

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

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва – 2026

Работа выполнена в Лаборатории полимерных солнечных батарей Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН)

Научный руководитель: **Лупоносов Юрий Николаевич**

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий Лабораторией полимерных солнечных батарей, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН), г. Москва

Официальные оппоненты: **Якиманский Александр Вадимович**, доктор химических наук, научный руководитель филиала ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ «Курчатовский институт» - Института высокомолекулярных соединений (филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИВС), руководитель Лаборатории полимерных наноматериалов и композиций для оптических сред, г. Санкт-Петербург

Князева Екатерина Александровна

кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории полисераазотистых гетероциклов №31 Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН), г. Москва

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)**, г. Москва

Защита диссертации состоится «10» сентября 2026 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01) в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН по адресу: 117393, Москва, Профсоюзная улица, 70.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН и на сайте института: <https://ispm.ru/>

Автореферат разослан «__» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 24.1.116.01 (Д 002.085.01)



Борщев Олег Валентинович
доктор химических наук

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 ННФА 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 π -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 индацино[2,1-*b*:6,5-*b'*]дитиофеновый фрагмент (IDT) или производные бензо[*c*][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 данной диссертационной работы заключается в проведении синтеза новых сопряженных 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 сопряженных 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 (Рисунок 1), 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.

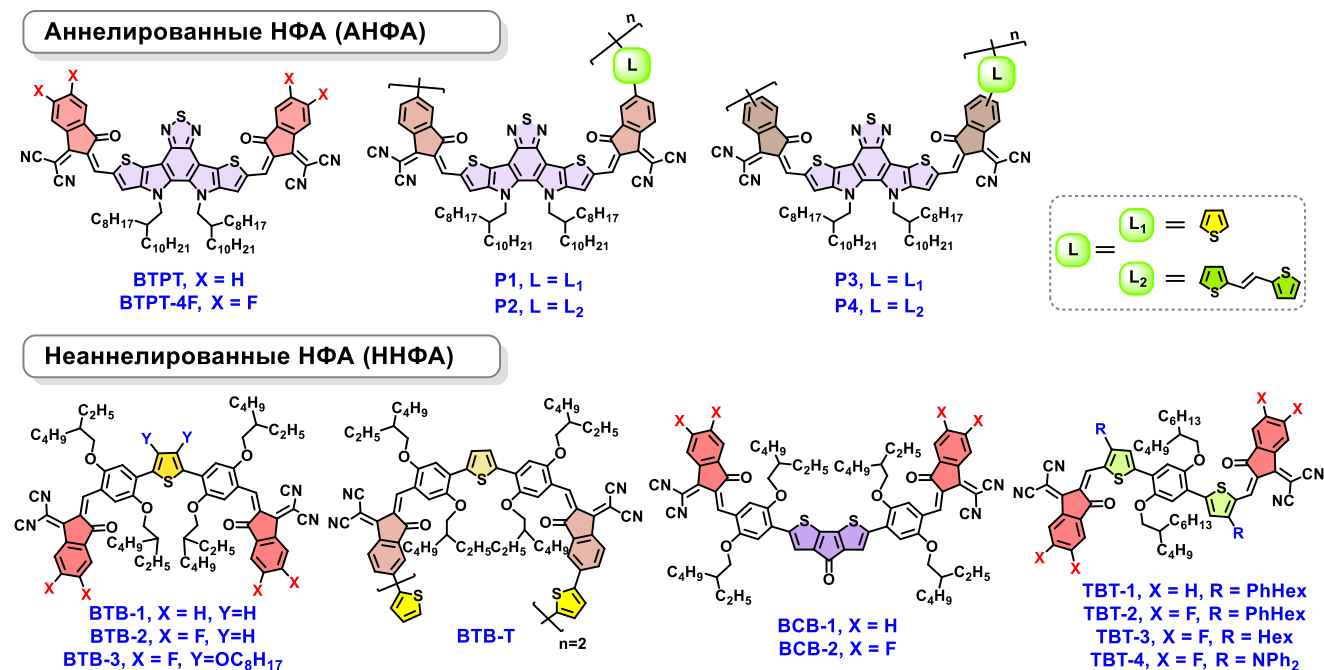


Рисунок 1 – Структурные формулы НФА, полученных в работе

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–N 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), ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия MALDI-TOF, элементный анализ. При исследовании свойств были использованы следующие основные инструментальные методы: оптическая абсорбционная спектроскопия, циклическая вольтамперометрия (ЦВА), термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), рентгеноструктурный анализ (РСА), 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 схемы синтеза и получена серия новых НФА как аннелированного, так и неаннелированного строения на основе сопряженных 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, π -сопряженных 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 характеризации 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 российских и международных научных журналах, 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 17th 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 материалам диссертационной работы опубликовано 5 научных статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК.

Объем 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** отражена актуальность темы диссертационного исследования, степень проработанности, научная новизна результатов и их практическая значимость, сформулированы цель и задачи работы, приведены положения, выносимые на защиту, перечислены методы исследования, степень достоверности, полнота опубликования в печати и апробация результатов.

Литературный обзор (Глава 1) включает пять разделов. В первом разделе приведена краткая историческая справка о развитии фотовольтаики и органических солнечных батарей (ОСБ). Во втором разделе рассмотрены классификация, принципы работы и факторы стабильности ОСБ. В третьем разделе изложены основные характеристики ОСБ и особенности многокомпонентных устройств. Четвёртый раздел посвящён материалам фотоактивного слоя (АС) – современным донорным полимерам и нефуллереновым акцепторам (НФА) аннелированного и неаннелированного строения. В пятом разделе систематизированы современные синтетические подходы к получению НФА.

В **экспериментальной части** (Глава 2) приведено описание исходных реагентов, растворителей и материалов, изложены методики синтеза промежуточных соединений и целевых олигомерных и полимерных НФА, а также описаны использованные физико-химические методы исследования и методики изготовления и характеристики ОСБ.

Глава 3 **«Результаты и их обсуждение»** состоит из двух основных разделов. В первом разделе (3.1) представлены молекулярный дизайн и разработанные схемы синтеза аннелированных НФА (АНФА) на основе центрального 10,11-дигидро[1,2,5]тиадиазола[3,4-*e*]тиено[3,2-*b*]тиено[2',3':4,5]пирроло-[3,2-*g*]индольного фрагмента (ВТРТ), а также неаннелированных НФА (ННФА) на основе 2,5-*бис*(2,5-*бис*((2-этилгексил)окси)фенил))-тиофенового (ВТВ), 2,6-*бис*(2,5-*бис*((2-этилгексил)окси)фенил))-4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен-4-онового (ВСВ) и 1,4-*бис*(4-алкилтиофен-2-ил)бензольного (ТВТ) центров, и проведен анализ синтетической сложности (СС) соединений. Второй раздел (3.2) посвящен сравнительному анализу оптических, электрохимических, термических и структурных свойств, фазового поведения синтезированных соединений и фотовольтаических характеристик ОСБ на их основе. Установлены отдельные взаимосвязи «структура–свойство» и изучено применение полученных НФА в бинарных и трёхкомпонентных ОСБ.

Концепция исследования и молекулярный дизайн НФА

Концепция работы состояла в реализации полного цикла «от молекулы к устройству»: от молекулярного дизайна и разработки технологичных схем синтеза НФА с пониженной синтетической сложностью – через изучение их физико-химических свойств и установление взаимосвязей «структура–свойство» – к изготовлению и оптимизации бинарных и трёхкомпонентных ОСБ на основе синтезированных НФА. В основу молекулярного дизайна положен модульный донорно-акцепторный (Д–А) подход, в рамках которого молекула НФА собирается из следующих строительных блоков: центрального электронно-донорного (ЭД) фрагмента, π -сопряжённых спейсеров и концевых сильных электронно-акцепторных групп (ЭАГ). Целенаправленное варьирование каждого из блоков, а также формы молекулярной организации (олигомерная или полимерная) и регулярности полимерной цепи позволяет управлять оптическими и электрохимическими свойствами, термической стабильностью, фазовым поведением и морфологией плёнок, что напрямую влияет на фотовольтаические характеристики ОСБ.

Изложение результатов работы построено вокруг следующих ключевых научных результатов: **(1)** разработка технологичных, воспроизводимых и масштабируемых схем синтеза 16 новых НФА аннелированного (АНФА) и неаннелированного (ННФА) строения с пониженной синтетической сложностью, в том числе с применением реакции прямого C–N-арилирования; **(2)** установление отдельных взаимосвязей «структура–свойство» на основе систематического варьирования структурных блоков в целевых соединениях; **(3)** выявление определяющей роли региорегулярности полимерной цепи для полимерных АНФА на основе ВТРТ; **(4)** рост эффективности при переходе от низкомолекулярного к полимерному ННФА (ВТВ-1 → ВТВ-Т); **(5)** повышение эффективности трёхкомпонентных ОСБ системы РМ6:У6 при введении ННФА в качестве третьего компонента. Ниже эти результаты рассмотрены последовательно.

Синтез и характеристика новых аннелированных олигомерных и полимерных НФА

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 2,1,3-бензотиадиазольного 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. Такое строение обеспечивает жесткую планарную структуру и эффективную делокализацию π -электронной плотности, при этом аннелированный центральный фрагмент содержит лишь пять гетероциклов против семичленных центральных фрагментов широко используемых коммерческих АНФА У5 и У6, что позволяет считать предложенную структуру одной из самых простых в синтезе среди известных АНФА У-серии. Варьирование концевых ЭАГ обеспечивает настройку энергетических уровней (высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) / низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО)), а введение объёмных алкильных заместителей – растворимость и регулирование фазового поведения.

