегид (27). Из 3-бромтиофена был синтезирован 3-гексилтиофен (25) путем введения алкильного заместителя в исходный реагент по реакции кросс–сочетания Кумады с *n*-гексилмагнийбромидом в присутствии катализатора  $\text{Ni(dppp)Cl}_2$  с выходом 90 %. Селективное бромирование соединения 25 проводили с использованием NBS в хлороформе. Мягкие условия реакции и высокая региоселективность NBS обеспечивают преимущественное замещение водорода в  $\alpha$ -положении тиофенового цикла, давая 2-бром-5-гексилтиофен (26) с выходом 99 %. Для введения альдегидной группы соединение 26 литиировали *n*-бутиллитием при  $-78^\circ\text{C}$ . Затем образовавшееся литиевое производное гексилтиофена обрабатывали ДМФА, что приводило к целевому альдегиду 27 с выходом 97 %.

3-(Бис(4-(*трет*-бутил)фенил)амино)тиофен-2-карбальдегид (29) был получен в две последовательные стадии. Сперва посредством реакции кросс–сочетания Бухвальда–Хартвига с образованием связи C–N в 3-бромтиофене был введен объёмный диариламиновый заместитель. Продукт сочетания *N,N*-бис(4-(*трет*-бутил)фенил)тиофен-3-амин (28) выделен с высоким выходом 89 %. Заключительная стадия этого этапа включала направленное литирование соединения 28 *n*-бутиллитием при  $-78^\circ\text{C}$  с последующим взаимодействием с ДМФА. Альдегидная группа селективно вводилась в  $\alpha$ -положение тиофенового кольца, активированное наличием электронодонорного амино-заместителя. Карбальдегид 29 был получен с выходом 94 %.



Полученные соединения были использованы для третьего этапа в реакциях прямого С–Н арилирования в подобранных ранее условиях при синтезе ННФА на основе ВТВ и ВСВ, а именно в присутствии каталитической системы  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4/\text{PCy}_3\cdot\text{HBF}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{PivOH}$  в смеси растворителей толуол/ДМФА при кипячении (Рисунок 32). Так карбальдегид 24 вводили в реакцию с 1,4-дибром-2,5-бис(октилокси)бензолом (21a) с получением продукта кросс-сочетания 5,5'-(2,5-бис(октилокси)-1,4-фенилен)бис(3-(4-гексилфенил)-тиофен-2-карбальдегида) (30). При взаимодействии 3-гексилтиофен-2-карбальдегида (27) с 1,4-дибром-2,5-бис((2-бутилоктил)окси)бензолом (21b) был получен 5,5'-(2,5-бис((2-бутилоктил)окси)-1,4-фенилен)бис(3-гексилтиофен-2-карбальдегид) (31) с выходом 80 %. Карбальдегид 29 вводили в реакцию прямого С–Н арилирования с дибромпроизводным 21b в результате получая 5,5'-(2,5-бис((2-бутилоктил)окси)-1,4-фенилен)бис(3-(бис(4-(*трет*-бутил)-фенил)амино)-тиофен-2-карбальдегид) (32) с выходом 76 %.

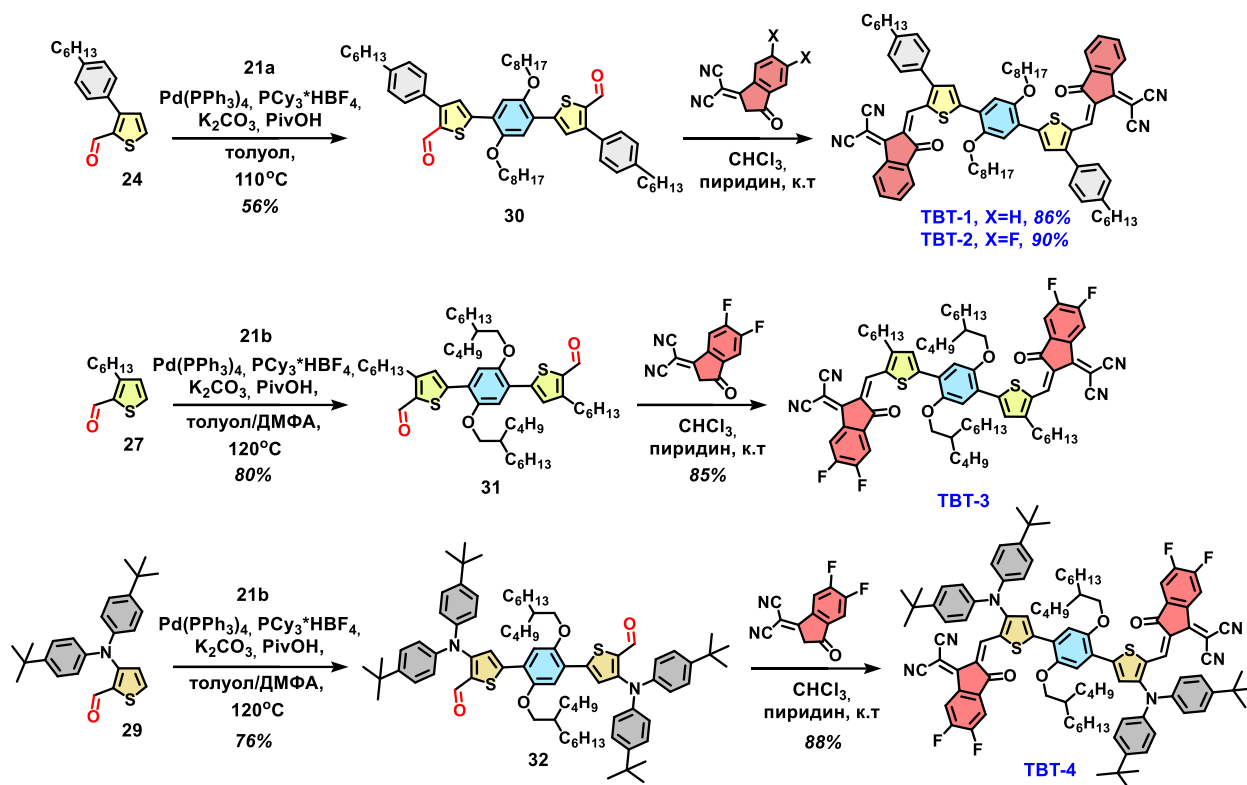


Рисунок 32 – Разработанная схема синтеза целевых ННФА на основе ВТВ

Как и для предыдущих целевых соединений, финальная стадия синтеза заключалась в проведении реакции конденсации Кнёвенагеля между дикарбальдегидами 30, 31, 32 и активными метиленовыми компонентами (производными 1,1-дициановинил-3-инданона). Реакцию осуществляли в хлороформе в присутствии пиридина, как мягкого основания, при комнатной температуре. В результате были получены целевые ННФА ТВТ-1, ТВТ-2, ТВТ-3, ТВТ-4 с выходами 85-90 %. Полученные соединения ТВТ-серии отличаются боковыми заместителями на тиофеновых  $\pi$ -спейсерах и наличием атомов фтора в концевых ЭАГ.

Для объективного сравнения трудоёмкости синтеза полученных ННФА, по аналогии с серией АНФА (раздел 3.1.1), была проведена оценка СС в сравнении с коммерческим Y6 (Таблица 4).

Таблица 4 – Расчет синтетической сложности ННФА

| НФА          | N | Y <sub>общ</sub> , % | 1/Y <sub>общ</sub> ×100 | СС    |
|--------------|---|----------------------|-------------------------|-------|
| <b>ВТВ-1</b> | 5 | 38.7                 | 2.58                    | 7.58  |
| <b>ВТВ-2</b> | 5 | 41.5                 | 2.41                    | 7.41  |
| <b>ВТВ-3</b> | 6 | 47.6                 | 2.10                    | 8.10  |
| <b>ВТВ-Г</b> | 7 | 20.8                 | 4.81                    | 11.81 |
| <b>ВСВ-1</b> | 8 | 39.1                 | 2.56                    | 10.56 |
| <b>ВСВ-2</b> | 8 | 36.1                 | 2.77                    | 10.77 |
| <b>ТВТ-1</b> | 7 | 29                   | 3.45                    | 10.45 |
| <b>ТВТ-2</b> | 7 | 30.3                 | 3.30                    | 10.30 |
| <b>ТВТ-3</b> | 7 | 48.5                 | 2.06                    | 9.06  |
| <b>ТВТ-4</b> | 6 | 46.1                 | 2.17                    | 8.17  |
| <b>Y6*</b>   | 9 | 6.0                  | 16.67                   | 25.7  |

*Примечание:* N – число стадий синтеза; Y<sub>общ</sub> – общий синтетический выход; СС – синтетическая сложность.

Наименьшими значениями СС характеризуются соединения ВТВ-ряда благодаря наименьшему числу стадий (5–6) и высоким общим выходам (38.7–47.6 %). Ряд ТВТ демонстрирует умеренные показатели: ТВТ-4 (8.17) и ТВТ-

3 (9.06) также имеют низкую СС, тогда как для ТВТ-1 и ТВТ-2 значения СС несколько выше (10.45 и 10.30) из-за более низких общих выходов реакций. Наибольшая СС среди полученных ННФА получена для ВТВ-Т (11.81) и соединений ВСВ-ряда (10.56–10.77), что связано с увеличением числа стадий (7–8) и, в случае ВТВ-Т, более низким общим выходом (20.8 %). Тем не менее сравнение с эталонным Y6 (СС = 25.7) показывает, что значения СС для разработанных ННФА ниже в 2.2–3.4 раза, что открывает перспективы для их масштабирования и практического применения.

### **3.2 Сравнительный анализ физико-химических и фотовольтаических свойств синтезированных НФА**

Для установления отдельных взаимосвязей «молекулярная структура–свойство» и выявления наиболее перспективных соединений среди синтезированных НФА был проведен комплексный анализ их оптических, электрохимических, термических, структурных свойств и фотовольтаических характеристик.

Выбор методов исследования диктовался ключевыми требованиями к материалам для ОСБ. Оптические свойства исследовали в растворах и тонких плёнках. Сравнение спектров поглощения позволило оценить влияние межмолекулярной упаковки на оптическую ширину запрещенной зоны и определить степень спектральной комплементарности синтезированных НФА с донорным полимером PM6 и/или АНФА Y6. Энергетические параметры (положение уровней ВЗМО/НСМО), рассчитанные из данных циклической вольтамперометрии, являются критическими для прогнозирования эффективности разделения зарядов на гетеропереходе. Термическая стабильность и способность к формированию упорядоченных структур, изученные методами ТГА, ДСК и рентгеновской дифрактометрии, позволили оценить технологичность материалов и оптимальные режимы постобработки. Данные ДСК анапрямую использовались при выборе температур отжига АС.

Анализ свойств новых АНФА на основе ВТРГ-центра направлен на установление фундаментальных взаимосвязей «структура–свойство». В данном разделе рассматривается влияние ключевых структурных особенностей молекул: выбора концевых ЭАГ, длины  $\pi$ -сопряжённого линкера, а также микроструктуры полимерной цепи (региорегулярной или статистической) на оптические, электрохимические, термические, структурные свойства синтезированных соединений и фотовольтаические характеристики ОСБ на их основе. Молекулярные структуры АНФА представлены на Рисунке 33.



Оптические свойства синтезированных АНФА, как олигомеров, так и полимеров, были исследованы методом УФ-видимой абсорбционной спектроскопии в разбавленных растворах ТГФ ( $10^{-5}$  М), а также в тонких плёнках (Рисунок 34, Таблица 5). Все соединения характеризуются эффективным поглощением света в красном и ближнем ИК спектральных диапазонах. Контур и положение максимумов спектров поглощения новых АНФА зависят как от центрального  $\pi$ -сопряжённого фрагмента, так и от типа концевых ЭАГ молекул.

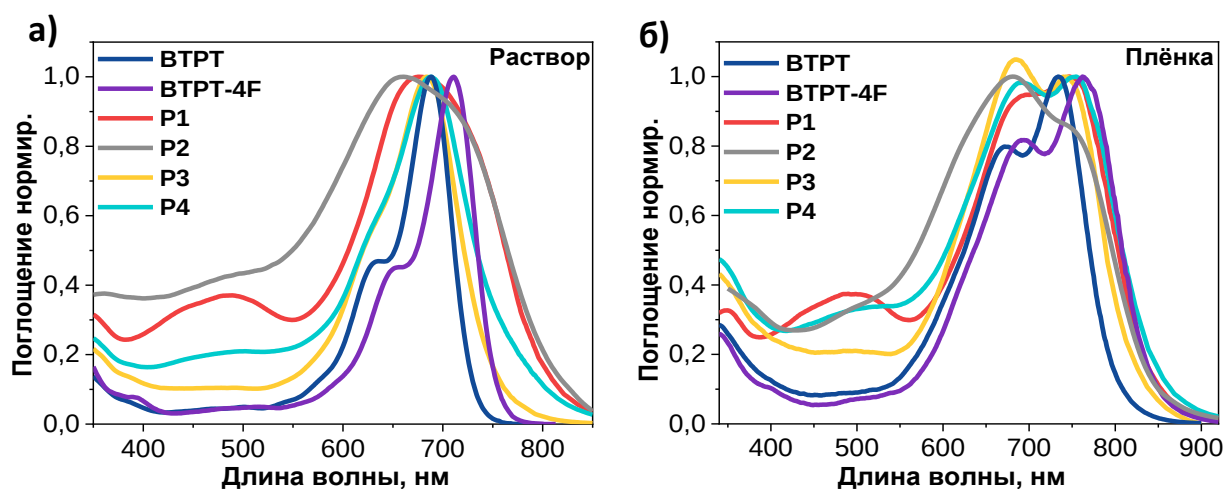


Рисунок 34 – Нормированные спектры поглощения АНФА в разбавленных растворах ТГФ ( $C_m = 10^{-5}$  М) (а) и в тонких плёнках (б)

Интенсивная низкоэнергетическая полоса в диапазоне 550–850 нм, вероятно, обусловлена внутримолекулярным переносом заряда (ICT) [168,169] между ЭД центральным фрагментом и ЭАГ или смешанным характером, включающим как ICT, так и вклад делокализованных  $\pi$ - $\pi^*$  возбуждений, возникающих вследствие высокой степени  $\pi$ -сопряжения по всей длине молекулы [170].

При сравнении олигомеров можно заметить, что ВТРТ-4F, содержащий атомы фтора в концевых ЭАГ, демонстрирует bathochromic сдвиг ( $\sim 20$  нм) спектра поглощения по сравнению с нефторированным аналогом ВТРТ. Это напрямую связано с усилением ЭА способности концевых групп, что приводит к стабилизации НСМО, усилению ICT и, как следствие, к уменьшению эффективной ширины запрещённой зоны, что согласуется с

электрохимическими данными (см. обсуждение ниже). Переход от олигомерных структур к полимерным (P1-P4) сопровождается как батохромным сдвигом, так и уширением полос поглощения, что связано с увеличением эффективной длины сопряжения вдоль полимерной цепи.

При переходе от растворов к тонким плёнкам для всех соединений наблюдается значительное батохромное смещение (~40–80 нм) и уширение спектральных полос. Такое поведение свидетельствует об усилении межмолекулярных  $\pi$ – $\pi$  взаимодействий и формировании *J*- или *H*-агрегатов в конденсированном состоянии [171]. Упорядочение может являться критически важным для обеспечения эффективного транспорта заряда в АС ОСБ. В плёнках полимерных АНФА, в отличие от олигомеров, проявляется дополнительная полоса в коротковолновой области (420–520 нм), которая, скорее всего, связана с локальными  $\pi$ – $\pi^*$  переходами между линкерами и ЭАГ.

Из положений края поглощения в плёнках были рассчитаны значения ширины оптической щели ( $E_g^{\text{опт}}$ ). Все полученные соединения являются достаточно узкозонными органическими полупроводниками с  $E_g^{\text{опт}} < 1.55$  эВ, что делает их перспективными для применения в ОСБ. Интересно отметить закономерность между величиной  $E_g^{\text{опт}}$  и строением сопряжённого линкера в полимерной цепи. Для полимеров P1 и P3, содержащих тιοфеновый линкер, значения  $E_g^{\text{опт}}$  несколько выше по сравнению с P2 и P4, в структуре которых присутствует более протяжённый 1,2-*бис*(2-тиенил)этенный фрагмент. Вероятно, увеличение длины линкера приводит к улучшению эффективной длины сопряжения, способствуя дополнительному уменьшению  $E_g^{\text{опт}}$ .

С использованием метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) были изучены электрохимические свойства АНФА (Таблица 5). Используя данные потенциалов окисления ( $\varphi_{\text{ox}}$ ) и восстановления ( $\varphi_{\text{red}}$ ), были рассчитаны значения энергий ВЗМО и НСМО (Рисунок 35а), а также значения электрохимической ширины запрещённой зоны ( $E_g^{\text{эx}}$ ). Процессы окисления и восстановления как в растворе, так и в плёнке для всех АНФА имеют необратимый характер. В

качестве примера на Рисунке 35б представлены циклические вольтамперограммы олигомеров ВТРТ, ВТРТ-4.

Таблица 5 – Оптические и электрохимические свойства полученных АНФА

| АНФА    | $\lambda_{\text{макс}}$ ,<br>нм <sup>а</sup> | $\lambda_{\text{макс}}$ ,<br>нм <sup>б</sup> | $\lambda_{\text{край}}$ ,<br>нм <sup>б</sup> | $E_g^{\text{опт}}$ ,<br>эВ <sup>б</sup> | $\varphi_{\text{ox}}/\text{ВЗМО}$ ,<br>В/эВ | $\varphi_{\text{red}}/\text{НСМО}$ ,<br>В/эВ | $E_g^{\text{эх}}$ ,<br>эВ |
|---------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|
| ВТРТ    | 688                                          | 734                                          | 800                                          | 1.55                                    | 1.42/–5.82                                  | –0.60/–3.80                                  | 2.02                      |
| ВТРТ-4F | 711                                          | 762                                          | 847                                          | 1.46                                    | 1.45/–5.85                                  | –0.46/–3.94                                  | 1.91                      |
| P1      | 675                                          | 746                                          | 842                                          | 1.47                                    | 1.21/–5.61                                  | –0.48/–3.92                                  | 1.69                      |
| P2      | 647                                          | 752                                          | 843                                          | 1.47                                    | 1.13/–5.53                                  | –0.53/–3.87                                  | 1.66                      |
| P3      | 683                                          | 744                                          | 830                                          | 1.49                                    | 1.21/–5.61                                  | –0.48/–3.92                                  | 1.69                      |
| P4      | 688                                          | 755                                          | 852                                          | 1.46                                    | 1.14/–5.54                                  | –0.52/–3.88                                  | 1.66                      |

**Примечание:** <sup>а</sup>данные приведены для разбавленных растворов ТГФ; <sup>б</sup> данные приведены для тонких плёнок, полученных из растворов методом вращающейся подложки;  $\lambda_{\text{макс}}$  – значение максимума поглощения;  $\lambda_{\text{край}}$  – значение края поглощения;  $E_g^{\text{опт}}$  – значения оптической ширины запрещенной зоны, рассчитанные как  $1240/\lambda_{\text{край}}$ ;  $\varphi_{\text{ox}}$  – значения первых формальных потенциалов окисления согласно данным ЦВА раствора;  $\varphi_{\text{red}}$  – значения первых формальных потенциалов восстановления согласно данным ЦВА раствора;  $E_g^{\text{эх}}$  – значения электрохимической ширины запрещенной зоны.

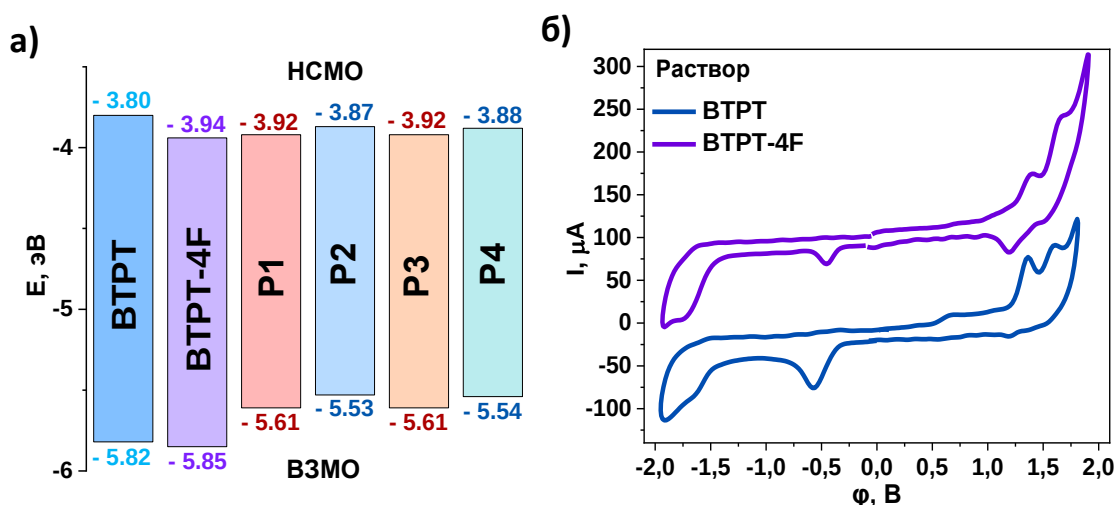


Рисунок 35 – Диаграмма энергетических уровней АНФА (а) и ЦВА вольтамперограммы олигомеров ВТРТ, ВТРТ-4F (б)

Сравнение  $\varphi_{\text{ox}}$  исследуемых АНФА позволило сделать вывод о том, что увеличение эффективной длины сопряжения способствует снижению  $\varphi_{\text{ox}}$  (Таблица 5). Так, для полимерных молекул были зафиксированы пониженные значения  $\varphi_{\text{ox}}$  по сравнению с олигомерами. Наиболее низкие значения (1.13 В) наблюдаются для полимеров P2 и P4, содержащих удлинённый 1,2-бис(2-

тиенил)этиновый линкер, тогда как фторсодержащий олигомер ВТРТ-4F характеризуется максимальным значением  $\varphi_{\text{ок}}$  (1.45 В), что обусловлено усилением ЭА способности концевых ЭАГ и большей локализацией  $\pi$ -электронной системы. Таким образом, для Р2 и Р4 реализуется более высокий уровень ВЗМО, что согласуется с усилением ЭД характера при увеличении длины сопряжённой системы. Олигомер ВТРТ и полимеры Р1, Р3 занимают промежуточное положение по энергии ВЗМО (Рисунок 35а).

