

УДК 541.64.535.3

## СИНТЕЗ И ОПТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ СТАТИСТИЧЕСКИХ ТЕРПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДИКЕТОПИРРОЛОПИРРОЛЬНЫХ И БЕНЗОДИТИАЗОЛХИНОКСАЛИНОВЫХ СТРУКТУР ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ

© 2020 г. М. Л. Кештов<sup>1,\*</sup>, С. А. Куклин<sup>1</sup>, И. О. Константинов<sup>1</sup>, И. Е. Остапов<sup>1</sup>, Е. Е. Махаева<sup>2</sup>, академик РАН А. Р. Хохлов<sup>2</sup>, Чжиюань Се (Zhi-yuan Xie)<sup>3</sup>, Г. Д. Шарма (G. D. Sharma)<sup>4</sup>

Поступило 06.12.2019 г.

После доработки 06.12.2019 г.

Принято к публикации 06.12.2019 г.

Разработаны и синтезированы два новых бинарных полимера (**P16**, **P20**), а также три статистических терполимера (**P17**, **P18**, **P19**) с различными соотношениями акцепторов А1 (ДПП) и А2 (БТТХ) в полимерной цепи. Исследованы их оптические и электрохимические свойства. Статистические терполимеры (**P17**, **P18**, **P19**) обладают более широкими спектрами поглощения по сравнению с соответствующими бинарными D-A-сополимерами (**P16**, **P20**). Показано, что положение полос поглощения и энергетические уровни могут быть легко скорректированы путем изменения мольных соотношений двух различных акцепторных звеньев в полимерной цепи терполимеров. Синтезированные случайные терполимеры могут быть использованы в качестве эффективных донорных материалов для полимерных фуллереновых и нефуллереновых солнечных фотоэлементов.

*Ключевые слова:* спектры поглощения, статистический тройной сополимер, полимерные солнечные фотоэлементы

DOI: 10.31857/S2686953520010094

В связи с исчерпанием традиционных источников энергии и загрязнением окружающей среды необходимы новые возобновляемые энергетические ресурсы в качестве альтернативы традиционным ископаемым топливам. Солнечная энергия привлекает большое внимание из-за ее неисчерпаемых и экологически чистых достоинств. Полимерные солнечные элементы (ПСФ) становятся перспективной технологией возобновляемой энергии [1–3]. Хотя эффективность ПСФ за последние несколько лет была впечатляющей (15–16% для однослойных [2] и 17% для tandemных ПСФ [3]), она все еще далека от неор-

ганических аналогов. Этот прогресс в основном достигнут благодаря разработке новых донорно-акцепторных (D-A) сополимеров [4]. Благодаря разумному сочетанию различных донорных и акцепторных единиц оптоэлектронные свойства, такие как НОМО- и LUMO-уровни, а также оптическая ширина запрещенной зоны могут быть рационально настроены [5]. Однако среди огромного количества чередующихся D-A-сополимеров только ограниченное число было успешно разработано для высокоэффективных фотовольтаических устройств. В большинстве случаев указанные D-A-полимеры не показывают широкого поглощения, вместо этого максимумы абсорбции смещаются в красную область спектра, уменьшая количество поглощенных фотонов в видимой области и в конце концов ограничивая фототок.

Одной из привлекательных стратегий расширения поглощения солнечного спектра сопряженных полимеров является разработка статистических терполимеров на основе сополимеризации одной электронодонорной единицы и двух различных электроноакцепторных групп [6], или двух различных доноров и одного акцептора [7]. При соответствующем выборе строительных бло-

<sup>1</sup> Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>3</sup> Чанчуньский институт прикладной химии, Академия наук Китая, Чанчунь, Китай

<sup>4</sup> Институт информационных технологий LNM, физический факультет, Джамдоли, Джайпур, Индия

\*E-mail: keshotov@ineos.ac.ru

ков добавление третьего компонента в D-A-сополимеры позволит тонко настроить оптические, электрические и фотовольтаические свойства благодаря синергетическим эффектам каждого из трех компонентов. Эффективность более 10% была реализована среди статистических (D-A1-D-A2) терполимеров на основе системы PBDT-T [8]. Однако удачные примеры статистических терполимеров с широким поглощением света и высокими значениями эффективности ограничены, а сравнение статистических терполимеров различного состава с их бинарными исходными полимерами производилось редко.