Синтез олигомерных АНФА включал получение ключевого дикарбальдегида (5) в пять последовательных стадий: станнирование тиофена через реакцию литиирования с образованием 2-(трибутилстаннил)тиофена (1); кросс-сочетание по Стилле между соединением 1 и 4,7-дибром-5,6-динитробензо[с][1,2,5]тиадиазолом с получением 5,6-динитро-4,7-ди(2-тиенил)-2,1,3-бензотиадиола (2); внутримолекулярное восстановительное замыкание по Кадогану с получением полициклического фрагмента (3); N-алкилирование соединения 3 разветвлённым 1-бром-2-октилдодеканом с получением соединения 4; последующее формилирование по Вильсмайеру–Хааку, приводящее к образованию дикарбальдегида 5 (Рисунок 2). Синтез целевых олигомерных АНФА, ВТРТ и ВТРТ-4F, осуществляли посредством реакции конденсации Кнёвенагеля между дикарбальдегидом 5 и 1,1-дициановинил-3-инданоном либо его 5,6-дифторированным аналогом соответственно. ВТРТ и ВТРТ-4F были получены с высокими выходами (89 % и 87 %) и демонстрировали хорошую растворимость (> 20 г/л) в таких органических растворителях, как хлороформ, дихлорметан, тетрагидрофуран, что благоприятно для нанесения тонких плёнок растворными методами. Химическое строение и чистота (не менее 99 %) всех соединений, представленных в работе, подтверждены комплексом современных физико-химических методов.

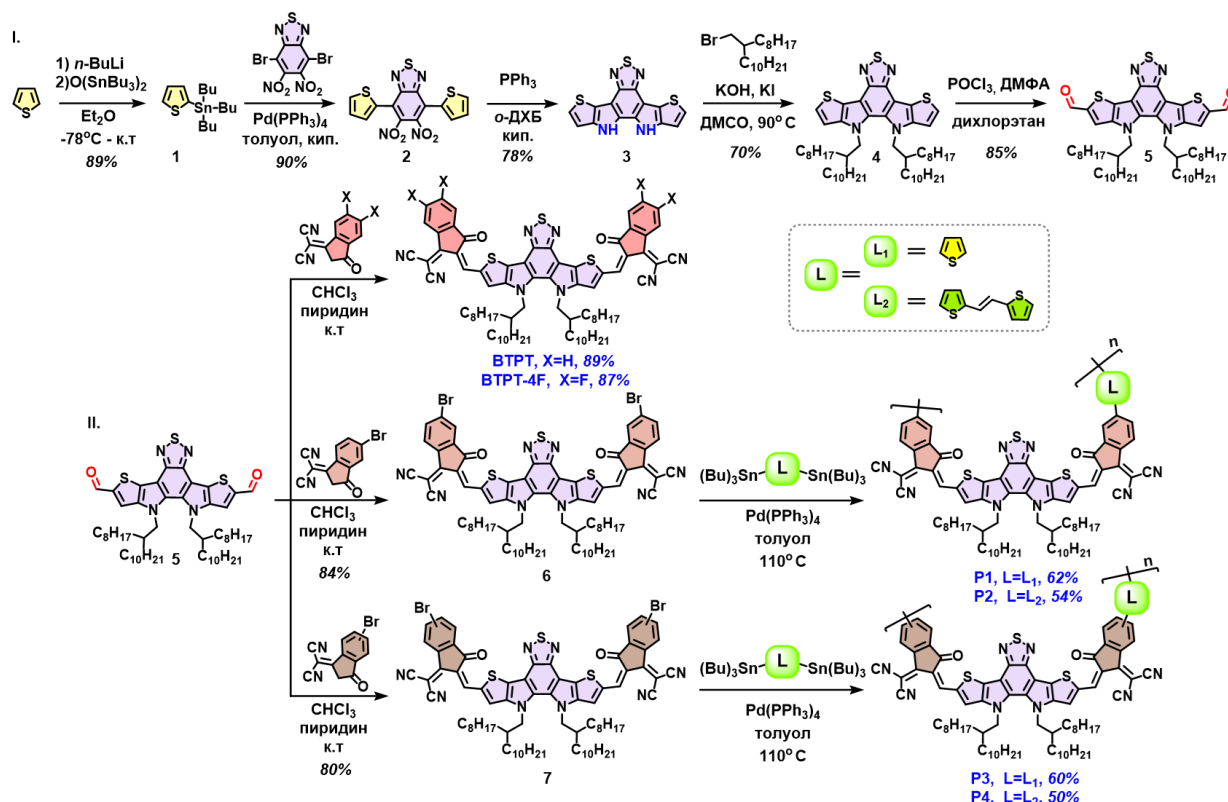


Рисунок 2 – Разработанная схема синтеза олигомерных и полимерных АНФА на основе центрального фрагмента ВТРТ

Для повышения фазовой и морфологической стабильности было предложено синтезировать на основе центра ВТРТ серию полимерных АНФА Р1–Р4. Их синтез включал получение бромсодержащих мономеров (6, 7) из дикарбальдегида 5 по реакции конденсации Кнёвенагеля. Целевые полимеры были получены в условиях кросс-сочетания по Стилле между мономерами 6 и 7 и оловоорганическими сомономерами – 2,5-бис(триметилстаннил)тиофеном или 1,2-бис(5-(триметилстаннил)тиофен-2-ил)этенем. Это позволило варьировать как длину и жёсткость π -сопряжённого линкера (тиофеновый либо удлинённый 1,2-бис(2-тиенил)этеневый), так и регулярность строения цепи (региорегулярные Р1, Р2 и статистические Р3, Р4). Выходы целевых полимеров составили 50–62 %. Согласно данным ГПХ, региорегулярные полимеры Р1 и Р2 характеризуются более высокими молекулярными массами и меньшей полидисперсностью по сравнению со статистическими аналогами Р3 и Р4 (Таблица 1).

Таблица 1 – Молекулярно-массовые характеристики полимеров Р1-Р4, измеренные методом ГПХ по полистирольным стандартам

АНФА	M_N , кДа	M_W , кДа	$\bar{D}$	M_N/M_0
Р1	12.1	20.6	1.70	8.8
Р2	10.6	13.5	1.27	7.1
Р3	8.5	18.2	2.14	6.2
Р4	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.

Расчёт синтетической сложности (СС) (Таблица 2) показал, что олигомеры ВТРТ и ВТРТ-4F характеризуются наименьшими значениями СС (9.02 и 9.10) благодаря меньшему числу стадий и относительно высоким общим выходам, тогда как полимеры Р1–Р4 ожидаемо демонстрируют более высокие значения СС (12.2–13.7) из-за увеличения числа стадий до семи и снижения общих синтетических выходов. Тем не менее СС всех разработанных АНФА в 2–3 раза ниже, чем у

референсного Y6 (25.7), что свидетельствует о существенно более простом и технологичном синтезе предложенных АНФА.

Таблица 2 – Синтетическая сложность синтезированных АНФА в сравнении с коммерческим Y6

АНФА	N	Y _{общ} , %	1/Y _{общ} ×100	СС	<i>Примечание:</i> N – число стадий синтеза; Y _{общ} – общий синтетический выход; СС – синтетическая сложность; Y6* – референс; СС = (N + 1/Y _{общ} × 100); чем меньше значение, тем ниже синтетическая сложность.
ВТРТ	6	33.1	3.02	9.02	
ВТРТ-4F	6	32.3	3.10	9.10	
P1	7	19.4	5.15	12.2	
P2	7	16.9	5.92	12.9	
P3	7	17.8	5.62	12.6	
P4	7	14.9	6.71	13.7	
Y6*	9	6.0	16.67	25.7	

Сравнительный анализ физико-химических и фотовольтаических свойств АНФА на основе ВТРТ

В данном разделе рассматривается влияние ключевых структурных особенностей молекул АНФА: выбора концевых ЭАГ, длины π -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.

Анализ оптических свойств АНФА, исследованных методом абсорбционной спектроскопии (Рисунок 3, Таблица 3), показал, что все соединения эффективно поглощают свет в красном и ближнем инфракрасном (ИК) спектральных диапазонах. Интенсивная низкоэнергетическая полоса в диапазоне 550–850 нм, вероятно, обусловлена внутримолекулярным переносом заряда (ICT) между ЭД центральным фрагментом и ЭАГ или имеет смешанный характер, включающий как ICT, так и вклад π – π^* -переходов, возникающих вследствие высокой степени π -сопряжения по всей длине молекулы. Введение атомов фтора в концевые ЭАГ (для ВТРТ-4F) приводит к батохромному сдвигу спектра поглощения (~20 нм) относительно нефторированного ВТРТ, что связано с усилением ЭА-способности концевых групп, стабилизацией НСМО и усилением ICT. Переход от олигомерных структур к полимерам P1–P4 сопровождается батохромным сдвигом и уширением полос поглощения вследствие увеличения эффективной длины π -сопряжения вдоль полимерной цепи.

Таблица 3 – Оптические и электрохимические свойства полученных АНФА

АНФА	$\lambda_{\text{макс}}$, нм ^a	$\lambda_{\text{макс}}$, нм ^b	$\lambda_{\text{край}}$, нм ^b	$E_g^{\text{опт}}$, эВ ^b	ϕ_{ox} / ВЗМО, В/эВ	ϕ_{red} / НСМО, В/эВ	$E_g^{\text{эх}}$, 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: ^a данные приведены для разбавленных растворов ТГФ; ^b 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 $1240/\lambda_{\text{край}}$; ϕ_{ox} – значения первых формальных потенциалов окисления согласно данным ЦВА раствора; ϕ_{red} – значения первых формальных потенциалов восстановления согласно данным ЦВА раствора; $E_g^{\text{эх}}$ – значения электрохимической ширины запрещенной зоны.

При переходе от растворов к плёнкам для всех соединений наблюдается значительное bathochromное смещение ($\sim 40\text{--}80\text{ нм}$) и уширение полос поглощения, что может свидетельствовать об усилении межмолекулярных $\pi\text{--}\pi$ взаимодействий и формировании *J*- или *H*-агрегатов в конденсированном состоянии. 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 ($420\text{--}520\text{ нм}$), которая, скорее всего, связана с локальными $\pi\text{--}\pi^*$ переходами между линкерами и ЭАГ.