Процессы восстановления исследованных соединений в значительной степени определяются природой концевых ЭАГ. Как следует из данных Таблицы 5, введение атомов фтора в структуру ЭАГ приводит к смещению  $\varphi_{\text{red}}$  в положительную область значений (–0.46 эВ), что свидетельствует об облегчении процесса восстановления и указывает на более высокую ЭА способность фторсодержащего ВТРТ-4F по сравнению с нефторированным аналогом ВТРТ и полимерами Р1-Р4. Соответственно, ВТРТ-4F характеризуется наименьшим значением НСМО. Полимеры Р1-Р4 занимают промежуточное положение по значениям энергии НСМО, при этом для Р2 и Р4 с 1,2-бис(2-тиенил)этиновым линкером наблюдаются несколько более высокие значения НСМО по сравнению с Р1 и Р3, что свидетельствует об ослаблении ЭА характера вследствие увеличения длины сопряжённого остова. Наибольшее значение энергии НСМО зафиксировано для нефторированного олигомера ВТРТ.

Согласно результатам электрохимических измерений, полимеры Р2 и Р4, содержащие удлинённый 1,2-бис(2-тиенил)этиновый линкер, характеризуются наименьшими значениями  $E_{\text{g}}^{\text{эк}}$  (1.66 эВ). Это согласуется с увеличением эффективной длины  $\pi$ -сопряжения и более выраженной делокализацией электронной плотности в полимерной цепи.

Термическая и термоокислительная стабильность АНФА была изучена методом ТГА. Анализ данных ТГА (Таблица 6, Рисунок 36а) показал, что все полученные материалы имеют достаточно высокие температуры деструкции как на воздухе (выше 300°C), так и в инертной атмосфере (выше 320°C). Высокая



термическая стабильность АНФА позволяет применять методы термического отжига при изготовлении АС без риска разрушения материалов.

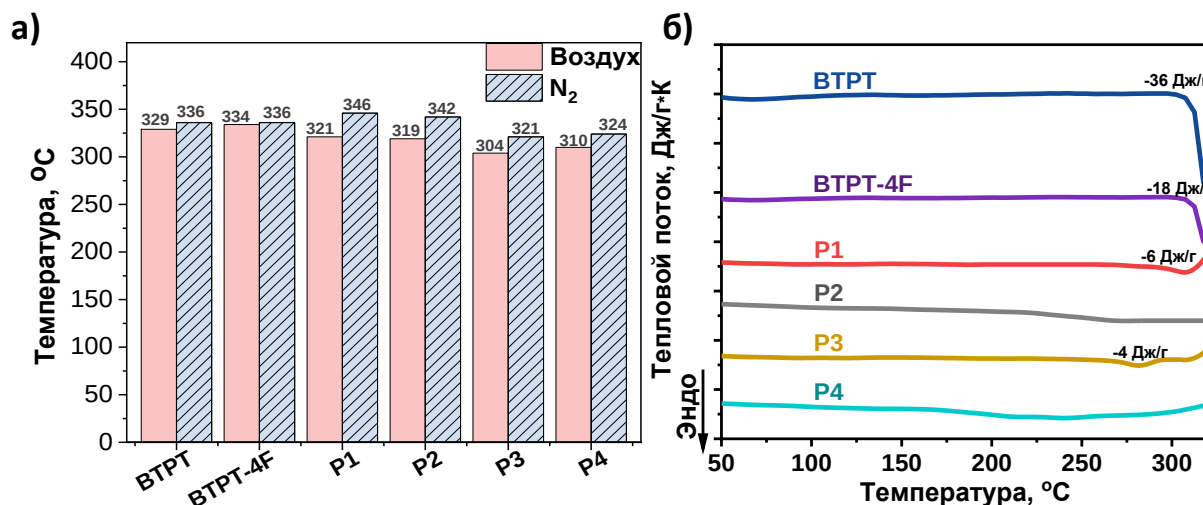


Рисунок 36 – Температура разрушения, соответствующая потере 5 % первоначальной массы образца, синтезированных АНФА на воздухе и в инертной атмосфере (а); ДСК кривые первого нагрева (б)

При сравнении полимерных АНФА можно отметить, что такие факторы, как более высокая ММ и регулярность строения цепи, по-видимому, вносят небольшой вклад в повышенную термическую стабильность. В частности, для региорегулярных полимеров P1 и P2 наблюдаются более высокие  $T_d$  как на воздухе, так и в инертной атмосфере по сравнению со статистическими аналогами P3 и P4. Выявленное различие отчасти может быть связано с формированием более плотной молекулярной упаковки в регулярных системах, что может затруднять процессы термической деградации.

Таблица 6 – Термические свойства и фазовое поведение полученных АНФА

| НФА            | $T_d^{\text{воздух}}, ^\circ\text{C}$ | $T_d^{\text{инерт}}, ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{фп}}, ^\circ\text{C}$ | $\Delta H_{\text{фп}}, \text{Дж/г}$ |
|----------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| <b>ВТРТ</b>    | 329                                   | 336                                  | 318*                            | -36*                                |
| <b>ВТРТ-4F</b> | 334                                   | 334                                  | 318*                            | -18*                                |
| <b>P1</b>      | 321                                   | 346                                  | 307*                            | -6*                                 |
| <b>P2</b>      | 319                                   | 342                                  | —                               | —                                   |
| <b>P3</b>      | 304                                   | 321                                  | 282*                            | -4*                                 |
| <b>P4</b>      | 310                                   | 324                                  | —                               | —                                   |

*Примечание:*  $T_d$  – температура разрушения, соответствующая потере 5% первоначальной массы образца;  $T_{\text{фп}}$  – температура самого высокотемпературного фазового перехода

Для всех исследованных соединений отмечено повышение термической стабильности при переходе от воздушной среды к инертной атмосфере.

Фазовое поведение было изучено методом ДСК. Анализ термограмм первого цикла нагревания показал, что информативность ДСК для данного класса соединений ограничена ввиду близости температур фазовых переходов к области начала термической деструкции (Таблица 6, Рисунок 36б). При анализе термограмм последовательных циклов нагрев–охлаждение–нагрев в диапазоне 50–350 °С, например, для ВТРТ на кривой первого нагрева наблюдается эндотермический пик при 318 °С, соответствующий плавлению соединения (см. Приложение А, Рисунок А.2). Однако поскольку термическая деструкция образца начинается в том же температурном интервале, последующие циклы охлаждения и второго нагрева характеризуют уже частично деградировавший материал, обсуждать фазовые изменения которого будет некорректно.

Однако полученные данные свидетельствуют, что температуры фазовых переходов всех исследованных АНФА превышают 150 °С, что обеспечивает широкий температурный интервал для эксплуатации и применения методов постобработки (термического отжига) без риска изменения свойств материалов.

Для исследования кристаллической структуры и степени упорядоченности синтезированных соединений был проведён рентгеноструктурный анализ в малых и широких углах (2D WAXS) при комнатной температуре (Таблица 7, Рисунок 37). Установлено, что олигомеры ВТРТ и ВТРТ-4F характеризуются относительно высокой степенью кристалличности, о чём свидетельствуют наборы узких рефлексов как в малоугловой, так и в широкоугловой областях дифрактограмм. При этом для нефторированного соединения ВТРТ наблюдается существенно меньшая ширина рефлексов, что указывает на формирование более крупных кристаллитов: их размер достигает 25 нм, тогда как для ВТРТ-4F этот параметр не превышает 10 нм. Оба соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии с пространственной группой P2<sub>1</sub>, и в элементарную ячейку входят две

молекулы (Таблица 7). Близкие значения объемов ячеек и углов  $\beta$  (для ВТРТ  $\beta = 87.5^\circ$ ; для ВТРТ-4F  $\beta = 87.3^\circ$ ), а также характерно малый параметр  $b$  ( $\approx 5$  Å) свидетельствуют о том, что  $\pi$ - $\pi$ -стекинг реализуется вдоль плоскостей (0k0), а молекулы располагаются плашмя (flatwise) в плоскости  $ac$  (Рисунок 37б).

Таблица 7 – Кристаллографические параметры синтезированных АНФА

| НФА     | Сингония    | a, Å | b, Å | c, Å | $n_{\text{mol}}$ | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> |
|---------|-------------|------|------|------|------------------|----------------------------|
| ВТРТ    | Моноклинная | 31.4 | 5.1  | 24.0 | 2                | 0.995                      |
| ВТРТ-4F | Моноклинная | 26.7 | 4.99 | 25.1 | 2                | 0.992                      |

*Примечание:* a, b, c - параметры элементарной ячейки;  $n_{\text{mol}}$  – число молекул в элементарной ячейке;  $\rho$  – плотность заполнения ячейки.

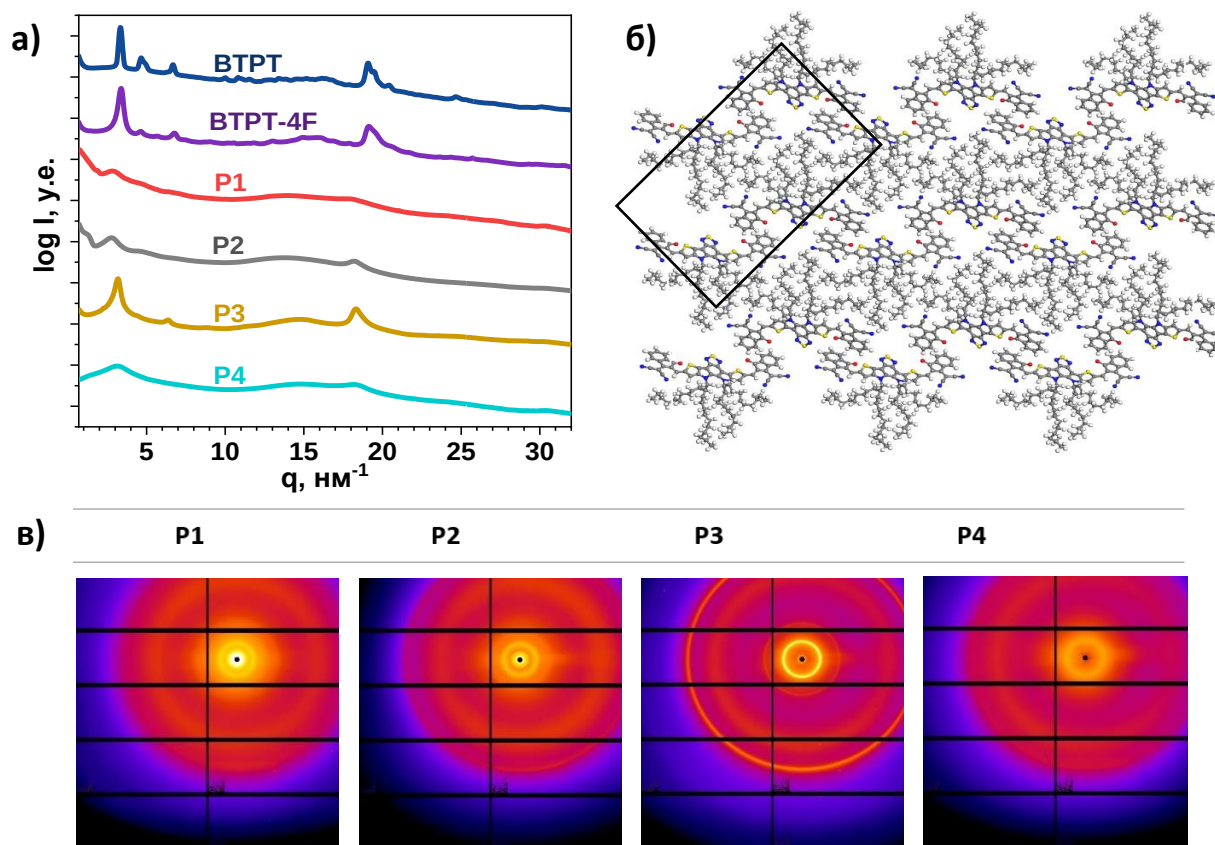


Рисунок 37 –Картини рентгеновского рассеяния в малых и больших углах для полученных АНФА (а); элементарная ячейка ВТРТ в моноклинной сингонии согласно данным рентгеновского рассеяния и упаковка молекул в кристаллической решетке, построенной в виде сверхячейки  $3 \times 3$  (б); двумерные дифрактограммы полимеров P1-P4 (в)

В отличие от олигомерных соединений, полимеры P1-P4 не формируют выраженной кристаллической структуры и демонстрируют дифракционные

картины, типичные для аморфных материалов (Рисунок 37а,в). Вместе с тем на дифрактограммах полимеров наблюдаются отдельные рефлексы в областях малых и больших углов, наиболее выраженные для образца РЗ, что свидетельствует о формировании упорядоченной мезофазы. Подобный тип структурной организации можно рассматривать как промежуточное состояние между полностью аморфной и кристаллической фазами.

Обобщая полученные результаты, можно заключить, что оптоэлектронные свойства синтезированных АНФА закономерно определяются особенностями их молекулярного строения. Все соединения характеризуются интенсивным поглощением в красной и ближней ИК области спектра, при этом введение атомов фтора в структуру концевых ЭАГ приводит к батохромному смещению максимумов спектров поглощения, а переход от олигомерных структур к полимерным приводит как к батохромному смещению, так и к уширению спектров поглощения света. Потенциалы окисления в значительной степени зависят от строения центрального ЭД фрагмента и природы сопряжённого линкера в полимерной цепи. В свою очередь, процессы восстановления преимущественно определяются ЭА способностью концевых ЭАГ: наличие 2-(5,6-дифтор-3-оксо-2,3-дигидро-1H-инден-1-илиден)малононитрильной группы способствует понижению уровня НСМО. Все АНФА имеют малую ширину запрещенной зоны. Соединения характеризуются высокой термической стабильностью (выше 300 °С) и отсутствием фазовых переходов в пределах 20–180 °С, что обеспечивает широкий температурный интервал для применения методов постобработки фотоактивных слоёв без риска деградации материалов. Олигомеры ВТРТ и ВТРТ-4F характеризуются высокой степенью кристалличности (> 60 %) и близкими параметрами кристаллической решетки, тогда как полимеры Р1–Р4 преимущественно формируют аморфные или частично упорядоченные мезофазные структуры.

Таким образом, синтезированные АНФА соответствуют ключевым требованиям, предъявляемым к современным НФА, и могут рассматриваться в

качестве перспективных АМ фотоактивного слоя ОСБ в сочетании с широкозонными ДМ.

Для изучения фотовольтаических свойств на основе полученных АНФА были изготовлены и исследованы лабораторные образцы ОСБ с объёмным гетеропереходом следующей архитектуры: ITO/PEDOT:PSS/PM6:АНФА/PFN-Br/Ag (Рисунок 38а). Оптимальные массовые соотношения ДМ:АМ АС для всех смесей составляли 1:1.2 масс. %. Выбор данного соотношения обусловлен необходимостью достижения баланса между поглощением света и эффективностью транспорта зарядов в объёме АС. Термический отжиг АС при 100 °С дал положительный эффект и позволил повысить значения КПД в случае всех рассматриваемых устройств. На Рисунке 38 и в Таблице 8 представлены вольт-амперные характеристики (ВАХ) устройств и спектры внешней квантовой эффективности (ВКЭ).

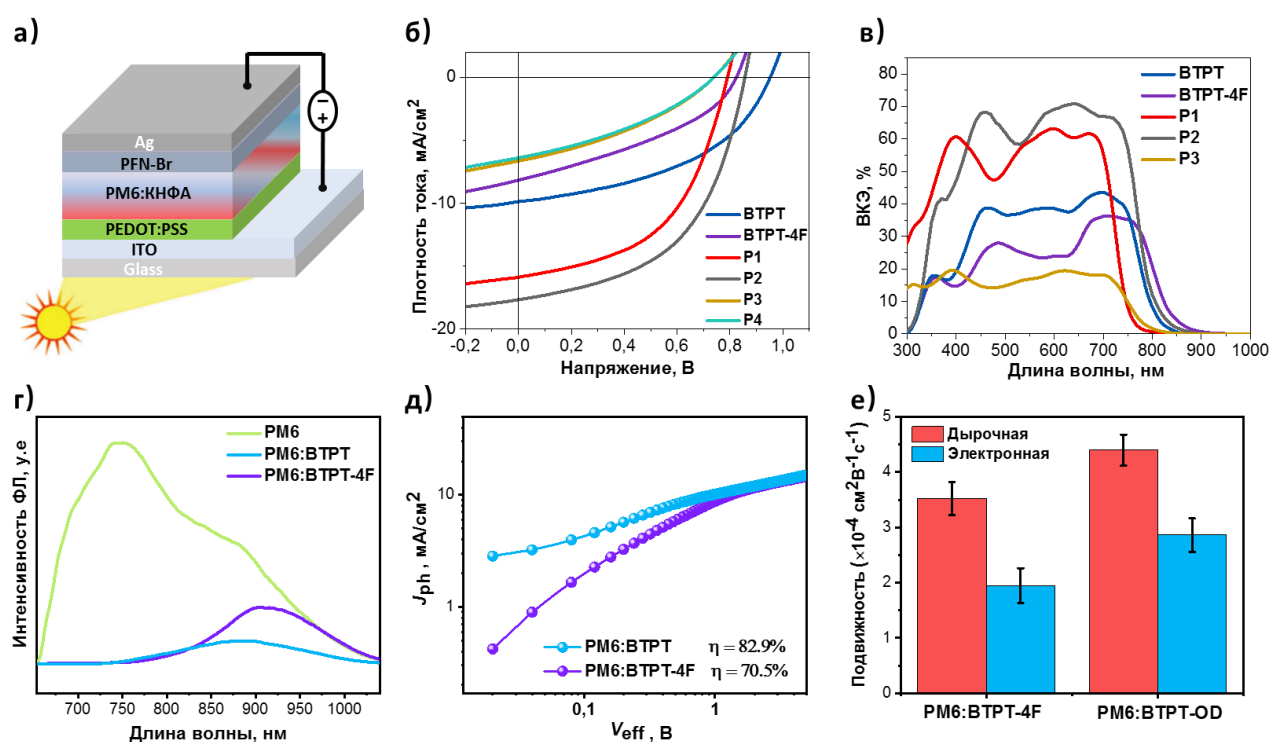


Рисунок 38 – Архитектура ОСБ, где: ITO – анод, на основе оксида индия-олова, PEDOT:PSS – ДТС, фотоактивный слой представлен смесью полученного в данной работе АНФА и РМ6, PFN-Br – ЭТС, Ag – серебряный катод (а); ВАХ ОСБ на основе АНФА (б); спектры ВКЭ (в); спектры ФЛ чистого РМ6 и смесей РМ6:АНФА (г); зависимость  $J_{ph}$  от  $V_{eff}$  (д); подвижность электронов и дырок для РМ6:BTPT и РМ6:BTPT-4F (е) [17]

Таблица 8 – Фотовольтаические характеристики и максимальные ВКЭ лучших ОСБ на основе АНФА. В скобках указаны массовое соотношение ДМ:АМ и температура отжига

| Фотоактивный слой                  | $J_{кз}$ ,<br>мА/см <sup>2</sup> | $J_{кз}^{ВКЭ}$ ,<br>мА/см <sup>2</sup> | $V_{хх}$ ,<br>В | ФЗ,<br>% | КПД,<br>% | ВКЭ,<br>% |
|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------|-----------------|----------|-----------|-----------|
| <b>PM6:BTPT</b> (1:1.2, 100 °C)    | 9.86                             | 9.70                                   | 0.952           | 43.3     | 4.3       | 45        |
| <b>PM6:BTPT-4F</b> (1:1.2, 100 °C) | 8.16                             | 7.84                                   | 0.824           | 36.9     | 2.5       | 36        |
| <b>PM6:P1</b> (1:1.2, 100 °C)      | 15.9                             | 14.8                                   | 0.788           | 51.5     | 6.5       | 63        |
| <b>PM6:P2</b> (1:1.2, 100 °C)      | 17.7                             | 16.5                                   | 0.856           | 51.6     | 7.8       | 71        |
| <b>PM6:P3</b> (1:1.2, 100 °C)      | 6.64                             | 6.3                                    | 0.743           | 35.2     | 1.7       | 27        |
| <b>PM6:P4</b> (1:1.2, 100 °C)      | 6.39                             | –                                      | 0.743           | 35.3     | 1.7       | –         |

*Примечание:*  $J_{кз}$  – ток короткого замыкания;  $J_{кз}^{ВКЭ}$  – ток короткого замыкания, рассчитанный из спектра ВКЭ;  $V_{хх}$  – напряжение холостого хода; ФЗ – фактор заполнения. Условия АМ 1.5G (100 мВт/см<sup>2</sup>).

Сравнительный анализ характеристик ОСБ, полученных на основе олигомеров BTPT и BTPT-4F, показывает, что, несмотря на уменьшение  $E_g$  и батохромное смещение спектров поглощения вследствие фторирования концевых ЭАГ, эффективность устройств на основе BTPT-4F не повышается. Напротив, смесь PM6:BTPT демонстрирует более высокие фотовольтаические характеристики и КПД (4.3 % против 2.5 %). Полученный результат можно объяснить лучшим согласованием энергетических уровней, морфологией АС и хорошим транспортом носителей зарядов в системе на основе BTPT по сравнению с BTPT-4F.