В этой статье мы сообщаем о новых случайных терполимерах типа D-A1-D-A2 на основе одного электронодонорного алкилзамещенного бензодитиофена (БДТ) (D) и двух электроноакцепторных блоков пирроло[3,4-с]пиррол-1,4-диона (ДПП) (A1) и бис[1,3]тиазоло[4,5-f:5',4'-h]тиено[3,4-b]хиноксалина (БТТХ) (A2). Сочетание двух электроноакцепторных единиц (ДПП) и (БТТХ) с различными электроноакцепторными способностями может привести к широкому диапазону поглощения в интервале от 300 до 1100 нм. Кроме того, оба блока были успешно использованы в D-A-сополимерах для получения высокоэффективных ПСФ. ДПП широко используется как A-блок в D-A-сополимерах для ПСФ благодаря его уникальным свойствам, таким как высокий коэффициент экстинкции, сильная электроноакцепторная способность и молекулярная планарность [9]. D-A-сополимеры на основе ДПП также демонстрируют сильное поглощение внутримолекулярного переноса заряда (ИСТ), что приводит к поглощению до ближней инфракрасной области спектра, особенно при 600–900 нм, благодаря наличию сильных электроноакцепторных бис[1,3]тиазоло[4,5-f:5',4'-h]тиено[3,4-b]хиноксалиновых колец и сильных  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий. Между тем предыдущие наши работы продемонстрировали, что еще более важно, что полимеры, содержащие БТТХ, обладают очевидным сильным поглощением при 300–600 и 650–1100 нм, тогда как сополимеры БДТ-ДПП имеют полосы поглощения в интервале 600–900 нм. Исходя из вышеизложенных соображений комбинация электроноакцепторных блоков ДПП и БТТХ в полимере может быть привлекательной для комплементарного и широкого поглощения. Систематически меняя мольные соотношения двух различных акцепторов с различными электроноакцепторными способностями ДПП(A1)/БТТХ(A2), энергетические уровни и запрещенные зоны можно тонко настроить для обеспечения широкого поглощения и подходящих энергетических уровней. На основании вышеизложенного мы ввели БТТХ-акцепторную группу в случайные терполимеры и синтезировали три новых терполимера **P17**, **P18** и **P19** (схема 1). Эти полимеры демонстрируют

широкие диапазоны поглощения между 300–1100 нм и обнаруживают гораздо более широкие поглощения, чем известные случайные терполимеры, что имеет большой потенциал для улучшения производительности ПСФ и изучения композиционного эффекта случайных терполимеров.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ДИСКУССИИ

На схеме 1 представлены структуры мономеров, целевых сополимеров и пути их синтеза. Мономеры 5,8-бис(триметилстаннил)-2-додецилбензо[1,2-b:3,4-b':6,5-b'']тритиофен (**M1**), 3,6-бис(5-бромтиофен-2-ил)-2,5-бис(2-этилгексил)пирроло[3,4-с]пиррол-1,4(2H,5H)-дион (**M2**) и 8,10-бис(5-бромтиофен-2-ил)-2,5-ди(нонадекан-3-ил)бис[1,3]тиазоло[5,4-f:4',5'-h]тиено[3,4-b]хиноксалин (**M3**) были синтезированы в соответствии с процедурами, предложенными в литературе [11]. Статистические тройные сополимеры синтезировали в условиях реакций кросс-сочетания Стилле сополимеризацией трех мономеров **M1**, **M2** и **M3** с различными мольными соотношениями в присутствии Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> в качестве катализатора согласно схеме 1.