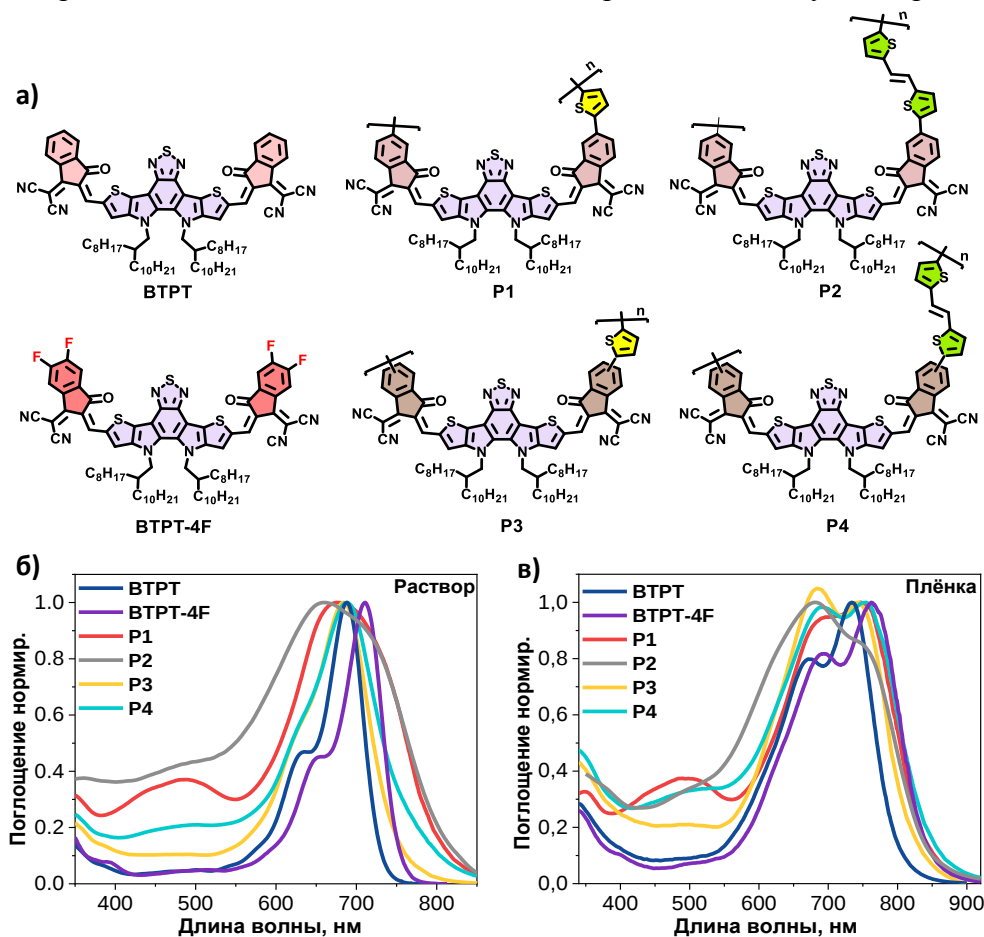


Рисунок 3 – Структуры синтезированных АНФА (а); нормированные спектры поглощения АНФА в разбавленных растворах ТГФ (б) и в тонких плёнках (в)

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 $E_g^{\text{опт}} < 1.55\text{ эВ}$, 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 P2 и P4, содержащих более протяжённый 1,2-бис(2-тиенил)этиновый фрагмент, значения $E_g^{\text{опт}}$ несколько ниже, чем для P1 и P3 с тиюфеновым линкером. Вероятно, увеличение длины линкера улучшает эффективную длину сопряжения, способствуя дополнительному уменьшению $E_g^{\text{опт}}$.

Электрохимические данные, полученные методом ЦВА, хорошо согласуются с оптическими (Рисунок 4а, Таблица 3). Увеличение эффективной длины сопряжения способствует снижению потенциала окисления: наиболее низкие значения наблюдаются для полимеров P2 и P4 с удлинённым линкером, что отвечает наиболее высоко расположенным уровням ВЗМО. Процессы восстановления преимущественно определяются природой концевых ЭАГ: введение атомов фтора смещает потенциал восстановления в положительную область и понижает уровень

НСМО (для ВТРТ-4F зафиксированы наименьшие значения НСМО и $E_g^{\text{эк}}$ среди олигомеров). Полимеры P2 и P4 характеризуются наименьшими значениями $E_g^{\text{эк}}$ (1.66 эВ), что согласуется с увеличением эффективной длины π -сопряжения.

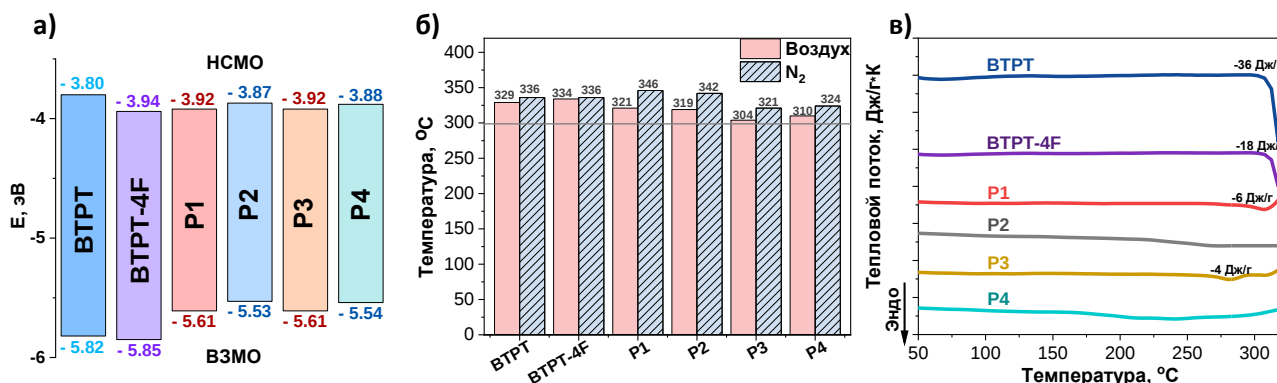


Рисунок 4 – Диаграмма энергетических уровней АНФА (а); температуры деструкции (потеря 5 % массы) синтезированных АНФА на воздухе и в инертной атмосфере (б); кривые ДСК первого нагрева (в)

Согласно данным ТГА все АНФА обладают высокой термической стабильностью: температуры деструкции превышают 300 °С на воздухе и 320 °С в инертной атмосфере (Рисунок 4б). При сравнении полимеров отмечено, что более высокая молекулярная масса и регулярность строения цепи, по-видимому, вносят небольшой вклад в повышенную термическую стабильность: для региорегулярных P1 и P2 значения температуры деструкции выше, чем для статистических P3 и P4, что отчасти может быть связано с формированием более плотной молекулярной упаковки. Информативность ДСК-анализа для данного класса соединений ограничена ввиду близости температур фазовых переходов к области начала термической деструкции (Рисунок 4в); тем не менее установлено, что температуры фазовых переходов всех АНФА превышают 150 °С, что обеспечивает широкий температурный интервал для применения методов постобработки (термического отжига) без риска изменения свойств материалов.

По данным РСА (Рисунок 5) олигомеры ВТРТ и ВТРТ-4F характеризуются относительно высокой степенью кристалличности; при этом для нефторированного ВТРТ наблюдается формирование более крупных кристаллитов (до 25 нм против ≤ 10 нм у ВТРТ-4F). Оба соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии (пространственная группа P2), молекулы располагаются плашмя (flatwise). В отличие от олигомеров, полимеры P1–P4 не формируют кристаллическую структуру и демонстрируют дифракционные картины, типичные для аморфных материалов, с отдельными рефлексами (наиболее выраженными для P3), что свидетельствует о формировании упорядоченной

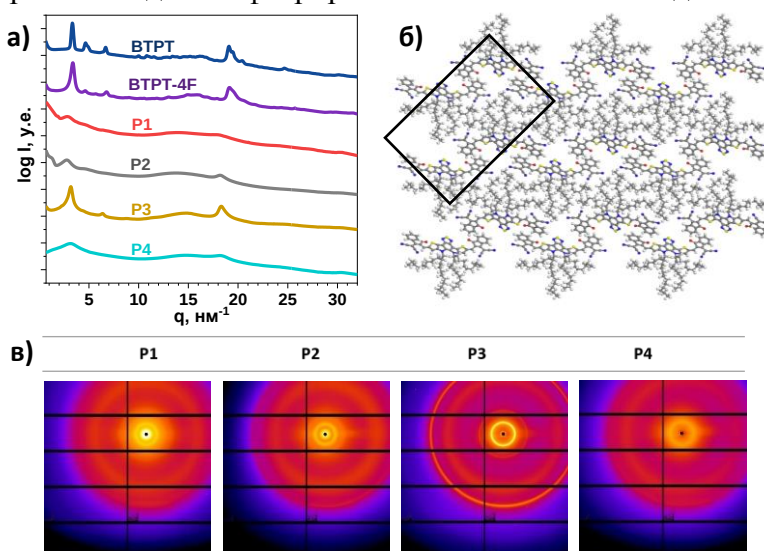


Рисунок 5 – Картины рентгеновского рассеяния в малых и больших углах АНФА (а); элементарная ячейка и упаковка молекул ВТРТ (б); двумерные дифрактограммы полимеров P1–P4 (в)

мезофазы – промежуточного состояния между аморфной и кристаллической фазами.

Таким образом, для серии ВТРТ установлены отдельные взаимосвязи «структура–свойство»: природа концевых ЭАГ преимущественно определяет положение уровня НСМО и процессы восстановления, тогда как строение центрального фрагмента и длина π -линкера влияют на уровень ВЗМО; переход от олигомеров к полимерам приводит к уширению и батохромному смещению спектров и смене кристаллического упорядочения на аморфное и/или мезофазное. Все соединения характеризуются высокой термической стабильностью ($T_d > 300$ °C). Из этого следует, что синтезированные АНФА соответствуют ключевым требованиям, предъявляемым к современным НФА, и могут рассматриваться в качестве перспективных акцепторных материалов для фотоактивного слоя ОСБ в сочетании с широкозонными донорными полимерами.