Так, спектры ВКЭ показывают, что смесь PM6:BTPT обладает более высоким фотооткликом в диапазоне видимого спектра (350–750 нм) и достигает значения 45 %, в то время как смесь PM6:BTPT-4F имеет более широкий диапазон отклика (до 800 нм), но ВКЭ значительно ниже – 36 %, что также коррелирует с более низким значением  $J_{кз}$  в ОСБ. Для исследования диссоциации экситонов и эффективности процесса переноса заряда были проведены эксперименты по тушению фотолюминесценции (ФЛ) (Рисунок 38г). Плёнка PM6 демонстрирует интенсивную ФЛ при возбуждении на длине волны 532 нм. При добавлении к PM6 второго компонента эффективность тушения фотолюминесценции для PM6:BTPT достигает 79.3 % против 65.9 %

для PM6:BTPT-4F, что свидетельствует о более эффективном разделении экситонов в системе PM6:BTPT. Исследование диссоциации экситонов ( $\eta_{\text{diss}}$ ) из анализа зависимостей тока насыщения  $J_{\text{sat}}$  и эффективного напряжения  $V_{\text{eff}}$  (Рисунок 38д) показало, что  $\eta_{\text{diss}}$  заметно выше для устройств на основе PM6:BTPT (82.9 %), чем для PM6:BTPT-4F (70.5 %). Транспортные свойства активных слоёв оценены методом тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ) (Рисунок 38е). Электронная и дырочная подвижность для смеси PM6:BTPT-4F составляют  $3.52 \times 10^{-4}$  и  $1.94 \times 10^{-4}$   $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , соответственно, в то время как для PM6:BTPT значения подвижностей выше  $4.39 \times 10^{-4}$  and  $2.86 \times 10^{-4}$   $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , что указывает не только на более высокую подвижность носителей, но и на лучший баланс переноса зарядов, способствующий увеличению  $J_{\text{кз}}$  и ФЭ.

Морфология поверхности активных слоёв исследована методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) (Рисунок 39). Плёнка PM6:BTPT-4F характеризуется более грубой и неоднородной поверхностью с выраженной фазовой агрегацией и среднеквадратичной шероховатостью (RMS) в 1.21 нм, что негативно сказывается на диссоциации экситонов и транспорте зарядов. В то же время для PM6:BTPT наблюдается более гладкая и однородная поверхность с  $\text{RMS} = 0.77$  нм с оптимальным фазовым разделением компонентов, что способствует эффективной диссоциации экситонов и достижению более высоких показателей в устройствах.

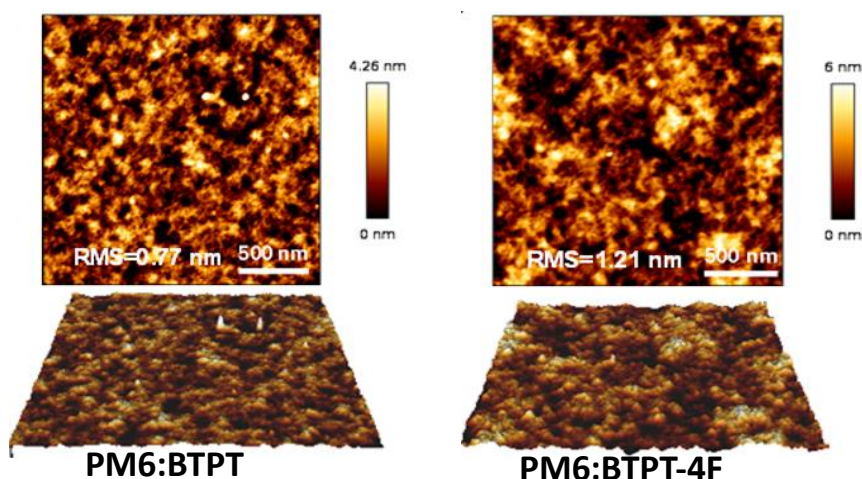


Рисунок 39 – Морфология поверхности АС согласно данным АСМ для смесей PM6:BTPT и PM6:BTPT-4F



Таким образом, полученные результаты показывают, что для достижения высоких параметров в ОСБ АС должен обладать высокой фоточувствительностью, эффективностью диссоциации экситонов, подвижностью носителей зарядов и оптимальной морфологией. Несмотря на то, что значения КПД ОСБ на основе PM6:VTPT и PM6:VTPT-4F остаются умеренными, полученные данные имеют важное значение для понимания принципов упрощенного молекулярного дизайна АНФА Y-серии. Кроме того, не исключено, что дальнейшее увеличение КПД для таких АНФА может быть достигнуто путем замены текущего ДМ и подбора комплементарных пар.

При анализе характеристик ОСБ на основе полимерных АНФА P1-P4 наилучшую эффективность демонстрирует P2 (региорегулярный АНФА с удлиненным 1,2-*бис*(2-тиенил)этиновым линкером), достигая 7.8 %. Высокий  $J_{\text{кз}}$  коррелирует с наиболее узкой среди полимеров  $E_{\text{g}}^{\text{опт}}$  (1.62 эВ), достигнутой за счет увеличения длины  $\pi$ -сопряжения. Спектр ВКЭ достигает максимального значения (71 %), что подтверждает эффективную фоточувствительность в широком спектральном диапазоне. Полимер P1 (региорегулярный с простым тифеновым линкером) немного уступает P2 (КПД = 6.5 %), что связано с меньшим перекрытием спектра в ближней ИК области и отражается на спектре и значениях ВКЭ (63 %). Тем не менее оба региорегулярных полимера значительно превосходят статистические аналоги P3 и P4, которые демонстрируют крайне низкие фотовольтаические характеристики и КПД на уровне 1.7 %. Вероятно, такой результат обусловлен неупорядоченной структурой статистических сополимеров, которая препятствует формированию эффективных путей транспорта зарядов и способствует повышенной рекомбинации. Интересно отметить, что P4 (статистический полимер с 1,2-*бис*(2-тиенил)этиновым линкером) не показал преимуществ в характеристиках по сравнению с P3, несмотря на потенциально более выгодную структуру линкера. Это может указывать на то, что, во многом, регулярность цепи является доминирующим фактором для обеспечения оптимальной морфологии слоя и улучшения других характеристик устройств.



Полученные данные (Таблица 8) демонстрируют существенные различия в фотовольтаических параметрах исследованных систем, при этом наилучшая эффективность (7.8 %) достигнута для полностью полимерной системы PM6:P2, что демонстрирует перспективность использования полимерных НФА региорегулярного строения в ОСБ. Таким образом, согласно полученным результатам, необходим комплексный подход к дизайну НФА, учитывающий не только электронную структуру, но и способность к формированию оптимальной морфологии в смеси с ДМ.

### 3.2.2 Сравнительный анализ физико-химических и фотовольтаических свойств ННФА ВТВ–, ВСВ–, ТВТ–серий

На Рисунке 40 представлены структурные формулы синтезированных ННФА. В данном разделе проведен сравнительный анализ их свойств в зависимости от изменений в структуре типа концевых ЭАГ, центрального фрагмента, природы  $\pi$ -спейсера и типа молекулярной организации.

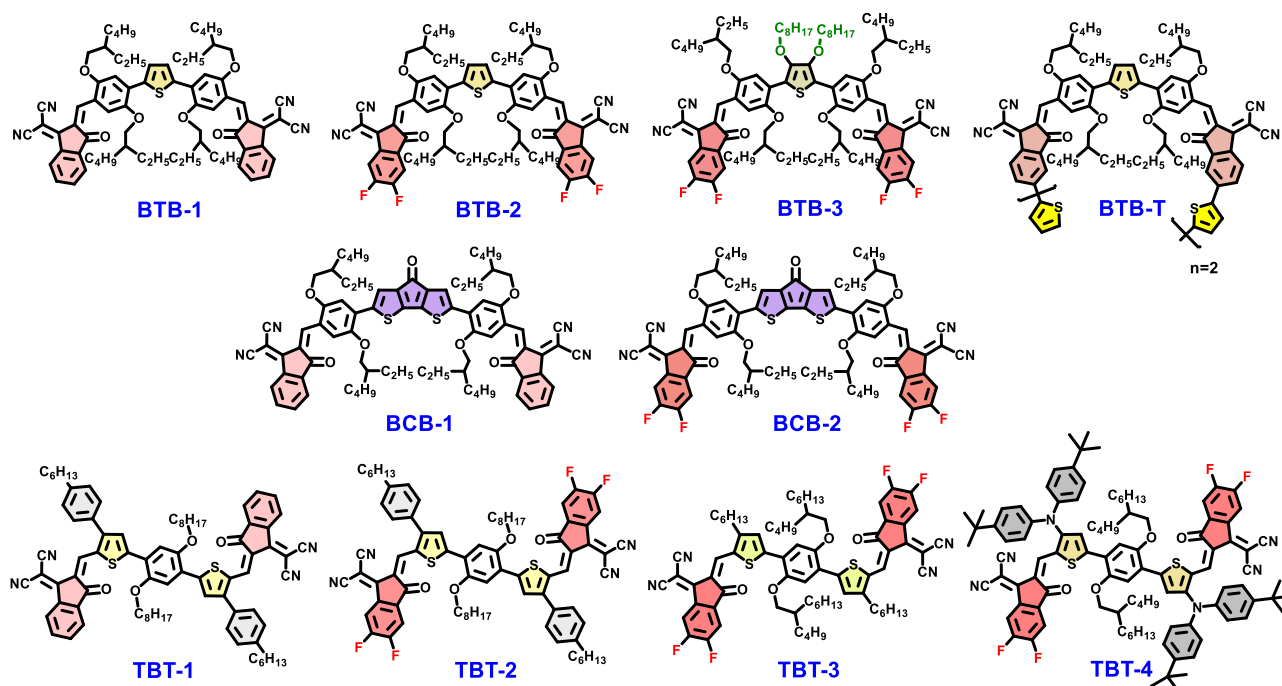


Рисунок 40 – Структуры синтезированных ННФА

Оптические свойства синтезированных ННФА были исследованы методом УФ-видимой абсорбционной спектроскопии в разбавленных растворах хлороформа и в тонких плёнках (Таблица 9, Рисунок 41).

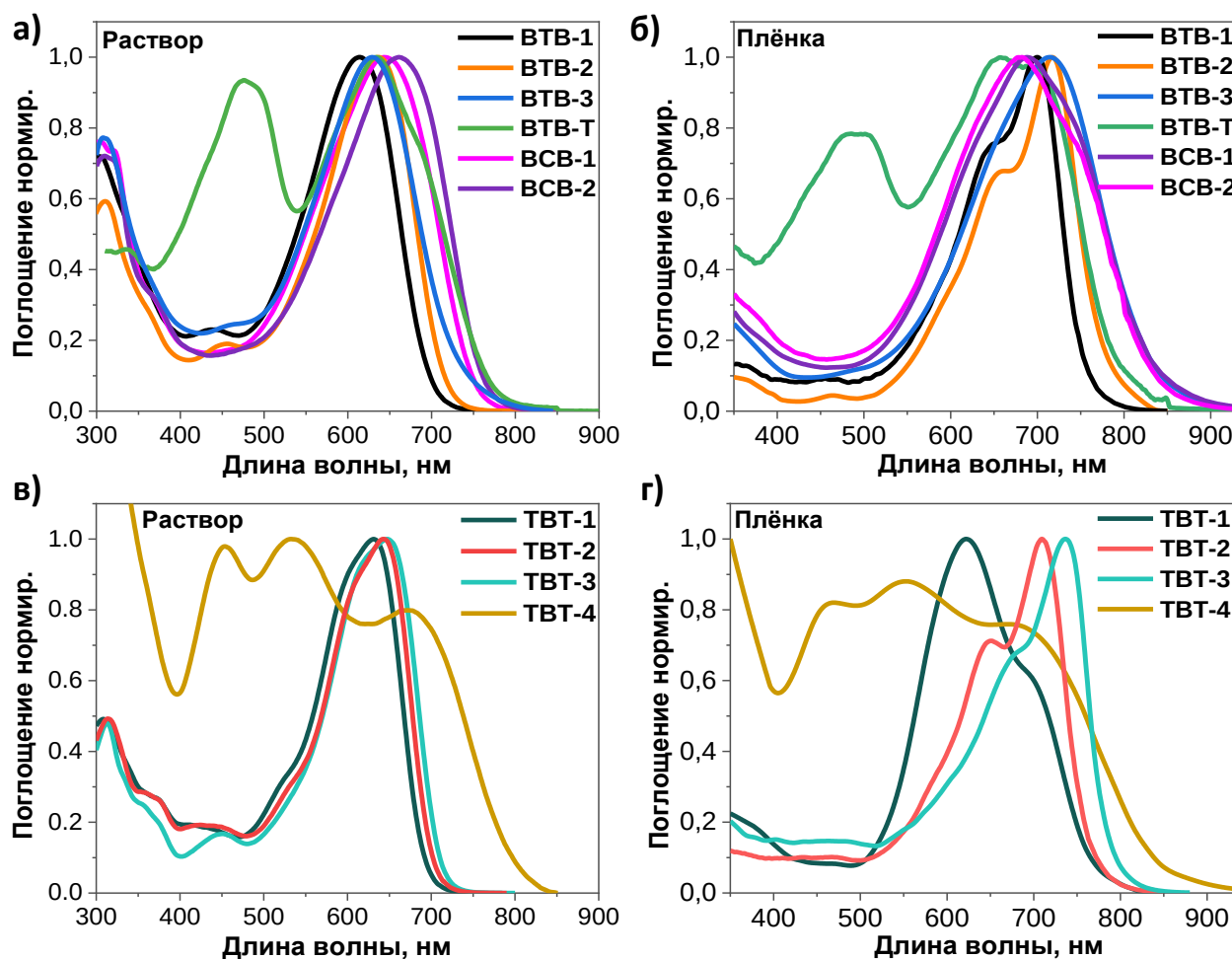


Рисунок 41 – Нормированные спектры поглощения ННФА (а, в) в разбавленных растворах  $\text{CHCl}_3$  ( $C_M = 10^{-5}$  М) (б, г) и в тонких плёнках, полученных методом вращающейся подложки из раствора  $\text{CHCl}_3$

Как в разбавленных растворах, так и в тонких плёнках все соединения демонстрируют интенсивное поглощение в видимом и ближнем ИК спектральных диапазонах.  $\lambda_{\text{макс}}$  закономерно изменяются в зависимости от строения центрального фрагмента и концевых ЭАГ. При сравнении пар ННФА, различающихся природой концевых групп (ВТВ-1/ВТВ-2, ВСВ-1/ВСВ-2, ТВТ-1/ТВТ-2), наблюдается закономерный батохромный сдвиг спектров поглощения для соединений, содержащих более сильные ЭА фторсодержащие фрагменты. Это свидетельствует об усилении ICT эффекта при увеличении ЭА способности концевых групп и согласуется с понижением уровня НСМО, подтверждённым электрохимическими измерениями (Таблица 9). Такая закономерность уже была отмечена ранее для серии АНФА на основе ВТРТ.

Таблица 9 – Оптические и электрохимические свойства ННФА

| НФА          | $\lambda_{\text{макс}}$ ,<br>нм <sup>а</sup> | $\lambda_{\text{макс}}$ ,<br>нм <sup>б</sup> | $\lambda_{\text{край}}$ ,<br>нм <sup>б</sup> | $E_g^{\text{опт}}$ ,<br>эВ <sup>б</sup> | $\varphi_{\text{ox}} / \text{ВЗМО}$ ,<br>В/эВ | $\varphi_{\text{red}} / \text{НСМО}$ ,<br>В/эВ | $E_g^{\text{эх}}$ ,<br>эВ |
|--------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------|
| <b>ВТВ–1</b> | 614                                          | 700                                          | 753                                          | 1.65                                    | 1.20/–5.60                                    | –0.59/–3.81                                    | 1.79                      |
| <b>ВТВ–2</b> | 636                                          | 717                                          | 780                                          | 1.59                                    | 1.29/–5.69                                    | –0.45/–3.95                                    | 1.74                      |
| <b>ВТВ–3</b> | 631                                          | 715                                          | 820                                          | 1.51                                    | 1.21/–5.61                                    | –0.46/–3.94                                    | 1.67                      |
| <b>ВТВ–Т</b> | 634                                          | 698                                          | 792                                          | 1.56                                    | 1.18/–5.58                                    | –0.45/–3.95                                    | 1.63                      |
| <b>ВСВ–1</b> | 643                                          | 688                                          | 843                                          | 1.47                                    | 1.06/–5.46                                    | –0.66/–3.74                                    | 1.72                      |
| <b>ВСВ–2</b> | 661                                          | 682                                          | 847                                          | 1.46                                    | 1.07/–5.47                                    | –0.43/–3.97                                    | 1.50                      |
| <b>ТВТ-1</b> | 631                                          | 702                                          | 775                                          | 1.60                                    | 1.13/–5.53                                    | –0.63/–3.77                                    | 1.74                      |
| <b>ТВТ-2</b> | 643                                          | 709                                          | 784                                          | 1.58                                    | 1.19/–5.59                                    | –0.52/–3.88                                    | 1.71                      |
| <b>ТВТ-3</b> | 647                                          | 737                                          | 788                                          | 1.57                                    | 1.17/–5.57                                    | –0.53/–3.87                                    | 1.70                      |
| <b>ТВТ-4</b> | 680                                          | 700                                          | 836                                          | 1.48                                    | 1.01/–5.41                                    | –0.53/–3.87                                    | 1.54                      |

*Примечание:* <sup>а</sup>данные приведены для разбавленных растворов  $\text{CHCl}_3$ ; <sup>б</sup> данные приведены для тонких плёнок, полученных из растворов методом вращающейся подложки;  $\lambda_{\text{макс}}$  – значение максимума поглощения;  $\lambda_{\text{край}}$  – значение края поглощения;  $E_g^{\text{опт}}$  – значения оптической ширины запрещенной зоны, рассчитанные как  $1240/\lambda_{\text{край}}$ ;  $\varphi_{\text{ox}}$  – 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

Для соединений ряда ВТВ значения  $\lambda_{\text{макс}}$  лежат в интервале 614–636 нм. Сравнение ВТВ-2 и ВТВ-3, различающихся строением центрального ЭД тиофенового фрагмента, показывает, что значения  $\lambda_{\text{макс}}$  близки и составляют 636 и 631 нм соответственно. Однако значения края поглощения ( $\lambda_{\text{край}}$ ) существенно отличаются. Для ВТВ-3 наблюдается значительное смещение  $\lambda_{\text{край}}$  до 820 нм в длинноволновую область спектра, что обуславливает минимальную оптическую ширину запрещённой зоны ( $E_g^{\text{опт}}=1.51$  эВ) среди соединений данной серии. Вероятно, данный эффект связан с усилением межмолекулярных взаимодействий и склонностью ВТВ-3 к агрегации, чему способствует присутствие дополнительных алкоксильных заместителей. Для ВТВ-Т наблюдаются уширение полос поглощения и батохромный сдвиг относительно низкомолекулярного аналога ВТВ-1, что связано с увеличением эффективной длины сопряжения. Кроме того, в спектрах ВТВ-Т появляется дополнительный максимум в диапазоне 450–500 нм, который, вероятно, может быть отнесен к

электронным переходам, вызванными вследствие взаимодействий тиюфенового ЭД линкера с соседними ЭА терминальными группами.

Переход от ВТВ к ВСВ фрагментам сопровождается батохромным сдвигом:  $\lambda_{\text{макс}}$  для ВСВ-1 и ВСВ-2 составляют 643 и 661 нм соответственно. Примечательно, что батохромный сдвиг и расширение спектра, наблюдаемые для производных ВСВ по сравнению с аналогами ВТВ, можно объяснить расширенной  $\pi$ -сопряжённостью молекулярного остова. Кроме того, центральный фрагмент CPDT-4-он увеличивает жесткость и планарность сопряжённой структуры (см. Рисунок 42 для сравнения торсионных углов), а присутствие карбонильной группы в составе блока может способствовать усилению межмолекулярных взаимодействий в твердом состоянии, приводя к дополнительному уширению полос поглощения.

В ряду соединений на основе ТВТ фрагмента максимумы поглощения смещены в длинноволновую область (631–680 нм), причём наиболее выраженный батохромный сдвиг зафиксирован для ТВТ-4 (680 нм), что обусловлено введением в его структуру дополнительных ЭД дифениламиновых заместителей. Таким образом, существенное влияние на спектральные характеристики ННФА, в том числе, оказывает природа заместителей на тиюфеновых спейсерных фрагментах.

При переходе от растворов к тонким плёнкам для всех исследованных соединений наблюдается значительное батохромное смещение (от 20 до 90 нм) и уширение полос поглощения, что свидетельствует об усилении межмолекулярных  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий. Величина сдвига варьируется в широких пределах: максимальные значения зафиксированы для ВТВ-1 (86 нм), ВТВ-2 (81 нм) и ТВТ-3 (90 нм), тогда как для ВСВ-2 и ТВТ-4 сдвиг составляет всего 21 и 20 нм соответственно. Это указывает на различную склонность к образованию упорядоченных структур в блоке, которая определяется как геометрией центрального фрагмента, так и природой боковых заместителей, и может служить косвенным признаком разной морфологии плёнок.

Из положений края поглощения в плёнках были рассчитаны значения  $E_g^{\text{опт}}$ . Показано, что все исследованные соединения являются относительно узкозонными органическими полупроводниками с  $E_g^{\text{опт}} < 1.65$  эВ, что делает их перспективными для применения в устройствах ОСБ. Наименьшие значения  $E_g^{\text{опт}}$  характерны для соединений ВСВ-ряда (1.47 и 1.46 эВ) и для ВТВ-4 (1.48 эВ), что согласуется с их наиболее длинноволновыми максимумами в спектрах поглощения и свидетельствует о более эффективной внутримолекулярной делокализации заряда в этих системах. Для ряда ВТВ  $E_g^{\text{опт}}$  изменяется от 1.65 (ВТВ-1) до 1.51 эВ (ВТВ-3), что может быть связано с увеличением донорной способности центрального фрагмента, усилением и/или оптимизацией длины сопряжения в структуре.