Для исследования влияния состава сополимеров на свойства случайных терполимеров были синтезированы три случайных терполимера (**P17**, **P18** и **P19**) с различными мольными соотношениями акцепторных мономеров **M2** и **M3** (0.75/0.25, 0.50/0.50 и 0.25/0.75). Биполимеры, содержащие только одну акцепторную единицу **P16** (ДПП) и **P20** (БТТХ), были также синтезированы для сравнения в соответствии с процедурой, описанной ранее. Полученные полимеры подвергали последовательно экстракции метанолом, гексаном, ацетоном и хлороформом. **P16–P20** были получены путем осаждения хлороформной фракции в метанол. Все полимеры показывают умеренную растворимость в органических растворителях, таких как хлороформ, хлорбензол и *o*-дихлорбензол. Состав и строение случайных терполимеров охарактеризовали с помощью элементного анализа и ЯМР-спектроскопии.

Молекулярные массы ( $M_n$ ), ( $M_w$ ) и полидисперсность (PDI) сополимеров определяли с помощью гель-проникающей хроматографии (ГПХ), используя хлорбензол в качестве элюента, а полистирол – стандарта. Все сополимеры демонстрируют сходные среднечисловые молекулярные массы, которые меняются в диапазоне 11.02–21.75 кДа с полидисперсностью в пределах 1.20–2.51, что гарантирует сопоставимость их характеристик (табл. 1).

Для оценки термостабильности сопряженных полимерных материалов были проведены термогравиметрические исследования (ТГА). Из кри-

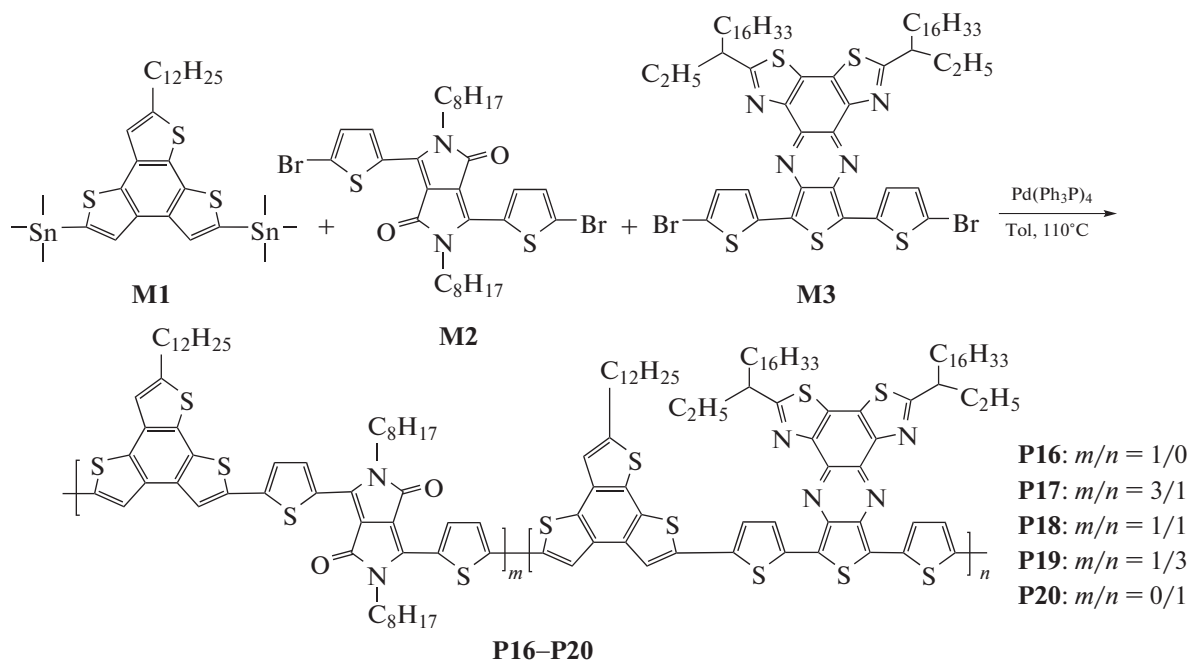


Схема 1. Синтетический путь получения полимеров P16–P20.