Фотовольтаические свойства АНФА были изучены в бинарных ОСБ с объёмным гетеропереходом следующей архитектуры: ITO/PEDOT:PSS/PM6:АНФА/PFN-Br/Ag, при оптимальном массовом соотношении донор:акцептор 1:1.2 и термическом отжиге при 100 °C (Таблица 4, Рисунок 6).

Таблица 4 – Фотовольтаические характеристики лучших бинарных ОСБ на основе ВТРТ АНФА

Фотоактивный слой	$J_{\text{КЗ}}$, мА/см ²	$J_{\text{КЗ}}^{\text{ВКЭ}}$, мА/см ²	$V_{\text{ХХ}}$, В	$\Phi\text{З}$, %	КПД, %	ВКЭ, %
PM6:ВТРТ (1:1.2, 100 °C)	9.86	9.70	0.952	43.3	4.3	45
PM6:ВТРТ-4F (1:1.2, 100 °C)	8.16	7.84	0.824	36.9	2.5	36
PM6:P1 (1:1.2, 100 °C)	15.9	14.8	0.788	51.5	6.5	63
PM6:P2 (1:1.2, 100 °C)	17.7	16.5	0.856	51.6	7.8	71
PM6:P3 (1:1.2, 100 °C)	6.64	6.3	0.743	35.2	1.7	27
PM6:P4 (1:1.2, 100 °C)	6.39	–	0.743	35.3	1.7	–

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; $\Phi\text{З}$ – фактор заполнения. Условия АМ 1.5G (100 мВт/см²).

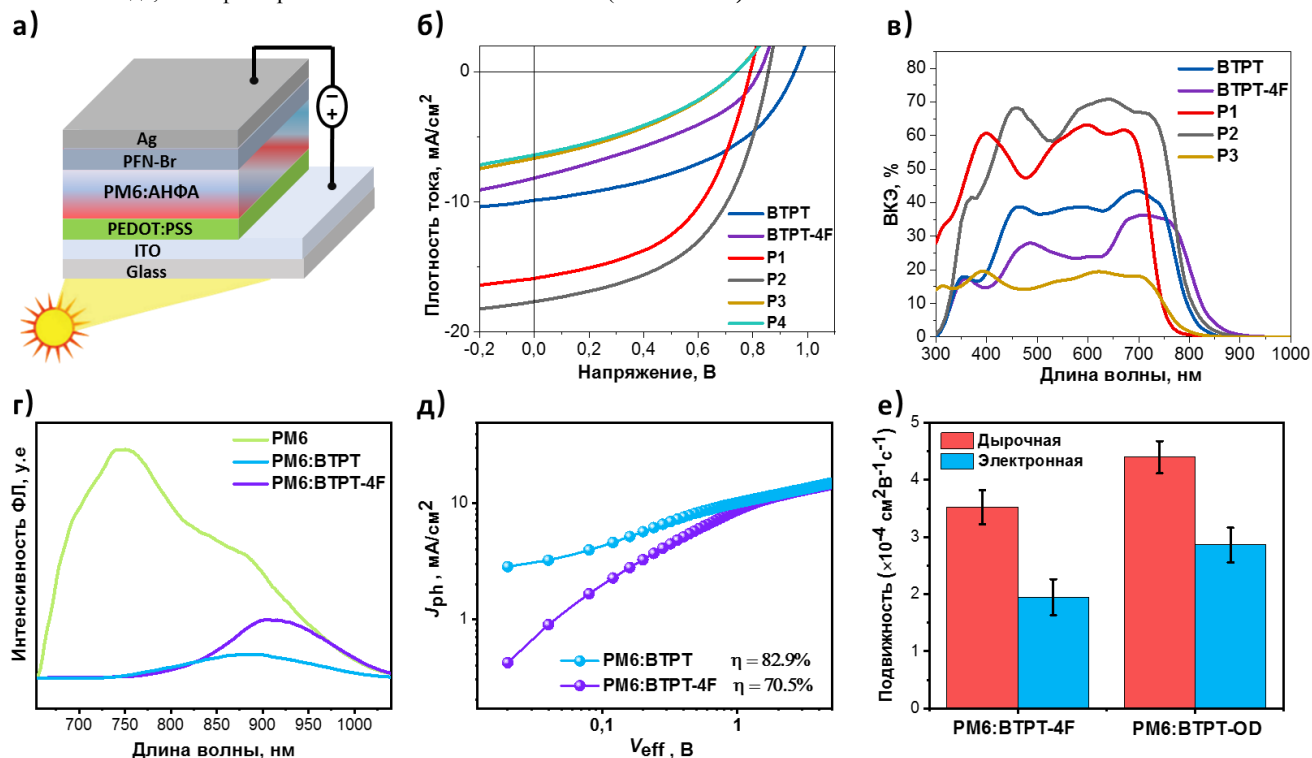


Рисунок 6 – Архитектура ОСБ (а); вольт-амперные характеристики (б) и спектры ВКЭ (в) ОСБ на основе АНФА; спектры фотолуминесценции РМ6 и смесей РМ6:АНФА (г); зависимость J_{ph} от V_{eff} (д); подвижности электронов и дырок для РМ6:ВТРТ и РМ6:ВТРТ-4F (е)

Сравнение олигомеров выявило неочевидный результат: несмотря на уменьшение E_g^{ex} и bathochromное смещение спектра поглощения вследствие фторирования ЭАГ, эффективность устройств на основе PM6:BTPT-4F уступает смеси PM6:BTPT, которая демонстрирует более высокие характеристики (КПД 4.3 % против 2.5 %). Это объясняется лучшим согласованием энергетических уровней, более благоприятной морфологией и более эффективным транспортом носителей заряда в системе на основе BTPT: для неё зафиксированы более высокий фотоотклик (ВКЭ до 45 %), более эффективное тушение фотолуминесценции (79.3 % против 65.9 %), более высокая эффективность диссоциации экситонов (82.9 % против 70.5 %), более высокие и сбалансированные подвижности носителей, а также более гладкая и однородная поверхность плёнки (RMS = 0.77 нм против 1.21 нм) (Рисунок 7).

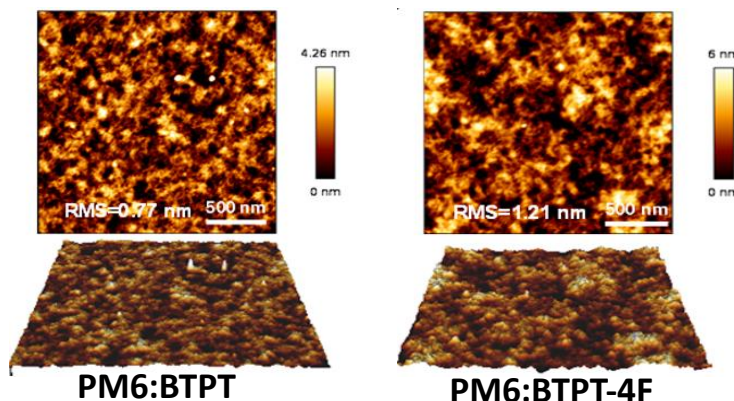


Рисунок 7 – Морфология поверхности активных слоёв по данным АСМ для смесей PM6:BTPT и PM6:BTPT-4F

Среди полимерных АНФА наилучшую эффективность демонстрирует региорегулярный P2 с удлинённым 1,2-бис(2-тиенил)этиновым линкером (КПД 7.8 %, ВКЭ до 71 %); региорегулярный P1 с тифеновым линкером немного уступает (6.5 %). Оба региорегулярных полимера значительно превосходят статистические аналоги P3 и P4 (КПД лишь 1.7 %). Вероятно, такой результат обусловлен неупорядоченной структурой статистических сополимеров, которая препятствует формированию эффективных путей транспорта зарядов и способствует повышенной рекомбинации зарядов. Примечательно, что P4 (статистический полимер с удлинённым линкером) не показал преимуществ перед P3, несмотря на потенциально более выгодную структуру линкера; это указывает на то, что регулярность цепи является доминирующим фактором, определяющим оптимальную морфологию слоя и фотовольтаические характеристики устройств.

Хотя значения КПД ОСБ на основе олигомеров BTPT и BTPT-4F остаются умеренными, полученные данные имеют важное значение для понимания принципов упрощённого молекулярного дизайна АНФА Y-серии. Не исключено, что дальнейшее повышение КПД для таких АНФА может быть достигнуто заменой донорного материала и подбором комплементарных пар. В целом результаты показывают, что для достижения высоких характеристик необходим комплексный подход к дизайну НФА, учитывающий не только электронную структуру, но и способность к формированию оптимальной морфологии в смеси с донорным полимером. Среди данной серии АНФА наиболее эффективным оказался региорегулярный полимер P2 (КПД 7.8 %).

Синтез и характеристика новых неаннелированных НФА

С целью дальнейшего снижения СС были разработаны три серии ННФА, в которых планарность молекул достигается за счет стабилизации конформационных переходов благодаря наличию нековалентных внутримолекулярных взаимодействий и стерических заместителей между структурными блоками молекул. Для всех серий в качестве технологического ключевого метода построения сопряжённого центрального фрагмента была использована оптимизированная реакция прямого C–H-арилирования.

Серия ВТВ. В качестве перспективных ННФА была предложена серия соединений с центральным ЭД фрагментом на основе 2,5-бис(2,5-бис((2-этилгексил)окси)фенил)тиофена с концевыми ЭАГ – производными 1,1-дициановинил-3-инданона. Введение алкоксизащитителей в бензольное кольцо обеспечивает планарность и жёсткость структуры за счёт образования нековалентных S...O связей, что стабилизирует конформацию, обеспечивает благоприятную морфологию в плёнках, а также улучшает растворимость соединений (Рисунок 8).