Таким образом, можно сделать вывод, что спектры поглощения новых ННФА в растворе и тонких плёнках заметно зависят от типов центрального фрагмента, спейсера и ЭА концевых групп. Все новые НФА оказались относительно узкозонными ( $E_g^{\text{опт}} < 2.0$  эВ) органическими полупроводниками, что говорит в пользу перспективности использования полученных соединений в качестве акцепторных материалов для ОСБ. При этом данные, полученные методом оптической абсорбционной спектроскопии, хорошо согласуются с данными электрохимического анализа, рассмотренного ниже.

Для лучшего понимания электронного строения, оптоэлектронных характеристик и геометрий молекул были проведены расчеты методом ТФП для соединений ВТВ и ВСВ серий (Рисунок 42). Оптимизированные геометрии молекул демонстрируют высокую степень планарности вдоль всего  $\pi$ -сопряжённого остова. Торсионные углы между центральным тиюфеновым или CPDT-4-оновым блоком и диметоксибензольными  $\pi$ -спейсерами составляют менее  $6.7^\circ$  для соединений ВТВ и менее  $4.2^\circ$  для ВСВ. Более высокая планарность молекул ВСВ может быть отчасти связана с жесткой аннелированной структурой CPDT-4-она, которая обеспечивает эффективное  $\pi$ -сопряжение и сильнее ограничивает свободу вращения вокруг С–С связи. Тиюфеновый фрагмент в ВТВ-серии, напротив, обладает большей

конформационной гибкостью, что приводит к несколько большим значениям торсионных углов. Квазипланарная конформация также стабилизируется внутримолекулярными нековалентными взаимодействиями  $S \cdots O$ , которые могут играть важную роль в формировании благоприятной упаковки молекул в твердой фазе и, как следствие, в улучшении транспорта заряда.

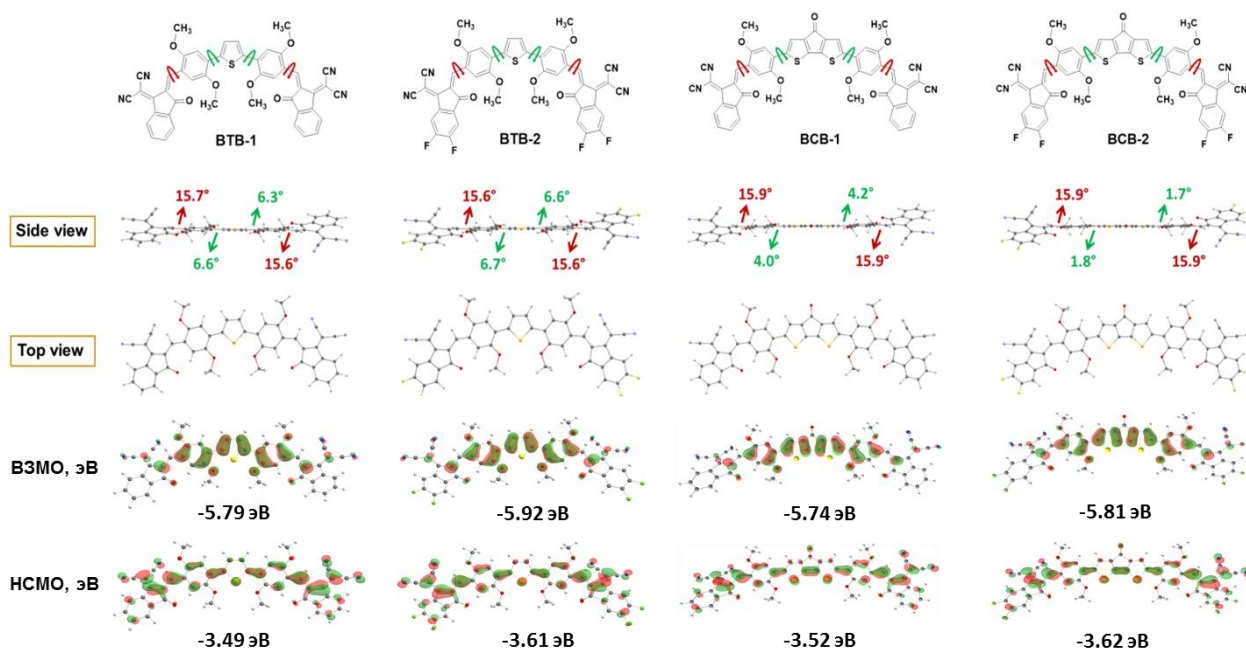


Рисунок 42 – ТФП расчеты молекулярных геометрий и энергий ВЗМО и НСМО для ННФА на основе ВТВ и ВСВ

Анализ граничных орбиталей (Рисунок 42) выявляет четкое пространственное разделение электронной плотности: ВЗМО преимущественно локализована на  $\pi$ -орбиталях центрального фрагмента, тогда как НСМО сосредоточена на  $\pi^*$ -орбиталях концевых ЭАГ. Теоретические спектры поглощения, рассчитанные методом ТФП на уровне PBE0-D3BJ/6-31+G с учетом растворителя ( $CHCl_3$ ), показывают, что для всех исследованных молекул наиболее интенсивным является переход  $S_0 \rightarrow S_1$ , характеризующийся максимальной силой осциллятора. Данный переход соответствует полосе поглощения в диапазоне 500–800 нм и обусловлен переходом электрона с ВЗМО на НСМО. Такое распределение подтверждает ICT и объясняет природу низкоэнергетического перехода. Расчеты корректно воспроизводят экспериментально наблюдаемый батохромный сдвиг максимумов поглощения в ряду ВТВ-1  $\rightarrow$  ВТВ-2  $\rightarrow$  ВСВ-1  $\rightarrow$  ВСВ-2 (см. Приложение А, Рисунок А.3),

что подтверждает корректность выбранного теоретического уровня и согласуется с усилением Д–А взаимодействия при переходе к более сильным ЭД и ЭА фрагментами.

Методом ЦВА были изучены электрохимические свойства ННФА (Таблица 9, Рисунок 43). Уровни ВЗМО исследованных ННФА располагаются в интервале от  $-5.39$  до  $-5.69$  эВ, уровни НСМО от  $-3.74$  до  $-3.97$  эВ. Совокупность полученных данных позволяет проследить влияние типа центрального фрагмента, заместителей и концевых ЭАГ.

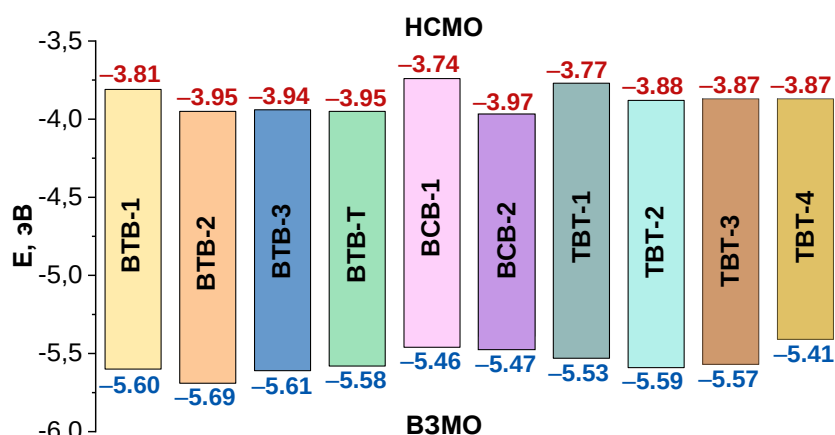


Рисунок 43 – Диаграмма энергетических уровней ВЗМО и НСМО

При сравнении пар ННФА с одинаковым центральным фрагментом, но разными ЭАГ (ВТВ-1/2, ВСВ-1/2, ТВТ-1/2), для фторсодержащих молекул наблюдаются более низкие значения как ВЗМО, так и НСМО, что свидетельствует о более высокой ЭА способности концевой группы 5,6-дифториндан-1-он-3-дициановинила по сравнению с нефторированным аналогом.

При анализе ВТВ и ТВТ соединений можно отметить вполне закономерное повышение уровня ВЗМО в рядах ВТВ-2  $\rightarrow$  ВТВ-3  $\rightarrow$  ВТВ-Т и ТВТ-2  $\rightarrow$  ТВТ-3  $\rightarrow$  ТВТ-4, что свидетельствует об увеличении ЭД способности центрального фрагмента в этом ряду. При этом уровни НСМО в этих рядах остаются практически неизменными, что указывает на локализацию НСМО преимущественно на концевых ЭАГ и незначительное влияние центрального фрагмента в формировании НСМО. В ВТВ-серии за счет увеличения длины сопряжения и чередования ЭД и ЭА фрагментов наименьшими энергиями

НСМО и ВЗМО обладает ВТВ-Т. ТВТ-4 обладает наибольшим значением ВЗМО, благодаря сильным ЭД дифениламиновым заместителям.

Для большинства соединений  $E_g^{\text{эx}}$  систематически превышает значения  $E_g^{\text{опт}}$ , что типично для органических полупроводников и связано с энергией связи экситона [47, 48]. Синтезированные ННФА являются относительно узкозонными материалами ( $E_g^{\text{эx}} < 2.0$  эВ). Наименьшая  $E_g^{\text{эx}}$  среди всех соединений зафиксирована для ВСВ-2 (1.50 эВ), тогда как наибольшая – для ВТВ-1 (1.79 эВ), что подчёркивает сильное влияние структурных фрагментов на оптоэлектронные свойства и открывает возможности для тонкой настройки свойств ННФА под конкретные задачи.

Термическая и термоокислительная стабильность молекул, а также фазовое поведение были исследованы методами ТГА и ДСК (Рисунок 44). Полученные ННФА обладают достаточно высокой термической и термоокислительной стабильностью, что позволяет применять методы термического отжига при изготовлении фотовольтаических устройств без деструкции и изменения свойств материалов, и делает более долговечной работу подобных устройств при высоких температурах эксплуатации. Однако наблюдаются некоторые различия, обусловленные химической структурой. Так, наибольшую термостойкость демонстрирует ТВТ-4 с объёмными дифениламиновыми заместителями, достигая  $T_d = 338$  °С как на воздухе, так и в инертной атмосфере, что свидетельствует о высокой устойчивости структуры. Высокие значения  $T_d$  также зафиксированы для ВСВ-1 (334 °С на воздухе, 318 °С в инертной среде) и соединений ряда ТВТ-1/ТВТ-2 (310–317 °С). Соединения серии ВТВ демонстрируют  $T_d$  в диапазоне 290–306 °С.



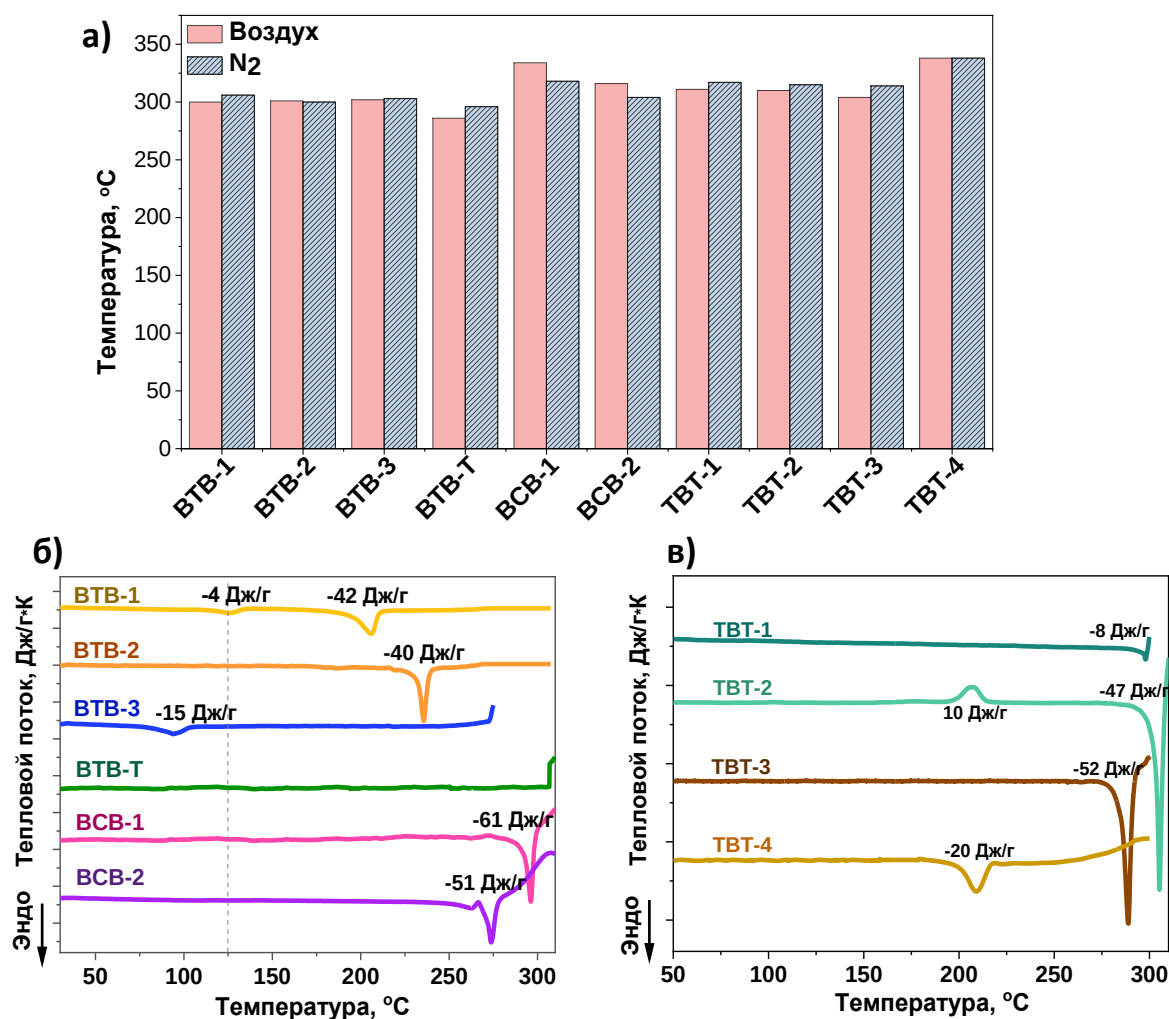


Рисунок 44 – Температура деструкции, соответствующая потери 5 % первоначальной массы образца, синтезированных ННФА на воздухе и в инертной атмосфере (а); ДСК-кривые первого нагрева для ВТВ- и ВСВ-серий (б) и для ТВТ-серии (в)

Рассматривая фазовое поведение синтезированных ННФА, следует отметить, что большинство соединений демонстрируют выраженные эндотермические пики с относительно высокими температурами фазовых переходов ( $T_{\text{фп}}$ ) и значительными энтальпиями ( $\Delta H_{\text{фп}}$ ), что указывает на склонности материалов к кристаллизации и упорядочению. Однако большая часть фазовых переходов происходит вблизи начала термической деструкции, что затрудняет точное определение значения  $\Delta H_{\text{фп}}$ . Несмотря на эту аналитическую сложность, наиболее высокотемпературные переходы характерны для ТВТ-2 (при 305 °C), ТВТ-1 (при 298 °C), ВСВ-1 (при 296 °C) и ВСВ-2 (при 274 °C), что может указывать на формирование более стабильных

и плотных кристаллических структур. Напротив, для ВТВ-3 зафиксирован низкотемпературный фазовый переход (94 °С) с небольшой энтальпией (10 Дж/г), что, вероятно, связано с повышенной подвижностью длинных алкильных заместителей и процессами локальной переупаковки структуры. Для ВТВ-Т фазовые переходы в исследованном температурном диапазоне не выявлены.

Для исследования молекулярной упаковки образцов ННФА использовался метод 2D-WAXS при комнатной температуре (Рисунок 45а). Все соединения демонстрируют набор отчетливых и интенсивных дифракционных максимумов, что свидетельствует о высокой степени кристалличности и упорядоченности их структуры. Для ННФА с одинаковыми центральными фрагментами наблюдаются близкие дифракционные картины, что позволяет предположить сходный тип кристаллической упаковки. Соединения ТВТ-ряда характеризуются наиболее высокой степенью упорядочения; для ТВТ-3 наблюдаются выраженные зерна, соответствующие кристаллитам субмикронного размера. Расчёт параметров элементарных ячеек для соединений ВТВ- и ВСВ-серий с последующим уточнением методом Паули показал, что во всех случаях реализуются близкие моноклинные ячейки с пространственной группой P2 и четырьмя молекулами в элементарной ячейке (Рисунок 45б).

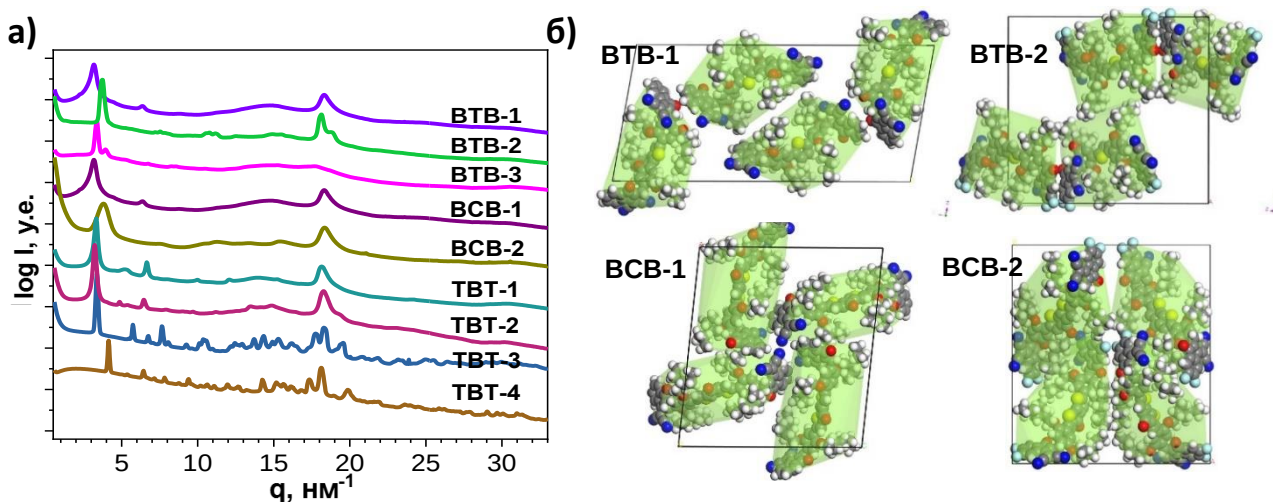


Рисунок 45 – Картины РСА в малых и больших углах для ННФА (а) и элементарные ячейки некоторых ННФА согласно расчетным данным РСА (б)

Таким образом, для всех полученных ННФА были исследованы оптические, электрохимические, термические, структурные свойства и фазовое поведение и установлены взаимосвязи между их молекулярным строением и физико-химическими свойствами. На основании результатов исследований можно сделать вывод о том, что в растворах и тонких плёнках все соединения демонстрируют интенсивное поглощение света в красной и ближней ИК области, а особенности спектров (положение максимумов, ширина полос поглощения, степень батохромного смещения) определяются как структурой центрального фрагмента, так и природой  $\pi$ -спейсеров и концевых ЭАГ. Введение атомов фтора в структуру концевых ЭАГ ННФА смещает максимум поглощения в красную область. С увеличением эффективной длины сопряжения увеличивается и ширина спектров поглощения и наблюдается их батохромное смещение. Выявлено, что все соединения являются относительно узкозонными органическими полупроводниками, при этом наименьшую  $E_g^{\text{эк}}$  демонстрирует ВСВ-2. Данные о термических свойствах показывают, что температуры деструкции ННФА выше 280 °С, большинство соединений являются высокоплавкими и в температурном диапазоне от 20 °С до 200 °С не наблюдается фазовых переходов, что является предпочтительным для изготовления и постобработки ОСБ. Полученные результаты указывают на перспективность применения ННФА в качестве АМ для ОСБ.

Фотовольтаические свойства синтезированных ННФА на основе ВТВ-ряда были исследованы в бинарных ОСБ с объёмным гетеропереходом в смеси с коммерчески доступным донорным полимером РМ6. Оптимизация массового соотношения компонентов фотоактивного слоя и температуры постобработки позволила достичь фотовольтаических параметров, представленных на Рисунке 46а,б и в Таблице 10. Анализ полученных данных выявляет определенную корреляцию между молекулярной структурой ННФА и эффективностью соответствующих устройств.

Таблица 10 – Фотовольтаические характеристики и максимальные ВКЭ лучших ОСБ на основе ННФА. В скобках указаны массовое соотношение ДМ:АМ и температура отжига АС

| Фотоактивный слой                   | $J_{\text{кз}}$ ,<br>мА/см <sup>2</sup> | $J_{\text{кз ВКЭ}}$ ,<br>мА/см <sup>2</sup> | $V_{\text{хх}}$ ,<br>В | ФЗ,<br>% | КПД,<br>% | ВКЭ,<br>% |
|-------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------|----------|-----------|-----------|
| <b>PM6:ВТВ-1</b><br>(1:1.2, 100 °C) | 2.98                                    | –                                           | 0.94                   | 32.26    | 0.9       | –         |
| <b>PM6:ВТВ-2</b><br>(1:1.3, 100 °C) | 12.8                                    | 11.3                                        | 0.93                   | 53.58    | 6.4       | 58        |
| <b>PM6:ВТВ-3</b><br>(1:1.2, 100 °C) | 6.31                                    | –                                           | 0.81                   | 34.94    | 1.8       | –         |
| <b>PM6:ВТВ-Т</b><br>(1:1.1, 100 °C) | 20.6                                    | 19.8                                        | 0.97                   | 70.53    | 14.1      | 75        |

Примечание:  $J_{\text{кз}}$  – ток короткого замыкания;  $J_{\text{кз ВКЭ}}$  – ток короткого замыкания, рассчитанный из спектра ВКЭ;  $V_{\text{хх}}$  – напряжение холостого хода; ФЗ – фактор заполнения. Условия АМ 1.5G (100 мВт/см<sup>2</sup>).