вых ТГА (рис. 1) видно, что все полимеры демонстрируют высокую термостабильность, превышающую 380°C, что важно для их применения в ПСФ и других оптоэлектронных устройствах.

Спектры поглощения сополимеров в растворе и тонких пленках показаны на рис. 2, а соответствующие данные приведены в табл. 2.

Биполимер P16, в котором только ДПП был включен в качестве акцепторного блока (A1), проявляет две полосы поглощения. Первая – в диапазоне 350–500 нм, что объясняется локализованными π–π\*-переходами, а вторая, более широкая полоса при 500–900 нм в длинной области, соответствует внутримолекулярному переносу заряда (ICT) между донорными и акцепторными блоками. Биполимер P20, содержащий только БТТХ-блок в качестве акцепторного звена (A2), проявляет локализованные π–π\*-переходы при 300–600 нм, в то время как полоса поглощения между 600 и 1100 нм приписывается ICT между ВТТQ- и ВДТ-фрагментами. Как показано на рис. 2, P20 характеризуется поглощением, которое простирается до ближней ИК-области, с оптической шириной запрещенной зоны 1.11 эВ, в то время как P16 имеет оптическую ширину запрещенной зоны 1.37 эВ. Ясно, что D-A-полимер со структурой, содержащей БТТХ в качестве акцепторной единицы, имеет большую длину сопряжения и лучшую π-делокализацию электронов и, следовательно, более узкую ширину запрещенной зоны, чем при включении ДПП в качестве акцепторной единицы.

Введя эти два акцепторных блока в D-A сопряженный полимер и систематически меняя соотношения этих двух компонентов (1/0; 0.75/0.25; 0.5/0.5; 0.25/0.75; 0/1), мы настроили абсорбционные свойства и ширину запрещенной зоны полученных терполимеров. Значения оптической ширины запрещенной зоны ( $E_g^{opt}$ ) P16–P20, рассчитанные из начала спектров поглощения пленок, составляют 1.37; 1.33; 1.13; 1.12 и 1.11 эВ соответственно. Результаты показывают, что включение двух разных электроноакцепторных единиц в один и тот же полимер (P17–P19) является эффективным методом контроля оптической ширины запрещенной зоны и расширения полос поглощения.

Таблица 1. Некоторые физико-химические характеристики полимеров P16–P20

| Полимер (m/n) | Выход, % | $M_n$ , кДа <sup>1</sup> | $M_w$ , кДа <sup>2</sup> | PDI <sup>3</sup> | $T_{5\%}$ , °C <sup>4</sup> |
|---------------|----------|--------------------------|--------------------------|------------------|-----------------------------|
| P16 (1/0)     | 81       | 21.75                    | 32.82                    | 1.51             | 403                         |
| P17 (3/1)     | 88       | 20.15                    | 26.29                    | 1.30             | 423                         |
| P18 (1/1)     | 77       | 14.36                    | 36.04                    | 2.51             | 389                         |
| P19 (1/3)     | 77       | 13.86                    | 16.58                    | 1.20             | 391                         |
| P20 (0/1)     | 74       | 11.02                    | 16.50                    | 1.50             | 403                         |

Примечание. <sup>1</sup>Среднечисловая молекулярная масса. <sup>2</sup>Средневесовая молекулярная масса. <sup>3</sup> $M_w/M_n$ . <sup>4</sup>Температура 5%-й потери массы в аргоне.

