ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2021, том 496, с. 55–62

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64.535.3

НОВЫЕ НЕРЕГУЛЯРНЫЕ ТРОЙНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ БИС(4,5-ДИДОДЕЦИЛТИОФЕН-2-ИЛ)-[1,2,5]ТИАДИАЗОЛО[3,4-*i*]-ДИТИЕНО[3,2-*a*:2',3'-*c*]-ФЕНАЗИНА С ВАРЬИРУЕМЫМ СПЕКТРОМ ПОГЛОЩЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛНЕЧНЫХ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ

© 2021 г.
М. Л. Кештов[1,*], С. А. Куклин[1], академик РАН А. Р. Хохлов[1,2], Д. Ю. Годовский[1], И. О. Константинов[1], И. Е. Остапов[1,2], Чж. Се[3], Г. Д. Шарма[4]

Поступило 04.03.2020 г.
После доработки 20.10.2020 г.
Принято к публикации 10.12.2020 г.

Синтезирована серия новых нерегулярных тройных сополимеров (терполимеров) путем сополимеризации одного электронно-донорного алкилзамещенного бензодитиофена и двух электронно-акцепторных единиц, дикетопирролопиррола (DPP) и бис(4,5-додецилтиофен-2-ил)-[1,2,5]тиадиазол[3,4-*i*]дитиено[3,2-*a*:2',3'-*c*]феназина (DF). Влияние соотношения DPP/DF на термические, оптоэлектронные и электрохимические свойства терполимеров исследованы с помощью термогравиметрического анализа, УФ- и видимой спектроскопии и циклической вольтамперометрии. Оптические свойства синтезированных терполимеров контролировали изменением соотношения DPP/DF. Увеличение мольной доли DF в полимерной цепи вызвало рост интенсивности поглощения между 300–600 и 600–1100 нм, в то время как увеличение мольной доли DPP приводило к более интенсивному поглощению в интервале 600–900 нм и снижению интенсивности поглощения в области 350–600 нм. Терполимеры продемонстрировали интенсивное поглощение в широком диапазоне спектра от 300 до 1100 нм. Полученные результаты демонстрируют, что статистические терполимеры с комплиментарными спектрами поглощения имеют большой потенциал для увеличения фототока и эффективности полимерных солнечных фотоэлементов.

Ключевые слова: тройной нерегулярный сополимер, спектр поглощения, солнечный фотоэлемент

DOI: 10.31857/S2686953521010052

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие полимерные солнечные фотоэлементы (ПСФ) с объемным гетеропереходом привлекают пристальное внимание исследователей ввиду перспектив их применения в качестве возобновляемых источников энергии в силу уникальных преимуществ, таких как низкая стоимость, технологичность, масштабируемость и возможность изготовления гибких устройств большой площади. К настоящему времени эффективность ПСФ достигла впечатляющих результатов и превысила 16% [1, 2]. Этот прогресс был достигнут не только благодаря лучшему пониманию и контролю генерации и транспорта зарядов, но главным образом, за счет разработки широкого спектра новых бинарных узкозонных донорно-акцепторных (Д–А) сопряженных полимеров [3]. Однако в большинстве случаев Д–А узкозонные полимеры не обладают широким оптическим поглощением в видимом диапазоне, отличаются смещенными в длинноволновую область максимумами поглощения, вследствие чего лишь незначительная доля солнечного излучения может быть эффективно преобразована в фототок солнечного элемента, что стало значительным препятствием для их коммерциализации [4, 5]. В настоящее время считается, что для внедрения эф-

[1] *Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия*
[2] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, 119991, Москва, Россия*
[3] *Чанчуньский институт прикладной химии, Академия наук Китая, 130022 Чанчунь, Китай*
[4] *Институт информационных технологий LNM, Физический факультет, Джамдоли, Джайпур, Индия*
**E-mail: keshtov@ineos.ac.ru*