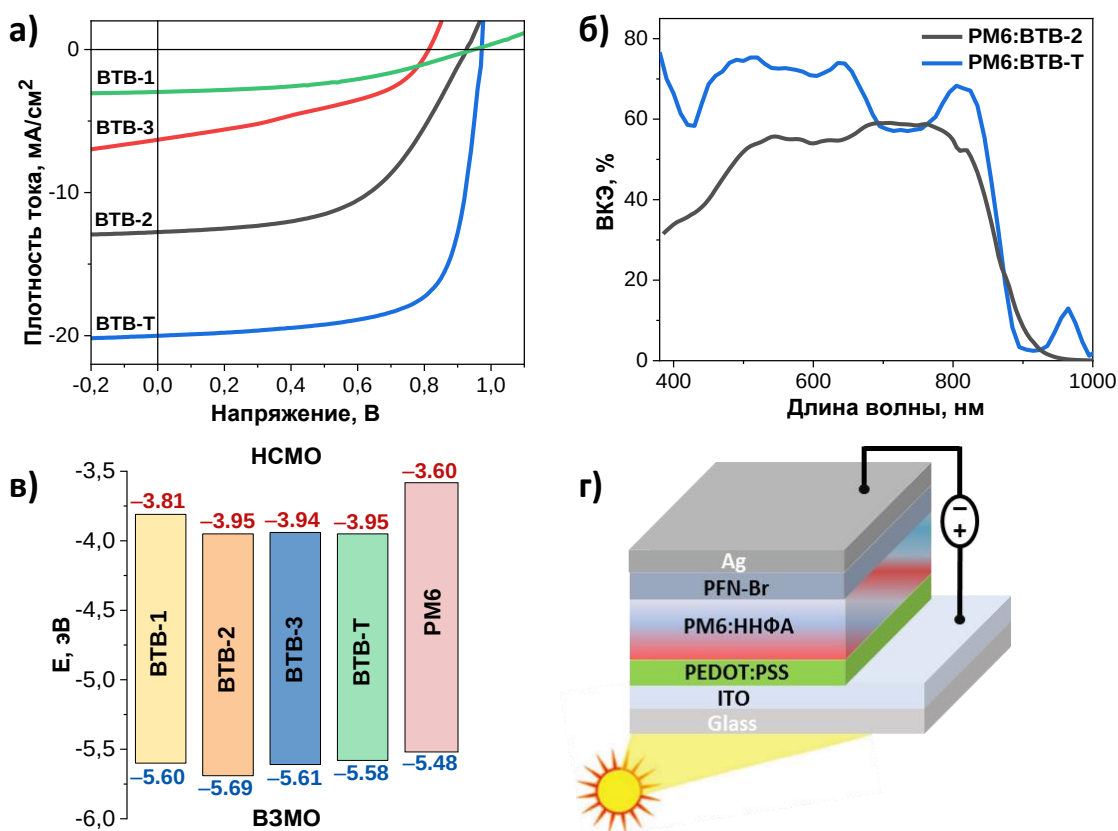


Рисунок 46 – ВАХ бинарных ОСБ на основе ННФА ВТВ-серии (а); спектры ВКЭ ОСБ (б); диаграмма энергетических уровней (в); архитектура ОСБ (г)

Наилучшие результаты демонстрирует олигомер ВТВ-Т, для которого достигнут КПД 14.1 % с высокими значениями всех ключевых параметров. Высокий  $J_{\text{кз}}$  коррелирует с широким спектром ВКЭ и высоким значением до 75 %, что указывает на эффективное поглощение света, генерацию и диссоциацию экситонов. А высокое  $V_{\text{xx}}$  (0.97 В) свидетельствует о незначительных  $E_{\text{loss}}$  в следствии оптимального положения энергетических уровней ВТВ-Т и РМ6 и сбалансированной мобильности зарядов.

Исследование морфологии поверхности методом атомно-силовой микроскопии с функцией сканирующей ближнепольной оптической микроскопии (АСМ-СБОМ) показывает, что в ВТВ-Т проявляет склонность к агрегации и образованию крупных доменов (Рисунок 47б). Вместе с тем плёнка РМ6:ВТВ-Т характеризуется относительно гладкой и упорядоченной поверхностью с  $\text{RMS}=0.8$  нм, что указывает на оптимальную морфологию плёнки и отражается на высоких значениях параметров  $V_{\text{xx}}$  и ФЗ.

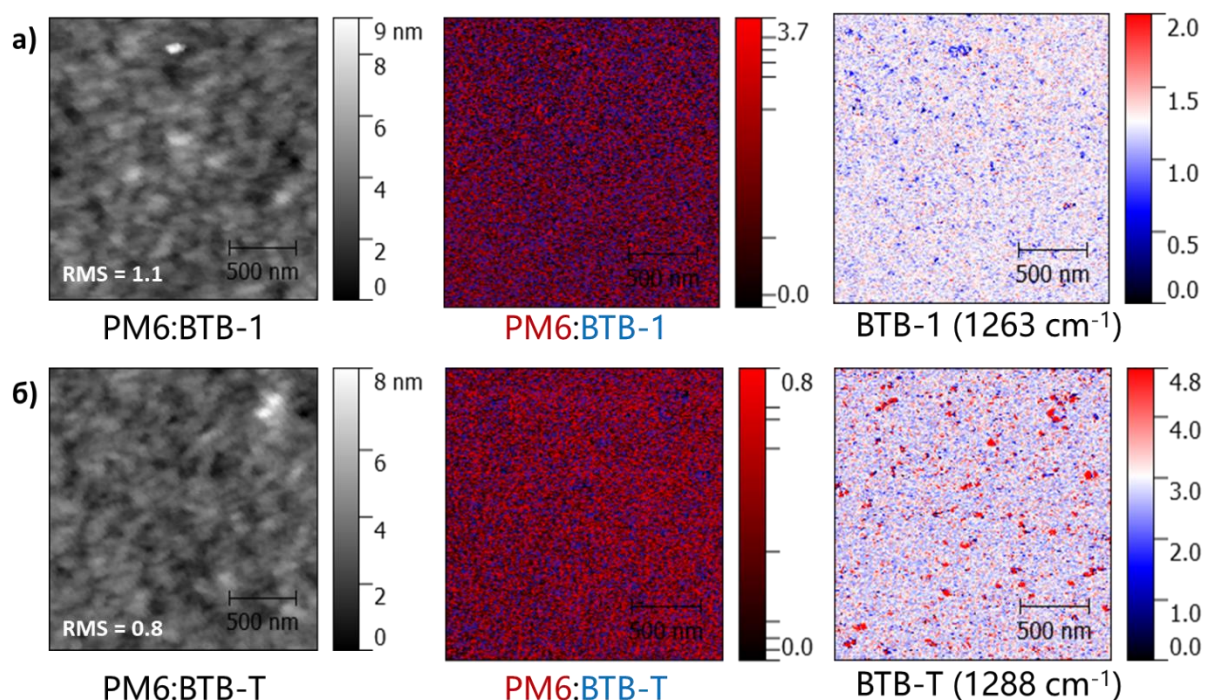


Рисунок 47 –Исследование морфологии поверхности методом АСМ-СБОМ смесей РМ6:ВТВ-1 (а) и РМ6:ВТВ-Т (б)

Среди низкомолекулярных акцепторов наилучшие показатели демонстрирует фторсодержащий ВТВ-2 (КПД 6.4 %, ВКЭ = 58 %), который существенно превосходит по характеристикам нефторированный аналог ВТВ-

1 (КПД всего 0.9 %), что подтверждает важность введения атомов фтора в концевые ЭАГ для усиления ICT, регулирования упаковки молекул для оптимизации морфологии АС. Крайне низкие характеристики ОСБ на основе ВТВ-1, вероятно, могут быть связаны с проблемами неоптимальной и неоднородной морфологии с  $RMS = 1.1$  нм (Рисунок 48а), а также с разделением и транспортом зарядов, что отражается на низких  $J_{кз}=2.98$  мА/см<sup>2</sup> и  $\PhiЗ=32.26$  %. ВТВ-3, содержащий модифицированный алкоксильными группами центральный фрагмент, демонстрирует умеренные фотовольтаические характеристики (КПД 1.8 %,  $J_{кз}=6.31$  мА/см<sup>2</sup>,  $\PhiЗ=34.94$  %), но также значительно уступая ВТВ-2. Это указывает на то, что изменение структуры центрального ЭД фрагмента в данном случае не привело к улучшению свойств, возможно, вследствие нарушения оптимальной упаковки и морфологии слоя. Обращает на себя внимание низкое  $V_{хх}$  для ВТВ-3 (0.81 В) по сравнению с ВТВ-1 (0.94 В) и ВТВ-2 (0.93 В), что отражает высокие рекомбинационные потери в устройствах на основе ВТВ-3.

Таким образом, среди исследованных ННФА акцептор ВТВ-Т полимерного строения является безусловным лидером в данной серии, демонстрируя КПД, превышающий показатели низкомолекулярных аналогов более чем в два раза. Высокая эффективность ВТВ-Т обусловлена комбинацией факторов: широким спектром поглощения, комплементарностью энергетических уровней, а также оптимальной морфологией, обеспечивающей высокие  $V_{хх}$  и  $\PhiЗ$ .

Из анализа литературных данных известно, что повышение эффективности ОСБ может быть достигнуто за счёт использования трёхкомпонентных активных слоёв, которые в последние годы зарекомендовали себя как эффективная стратегия оптимизации фотовольтаических характеристик [78, 81, 85]. Трёхкомпонентные системы, содержащие донорный полимер и два НФА, обладают рядом преимуществ по сравнению с бинарными устройствами. Во-первых, введение второго АМ с комплементарным спектром поглощения позволяет расширить спектральный диапазон фоточувствительности и увеличить  $J_{кз}$ . Во-вторых, формирование каскадного

выравнивания энергетических уровней способствует более эффективному переносу и разделению зарядов, снижая рекомбинационные потери. Кроме того, третий компонент может выступать «морфологическим модификатором», оптимизируя фазовое разделение и упаковку компонентов в АС.

В данной работе в качестве второго АМ было предложено использовать синтезированные ННФА в наиболее известной и исследованной системе РМ6:У6. Энергетические уровни ННФА (ВЗМО  $-5.39...-5.69$  эВ, НСМО  $-3.74...-3.97$  эВ) занимают промежуточное положение между уровнями РМ6 (ВЗМО  $\approx -5.48$  эВ, НСМО  $\approx -3.6$  эВ) и У6 (ВЗМО  $\approx -5.6$  эВ, НСМО  $\approx -4.1$  эВ), что создаёт предпосылки для формирования каскадного переноса зарядов. Дополнительным фактором является комплементарность спектров поглощения ННФА (580–750 нм) и У6 (800–900 нм), обеспечивающая расширение спектрального диапазона поглощения АС. Таким образом, введение ННФА в трёхкомпонентные системы РМ6:У6:ННФА направлено на расширение спектра поглощения, оптимизацию энергетической структуры и морфологии фотоактивного слоя, что в совокупности должно способствовать повышению фотовольтаической эффективности ОСБ.

Для оценки совместимости и прогнозирования фазового поведения компонентов АС были измерены краевые углы смачивания деионизированной воды и этиленгликоля на чистых плёнках РМ6, У6 и синтезированных ННФА для расчета поверхностного натяжения ( $\gamma$ ) (Рисунок 48).

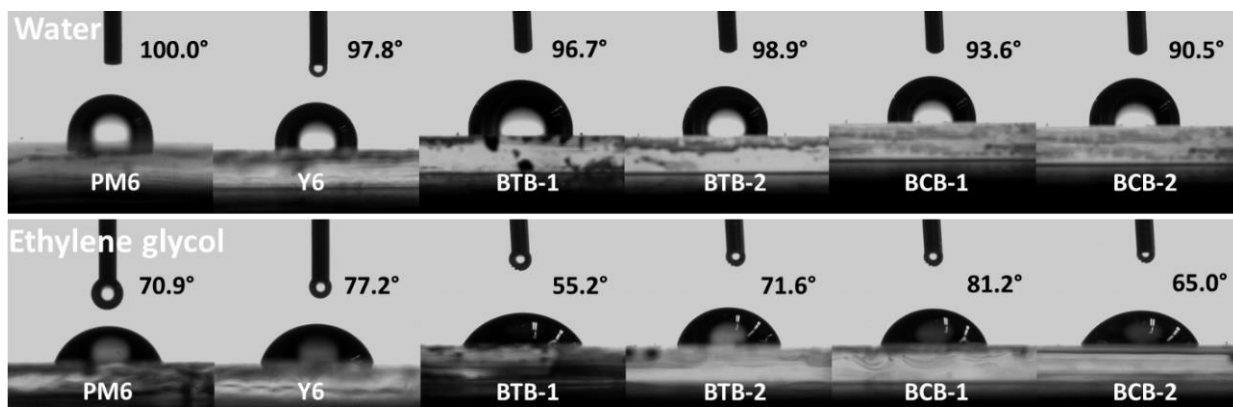


Рисунок 48 – Изображения краевого угла смачивания воды и этиленгликоля на чистых образцах РМ6, У6, ВТВ-1, ВТВ-2, ВСВ-1, ВСВ-2



$\gamma$  было рассчитано по модели Оуэнса–Вендта–Рабея–Келбла [162, 163]. Параметр взаимодействия Флори–Хаггинса ( $\chi$ ), характеризующий смешиваемость компонентов, рассчитывали по формуле:  $\chi = K(\sqrt{\gamma^{\text{DM}}} - \sqrt{\gamma^{\text{AM}}})^2$  [172]. Наименьшие значения  $\chi$  в паре с РМ6 продемонстрировали фторированные производные ВТВ-2 (0.05) и ВСВ-2 (0.04) (Таблица 11), что указывает на высокую поверхностную совместимость и предрасположенность к формированию однородной морфологии. В парах с Y6 ННФА показали относительно низкие значения  $\chi = 0.56$  (Y6–ВТВ-2), 0.09 (Y6–ВССВ-1) и 0.59 (Y6–ВССВ-2). Исключением оказался ВТВ-1, продемонстрировав высокие значения  $\chi$  как с РМ6, так и с Y6, предсказывая несовместимость, что подтверждается данными АСМ и низкими фотовольтаическими характеристиками ОСБ на его основе (см. ниже). Таким образом, низкие значения  $\chi$  ( $\lesssim 0.6$ ) указывают на формирование стабильных гомогенных морфологий, тогда как высокие  $\chi$  ( $\geq 1$ ) на склонность к макроскопическому фазовому разделению в объёме плёнке. Таким образом, проведенный анализ для исследуемых смесей показал, что, действительно, для трёхкомпонентного АС, состоящего из компонентов с меньшими значениями  $\chi$  в парах, были получены наилучшие результаты в ОСБ.

Таблица 11 – Параметры взаимодействия Флори–Хаггинса ( $\chi$ ) для пар РМ6:ННФА и Y6:ННФА

|            | <b>РМ6</b> | <b>Y6</b> | <b>ВТВ-1</b> | <b>ВТВ-2</b> | <b>ВССВ-1</b> | <b>ВССВ-2</b> |
|------------|------------|-----------|--------------|--------------|---------------|---------------|
| <b>РМ6</b> | 0          | 0.93      | 2.97         | 0.05         | 1.62          | 0.04          |
| <b>Y6</b>  | 0.93       | 0         | 7.23         | 0.56         | 0.09          | 0.59          |

Ключевым результатом данного этапа работы является демонстрация эффективности трёхкомпонентного подхода с использованием ННФА: введение всего от 2 до 10 масс. % синтезированных ННФА в бинарную референсную систему РМ6:Y6 позволило повысить КПД устройств с 15.5 % до 17.7 % (Таблица 12, Рисунок 49).



Таблица 12 – Фотовольтаические характеристики и максимальные ВКЭ лучших ОСБ на основе ННФА. В скобках указаны массовое соотношение донор:акцептор и температура отжига АС

| Фотоактивный слой                            | $J_{\text{кз}}$ ,<br>мА/см <sup>2</sup> | $J_{\text{кз}}^{\text{ВКЭ}}$ ,<br>мА/см <sup>2</sup> | $V_{\text{хх}}$ ,<br>В | ФЗ,<br>% | КПД,<br>% | ВКЭ,<br>% | $E_{\text{loss}}$ ,<br>В |
|----------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------|----------|-----------|-----------|--------------------------|
| Трёхкомпонентные ОСБ                         |                                         |                                                      |                        |          |           |           |                          |
| <b>PM6:Y6:BTB-1</b><br>(1:1.15:0.05, 115 °C) | 28.6                                    | 26.9                                                 | 0.83                   | 71.1     | 16.8      | 91        | 0.54                     |
| <b>PM6:Y6:BTB-2</b><br>(1:0.95:0.25, 105 °C) | 28.1                                    | 25.5                                                 | 0.84                   | 74.2     | 17.5      | 85        | 0.53                     |
| <b>PM6:Y6:BTB-T</b><br>(1:1.15:0.05, 100 °C) | 29.2                                    | –                                                    | 0.77                   | 71.58    | 16.1      | –         | –                        |
| <b>PM6:Y6:BCB-1</b><br>(1:1.15:0.05, 100 °C) | 28.7                                    | 26.5                                                 | 0.84                   | 72.2     | 17.3      | 90        | 0.53                     |
| <b>PM6:Y6:BCB-2</b><br>(1:1.1:0.1, 110 °C)   | 28.1                                    | 26.3                                                 | 0.83                   | 75.7     | 17.7      | 89        | 0.53                     |
| <b>PM6:Y6:TBT-1</b><br>(1:1.1:0.1, 100 °C)   | 28.4                                    | 25.8                                                 | 0.83                   | 75.09    | 17.7      | 87        | 0.53                     |
| <b>PM6:Y6:TBT-2</b><br>(1:1.1:0.1, 100 °C)   | 28.0                                    | 25.4                                                 | 0.84                   | 74.12    | 17.4      | 82        | 0.53                     |
| <b>PM6:Y6:TBT-3</b><br>(1:1.05:0.15, 100 °C) | 27.9                                    | –                                                    | 0.83                   | 68.24    | 15.8      | –         | –                        |
| <b>PM6:Y6:TBT-4</b><br>(1:1.15:0.05, 100 °C) | 28.4                                    | –                                                    | 0.78                   | 70.06    | 15.6      | –         | –                        |
| <b>PM6:Y6*</b><br>(1:1.2, 100 °C)            | 26.2                                    | 25.1                                                 | 0.81                   | 72.9     | 15.5      | 80        | 0.55                     |

**Примечание:**  $J_{\text{кз}}$  – ток короткого замыкания;  $J_{\text{кз}}^{\text{ВКЭ}}$  – ток короткого замыкания, рассчитанный из спектра ВКЭ;  $V_{\text{хх}}$  – напряжение холостого хода; ФЗ – фактор заполнения, \* – референс. Условия АМ 1.5G (100 мВт/см<sup>2</sup>).

Примечательно, что даже те ННФА, которые в бинарных смесях с PM6 не демонстрировали высокие фотовольтаические характеристики, в трёхкомпонентных системах внесли существенный вклад в рост

эффективности. Вероятно, увеличение КПД можно объяснить благоприятным распределением трех компонентов в смеси и образования так называемого «сплава-акцептора» [74], что способствовало увеличению энергии НСМО компонента-акцептора смеси и, соответственно, увеличению  $V_{xx}$ , определяемого как разность между ВЗМО компонента-донора и НСМО компонента-акцептора. Таким образом, в трёхкомпонентной системе ННФА выполняют вспомогательную, но критически важную функцию: они оптимизируют морфологию АС, выравнивают энергетические уровни и выступают в роли дополнительного канала переноса энергии и заряда, что в совокупности снижает рекомбинационные потери и повышает общую эффективность ОСБ. Статистическая обработка результатов для 20 независимых устройств каждой конфигурации подтверждает высокую воспроизводимость и надёжность предложенного подхода.