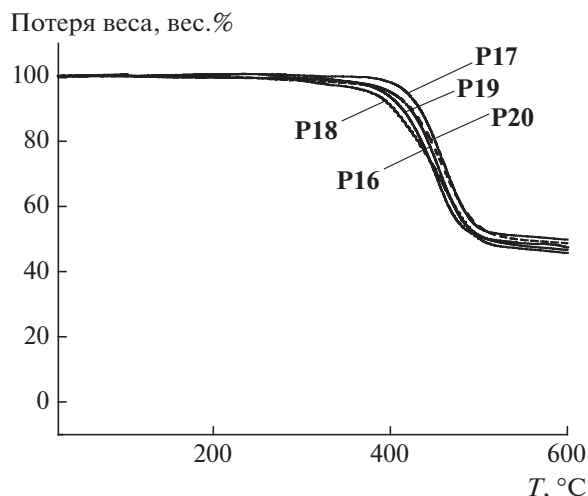


Рис. 1. Кривые ТГА полимеров **P16–P20** в атмосфере аргона при скорости сканирования  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Как показано на рис. 1, все терполимеры содержат две полосы поглощения, соответствующие двум различным ИСТ-состояниям, которые и возникли из двух отдельных акцепторных единиц. Полоса поглощения при  $500\text{--}900\text{ нм}$  была отнесена к ИСТ ДПП D-A-структуры, в то время как полосу поглощения  $600\text{--}1100\text{ нм}$  приписывают ИСТ БТТХ D-A-полимерной структуре. Сополимер **P17** (ДПП/БТТХ =  $0.75/0.25$ ) демонстрирует немного более широкое поглощение, чем гомополимер **P16**, в то же время максимум поглощения почти такой же, как у **P16**. Случайный терполимер **P18** (ДПП/БТТХ =  $0.50/0.50$ ) проявляет более широкое поглощение в диапазоне  $300\text{--}1100\text{ нм}$ , в то время как терполимер **P19** (ДПП/БТТХ =  $0.25/0.75$ ) демонстрирует более слабую интенсивность и узкий диапазон погло-

щения, чем **P18**. Отметим, что **P18** с его сильным и широким поглощением имеет большой потенциал для увеличения фототока ПСФ.

Как сообщалось ранее, основным недостатком D-A-сополимеров является часто наблюдаемое красное смещение профиля поглощения в длинноволновую область вместо истинного расширения как в видимой, так и в ближней инфракрасной областях. Такое красное смещение может препятствовать увеличению плотности тока короткого замыкания и в конечном итоге эффективности ПСФ. Интересно, что описанные сополимеры имеют относительно сильное поглощение во всей видимой и ближней ИК-областях, когда отношение ДПП к БТТХ составляет  $0.5/0.5$  (рис. 2). Профиль поглощения, полученный из двух комплементарных ИСТ-полос поглощения, генерируется двумя различными акцепторными звеньями в сополимерах. Эта уникальная особенность поглощения может привести к улучшению характеристик полимеров в области фотоэлектрического применения. Благодаря синергетическому эффекту каждой единицы статистические терполимеры **P17–P19** имеют более широкое поглощение, от  $300$  до  $1100\text{ нм}$ , чем соответствующие бинарные полимеры, что способствует улучшению светопоглощения. Следовательно, правомерно ожидать увеличения числа фотонов, что может привести к увеличению плотности тока короткого замыкания фотогальванического устройства.

Электрохимические свойства сополимеров были исследованы методом циклической вольтамперметрии (CV) для определения уровней энергии НОМО и LUMO и влияния соотношения ДПП/БТТХ блоков на электрохимические свойства полимеров.  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  в ацетонитриле ( $0.1\text{ М}$ ) использовали в качестве электролитной системы. Уровни НОМО полимеров рассчитывали из нача-