Синтез включал получение ключевого полупродукта 4-бром-2,5-бис((2-этилгексил)окси)бензальдегида (соединение 10). Алкилированием гидрохинона был получен 1,4-бис((2-этилгексил)окси)бензол (8), который далее бромировали молекулярным бромом, получая соединение 9, а затем формилированием через литиирование был получен альдегид 10. Реакцией Pd-катализируемого прямого C–H-ариллирования между тиофеном и альдегидом 10 был получен дикарбальдегид 11, который вводили в конденсацию Кнёвенагеля с производными 1,1-дициановинил-3-инданона, получая ННФА ВТВ-1 (69 %) и фторированный ВТВ-2 (74 %).

Для усиления донорных свойств и растворимости был синтезирован ВТВ-3 с центром на основе 3,4-(диоктилокси)тиофена, который получали реакцией переалкилирования 3,4-диметокситиофена, далее вводили в реакцию прямого C–H ариллирования с получением дикарбальдегида 13, который использовали для последующей конденсации Кнёвенагеля.

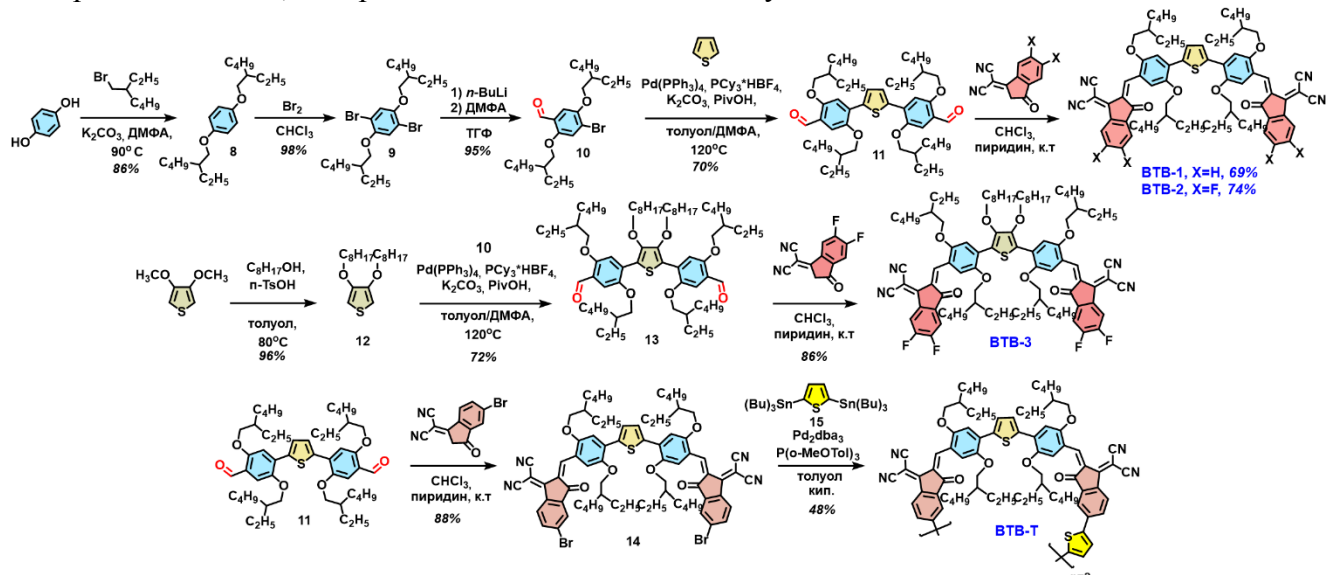


Рисунок 8 – Разработанные схемы синтеза ННФА на основе ВТВ-центра

На основе химического каркаса ВТВ-1 было предложено синтезировать его полимерный аналог. Мономер 14 был получен конденсацией Кнёвенагеля дикарбальдегида 11 с бромсодержащей концевой ЭАГ. Сомономер 15 был получен литиированием тиофена с последующей обработкой гексабутилдиолова оксидом. Целевой ВТВ-Т был синтезирован реакцией кросс-сочетания по Стилле между мономерами 14 и 15. Растворимая часть представляет собой олигомер с узким молекулярно-массовым распределением ($M_N = 2.4$ кДа, $M_W = 2.9$ кДа, $D = 1.2$).

Серия ВСВ. В качестве центрального фрагмента впервые в составе ННФА использован ЭА блок на основе 4H-циклопента[2,1-b:3,4-b']дитиофен-4-она (CPDT-4-он). Несмотря на более сложную структуру CPDT-4-она, этот фрагмент представляет интерес благодаря высокой планарности, расширенной π -сопряжённой системе и наличию кето-группы, способствующей усилению межмолекулярных взаимодействий в твёрдом состоянии. Совокупность этих факторов может оказать существенное влияние на транспорт зарядов и оптоэлектронные характеристики

полученных ННФА. CPDT-4-он был синтезирован в три стадии: 1) литиированием тетрабромбитиофена с последующей обработкой $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ было получено соединение 16, которое 2) подвергали циклическому замыканию через литий-бромный обмен, что привело к образованию аннелированного гетероцикла (17), и 3) снятие триметилсилильных групп проводили обработкой в трифторуксусной кислоте. Целевые ВСВ-1 (78 %) и фторированный ВСВ-2 (72 %), как и ВТВ-серия были получены последовательностью реакций прямого С–Н-ариллирования и конденсацией Кнёвенагеля (Рисунок 9).

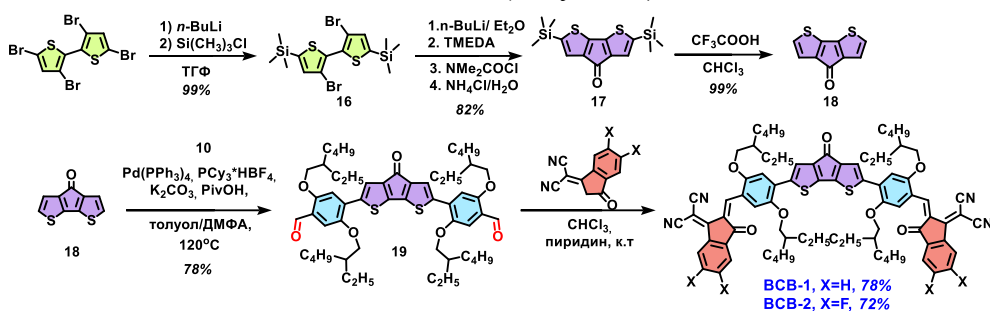


Рисунок 9 – Разработанные схемы синтеза ННФА на основе ВСВ-центра

Серия ТВТ. Согласно литературным данным ННФА на основе 1,4-бис(4-алкилтиофен-2-ил)бензолов (ТВТ) отличаются термо- и фотостабильностью, простым строением и доступным синтезом, что делает их перспективными материалами для ОСБ. Для синтеза ТВТ-серии был реализован модульный подход из трёх этапов: получение 1,4-дибром-2,5-диалкоксибензолов; синтез тиюфенкарбальдегидов с различными заместителями; кросс-сочетание и финальная конденсация Кнёвенагеля. Это позволило получить ННФА ТВТ-1–ТВТ-4, различающиеся боковыми заместителями на тиюфеновых π -спейсерах (4-гексилфенильный, гексильный, объёмный бис(4-трет-бутил)фенил)аминовый) и наличием атомов фтора в концевых ЭАГ (Рисунок 10).

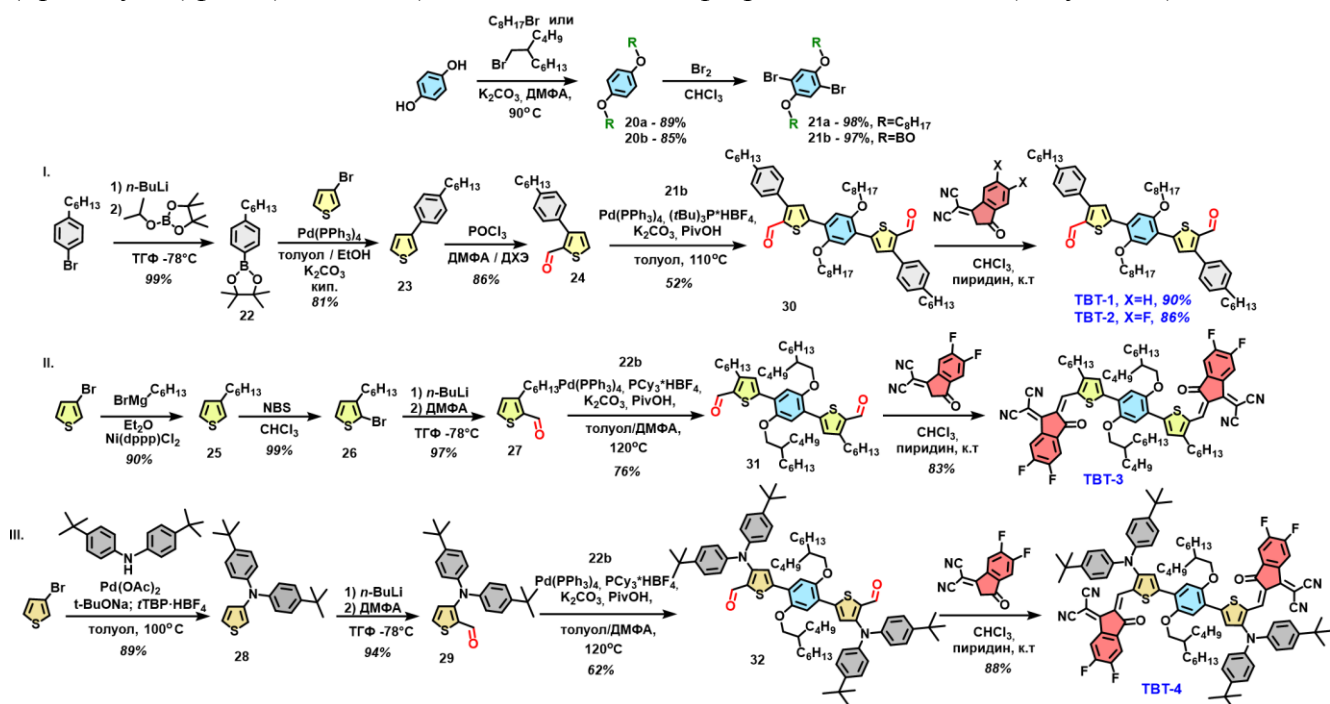


Рисунок 10 – Разработанные схемы синтеза ННФА на основе ТВТ-центра

Расчёт СС показал (Таблица 5), что наименьшими значениями СС характеризуются соединения ВТВ-ряда (7.41–8.10) благодаря наименьшему числу стадий и высоким выходам; умеренные значения получены для ТВТ-ряда (8.17–10.45). а наибольшие – для ВТВ-Т (11.81) и

соединений ВСВ-ряда (10.56–10.77). Тем не менее значения СС всех разработанных ННФА ниже, чем для Y6, в 2.2–3.4 раза, что открывает перспективы для их масштабирования и практического применения. Ключевую роль в снижении СС сыграло применение прямого С–Н-арилирования, исключающего стадии металлизации и кросс-сочетания по Стилле.