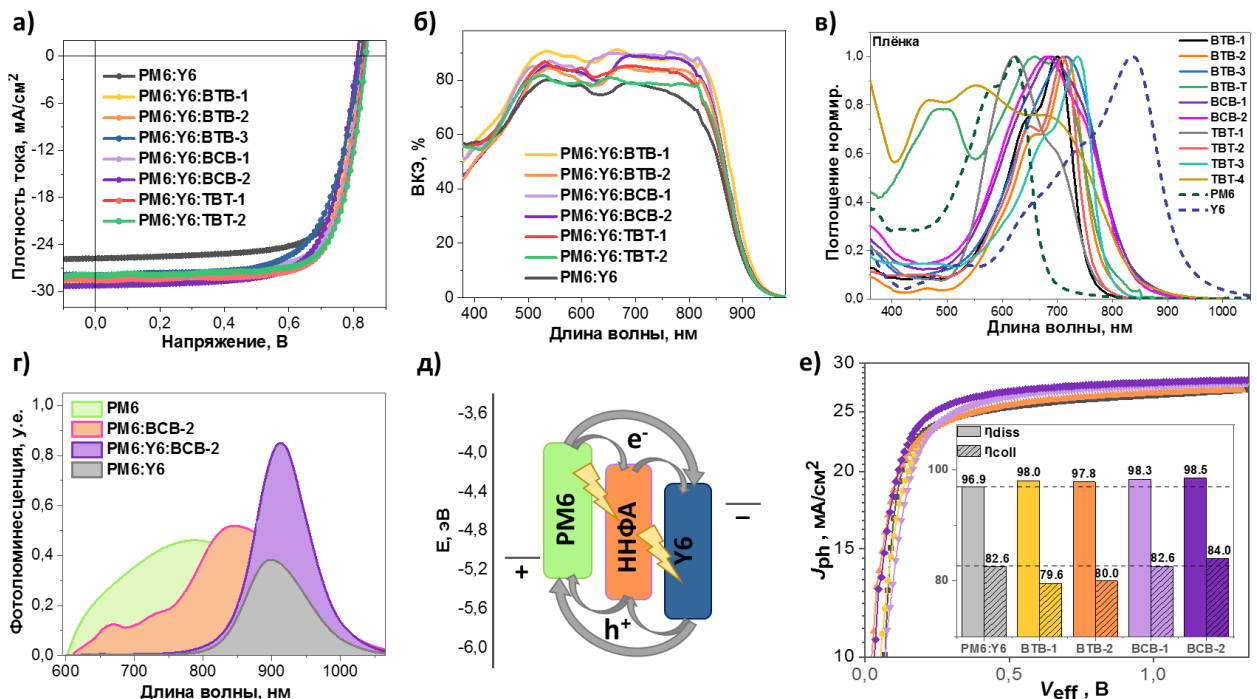


Рисунок 49 – ВАХ ОСБ на основе ННФА (а); спектры ВКЭ (б); комплементарность спектров поглощения компонентов АС (в); спектры фотолуминесценции (ФЛ) плёнок чистого PM6, PM6:BCB-2, PM6:Y6:BCB-2 и PM6:Y6 (г); предполагаемая модель переноса энергии и заряда в трёхкомпонентной смеси (д); график зависимости  $J_{ph}$  от  $V_{eff}$  (е) [165]

Рассмотрим более детально возможные механизмы улучшения фотовольтаических параметров трёхкомпонентных ОСБ на примере систем, содержащих ВТВ-1, ВТВ-2 и ВСВ-1, ВСВ-2 в смеси [165]. Анализ ВАХ (Рисунок 49а) и спектров ВКЭ (Рисунок 49б) бинарных и трёхкомпонентных устройств подтверждают, что основной вклад третьего компонента заключается в дополнительном поглощении фотонов и генерации фототока. Трёхкомпонентные системы демонстрируют как расширение спектрального диапазона фоточувствительности, так и повышение абсолютных значений ВКЭ, особенно в области 600–850 нм, по сравнению с бинарным эталоном. Хорошая корреляция между спектрами ВКЭ и профилями поглощения соответствующих компонентов (Рисунок 49в) указывает на то, что введенные ННФА эффективно участвуют в сборе фотонов и генерации фототока. Анализ энергетических потерь показывает, что, несмотря на близкие значения оптической ширины запрещённой зоны из спектров ВКЭ ( $E_g^{\text{ВКЭ}}$ ), определённых по краю спектра ВКЭ, общие энергетические потери ( $E_{\text{loss}} = E_g^{\text{ВКЭ}} - qV_{\text{xx}}$ , где  $q$  – заряд), для трёхкомпонентных систем ниже (0.53 эВ), чем для бинарной (0.55 эВ), что позволяет достигать повышенных характеристик.

Для выяснения механизма переноса энергии в АС проведён анализ спектров фотолюминесценции (ФЛ) на примере лучшей трёхкомпонентной смеси РМ6:У6:ВСВ-2. При возбуждении на длине волны 600 нм плёнка чистого РМ6 демонстрирует люминесценцию с максимумом при 755 нм (Рисунок 49г). Спектр излучения РМ6 значительно перекрывается со спектром поглощения ННФА, что удовлетворяет условию FRET от ДМ к АМ. В бинарной смеси РМ6:ВСВ-2 наблюдается тушение ФЛ ДМ с появлением характерной полосы излучения АМ. В трёхкомпонентной системе РМ6:У6:ВСВ-2 зафиксировано полное тушение излучения как РМ6, так и ВСВ-2, что свидетельствует об эффективном каскадном переносе энергии по всей системе. Дополнительно в смеси ВСВ-2:У6 обнаружен перенос энергии между двумя АМ, коррелирующий с увеличением  $J_{\text{кз}}$ . Полученные данные подтверждают наличие FRET между компонентами АС, который создаёт дополнительный канал

переноса энергии и зарядов (Рисунок 49д) и вносит определенный вклад в повышение фототока в трёхкомпонентных ОСБ.

Кроме того, были исследованы процессы диссоциации и сбора зарядов в трёхкомпонентных смесях (Рисунок 49е). Анализ зависимости  $J_{\text{sat}}$  от  $V_{\text{eff}}$  показал, что для бинарной смеси PM6:Y6  $\eta_{\text{diss}}$  составляет 96.9 %, а эффективность сбора заряда  $\eta_{\text{coll}}$  – 82.6 %, при этом при введении ННФА в систему возрастают оба параметра ( $\eta_{\text{diss}}$  до 98.5 %,  $\eta_{\text{coll}}$  до 84 %). Примечательно, что наибольшие значения  $\eta_{\text{diss}}$  и  $\eta_{\text{coll}}$  характерны для смесей, содержащих BCB-1 или BCB-2 с центральным фрагментом на основе CPDT-4-она. Полученные данные указывают на оптимизацию объёмной микроструктуры АС в трёхкомпонентных смесях, что способствует более эффективному разделению экситонов и транспорту зарядов.

Для подтверждения данного тезиса дополнительно была исследована подвижностей зарядов в смесях АС с использованием метода тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ). Введение ННФА улучшает как подвижность электронов ( $\mu_e$ ), так и сбалансированность транспорта заряда (Таблица 13), что согласуется с увеличением ФЗ, наблюдаемым в трёхкомпонентных ОСБ, и указывает на более благоприятную наноразмерную морфологию для извлечения заряда.

Таблица 13 – Подвижности зарядов для тонких плёнок бинарных и трёхкомпонентных смесей

| Система             | $\mu_e$<br>( $\times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{Вс}$ ) | $\mu_h$<br>( $\times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{Вс}$ ) | $\mu_e/\mu_h$ |
|---------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------|
| PM6:Y6              | 1.2 $\pm$ 0.4                                          | 6.0 $\pm$ 0.5                                          | 0.2           |
| <b>ВТВ-1:PM6:Y6</b> | 2.0 $\pm$ 0.4                                          | 6.1 $\pm$ 0.9                                          | 0.33          |
| <b>ВТВ-2:PM6:Y6</b> | 3.7 $\pm$ 0.9                                          | 4.8 $\pm$ 0.4                                          | 0.77          |
| <b>BCB-1:PM6:Y6</b> | 1.99 $\pm$ 0.2                                         | 6.0 $\pm$ 0.4                                          | 0.28          |
| <b>BCB-2:PM6:Y6</b> | 1.6 $\pm$ 0.3                                          | 4.9 $\pm$ 0.9                                          | 0.32          |

*Примечание:*  $\mu_e$  – электронная подвижность;  $\mu_h$  – дырочная подвижность;  $\mu_e/\mu_h$  – сбалансированность транспорта заряда

Морфология плёнок была исследована методами АСМ-СБОМ (Рисунок 50). Все смеси характеризуются гладкой однородной поверхностью с RMS 0.7–0.9 нм. Однако распределение компонентов в трёхкомпонентных системах существенно различается: ВТВ-1 образует агрегаты в областях с дефицитом РМ6; ВТВ-2 распределён равномерно; ВСВ-1 локализуется преимущественно в областях с дефицитом Y6, проявляя минимальную агрегацию; ВСВ-2 формирует выраженные агрегаты, со-локализованные с доменами Y6. Наиболее благоприятное фазовое разделение достигнуто для системы с ВСВ-2, демонстрирующей оптимальное распределение компонентов, что способствует эффективному транспорту заряда и снижению рекомбинационных потерь, объясняя повышенные ФЭ в соответствующих устройствах.

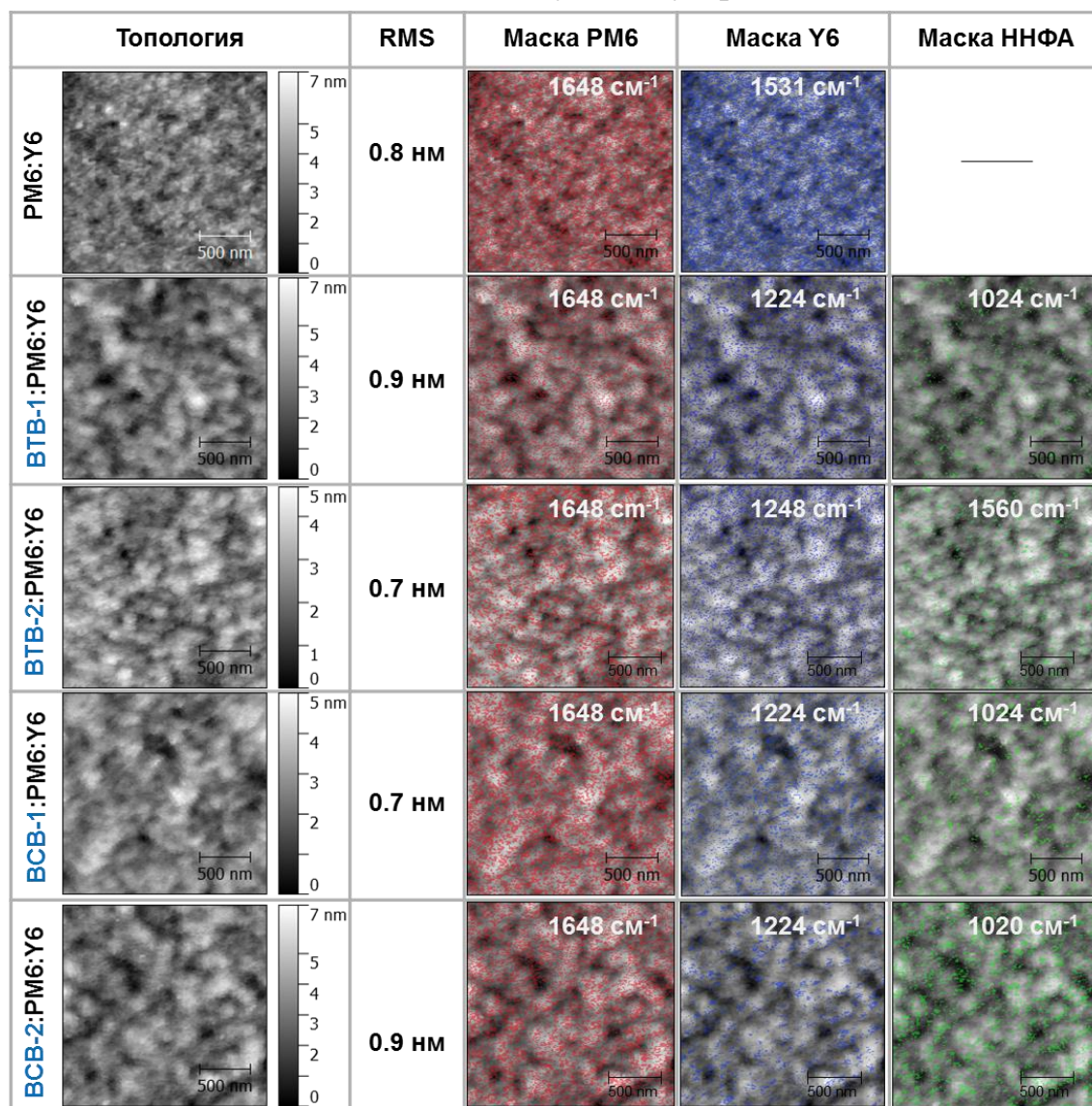


Рисунок 50 – АСМ-СБОМ изображения тонких плёнок для исследования морфологии поверхности фотоактивного слоя устройств

Таким образом, полученные характеристики устройств являются результатом оптимального сочетания множества факторов. Прежде всего, ННФА в качестве третьего компонента выравнивают энергетические уровни между двумя другими компонентами и выступают в роли дополнительного канала переноса энергии и заряда, что способствует снижению энергетических потерь ( $E_{\text{loss}}=0.53$  эВ против 0.55 эВ у бинарной системы) за счёт увеличения  $V_{\text{xx}}$  в трёхкомпонентных системах по сравнению с бинарным эталоном. Кроме того, комплементарные спектры поглощения ННФА увеличивают область фоточувствительности ОСБ, что приводит к значительному росту  $J_{\text{кз}}$ . Ключевую роль играет также оптимальная морфология АС: низкие значения параметра  $\chi$  ННФА с компонентами смеси способствуют формированию гладкой однородной структуры с эффективными путями транспорта зарядов, что отражается в высоких значениях фактора заполнения (до 75.7 % для ВСВ-2). В данной работе наилучшие результаты достигнуты для устройств на основе ВСВ-2, ТВТ-1 и ВТВ-2, продемонстрировавших КПД 17.7 %, 17.7 % и 17.5 % соответственно, что заметно превышает эффективность референсной бинарной смеси (15.5 %).

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны эффективные схемы синтеза и получены новые нефуллереновые акцепторные материалы аннелированной (ВТРТ-серия) и неаннелированной структуры (ВТВ-, ВСВ-, ТВТ-серии) как олигомерного, так и полимерного строения. Полученные НФА обладают пониженной синтетической сложностью по сравнению с одним из лучших коммерческих материалов Y6.
2. Систематическое варьирование центрального фрагмента,  $\pi$ -спейсеров и концевых ЭАГ позволило сформировать серию НФА для установления отдельных взаимосвязей «структура–свойство». Сравнительный анализ физико-химических свойств полученных НФА позволил установить, что все соединения характеризуются эффективным поглощением солнечного света в красном и ближнем ИК спектральных диапазонах, подходящими уровнями ВЗМО и НСМО, высокой термической стабильностью и отсутствием фазовых переходов в диапазоне температур эксплуатации ОСБ, что делает их подходящими кандидатами для использования в качестве акцепторных материалов в ОСБ.
3. На ВТРТ-серии аннелированных НФА показано, что региорегулярность полимерной цепи является важным фактором. Региорегулярные полимеры (P1, P2) превосходят статистические аналоги по значениям молекулярно-массовых характеристик, температуре деструкции и эффективности в ОСБ.
4. Тестирование ННФА на основе ВТВ-ряда в бинарных ОСБ показало, что наибольшая эффективность среди исследованных систем достигнута для полностью полимерной смеси РМ6:ВТВ-Т с КПД = 14.1 %, что в 14 раз превышает эффективность устройств на основе низкомолекулярного аналога ВТВ-1. Существенное улучшение фотовольтаических характеристик ОСБ на основе РМ6:ВТВ-Т обусловлено широким и интенсивным спектром поглощения материалов, а также формированием более оптимальной морфологии объёмного гетероперехода.

5. Исследованы трёхкомпонентные ОСБ на основе референсной системы РМ6:У6 с добавлением синтезированных ННФА в качестве третьего компонента. Получены эффективности ОСБ близкие к рекордным значениям для подобных смесей, содержащих ННФА. Для систем РМ6:У6:ВСВ-2 и РМ6:У6:ТВТ-1, КПД достигает 17.7 %, что существенно превышает эффективность бинарной системы (15.5 %). Улучшение характеристик обусловлено каскадным выравниванием энергетических уровней, расширением спектрального диапазона поглощения, снижением потерь энергии ( $E_{\text{loss}} = 0.53$  эВ) и формированием оптимальной морфологии фотоактивного слоя благодаря высокой совместимости компонентов.



## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

- АМ – акцепторный материал
- АНФА – аннелированные нефуллереновые акцепторные материалы
- АС – фотоактивный слой
- АСМ – атомно-силовая микроскопия
- АСМ-СБОМ – атомно-силовая микроскопия с функцией сканирующей ближнепольной оптической микроскопии
- БИК – ближний инфракрасный
- ВАХ – вольт-амперная характеристика
- ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь
- ВКЭ – внешняя квантовая эффективность
- ГПХ – гель-проникающая хроматография
- Д–А – донорно-акцепторный
- ДМ – донорный материал
- ДМСО – диметилсульфоксид
- ДМФА – диметилформамид
- ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
- ДТС – дырочно-транспортный слой
- КПД – эффективность преобразования энергии
- к.т. – комнатная температура
- ММ – молекулярная масса
- ММР – молекулярно-массовое распределение
- НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь
- ННФА – неаннелированные нефуллереновые акцепторные материалы
- НФА – нефуллереновые акцепторные материалы
- ОСБ – органическая солнечная батарея
- РСА – рентгеноструктурный анализ
- СТ – состояние с переносом заряда
- ТГА – термогравиметрический анализ

ТГФ – тетрагидрофуран

$T_d$  – температура деструкции

ТММ – точка максимальной мощности

ТОПЗ – метод тока, ограниченного пространственным зарядом

ТСХ – тонкослойная хроматография

$T_{\text{фп}}$  – температура самого высокотемпературного фазового перехода

ТФП – теория функционала плотности

УФ – ультрафиолетовый

ФЗ – фактор заполнения

ФЛ – фотолюминесценция

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

ЭА – электронно-акцепторный

ЭАГ – электронно-акцепторная группа

ЭД – электронно-донорный

ЭТС – электрон-транспортный слой

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

BDT – бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофен

BHJ – объёмный гетеропереход

BTz – 2,1,3-бензотиадиазол

CPDT-4-он – 4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен-4-он

$\bar{D}$  – полидисперсность

$E_g$  – ширина запрещенной зоны

$E_{\text{loss}}$  – общие энергетические потери

FRET – резонансный перенос энергии по механизму Фёрстера

ICT – внутримолекулярный перенос заряда

IDT – индацено[2,1-*b*:6,5-*b'*]дитиофен

ITO – оксид индия-олова

$J_{\text{кз}}^{\text{ВКЭ}}$  – ток короткого замыкания, рассчитанный из спектра ВКЭ

$J_{\text{кз}}$  – ток короткого замыкания

$J_{\text{ph}}$  – фототок

$J_{\text{sat}}$  – ток насыщения

$M_N$  – средневесовая молекулярная масса

$M_W$  – среднечисловая молекулярная масса

PEDOT:PSS – *поли*[3,4-этилендиокситиофен]полистиролсульфонат

PFN-Br – *поли*[9,9-*бис*(3'-(*N,N*-диметил)-*N*-этиламмоний-пропил-2,7-флуорен)-альт-2,7-(9,9-диоктилфлуорен)]дибромид

PM6 – *поли*[(2,6-(4,8-*бис*(5-(2-этилгексил)-4-фтортиофен-2-ил)-бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофен))-альт-(5,5-(1',3'-ди-2-тиенил-5',7'-*бис*(2-этилгексил)бензо[1',2'-*c*:4',5'-*c'*]дитиофен-4,8-дион))]

RMS – среднеквадратичная шероховатость

$V_{\text{xx}}$  – напряжение холостого хода

$V_{\text{eff}}$  – эффективное напряжение при полном насыщении

Y6 – 2,2'-((2*Z*,2'*Z*)-((12,13-*бис*(2-этилгексил)-3,9-диундецил-12,13-дигидро-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*e*]тиено[2»,3':4',5']тиено[2',3':4,5]пирроло[3,2-*g*]тиено[2',3':4,5]тиено[3,2-*b*]индол-2,10-диил)*бис*(метанилил-иден))*бис*(5,6-дифтор-3-оксо-2,3-дигидро-1*H*-инден-2,1-диилиден))-дималононитрил

$\gamma$  – поверхностное натяжение

$\eta_{\text{coll}}$  – эффективность сбора зарядов

$\eta_{\text{diss}}$  – эффективность диссоциации экситона

$\mu_e$  – электронная подвижность

$\mu_h$  – дырочная подвижность

$\chi$  – параметр взаимодействия Флори–Хаггинса

## БЛАГОДАРНОСТИ

Прежде всего выражаю глубокую признательность научному руководителю, д.х.н. Лупоносову Юрию Николаевичу, за чуткое руководство, ценные рекомендации, всестороннюю поддержку и неизменную заинтересованность в результатах исследований.

Выражаю благодарность директору, чл.-корр. РАН, д.х.н. Пономаренко С. А., а также всему академическому коллективу ИСПМ РАН за предоставленную возможность обучения в аспирантуре, освоение современных экспериментальных и теоретических методов и представление результатов работ на научных мероприятиях.

Искреннюю благодарность выражаю коллективу Лаборатории полимерных солнечных батарей за поддержку, взаимовыручку, тёплое отношение и благоприятную научную атмосферу. Особую признательность выражаю Балакиреву Д. О. и Дядищеву И. В. за содействие в интерпретации экспериментальных результатов, наставничество и всестороннюю помощь в работе, а также Чуйко И. А., Полетавкиной Л. А. и Исаевой Ю. А. за неизменную поддержку и создание комфортной, продуктивной рабочей обстановки. Также благодарю Калининченко А. К., Градову А. В., Сухорукову П. К., Хитрова М. Д., Золотова М. С. за их участие, взаимопомощь и позитивный настрой.

Благодарность выражается Городову В. В. за возможность проведения исследований в Центре коллективного пользования «Центр исследований полимеров» ИСПМ РАН, Черкаеву Г. В. и Мозолевой А. П. (ИСПМ РАН) за проведение ЯМР–спектроскопических исследований, Якушину Н. Г. и Демченко Н. В. (ИСПМ РАН) – за исследование молекулярно–массовых характеристик синтезированных полимеров, Малошицкой О. А. (Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова) – за выполнение масс–спектрометрического анализа, Красовскому В. Г. (ИСПМ РАН) – за

регистрацию ИК–Фурье спектров, Таказову Р. У. (ИНЭОС РАН) – за проведение элементного анализа синтезированных полимеров.

Отдельную благодарность выражаю Калининченко А. К. и Маннанову А. Л. (ИСПМ РАН / физический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова) и членам китайского дружественного научного коллектива под руководством Джи Мина (Уханьский университет) – за изготовление фотовольтаических устройств и измерение их характеристик, Перегудовой С. М. (ИНЭОС РАН) за проведение электрохимических исследований, Сурина Н. М., Свидченко Е. А. и Саратовскому Н. С. (ИСПМ РАН) – за исследование оптических свойств синтезированных материалов, Бакирову А. В. (НИЦ «Курчатовский институт») – за проведение рентгеноструктурного анализа, Дмитриякову П. В. (НИЦ «Курчатовский институт») и Кучкиной И. О. (ИСПМ РАН) – за исследование термических свойств материалов, к.х.н. Шеховцову Н.А. (ИНХ СО РАН), Хитрову М.Д. (ИСПМ РАН) – за проведение квантово-химических расчетов, к.ф.-м.н Емельянову Н.А. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) – за исследование плёнок фотоактивного слоя методом АСМ-СБОМ.