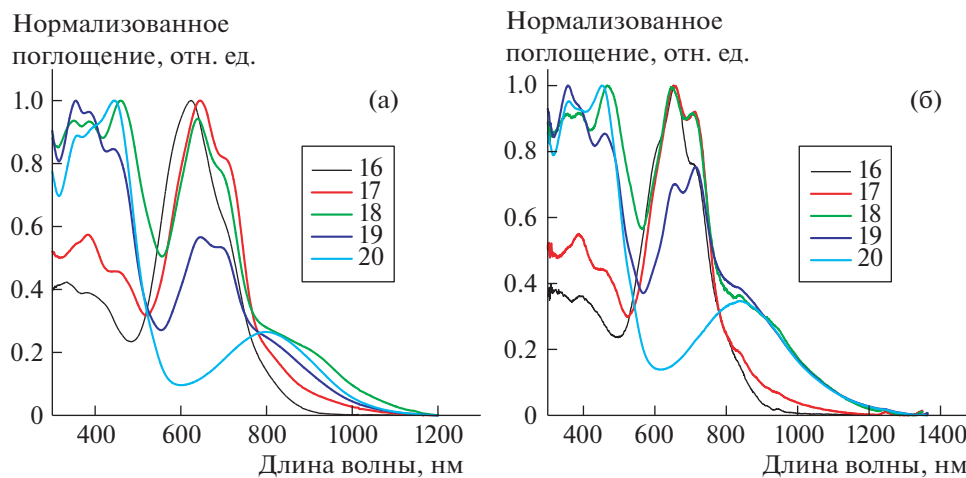


Рис. 2. Нормализованные спектры поглощения полимеров **P16–P20** в а – хлороформе, б – пленках.

**Таблица 2.** Оптические и электрохимические свойства полимеров **P16–P20**

| Полимер    | $\lambda_{\text{макс}}$ (раствор), нм <sup>1</sup> | $\lambda_{\text{макс}}$ (пленка), нм <sup>2</sup> | $E_{\text{НОМО}}^3$ , эВ | $E_{\text{LUMO}}^4$ , эВ | $E_g^{\text{опт}*}$ , эВ |
|------------|--|---|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| <b>P16</b> | 352, 385, 462, 648                                 | 393, 657  | –5.19                    | –3.82                    | 1.37                     |
| <b>P17</b> | 386, 650   | 388, 657, 709                                     | –5.14                    | –3.81                    | 1.33                     |
| <b>P18</b> | 335, 386, 621                                      | 388, 469, 651, 709                                | –5.13                    | –4.00                    | 1.13                     |
| <b>P19</b> | 355, 385, 645, 695                                 | 357, 463, 657, 715                                | –5.12                    | –4.00                    | 1.12                     |
| <b>P20</b> | 360, 445, 807                                      | 359, 448, 836                                     | –5.11                    | –4.00                    | 1.11                     |

Примечание. <sup>1</sup>В хлороформе. <sup>2</sup>В пленках. <sup>3</sup> $E_{\text{НОМО}}$  измерен с помощью циклической вольтамметрии. <sup>4</sup> $E_{\text{LUMO}}$  вычислен согласно уравнению  $E_{\text{LUMO}} = E_g^{\text{опт}} - (-E_{\text{НОМО}})$ .

\*Оптическая ширина запрещенной зоны, найденной согласно уравнению  $E_g^{\text{опт}} = 1240/\lambda_{\text{начало}}$ .

ла потенциала электрохимического окисления (рис. 3). Ag/AgCl-электрод сравнения был откалиброван по ферроцен/ферроцению Fc/Fc<sup>+</sup>, окислительно-восстановительный потенциал которого составляет 0.36 относительно Ag/Ag<sup>+</sup>. НОМО **P16–P20**-полимеров определяли согласно уравнению  $E_{\text{НОМО}} = -(4.44 + E_{\text{ок, нач}})$  (эВ). Уровни LUMO были оценены как  $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{НОМО}} + E_g^{\text{опт}}$ , где  $E_g^{\text{опт}}$  – оптическая ширина запрещенной зоны полимера (табл. 2). НОМО-уровни энергии сополимеров **P16–P20** состава 1/1/0; 1/0, 75/0, 25; 1/0, 5/0, 5; 1/0, 25/0, 75 и 1/0/1 были оценены как –5.19, –5.14, –5.13, –5.12 и –5.11 эВ соответственно в зависимости от соотношения ДПП к БТТХ, что означает, что они варьируют в зависимости от силы модулированных ИСТ, полученных от электроноакцепторных единиц с различными электроноакцепторными способностями (табл. 2). Уровни

LUMO **P16–P20** равны –3.82, –3.81, –4.00, –4.00, –4.00 эВ соответственно. Уровни НОМО и LUMO в этих терполимерах демонстрируют, что они могут быть использованы в качестве донора в активном слое фуллереновых и нефуллереновых солнечных фотоэлементов.