Таблица 5 – Расчет синтетической сложности ННФА

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

Примечание: N – число стадий синтеза; Y_{общ} – общий синтетический выход; СС – синтетическая сложность.

СС = (N + 1/Y_{общ} × 100); чем меньше значение, тем ниже синтетическая сложность.

Сравнительный анализ физико-химических и фотовольтаических свойств ННФА

Оптические свойства ННФА (Рисунок 11, Таблица 6) закономерно зависят от строения центрального фрагмента, π-спейсера и концевых ЭАГ. При сравнении пар, различающихся только природой концевых ЭАГ (ВТВ-1/ВТВ-2, ВСВ-1/ВСВ-2, ТВТ-1/ТВТ-2), наблюдается батохромный сдвиг для фторсодержащих соединений, что свидетельствует об усилении ICT и согласуется с понижением уровня НСМО. Переход от фрагмента ВТВ к ВСВ сопровождается батохромным сдвигом и расширением спектра поглощения, что обусловлено удлинением π-сопряжённой системы и повышенной жёсткостью CPDT-4-она. Среди всех ННФА наиболее длинноволновый максимум зафиксирован для ТВТ-4 (680 нм), что обусловлено введением ЭД дифениламиновых заместителей. Все соединения являются узкозонными полупроводниками ($E_g^{\text{опт}} < 1.65$ эВ); наименьшие значения характерны для ВСВ-ряда (1.46–1.47 эВ) и ТВТ-4 (1.48 эВ).

Таблица 6 – Оптические и электрохимические свойства полученных ННФА

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

Примечание: ^аданные приведены для разбавленных растворов CHCl₃; ^б 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 $1240/\lambda_{\text{край}}$; ϕ_{ox} – значения первых формальных потенциалов окисления согласно данным ЦВА; ϕ_{red} – значения первых формальных потенциалов восстановления согласно данным ЦВА; $E_g^{\text{э}}$ – значения электрохимической ширины запрещенной зоны.

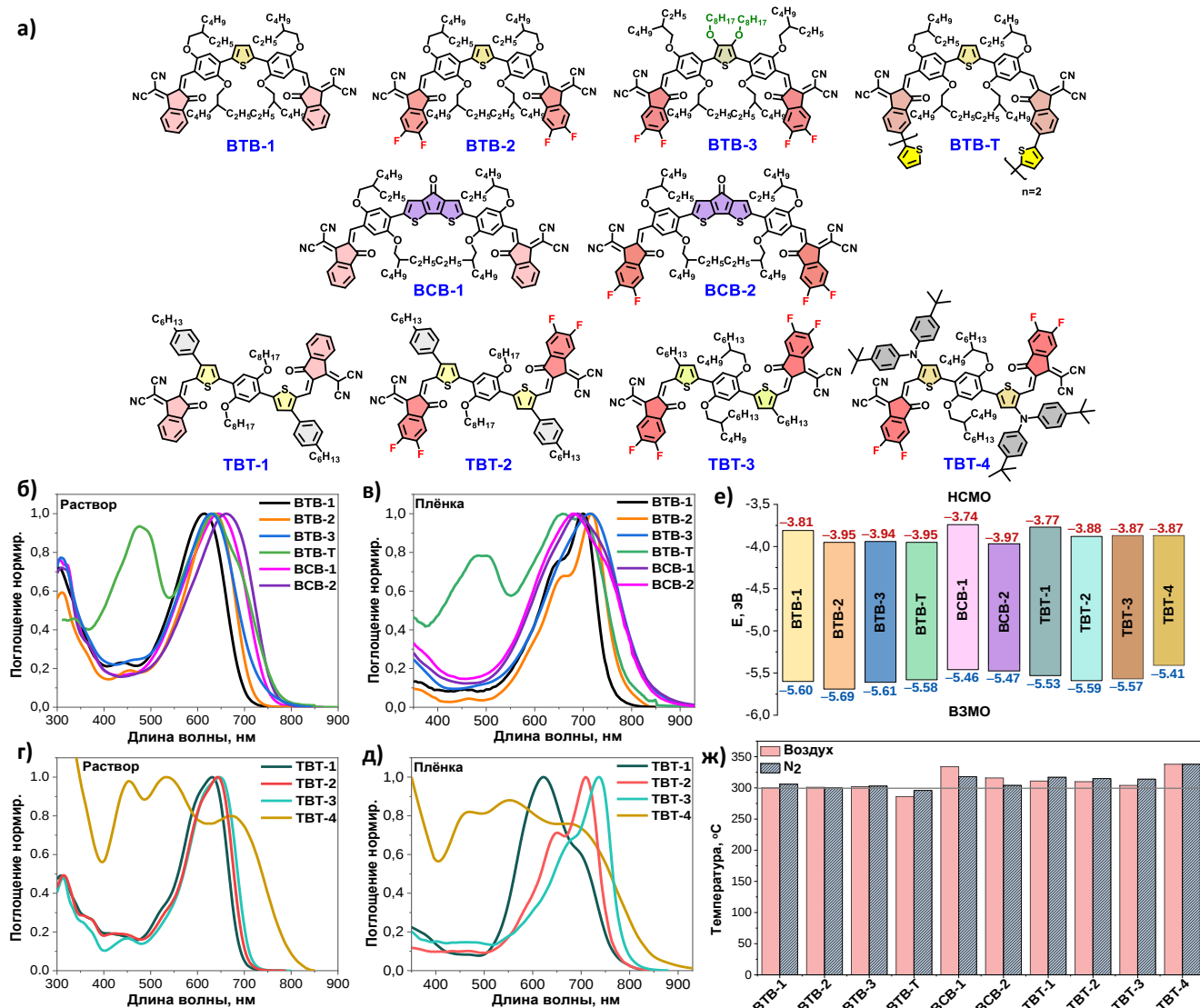


Рисунок 11 – Структурные формулы ННФА (а); нормированные спектры поглощения ННФА в разбавленных растворах CHCl_3 (б, г) и в тонких плёнках (в, д); диаграмма энергетических уровней ВЗМО и НСМО синтезированных ННФА (е); температуры деструкции (потеря 5 % массы) синтезированных ННФА на воздухе и в инертной атмосфере (ж)

По данным ЦВА (Таблица 6, Рисунок 11е) уровни ВЗМО ННФА лежат в интервале от -5.39 до -5.69 эВ, уровни НСМО – от -3.74 до -3.97 эВ. Для фторсодержащих соединений наблюдаются более низкие значения как ВЗМО, так и НСМО, что подтверждает более высокую ЭА-способность концевой группы на основе 5,6-дифториндан-1-он-3-дициановинила. Закономерное повышение уровня ВЗМО в рядах ВТВ-2 $\rightarrow$ ВТВ-3 $\rightarrow$ ВТВ-Т и ТВТ-2 $\rightarrow$ ТВТ-3 $\rightarrow$ ТВТ-4 свидетельствует об увеличении ЭД-способности центрального фрагмента, тогда как уровни НСМО остаются практически неизменными, что указывает на их локализацию преимущественно на концевых ЭАГ. Наименьшая E_g^{ex} среди всех соединений зафиксирована для ВСВ-2 (1.50 эВ), наибольшая – для ВТВ-1 (1.79 эВ).

Все ННФА обладают достаточно высокой термической и термоокислительной стабильностью ($T_d > 280$ °C); наибольшую термостойкость демонстрирует ТВТ-4 с объёмными дифениламиновыми заместителями ($T_d = 338$ °C) (Рисунок 11ж). Большинство соединений являются высокоплавкими, а в температурном диапазоне эксплуатации ОСБ фазовые переходы не наблюдаются, что предпочтительно для изготовления и постобработки устройств.

По данным 2D-WAXS (Рисунок 12а) все ННФА демонстрируют выраженные дифракционные максимумы, указывающие на высокую степень кристалличности; наибольшая степень упорядочения характерна для ТВТ-ряда (для ТВТ-3 наблюдаются кристаллиты субмикронного размера). Для соединений ВТВ- и ВСВ-серий реализуются близкие моноклинные ячейки с пространственной группой P2 и четырьмя молекулами в ячейке (Рисунок 12б).