Отдельно благодарю Суржикову Я. И., чья дружба и поддержка сопровождают меня ещё со школьных лет.

Искреннюю благодарность выражаю своей семье и, в особенности, моему любимому мужу Благодарному А. С. – за веру в меня, понимание, неизменную поддержку и вдохновение на достижение поставленных целей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 
1. Becquerel, E. Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires / E. Becquerel // Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. – 1839. – Vol. 9. – P. 561–567.
  2. Einstein, A. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt / A. Einstein // Annalen der Physik. – 1905. – Bd. 322. – № 6. – S. 132–148.
  3. Chapin, D.M. A new silicon p–n junction photocell for converting solar radiation into electrical power / D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson // Journal of Applied Physics. – 1954. – Vol. 25. – № 5. – P. 676–677.
  4. Fritts, C.E. On a new form of selenium photovoltaic cell / C.E. Fritts // American Journal of Science. – 1883. – Vol. s3-26. – № 156. – P. 465–472.
  5. Tang, C.W. Two-layer organic photovoltaic cell / C.W. Tang // Applied Physics Letters. – 1986. – Vol. 48. – № 2. – P. 183–185.
  6. 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.
  7. Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks / J.J.M. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham [et al.] // Nature. – 1995. – Vol. 376. – № 6540. – P. 498–500.
  8. NREL. Best Research-Cell Efficiency Chart [Electronic resource] / National Renewable Energy Laboratory. – Доступ: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
  9. Polymer–fullerene bulk-heterojunction solar cells / C.J. Brabec, S. Gowrisanker, J.J.M. Halls [et al.] // Advanced Materials. – 2010. – Vol. 22. – № 34. – P. 3839–3856.
  10. Li, G. Polymer solar cells / G. Li, R. Zhu, Y. Yang // Nature Photonics. – 2012. – Vol. 6. – № 3. – P. 153–161.
  11. An electron acceptor challenging fullerenes for efficient polymer solar cells / Y. Lin, J. Wang, Z.-G. Zhang [et al.] // Advanced Materials. – 2015. – Vol. 27. – № 7. – P. 1170–1174.

- 
12. A facile planar fused-ring electron acceptor for as-cast polymer solar cells with 8.71% efficiency / Y. Lin, Q. He, F. Zhao [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – Vol. 138. – № 9. – P. 2973–2976.
  13. Single-junction organic solar cell with over 15% efficiency using fused-ring acceptor with electron-deficient core / J. Yuan, Y. Zhang, L. Zhou [et al.] // *Joule*. – 2019. – Vol. 3. – № 4. – P. 1140–1151.
  14. Ternary non-fullerene polymer solar cells with 13.51% efficiency and a record-high fill factor of 78.13% / L. Nian, Y. Kan, H. Wang [et al.] // *Energy & Environmental Science*. – 2018. – Vol. 11. – № 11. – P. 3392–3399.
  15. A2-A1-D-A1-A2-type nonfullerene acceptors / A. Tang, P. Cong, T. Dai [et al.] // *Advanced Materials*. – 2023. – Vol. 35. – № 27. – P. 2300175.
  16. Recent advances in non-fullerene acceptors of the IDIC/ITIC families for bulk-heterojunction organic solar cells / G. Forti, A. Nitti, P. Osw [et al.] // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2020. – Vol. 21. – № 21. – P. 8085.
  17. Improving the efficiency of organic solar cells via the molecular engineering of simple fused non-fullerene acceptors / **E.D. Papkovskaya**, J. Wan, D.O. Balakirev [et al.] // *Energies*. – 2023. – Vol. 16. – № 8. – P. 3443.
  18. A rare case of iodinated non-fullerene acceptors for high-performance organic solar cells without post-treatments / H. Chen, X. Cao, P. Wang [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2023. – Vol. 11. – № 46. – P. 25368–25376.
  19. NIR absorbing donor–acceptor molecules based on fused thienopyrroloindole / I.V. Dyadishchev, A.V. Bakirov, S.M. Perehudova [et al.] // *Mendeleev Communications*. – 2023. – Vol. 33. – № 3. – P. 393–396.
  20. A synergistic strategy of manipulating the number of selenophene units and dissymmetric central core of small molecular acceptors enables polymer solar cells with 17.5% efficiency / C. Yang, Q. An, H.-R. Bai [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2021. – Vol. 60. – № 35. – P. 19241–19252.

- 
21. High-performance ternary solar cells by introducing a medium band gap acceptor with complementary absorption, reducing energy disorder and enhancing glass transition temperature / J. Wan, I. Dyadishchev, R. Sun [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2022. – Vol. 10. – № 32. – P. 17122–17131.
22. Material insights and challenges for organic photovoltaics based on non-fullerene acceptors / X. Wu, X. Yang, B. Chang [et al.] // *Joule*. – 2025. – Vol. 9. – № 12. – P. 102169
23. High-pressure fabrication of binary organic solar cells with high molecular weight D18 yields record 19.65% efficiency / H. Lu, W. Liu, G. Ran [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2023. – Vol. 62. – № 50. – P. e202314420.
24. Tandem organic solar cell with 20.2% efficiency / Z. Zheng, J. Wang, P. Bi [et al.] // *Joule*. – 2022. – Vol. 6. – № 1. – P. 171–184.
25. Manipulating the D:A interfacial energetics and intermolecular packing for 19.2% efficiency organic photovoltaics / C. He, Y. Pan, Y. Ouyang [et al.] // *Energy & Environmental Science*. – 2022. – Vol. 15. – № 6. – P. 2537–2544.
26. Single-junction organic solar cells with over 19% efficiency enabled by a refined double-fibril network morphology / L. Zhu, M. Zhang, J. Xu [et al.] // *Nature Materials*. – 2022. – Vol. 21. – № 6. – P. 656–663.
27. Isomerization strategy on a non-fullerene guest acceptor for stable organic solar cells with over 19% efficiency / Z. Chen, J. Zhu, D. Yang [et al.] // *Energy & Environmental Science*. – 2023. – Vol. 16. – № 7. – P. 3119–3127.
28. Riede, M. Organic solar cells—the path to commercial success / M. Riede, D. Spoltore, K. Leo // *Advanced Energy Materials*. – 2021. – Vol. 11. – № 1. – P. 2002653.
29. Fukuda, K. The future of flexible organic solar cells / K. Fukuda, K. Yu, T. Someya // *Advanced Energy Materials*. – 2020. – Vol. 10. – № 25. – P. 2000765.
30. Advances in organic solar cells: materials, progress, challenges and amelioration for a sustainable future / A. Jain, R. Kothari, V.V. Tyagi [et al.] // *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. – 2024. – Vol. 63. – P. 103632.



- 
31. Inganäs, O. Organic photovoltaics over three decades / O. Inganäs // *Advanced Materials*. – 2018. – Vol. 30. – № 35. – P. 1800388.
32. Pecunia, V. Emerging indoor photovoltaic technologies for sustainable internet of things / V. Pecunia, L.G. Occhipinti, R.L. Hoyer // *Advanced Energy Materials*. – 2021. – Vol. 11. – № 29. – P. 2100698.
33. Zhang, Y. Recent advances of non-fullerene organic solar cells: from materials and morphology to devices and applications / Y. Zhang, Y. Lang, G. Li // *EcoMat*. – 2023. – Vol. 5. – № 1. – P. e12281.
34. Recent advances in non-fullerene organic solar cells: from lab to fab / L. Ma, S. Zhang, J. Wang [et al.] // *Chemical Communications*. – 2020. – Vol. 56. – № 92. – P. 14337–14352.
35. High-performance and eco-friendly semitransparent organic solar cells for greenhouse applications / D. Wang, H. Liu, Y. Li [et al.] // *Joule*. – 2021. – Vol. 5. – № 4. – P. 945–957.
36. Recent progress in non-fused ring electron acceptors for high performance organic solar cells / H. Gao, C. Han, X. Wan [et al.] // *Industrial Chemistry & Materials*. – 2023. – Vol. 1. – № 1. – P. 60–78.
37. Advantages, challenges and molecular design of different material types used in organic solar cells / J. Yi, G. Zhang, H. Yu [et al.] // *Nature Reviews Materials*. – 2024. – Vol. 9. – № 1. – P. 46–62.
38. 25<sup>th</sup> anniversary article: a decade of organic/polymeric photovoltaic research / L. Dou, J. You, Z. Hong [et al.] // *Advanced Materials*. – 2013. – Vol. 25. – № 46. – P. 6642–6671.
39. Brédas, J.-L. The exciton binding energy in luminescent conjugated polymers / J.-L. Brédas, J. Cornil, A.J. Heeger // *Advanced Materials*. – 1996. – Vol. 8. – № 5. – P. 447–452

- 
40. Gregg, B.A. Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: theory, experiment, and simulation / B.A. Gregg, M.C. Hanna // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – Vol. 93. – № 6. – P. 3605–3614.
41. Exciton and phonon effects in the absorption spectra of germanium and silicon / G. Macfarlane, T. McLean, J. Quarrington [et al.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1959. – Vol. 8. – P. 388–392.
42. Towards 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.] // *Materials Today Energy*. – 2024. – Vol. 42. – P. 101591.
43. Unifying charge generation, recombination, and extraction in low-offset non-fullerene acceptor organic solar cells / A. Karki, J. Vollbrecht, A.J. Gillett [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2020. – Vol. 10. – № 29. – P. 2001203.
44. Intrinsic efficiency limits in low-bandgap non-fullerene acceptor organic solar cells / S. Karuthedath, J. Gorenflot, Y. Firdaus [et al.] // *Nature Materials*. – 2021. – Vol. 20. – № 3. – P. 378–384.
45. Ultrafast energy transfer from polymer donors facilitating spectral uniform photocurrent generation and low energy losses in high-efficiency nonfullerene organic solar cells / Z. Chen, C. He, P. Ran [et al.] // *Energy & Environmental Science*. – 2023. – Vol. 16. – № 8. – P. 3373–3380.
46. Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C<sub>60</sub> heterojunction photovoltaic cell / J.J.M. Halls, K. Pichler, R.H. Friend [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 1996. – Vol. 68. – № 22. – P. 3120–3122.
47. Accurate measurement of the exciton diffusion length in a conjugated polymer using a heterostructure with a side-chain cross-linked fullerene layer / D.E. Markov, E. Amsterdam, P.W.M. Blom [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2005. – Vol. 109. – № 24. – P. 5266–5274.

- 
48. Long-range exciton diffusion in molecular non-fullerene acceptors / Y. Firdaus, V.M. Le Corre, S. Karuthedath [et al.] // *Nature Communications*. – 2020. – Vol. 11. – P. 5220.
49. Single photoelectric material solar cells with enhanced exciton dissociation and extended electron diffusion / Z. Zhang, L. Li, C. Xu [et al.] // *Cell Reports Physical Science*. – 2022. – Vol. 3. – № 6. – P. 100895.
50. An iodinated electron acceptor with largely increased exciton diffusion length for efficient organic photovoltaic cells / Z. Chen, S. Zhang, T. Zhang [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2024. – Vol. 63. – № 9. – P. e202317892.
51. Industrial viability of single-component organic solar cells / Y. He, N. Li, T. Heumüller [et al.] // *Joule*. – 2022. – Vol. 6. – № 6. – P. 1160–1171.
52. Wang, Y. Layer-by-layer processed organic solar cells / Y. Wang, X. Zhan // *Advanced Energy Materials*. – 2016. – Vol. 6. – № 17. – P. 1600414.
53. Hoppe, H. Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells / H. Hoppe, N.S. Sariciftci // *Journal of Materials Chemistry*. – 2006. – Vol. 16. – № 1. – P. 45–61.
54. Yang, X. Towards high-performance polymer solar cells: the importance of morphology control / X. Yang, J. Loos // *Macromolecules*. – 2007. – Vol. 40. – № 5. – P. 1353–1362.
55. Dennler, G. Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells / G. Dennler, M.C. Scharber, C.J. Brabec // *Advanced Materials*. – 2009. – Vol. 21. – № 13. – P. 1323–1338.
56. Po, R. Polymer solar cells: recent approaches and achievements / R. Po, M. Maggini, N. Camaioni // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Vol. 114. – № 2. – P. 695–706.
57. PEDOT quality: another key factor determining the thermal stability of organic solar cells / J. Yao, Y. Diao, Y. Zhu [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2025. – Vol. 13. – № 4. – P. 1919–1927.

- 
58. Jørgensen, M. Stability/degradation of polymer solar cells / M. Jørgensen, K. Norrman, F.C. Krebs // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2008. – Vol. 92. – № 7. – P. 686–714.
59. Economic assessment of solar electricity production from organic-based photovoltaic modules in a domestic environment / B. Azzopardi, C.J. Emmott, A. Urbina [et al.] // *Energy & Environmental Science*. – 2011. – Vol. 4. – № 10. – P. 3741–3753.
60. Guo, J. Cost analysis of fully solution-processed organic photovoltaic modules without ITO / J. Guo, J. Min // *Advanced Energy Materials*. – 2019. – Vol. 9. – № 3. – P. 1802521.
61. Krebs, F.C. Stability and Degradation of Organic and Polymer Solar Cells / F.C. Krebs. – John Wiley & Sons, 2012. – Ch. 1. – P. 1–16
62. Hermenau, M. Degradation of Small Molecule OPV / M. Hermenau, M. Riede, K. Leo // *Stability and Degradation of Organic and Polymer Solar Cells*. – John Wiley & Sons, 2012. – Ch. 5. – P. 109–142.
63. Reducing burn-in voltage losses in polymer solar cells by increasing the polymer crystallinity / T. Heumueller, W.R. Mateker, I.T. Sachs-Quintana [et al.] // *Energy & Environmental Science*. – 2014. – Vol. 7. – № 9. – P. 2974–2980.
64. Long-term stable polymer solar cells with significantly reduced burn-in loss / J. Kong, S. Song, M. Yoo [et al.] // *Nature Communications*. – 2014. – Vol. 5. – P. 5688.
65. Unraveling device microstructure-related stability issues in polymer solar cells based on non-fullerene small molecule acceptors / X. Du, T. Heumueller, W. Gruber [et al.] // *Advanced Materials*. – 2020. – Vol. 32. – № 16. – P. 1908305.
66. Photostability of non-fullerene acceptors and its impact on the lifetime of organic solar cells / J. Clark, J. Luke, R. Meitzner [et al.] // *Cell Reports Physical Science*. – 2021. – Vol. 2. – № 7. – P. 100498.
67. Mech, W. The influence of cathode materials on the efficiency of PTB7:PC70BM bulk-heterojunction solar cells / W. Mech, M. Kaminska, K.P. Korona // *Physica Status Solidi A*. – 2022. – Vol. 219. – № 22. – P. 2200306. –

- 
68. High-speed sequential deposition of photoactive layers for organic solar cell manufacturing / R. Sun, T. Wang, S. Yang [et al.] // *Nature Energy*. – 2022. – Vol. 7. – № 11. – P. 1087–1099.
69. Processability issues of next-generation organic photovoltaic materials / S. Yang, Y. Shao, S. Wang [et al.] // *Advanced Materials*. – 2024. – P. 2307863.
70. Recent developments in the optimization of the bulk heterojunction morphology of polymer:fullerene solar cells / H. Gaspar, F. Figueira, L. Pereira [et al.] // *Materials*. – 2018. – Vol. 11. – № 12. – P. 2560.
71. Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells / V.D. Mihailetschi, P.W.M. Blom, J.C. Hummelen [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – Vol. 94. – № 10. – P. 6849–6854.
72. Doumon, N.Y. Ternary organic solar cells: a review on the role of the third element / N.Y. Doumon, L. Yang, F. Rosei // *Nano Energy*. – 2022. – Vol. 94. – P. 106915.
73. Ternary organic solar cells: recent developments on structure-processing-property-performance correlation / R. Suthar, H. Dahiya, S. Karak [et al.] // *Energy Technology*. – 2023. – Vol. 11. – P. 2201176.
74. Models and mechanisms of ternary organic solar cells / M. Günther, N. Kazerouni, D. Blatte [et al.] // *Nature Reviews Materials*. – 2023. – Vol. 8. – № 7. – P. 456–471.
75. Engineering of the third component in organic solar cells: material innovations, morphology control and synergistic enhancement / S. Wang, L. Wang, J. Zhang [et al.] // *Nano Energy*. – 2025. – P. 111329.
76. Dual function of the third component in ternary organic solar cells: broadening absorption spectrum and optimizing morphology / J. Liu, X. Liu, J. Xin [et al.] // *Small*. – 2024. – Vol. 20. – P. 2308863.
77. Molecular interaction-induced double fibril formation for organic solar cells with certified efficiency over 20% / C. Chen, L. Wang, W. Xia [et al.] // *Nature Communications*. – 2024. – Vol. 15. – P. 6865.

- 
78. Multi-component acceptor strategy for readily fabricated quaternary organic solar cells with over 20% efficiency / M. Du, C. Li, L. Qin [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2025. – P. e202515114.
79. Kim, J.Y. Phase behavior of conjugated polymer solutions and blends: the Flory–Huggins lattice model / J.Y. Kim // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2025. – Vol. 129. – № 7. – P. 3983–3992.
80. Reduced miscibility between highly compatible non-fullerene acceptor and donor enables efficient ternary organic solar cells / S. Cheng, L. Wang, C. Guo, [et al.] // *Polymer*. – 2021. – Vol. 236. – P. 124322.
81. Xu, X. Ternary blend organic solar cells: understanding the morphology from recent progress / X. Xu, Y. Li, Q. Peng // *Advanced Materials*. – 2022. – Vol. 34. – № 46. – P. 2107476.
82. 18% Efficiency in fully non-fused ring acceptor solar cells via an alloy-like strategy / K. Li, X. Liu, C. An [et al.] // *Science China Chemistry*. – 2026. – P. 1–9.
83. N'Konou, K. Multicomponent organic blend systems: a review of quaternary organic photovoltaics / K. N'Konou, S.Y. Kim, N.Y. Doumon // *Carbon Energy*. – 2024. – Vol. 6. – № 10. – P. e579.
84. Non-fullerene acceptors with branched side chains and improved molecular packing to exceed 18% efficiency in organic solar cells / C. Li, J. Zhou, J. Song [et al.] // *Nature Energy*. – 2021. – Vol. 6. – № 6. – P. 605–613.
85. Unveiling energy loss mechanisms to empower ternary organic solar cells with over 20% efficiency: a systematic oligomeric approach / H. Xia, C. You, J. Fu [et al.] // *Advanced Materials*. – 2025. – Vol. 37. – № 37. – P. 2501428.
86. High-efficiency organic solar cells with low non-radiative recombination loss and low energetic disorder / S. Liu, J. Yuan, W. Deng [et al.] // *Nature Photonics*. – 2020. – Vol. 14. – № 5. – P. 300–305.
87. Backbone twisting and terminal overlapping via  $\pi$ -bridge engineering for highly efficient non-fused ring electron acceptors with balanced JSC-VOC / W. Zhang, K. Zhao,

---

N. Zhang [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2025. – Vol. 35. – № 27. – P. 2423242.

88. Non-fused ring acceptors achieving over 15.6% efficiency organic solar cell by long exciton diffusion length of alloy-like phase and vertical phase separation induced by hole transport layer / D. Luo, Z. Jiang, W.L. Tan [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2023. – Vol. 13. – № 6. – P. 2203402

89. Correlating morphology and performance of non-fullerene ternary organic solar cells processed by halogen-free solvents / Y. Wang, X. Wang, B. Lin [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2020. – Vol. 10. – P. 2000826.

90. The principles, design and applications of fused-ring electron acceptors / J. Wang, P. Xue, X. Jiang [et al.] // *Nature Reviews Chemistry*. – 2022. – Vol. 6. – № 9. – P. 614–634.

91. Challenges facing organic solar cell commercialization / C.J. Brabec, A. Distler, X. Du [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2020. – Vol. 10. – P. 2001864.

92. Heeger, A.J. Semiconducting polymers: the third generation / A.J. Heeger // *Chemical Society Reviews*. – 2010. – Vol. 39. – № 7. – P. 2354–2371.

93. Shen, X. A study on the correlation between structure and hole transport in semi-crystalline regioregular P3HT / X. Shen, V.V. Duzhko, T.P. Russell // *Advanced Energy Materials*. – 2013. – Vol. 3. – № 2. – P. 263–270.

94. Mishra, A. Small molecule organic semiconductors on the move: promises for future solar energy technology / A. Mishra, P. Bäuerle // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. – Vol. 51. – № 9. – P. 2020–2067.

95. Design and synthesis of molecular donors for solution-processed high-efficiency organic solar cells / J.E. Coughlin, Z.B. Henson, G.C. Welch [et al.] // *Accounts of Chemical Research*. – 2014. – Vol. 47. – № 1. – P. 257–270.

96. High performance non-fullerene polymer solar cells based on PTB7-Th as the electron donor with 10.42% efficiency / J. Sun, Z. Zhang, X. Yin [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – Vol. 6. – № 6. – P. 2549–2554.