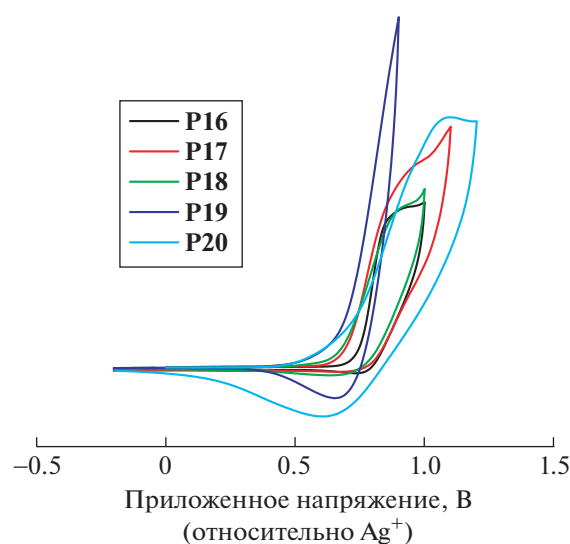
Таким образом, мы разработали и синтезировали три статистических терполимера (**P17**, **P18**, **P19**) с различными отношениями акцепторов А1 (ДПП) и А2 (БТТХ) в полимерной цепи, исследовали их оптические и электрохимические свойства и сравнили с D-A-бинарными сополимерами **P16** (БТТ–ДПП) и **P20** (БТТ–БТТХ). Статистические терполимеры продемонстрировали более широкие спектры поглощения по сравнению с соответствующими бинарными D-A-сополимерами. Следовательно, оптическое поглощение может быть легко скорректировано путем изменения отношения двух различных акцепторных звеньев в полимерной цепи. Синтезированные **P17–P19** случайные терполимеры могут быть использованы в качестве эффективных донорных материалов полимерных фуллереновых и нефуллереновых солнечных фотоэлементов.

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 18–53–80066, 18–53–45028, 18–29–23004, 18–53–53031) и Программы № 38 Президиума РАН. Регистрация спектров ЯМР, элементный анализ проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li Yaowen, Xu G., Cui C., Li Yongfang. Flexible and Semitransparent Organic Solar Cells // Adv. Energy Mater. 2018. V. 8. 170179.
2. Xu X., Feng K., Bi Z., Ma W., Zhang G., Peng Q. Single-Junction Polymer Solar Cells with 16.35 Efficiency En-