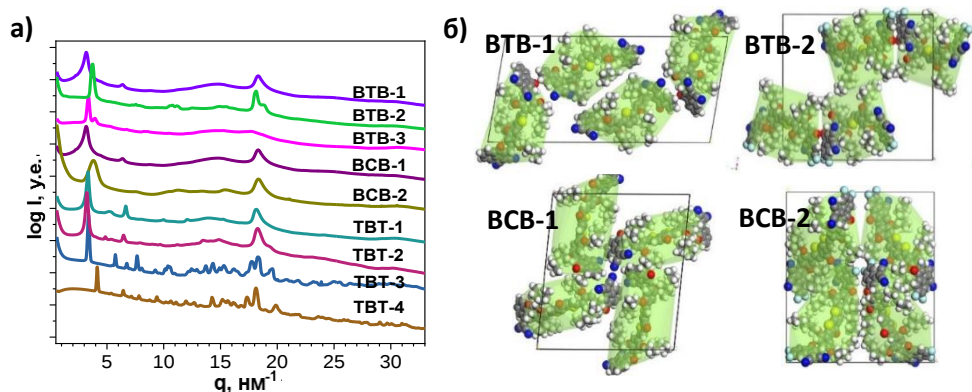


Рисунок 12 – Картины рентгеновского рассеяния в малых и больших углах для ННФА (а) и элементарные ячейки некоторых ННФА по расчётным данным РСА (б)

Исследование бинарных ОСБ на основе ВТВ-серии

Фотовольтаические свойства ННФА ВТВ-ряда были изучены в бинарных ОСБ в смеси с донорным полимером PM6 (Таблица 7, Рисунок 13). Наилучшие результаты продемонстрировали устройства на основе полимера ВТВ-Т, для которых достигается КПД 14.1 % с высокими значениями всех ключевых параметров: широким спектром ВКЭ (до 75 %), высоким $J_{кз}$ и высоким $V_{хх}$ (0.97 В), свидетельствующим о незначительных энергетических потерях, а также с относительно гладкой и упорядоченной поверхностью плёнки (RMS = 0.8 нм).

Среди низкомолекулярных акцепторов наилучшие показатели продемонстрировали ОСБ на основе фторсодержащего ВТВ-2 (КПД 6.4 %, ВКЭ 58 %), существенно превзойдя нефторированный аналог ВТВ-1 (КПД 0.9 %), что подтверждает важность введения атомов фтора в концевые ЭАГ для усиления ИСТ и оптимизации упаковки и морфологии. Крайне низкие характеристики ВТВ-1, вероятно, связаны с неоптимальной и неоднородной морфологией (RMS = 1.1 нм) и, как следствие, затруднённым разделением и транспортом зарядов (Рисунок 13д). Соединение ВТВ-3 с модифицированным алкоксигруппами центральным фрагментом показало умеренные характеристики (КПД 1.8 %), уступая ВТВ-2; это указывает на то, что изменение строения центрального ЭД фрагмента в данном случае не приводит к улучшению свойств, возможно, вследствие нарушения оптимальной упаковки и морфологии слоя.

Таблица 7 – Фотовольтаические характеристики лучших бинарных ОСБ на основе ННФА ВТВ

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

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 AM 1.5G (100 мВт/см²).

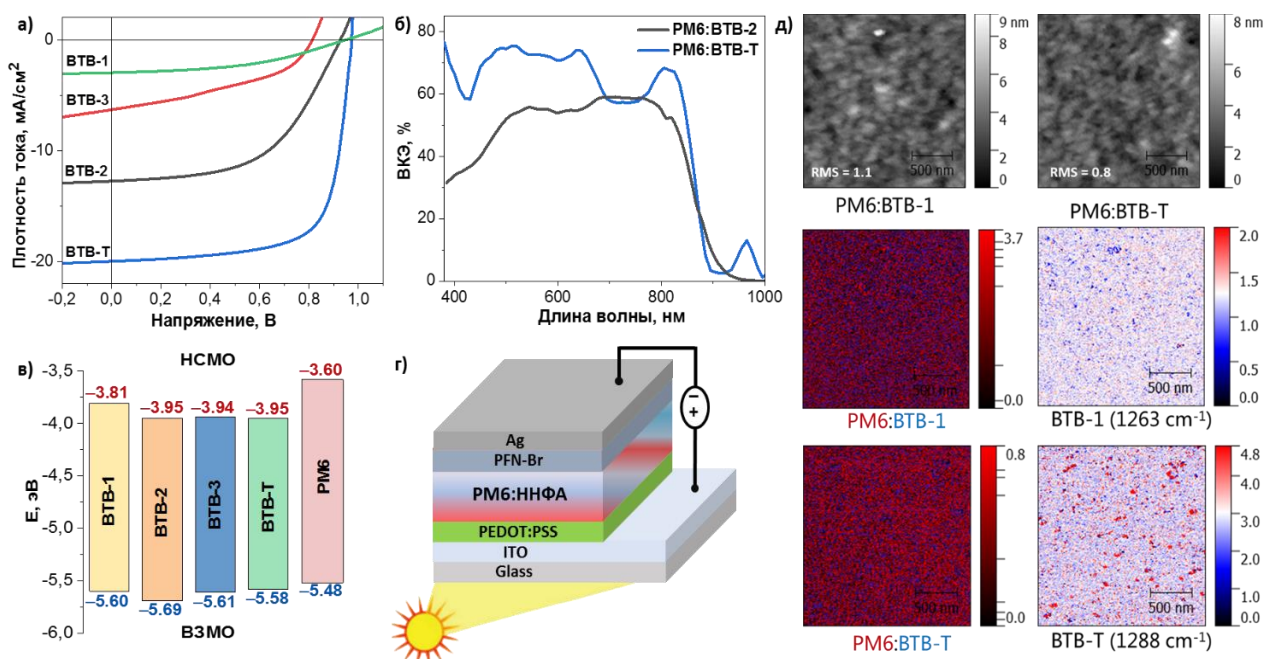


Рисунок 13 – Вольт-амперные характеристики бинарных ОСБ на основе ННФА ВТВ-серии (а); спектры ВКЭ (б); диаграмма энергетических уровней (в); архитектура ОСБ (г); морфология поверхности смесей PM6:VTB-1 и PM6:VTB-T по данным АСМ-СБОМ (д)

Таким образом, полимерный акцептор ВТВ-Т является безусловным лидером серии, демонстрируя КПД, который, согласно полученным данным, в 14 раз превышает показатели для низкомолекулярного аналога ВТВ-1. Существенное улучшение объясняется увеличением эффективной длины сопряжения, широким и интенсивным спектром поглощения, комплементарностью энергетических уровней и формированием более оптимальной морфологии объёмного гетероперехода в смеси с PM6. Важно отметить, что в данной серии, в отличие от олигомеров ВТРТ, фторирование концевых групп оказывает выражено положительное влияние на фотовольтаические характеристики, что подчёркивает зависимость эффекта фторирования от строения конкретного НФА.

Исследование трёхкомпонентных ОСБ на основе ННФА

Для повышения эффективности устройств синтезированные ННФА были использованы в качестве третьего компонента в наиболее изученной системе PM6:Y6. Выбор такого подхода обоснован тем, что энергетические уровни ННФА (ВЗМО $-5.39 \dots -5.69$ эВ, НСМО $-3.74 \dots -3.97$ эВ) занимают промежуточное положение между уровнями PM6 и Y6, создавая предпосылки для каскадного выравнивания энергетических уровней, а спектры поглощения ННФА (580–750 нм) комплементарны спектрам PM6 и Y6 (Рисунок 14в), что обеспечивает расширение спектрального диапазона поглощения солнечного света и повышение эффективности сбора фотонов.

Для оценки совместимости и прогнозирования фазового поведения компонентов фотоактивного слоя были рассчитаны параметры взаимодействия Флори–Хаггинса (χ) на основе измерений поверхностного натяжения. Наименьшие значения χ в паре с PM6 показали фторированные производные ВТВ-2 (0.05) и ВСВ-2 (0.04), что указывает на высокую совместимость и предрасположенность к формированию однородной морфологии; напротив, ВТВ-1 продемонстрировал высокие значения χ как с PM6, так и с Y6, предсказывая несовместимость, что подтверждается данными АСМ и низкими характеристиками устройств на его основе. Установлено, что для трёхкомпонентных систем, состоящих из компонентов с меньшими значениями χ в парах, получены наилучшие результаты в ОСБ (Таблица 6).

Ключевым результатом этого этапа является тот факт, что введение всего от 2 до 10 масс. % синтезированных ННФА в бинарную референсную систему PM6:Y6 позволило повысить КПД устройств с 15.5 % до 17.7 % (Таблица 6, Рисунок 14). Наилучшие результаты достигнуты для систем с BCB-2 (17.7 %), TBT-1 (17.7 %) и BTV-2 (17.5 %).

Таблица 8 – Фотовольтаические характеристики лучших трёхкомпонентных ОСБ на основе системы PM6:Y6 с добавлением ННФА

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

Примечание: содержание ННФА 2–10 масс. %; условия АМ 1.5G (100 мВт/см²); $E_{loss} = E_g^{ВКЭ} - qV_{ХХ}$, где q – элементарный заряд. Статистика по 20 устройствам каждой конфигурации подтверждает воспроизводимость результатов.