- 
97. Reducing the confinement of PBDB-T to ITIC to improve the crystallinity of PBDB-T/ITIC blends / Q. Liang, J. Han, C. Song [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – Vol. 6. – № 32. – P. 15610–15620.
98. PBDB-T and its derivatives: A family of polymer donors enables over 17% efficiency in organic photovoltaics / Z. Zheng, J. Wang, H. Zhang [et al.] // *Materials Today*. – 2020. – Vol. 35. – P. 115–130.
99. Rational molecular and device design enables organic solar cells approaching 20% efficiency / J. Fu, S. Chen, K. Yang [et al.] // *Nature Communications*. – 2024. – Vol. 15. – № 1. – P. 1830.
100. Enhancing efficiency and stability of ternary polymer solar cells by employing donor dilution and layer-by-layer fabrication techniques / Y. Yang, W. Liu, X. Zhang [et al.] // *Organic Electronics*. – 2025. – Vol. 144. – P. 107262.
101. Constructing multiscale fibrous morphology to achieve 20% efficiency organic solar cells by mixing high and low molecular weight D18 / N. Wei, Y. Chen, Z. Li [et al.] // *Advanced Materials*. – 2024. – Vol. 36. – № 41. – P. 2408934.
102. Recent progress in organic solar cells: a review on materials from acceptor to donor / Y. Li, X. Wang, Z. Liu [et al.] // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27. – № 6. – P. 1800.
103. Wide-bandgap polymer donors for non-fullerene organic solar cells / L. Yi, T. Zhang, Y. Xu [et al.] // *Small*. – 2023. – Vol. 19. – P. 2300507.
104. Single-junction organic photovoltaic cell with 19% efficiency / Y. Cui, H. Yao, J. Zhang [et al.] // *Advanced Materials*. – 2021. – Vol. 33. – № 41. – P. 2102420.
105. Organic solar cells based on non-fullerene acceptors / J. Hou, O. Inganäs, R.H. Friend [et al.] // *Nature Materials*. – 2018. – Vol. 17. – № 2. – P. 119–128.
106. 18% Efficiency organic solar cells / Q. Liu, Y. Jiang, H. Jin [et al.] // *Science Bulletin*. – 2020. – Vol. 65. – № 4. – P. 272–275.
107. Single-junction organic photovoltaic cells with approaching 18% efficiency / Y. Cui, H. Yao, B. Gao [et al.] // *Advanced Materials*. – 2020. – Vol. 32. – № 19. – P. 1908205.



- 
108. Luo, D. Non-fused ring electron acceptors for high-performance and low-cost organic solar cells: structure-function, stability and synthesis complexity analysis / D. Luo, C.J. Brabec, A.K.K. Kyaw // *Nano Energy*. – 2023. – Vol. 114. – P. 108661.
109. Rodríguez-Martínez, X. Accelerating organic solar cell material's discovery: high-throughput screening and big data / X. Rodríguez-Martínez, E. Pascual-San-José, M. Campoy-Quiles // *Energy & Environmental Science*. – 2021. – Vol. 14. – № 6. – P. 3301–3322.
110. An electron acceptor based on indacenodithiophene and 1,1-dicyanomethylene-3-indanone for fullerene-free organic solar cells / H. Bai, Y. Wang, P. Cheng [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – Vol. 3. – № 5. – P. 1910–1914.
111. A planar electron acceptor for efficient polymer solar cells / Y. Wu, H. Bai, Z. Wang [et al.] // *Energy & Environmental Science*. – 2015. – Vol. 8. – № 11. – P. 3215–3221.
112. High-efficiency and air-stable P3HT-based polymer solar cells with a new non-fullerene acceptor / S. Holliday, R.S. Ashraf, A. Wadsworth [et al.] // *Nature Communications*. – 2016. – Vol. 7. – P. 11585.
113. Burn-in free nonfullerene-based organic solar cells / N. Gasparini, M. Salvador, S. Strohm [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2017. – Vol. 7. – № 19. – P. 1700770.
114. Realizing over 13% efficiency in green-solvent-processed nonfullerene organic solar cells enabled by 1,3,4-thiadiazole-based wide-bandgap copolymers / X. Xu, T. Yu, Z. Bi [et al.] // *Advanced Materials*. – 2018. – Vol. 30. – № 3. – P. 1703973.
115. A wide band-gap polymer with a deep HOMO level enables 14.2% efficiency in polymer solar cells / S. Li, L. Ye, W. Zhao [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2018. – Vol. 140. – № 23. – P. 7159–7167.
116. A-DA'DA non-fullerene acceptors for high-performance organic solar cells / Q. Wei, W. Liu, M. Leclerc [et al.] // *Science China Chemistry*. – 2020. – Vol. 63. – № 10. – P. 1352–1366.
117. Polymer acceptors based on Y6 derivatives for all-polymer solar cells / Q. Fan, Y. Wang, Z. Zhang [et al.] // *Science Bulletin*. – 2021. – Vol. 66. – № 19. – P. 1950–1953.

- 
118. Recent research progress of all-polymer solar cells / T. Wang, M. Chen, R. Sun [et al.] // Chem. – 2023. – Vol. 9. – P. 1702–1767.
119. Controlling molecular mass of low-band-gap polymer acceptors for high-performance all-polymer solar cells / W. Wang, S. Li, X. Zhang [et al.] // Joule. – 2020. – Vol. 4. – № 5. – P. 1070–1086.
120. Recent progress of PY-IT-based all-polymer solar cells / X. Liu, Y. Zhao, L. Chen [et al.] // APL Energy. – 2023. – Vol. 1. – № 3.
121. Non-fullerene polymer acceptors based on Y-series units for efficient all-polymer solar cells / Z. Li, H. Zhang, Q. Wang [et al.] // Advanced Materials. – 2020. – Vol. 32. – P. 2005153.
122. Precisely controlling the position of bromine on the end group enables well-regular polymer acceptors for all-polymer solar cells with efficiencies over 15% / Z. Luo, T. Liu, R. Ma [et al.] // Advanced Materials. – 2020. – Vol. 32. – P. 2005942.
123. PY-IT, an excellent polymer acceptor / Q. Bai, X. Liu, Y. Sun [et al.] // Chinese Journal of Chemistry. – 2023. – Vol. 41. – № 24. – P. 3714–3728.
124. Recent progress in low-cost noncovalently fused-ring electron acceptors for organic solar cells / Q. Bai, Q. Liang, H. Li [et al.] // Aggregate. – 2022. – Vol. 3. – № 6. – P. e281.
125. Mishra, A. Harnessing the structure-performance relationships in designing non-fused ring acceptors for organic solar cells / A. Mishra, G.D. Sharma // Angewandte Chemie International Edition. – 2023. – Vol. 135. – № 21. – P. e202219245.
126. Simple non-fused electron acceptors for efficient and stable organic solar cells / Z.-P. Yu, Z.-X. Liu, F.-X. Chen [et al.] // Nature Communications. – 2019. – Vol. 10. – P. 2152.
127. Noncovalent Se $\cdots$ O conformational locks for constructing high-performing optoelectronic conjugated polymers / T. Dong, L. Lv, L. Feng [et al.] // Advanced Materials. – 2017. – Vol. 29. – № 34. – P. 1606025.

- 
128. Designing easily synthesizable non-fused small acceptors for organic solar cells / S. Zahid, A. Rasool, S. Zahid [et al.] // *Solar Energy*. – 2022. – Vol. 246. – P. 23–35.
129. Combination of S $\cdots$ N and S $\cdots$ Cl noncovalently conformational locks for constructing high-planarity and low-cost nonfused-ring electron acceptors / Z. Han, C. Li, X. Gu [et al.] // *Chinese Journal of Chemistry*. – 2023. – Vol. 41. – № 15. – P. 1797–1802.
130. Simple non-fused electron acceptors leading to efficient organic photovoltaics / T.-J. Wen, Z.-X. Liu, Z. Chen [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2021. – Vol. 60. – № 23. – P. 12964–12970.
131. Medium-band-gap, fully nonfused electron acceptors with high Voc for high-efficiency binary and ternary organic solar cells / X. Wang, Y. Shi, M. Li [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2025. – Vol. 17. – P. 26940–26947.
132. Tert-butyl carbazole modified non-fused ring electron acceptor generating high triplet state energy level for efficient organic solar cell / D. Luo, L. Zhang, J. Zeng [et al.] // *Nano Energy*. – 2024. – Vol. 125. – P. 109583.
133. High-efficiency binary and ternary organic solar cells based on novel nonfused-ring electron acceptors / H. Lu, W. Liu, G. Ran [et al.] // *Advanced Materials*. – 2024. – Vol. 36. – № 7. – P. 2307292
134. Simple-structured acceptor with highly interconnected electron-transport pathway enables high-efficiency organic solar cells / X. Gu, R. Zeng, T. He [et al.] // *Advanced Materials*. – 2024. – Vol. 36. – № 23. – P. 2401370.
135. Noncovalently fused-ring electron acceptors with near-infrared absorption for high-performance organic solar cells / H. Huang, Q. Guo, S. Feng [et al.] // *Nature Communications*. – 2019. – Vol. 10. – P. 3038.
136. Conformation locking of simple nonfused electron acceptors via multiple intramolecular noncovalent bonds to improve the performances of organic solar cells / Z. Yao, Y. Li, S. Li [et al.] // *ACS Applied Energy Materials*. – 2021. – Vol. 4. – P. 819–827.

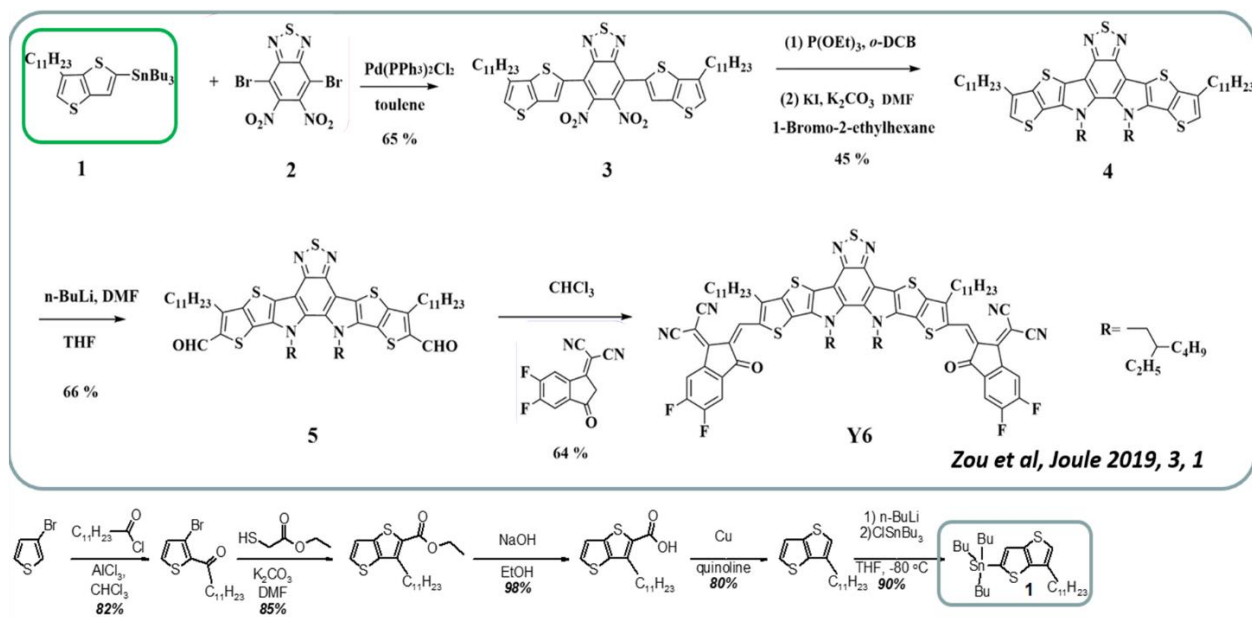
- 
137. Completely non-fused electron acceptor with 3D-interpenetrated crystalline structure enables efficient and stable organic solar cell / L. Ma, S. Zhang, J. Zhu [et al.] // *Nature Communications*. – 2021. – Vol. 12. – P. 5093.
138. High-efficiency organic solar cells based on a low-cost fully non-fused electron acceptor / Y. Zhou, M. Li, H. Lu [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2021. – Vol. 31. – № 27. – P. 2101742.
139. A simple nonfused ring electron acceptor with a power conversion efficiency over 16% / X. Wang, R. Zeng, H. Lu [et al.] // *Chinese Journal of Chemistry*. – 2022. – Vol. 41. – P. 665–671.
140. Precisely manipulating molecular packing via tuning alkyl side-chain topology enabling high-performance nonfused-ring electron acceptors / Z. Han, C. Zhang, T. He [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2024. – Vol. 136. – № 10. – P. e202318143.
141. High-efficiency binary and ternary organic solar cells based on novel nonfused-ring electron acceptors / H. Lu, W. Liu, G. Ran [et al.] // *Advanced Materials*. – 2024. – Vol. 36. – №7. – P. 2307292.
142. Non-fused polymerized small molecular acceptors for efficient all-polymer solar cells / B. Wu, Y. Zhang, S. Tian [et al.] // *Solar RRL*. – 2022. – Vol. 6. – № 6. – P. 2101034.
143. Non-fused polymerized small molecule acceptors with a benzothiadiazole core for all-polymer solar cells / J. Wang, J. Fang, C. Guan [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2023. – Vol. 15. – № 10. – P. 13363–13370.
144. Recent progress of Y-series electron acceptors for organic solar cells / B. Lu, Y. Zhang, X. Wang [et al.] // *Nano Select*. – 2021. – Vol. 2. – P. 2029–2039.
145. Балакирев Д. О. Синтез сопряженных донорно-акцепторных тиофенсодержащих олигомеров линейного и звездообразного строения для нефуллереновых органических солнечных батарей: дис. ... канд. хим. наук. – М., 2022. – 196 с. – URL: <https://old.ispm.ru/files/defence/Balakirev/disser.pdf>

- 
146. Traditional and sustainable approaches for the construction of C–C bonds by harnessing C–H arylation / J. Grover, M. Patel, R. Kumar [et al.] // *Nature Communications*. – 2022. – Vol. 13. – № 1. – P. 1085.
147. Single crystal structure of ITIC reveals structure-packing relationship / J. Zhu, Y. Liu, Z. Chen [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2018. – Vol. 140. – P. 7426–7433.
148. Revealing the effect of halogenation strategy on crystallization kinetics and molecular packing / D. Luo, T. Wang, S. Li [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2023. – P. 2311736.
149. Synthesis and characterisation of near-infrared absorbing A-D-A-type indandione–thiophene derivatives / R. Gresser, M. Hartmann, L. Schmidt [et al.] // *Chemistry – A European Journal*. – 2011. – Vol. 17. – P. 2939–2947.
150. Fluorinating  $\pi$ -extended molecular acceptors yields highly connected crystal structures and low reorganization energies for efficient solar cells / S.M. Swick, J.M. Zhang, K. Wang [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2020. – Vol. 10. – № 23. – P. 2000635.
151. An electron acceptor challenging fullerenes for efficient polymer solar cells / Y. Lin, J. Wang, Z. Zhang [et al.] // *Advanced Materials*. – 2015. – Vol. 27. – P. 1170–1174.
152. Asymmetric nonfullerene small molecule acceptors for organic solar cells / C. Li, X. Liu, Y. Chen [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2019. – Vol. 9. – № 25. – P. 1900999.
153. Asymmetric non-fullerene small-molecule acceptors toward high-performance organic solar cells / D. Li, H. Zhang, Q. Wang [et al.] // *ACS Central Science*. – 2021. – Vol. 7. – № 11. – P. 1787–1797.
154. Facchetti A. Polymer donor–polymer acceptor (all-polymer) solar cells / A. Facchetti // *Materials Today*. – 2013. – Vol. 16. – P. 123–132.

- 
155. Optimization of direct arylation polymerization (DAP) / A.E. Rudenko, B.C. Thompson // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2015. – Vol. 53. – P. 135–147.
156. "All that glisters is not gold": An analysis of the synthetic complexity of efficient polymer donors for polymer solar cells / R. Po, G. Bianchi, C. Carbonera [et al.] // *Macromolecules*. – 2015. – Vol. 48. – № 3. – P. 453–461.
157. A solution-processable liquid-crystalline semiconductor for low-temperature-annealed air-stable N-channel field-effect transistors / R. Ozdemir, D. Kim, T. Lee [et al.] // *ChemPhysChem*. – 2017. – Vol. 18. – № 7. – P. 850–861.
158. An indanone-based alkoxysilane dye with second order nonlinear optical properties / Y. Cui, X. Zhao, L. Wang [et al.] // *Dyes and Pigments*. – 2009. – Vol. 81. – № 1. – P. 53–57.
159. Purification of Laboratory Chemicals / W.L.F. Armarego, C.L.L. Chai. – 6th ed. – Burlington, USA: Elsevier, 2009. – 743 p.
160. 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.] // *Advanced Materials*. – 2011. – Vol. 23. – № 20. – P. 2367–2371.
161. Bithiophenesilane-based dendronized polymers: facile synthesis and properties of novel highly branched organosilicon macromolecular structures / S.A. Ponomarenko, N.N. Rasulova, Yu.N. Luponosov [et al.] // *Macromolecules*. – 2012. – Vol. 45. – № 4. – P. 2014–2024.
162. Owens D. K. Estimation of the surface free energy of polymers / D.K. Owens, R.C. Wendt // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1969. – Vol. 13. – № 8. – P. 1741–1747.
163. Kaelble D. H. Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids / D.H. Kaelble // *The Journal of Adhesion*. – 1970. – Vol. 2. – № 2. – P. 66–81.

- 
164. From Small Molecules to Polymers: Developing Non-Fullerene Acceptors for Efficient NIR Photothermal Cancer Therapy / Y.A. Isaeva, **E.D. Blagodarnaia**, A.A. Vetyugova [et al.] // *Polymers*. – 2025. – Vol. 17. – № 24. – P. 3304.
165. Simple non-fused ring electron acceptors synthesized via direct C–H arylation for high-performance ternary organic solar cells / **E.D. Blagodarnaia**, A.K. Kalinichenko, K.N. Gupta [et al.] // *Mater. Today Energy*. – 2026. – Vol. 55. – P. 102175.
166. Simple non-fused electron acceptors for efficient and stable organic solar cells / Z. P. Yu, Z. X. Liu, F. X. Chen [et al.] // *Nature communications*. – 2019. – Vol. 10. – № 1. – P. 2152.
167. Нефуллереновый акцепторный материал на основе  $\alpha$ -кватертиофена для эффективных бинарных и трёхкомпонентных органических солнечных батарей / **Е.Д. Благодарная**, К. П. Трайнов, А. К. Калиниченко [et al.] // *Журнал общей химии* / *Russian Journal of General Chemistry*. – 2026. – Vol. 96. – № 3–4. – P. 307–319.
168. Roncali, J. From one- to three-dimensional organic semiconductors: in search of the organic silicon? / J. Roncali, P. Leriche, A. Cravino // *Advanced Materials*. – 2007. – Vol. 19. – № 16. – P. 2045–2060.
169. 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.] // *Advanced Energy Materials*. – 2015. – Vol. 5. – № 9. – P. 1401657.
170. Roncali, J. The dawn of single material organic solar cells / J. Roncali, I. Grosu // *Advanced Science*. – 2019. – Vol. 6. – № 9. – P. 1801026.
171. Zhao, Q. H- and J-aggregation of conjugated small molecules in organic solar cells / Q. Zhao, F. He // *Journal of Energy Chemistry*. – 2024. – Vol. 93. – P. 174–192.
172. Single-junction organic solar cells with 19.17% efficiency enabled by introducing one asymmetric guest acceptor / R. Sun, Y. Wu, X. Yang [et al.] // *Advanced Materials*. – 2022. – Vol. 34. – P. 2110147.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А



Общий выход – 6.0 %

Число стадий – 9

Рисунок А.1 – Схема синтеза коммерческого АНФА Y6

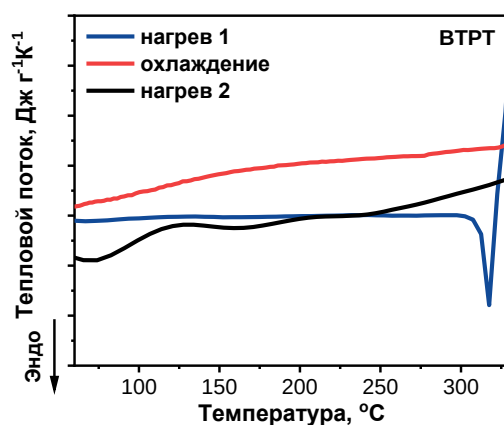
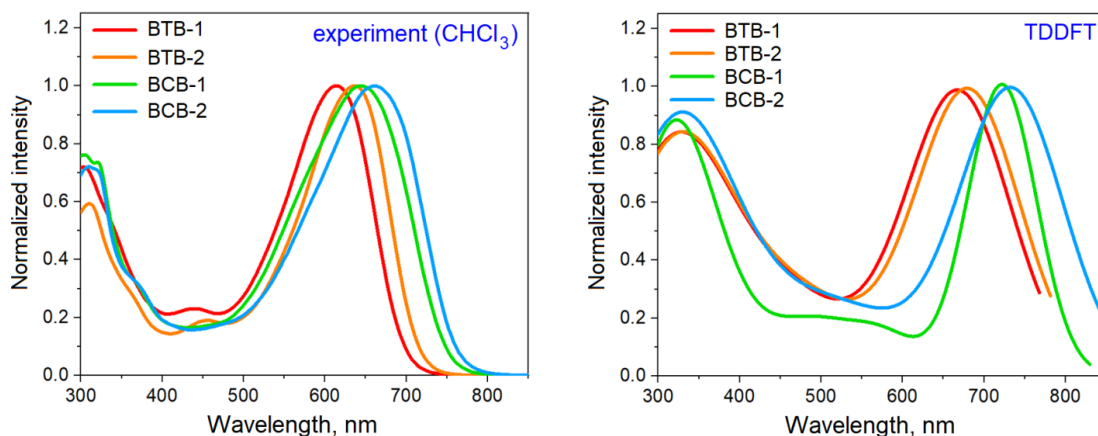


Рисунок А.2 – Термограмма последовательных циклов нагрев–охлаждение–нагрев в диапазоне 50–350 °C для BTPT

Рисунок А.3 – Сравнение экспериментальных спектров поглощения света в CHCl<sub>3</sub> (слева) и теоретических (справа) для исследованных ННФА