**Рис. 3.** Циклические вольтаммограммы окисления полимеров **P16–P20** при сканировании со скоростью 80 мВ/с.

- abled by a Platinum (II) Complexation Strategy // *Adv. Mater.* 2019. V. 31. 1901872.
3. Meng L., Zhang Y., Wan X., Li C., Zhang X., Wang Y., Ke X., Xiao Z., Ding L., Xia R. Organic and Solution Processed Tandem Solar Cells with 17.3% Efficiency // *Science*. 2018. V. 361. P. 1094–1098.
  4. Mu C., Liu P., Ma W., Hunag F., Facchetti A., Ade H., Yan H. High Efficiency All Polymer Solar Cells Based on a Pair of Crystalline Low Bandgap Polymers // *Adv. Mater.* 2014. V. 26. P. 7224–7230.
  5. Kim H., Lim B., Heo H., Nam G., Lee H., Lee J.Y., Lee J., Lee Y. High Efficiency Organic Photovoltaics with Two Dimensional Conjugated Benzodithiophene Based Regioregular Polymers // *Chem. Mater.* 2017. V. 29, P. 4301–4310.
  6. Li Ch., Chen Zh., Wu F., Chen L., Chen Y. Random Copolymers Containing Tetrafluorophenylene Unit with Deep HOMO Energy Levels for Solar Cell Applications // *Synthetic Metals*. 2017. V. 226. P. 71–79.
  7. Yun H.-J., Cho J., Chung D.S., Kim Y.-H., Kwon S.-K. Comparative Studies on the Relations between Composition Ratio and Charge Transport of Diketopyrrolopyrrole Based Random Copolymers // *Macromolecules*. 2014. V. 47. P. 7030–7035.
  8. Wu W., Shi L., Hu Y., Chen L., Hu T., Zhang Y., Yuan Z., Chen Y. Additive Free Non-fullerene Organic Solar Cells with Random Copolymer as Donor over 9% Power Conversion Efficiency // *Chinese Chem. Lett.* 2019. V. 30. № 6. P. 1161–1167.
  9. Yi Zh., Wang Sh., and Liu Y. Design of High-Mobility Diketopyrrolopyrrole-Based  $\pi$ -Conjugated Copolymers for Organic Thin-Film Transistors // *Adv. Mater.* 2015. V. 27. P. 3589–3606.
  10. Woo C.H., Beaujuge P.M., Holcombe T.W., Lee O.P., Fréchet J.M.J. Incorporation of Furan into Low Bandgap Polymers for Efficient Solar Cells // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. P. 15547–15549.
  11. Keshtov M.L., Kuklin S.A., Konstantinov I.O., Ostapov I.E., Godovsky D.Y., Mkaheva E.E., Xie Z., Sharma G.D. Conjugated Random Terpolymers Based on Benzodithiophene, Diketopyrrolopyrrole, and 8,10 bis(thiophen-2yl)-2,5-di(nonadecane-3-yl)bis[1.3]thiazolo[4,5-f-5',4'-h]thieno[3,4-b]quinoxaline for Efficient Polymer Solar Cells // *J. Polymer Sci. Part A. Polymer Chem.* <https://doi.org/10.1002/pola.29412>

## SYNTHESIS AND OPTICAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF NOVEL STATISTICAL TERPOLYMERS BASED ON DIKETOPYRROLOPYRROLE AND BENZODITHIAZOLQUINIXALINE UNITS FOR POLYMER SOLAR CELLS

M. L. Keshtov<sup>a,\*</sup>, S. A. Kuklin<sup>a</sup>, I. O. Konstantinov<sup>a</sup>, I. E. Ostapov<sup>a</sup>, E. E. Mahaeva<sup>b</sup>,  
Academician of the RAS A. R. Khokhlov<sup>a,b</sup>, Z. Xie<sup>c</sup>, and G. D. Sharma<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences Moscow, Moscow, Russian Federation

<sup>b</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

<sup>c</sup> Changchun Institute of Applied Chemistry of the Chinese Academy of Sciences, Changchun China Dr. Y. Zou Central South University, Changsha, China

<sup>d</sup> Department of Physics, The LNM Institute for Information Technology Jamdoli, Jaipur, Rajasthan, India

<sup>\*</sup> E-mail: keshtov@ineos.ac.ru

Two novel binary (**P16**, **P20**) as well as three statistical terpolymers (**P17**, **P18**, **P19**) with different acceptors A1 (DPP) and A2 (BTXX) ratio in the polymer backbones were developed and prepared. Optical and electrochemical properties of the polymers were studied. Statistical terpolymers **P17**, **P18**, **P19** have broader absorption spectra compared to that for appropriated binary D–A – copolymers **P16**, **P20**. We showed that location of the absorption bands and energy levels can be easily tuned by variation of the molar ratio of two different acceptor units in the polymeric main chain. The statistical terpolymers can be used as effective donor materials for fullerene- and non-fullerene polymers solar cells.

*Keywords:* absorption spectra, statistical ternary copolymer, polymer solar cells