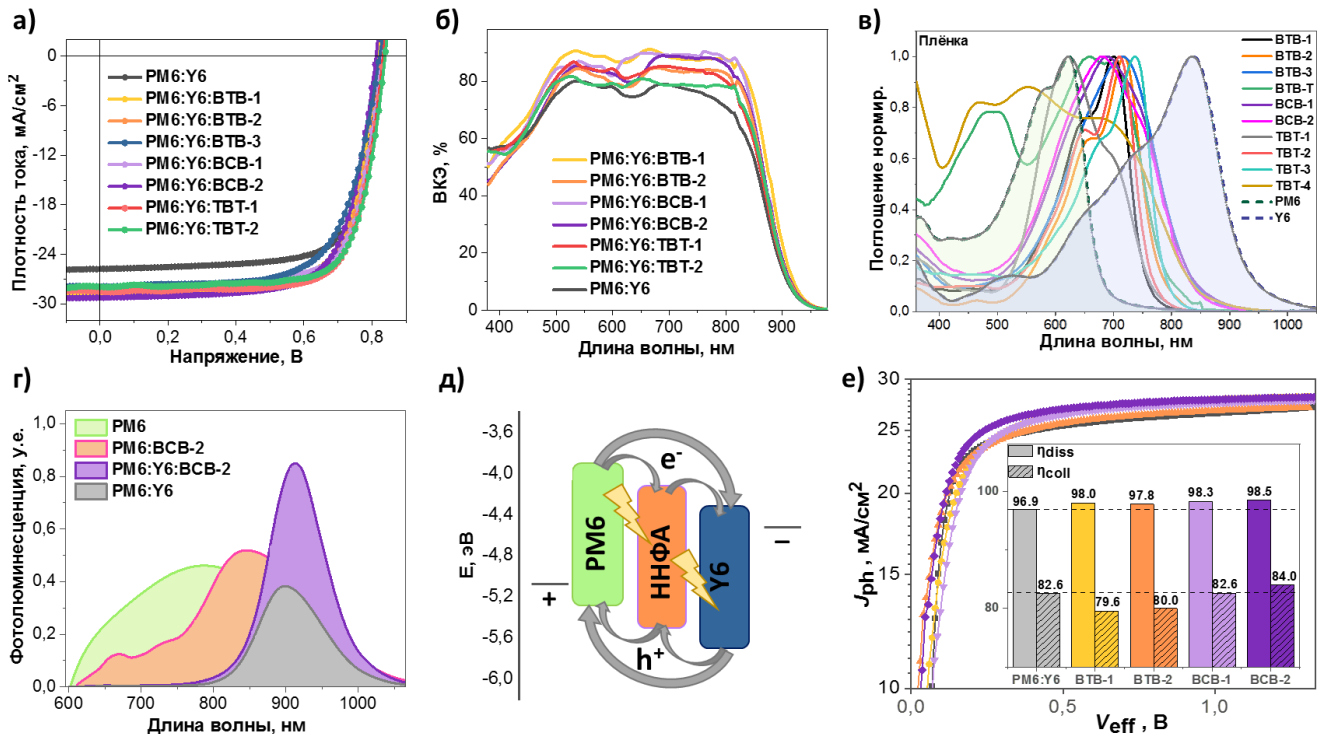


Рисунок 14 – Вольт-амперные характеристики трёхкомпонентных ОСБ (а); спектры ВКЭ (б); комплементарность спектров поглощения компонентов АС (в); спектры фотолуминесценции плёнок PM6, PM6:BCB-2, PM6:Y6:BCB-2 и PM6:Y6 (г); предполагаемая модель переноса энергии и заряда (д); зависимость J_{ph} от V_{eff} (е)

Примечательно, что даже те ННФА, которые в бинарных смесях с РМ6 не демонстрировали высоких характеристик, в трёхкомпонентных системах внесли существенный вклад в рост эффективности. Вероятно, это можно объяснить дополнительным каналом сбора фотонов света на длине волн 600-750 нм, благоприятным распределением трёх компонентов в смеси и образованием так называемого «сплава-акцептора», что способствует увеличению энергии НСМО акцепторного компонента и, соответственно, росту $V_{\text{хх}}$.

Детальный анализ механизмов улучшения характеристик (на примере систем с ВТВ-1, ВТВ-2, ВСВ-1, ВСВ-2) показал, что третий компонент обеспечивает дополнительное поглощение фотонов и генерацию фототока (повышение ВКЭ, особенно в области 600–850 нм) (Рисунок 14б), а энергетические потери для трёхкомпонентных систем ниже, чем для бинарной ($E_{\text{loss}} = 0.53$ эВ против 0.55 эВ). Анализ спектров фотолюминесценции (на примере лучшей смеси РМ6:Y6:BCB-2) подтвердил наличие безызлучательного резонансного переноса энергии (FRET) между компонентами: зафиксировано полное тушение излучения как РМ6, так и ВСВ-2, что свидетельствует об эффективном каскадном переносе энергии по всей системе и создаёт дополнительный канал переноса энергии и заряда (Рисунок 14г,д).

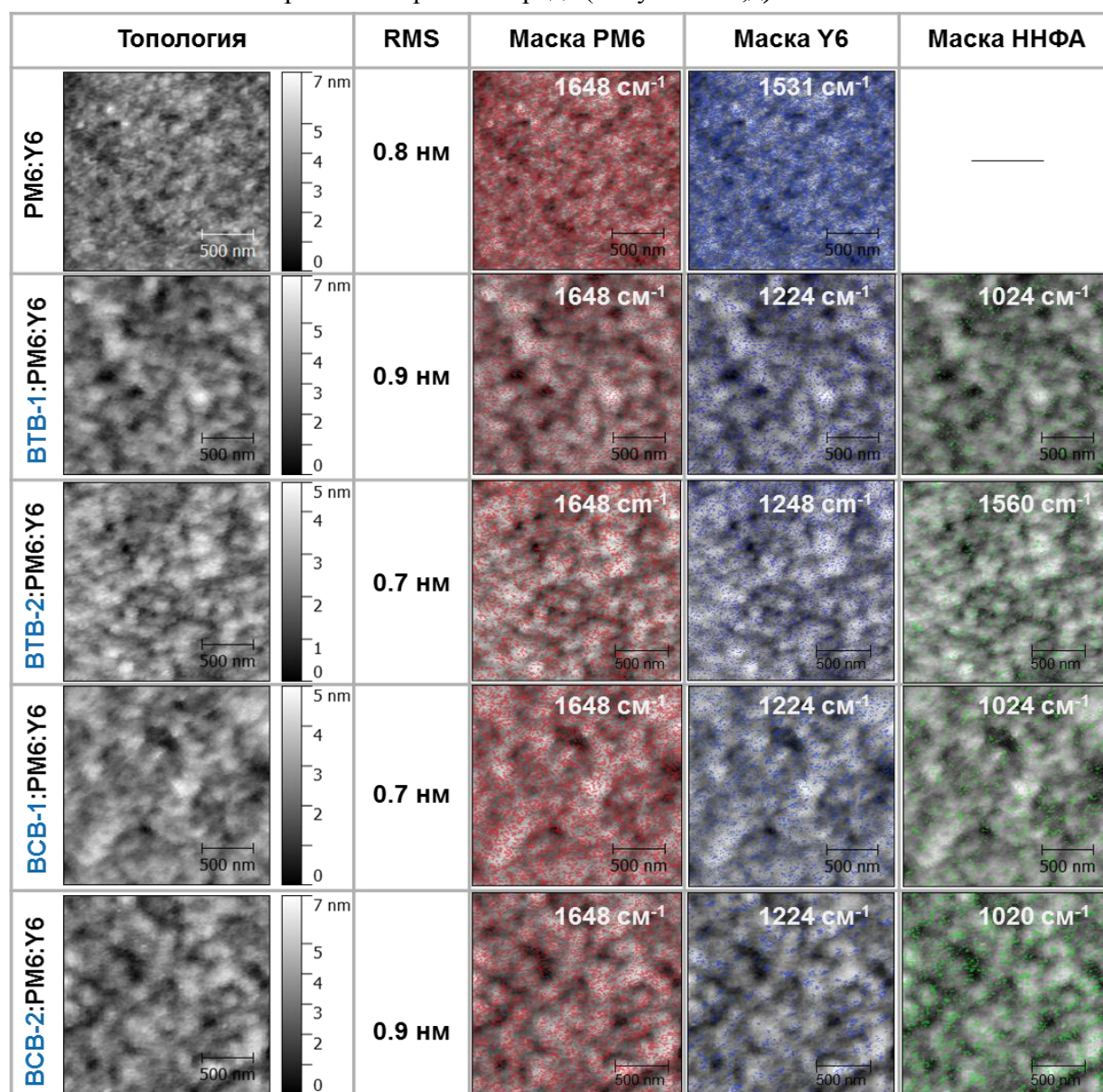


Рисунок 15 – АСМ-СБОМ изображения тонких плёнок трёхкомпонентных смесей для исследования морфологии поверхности фотоактивного слоя

Введение ННФА увеличивает эффективность диссоциации экситонов (с 96.9 % до 98.5 %) и эффективность сбора заряда (с 82.6 % до 84 %) (Рисунок 14е), а также улучшает электронную подвижность и сбалансированность транспорта заряда, что согласуется с ростом ФЗ. Исследование морфологии поверхности методом атомно-силовой микроскопии с функцией сканирующей ближнепольной оптической микроскопии (АСМ-СБОМ) (Рисунок 15) показывает, что смеси характеризуются гладкой однородной поверхностью (RMS 0.7–0.9 нм), однако распределение компонентов различается; наиболее благоприятное фазовое разделение достигнуто для системы с ВСВ-2, что объясняет повышенные значения ФЗ ОСБ до 75.7 %.

Таким образом, в трёхкомпонентных системах ННФА выполняют вспомогательную, но критически важную функцию: они расширяют область fotocувствительности, участвуют в выравнивании энергетических уровней между двумя другими компонентами (PM6 и Y6), выступают дополнительным каналом переноса энергии и заряда по FRET и оптимизируют морфологию фотоактивного слоя за счёт низких значений параметра χ , что в совокупности снижает рекомбинационные потери и повышает общую эффективность устройств. Наилучшие результаты достигнуты для ОСБ, содержащих в фотоактивном слое ННФА ВСВ-2, ТВТ-1 и ВТВ-2 (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, π -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 объемного гетероперехода.

5. Исследованы трёхкомпонентные ОСБ на основе референсной системы РМ6:Y6 с добавлением синтезированных ННФА в качестве третьего компонента. Получены эффективности ОСБ близкие к рекордным значениям для подобных смесей, содержащих ННФА. Для систем РМ6:Y6:ВСВ-2 и РМ6:Y6:ВТВ-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.

Основное содержание работы отражено в следующих публикациях

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, УБС1**
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, УБС1**
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, УБС1**
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, УБС1**
5. Нефуллереновый акцепторный материал на основе α -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. Лупоносов // *Журнал общей химии* / *Russian Journal of General Chemistry*. – 2026. – Vol. 96. – № 3–4. – P. 307–319. **K1, УБС1**