фективность ПСФ должна превышать 17% [6]. Несмотря на усилия, направленные на модификацию структуры и комбинации Д/А единиц в Д–А сополимерах, в настоящий момент динамика увеличения КПД данного типа солнечных элементов вышла «на плато». Для увеличения КПД ПСФ необходимо увеличивать интенсивность и ширину спектра поглощения используемых полимеров, поскольку малый диапазон поглощения приводит к снижению плотности тока короткого замыкания, и, как следствие, к низкому КПД. К настоящему времени существуют различные подходы для увеличения количества солнечного излучения, эффективно преобразуемого солнечным фотоэлементом. В частности, тандемные солнечные фотоэлементы, активный слой которых состоит из нескольких субъячеек с комплементарными спектрами поглощения, имеют повышенную эффективность, по сравнению с каждой субъячейкой по отдельности [7]. Другой подход к увеличению ширины полезного оптического поглощения солнечного элемента заключается в использовании в его активном слое двух или более донорных полимерных материалов с комплементарными абсорбционными свойствами и производной фуллерена – метилового эфира [6,6]-фенил-C71-масляной кислоты ($PC_{71}BM$) в качестве акцептора; это привело к некоторому росту эффективности ПСФ [8]. Однако применение этого метода ограничено из-за трудности контроля энергии энергетических уровней и морфологии тройной системы по сравнению с обычной бинарной. Одним из многообещающих подходов для уширения спектра поглощения полимеров и повышения их фотовольтаических характеристик является использование нерегулярных сополимеров типа Д–А1–Д–А2 на основе одного донорного блока (Д) и двух акцепторных (А1, А2) фрагментов с различной электронно-акцепторной способностью [9, 10]. Разумный выбор фрагментов А1 и А2 с различными электронно-акцепторными способностями имеет решающее значение для достижения широкого спектра поглощения и максимального поглощения падающих фотонов и может вызвать синергетический эффект в оптических, энергетических и структурных свойствах полимеров. Таким образом, многие важные факторы, такие как поглощение, энергии уровней ВЗМО/НСМО, дырочная подвижность, растворимость и совместимость Д–А сополимеров, можно тщательно подобрать путем использования второго акцепторного фрагмента через Д–А1–Д–А2 подход. Однако удачных примеров нерегулярных терполимеров с широкими спектрами поглощения и высокой эффективностью немного [11, 12]. Кроме того, сравнение нерегулярных терполимеров различного состава с исходными бинарными полимерами производится довольно редко. Тем не менее такие исследования имеют решающее значение для понимания композиционного влияния нерегулярных сопряженных терполимеров на эффективность ПСФ.

В этой работе мы сообщаем о серии новых нерегулярных терполимеров, в которых дикетопирроло[3,4-*c*]пиррол (DPP) и бис(4,5-додецитиофен-2-ил)-[1,2,5]тиадиазол[3,4-*i*]дитиено[3,2-*a*:2',3'-*c*]феназин (DF) используются в качестве электронно-акцепторных единиц в тройных сополимерах Д–А1–Д–А2 типа, обладающих широким спектром поглощения в диапазоне от 300 до 1100 нм. Сочетание двух различных электронно-акцепторных единиц DPP и DF может быть перспективным для получения светопоглощения в широкой области спектра из-за значительной разницы электронно-акцепторных способностей А1 и А2 групп. Предложенная стратегия с применением тройных сополимеров может являться эффективным подходом к получению терполимеров с улучшенными фотофизическими характеристиками благодаря синергетическому эффекту, вызванному разницей электронно-акцепторных свойств используемых акцепторных фрагментов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтетический путь получения исходных бинарных **P(BT-DPP)**, **P(BT-DF)** и тройных сополимеров **P(BT-DPP3-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF3)** представлен на схеме 1.

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-*c*]пиррол-1,4(2*H*,5*H*)-дион **M2**, 2,5-дибром-8,12-бис(4,5-дидодецилтиофен-2-ил)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*i*]дитиено[3,2-*a*:2',3'-*c*]-феназин **M3** были синтезированы в соответствии с методиками, предложенными в литературе [13–15]. Нерегулярные тройные сополимеры поли{[2-додецилбензо[1,2-*b*:3,4-*b*':6,5-*b*'']тритиофен-5,8-диил]-со-[(2,5-бис(2-этилгексил)пирроло[3,4-c]пиррол-1,4(2*H*,5*H*)-дион-3,6-диил)бис(тиофен-5,2-диил)]-со-[8,12-бис(4,5-дидодецилтиофен-2-ил)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*i*]-дитиено[3,2-*a*:2',3'-*c*]феназин-2,5-диил]} **P(BT-DPP3-DF1), P(BT-DPP1-DF1), P(BT-DPP1-DF3)** синтезировали реакцией кросс-сочетания Стилле сополимеризацией трех мономеров **M1**, **M2** и **M3** в различных мольных соотношениях в присутствии $Pd(PPh_3)_4$ в качестве катализатора. Для исследования влияния состава нерегулярных терполимеров на их свойства были синтезированы три терполимера **P(BT-DPP3-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF3)**, с различными мольными соотношениями акцепторных мономеров **M2**:**M3** (0.75 : 0.25, 0.50 : 0.50 и 0.25 : 0.75). Для сравнения были также синтезированы исходные бинарные

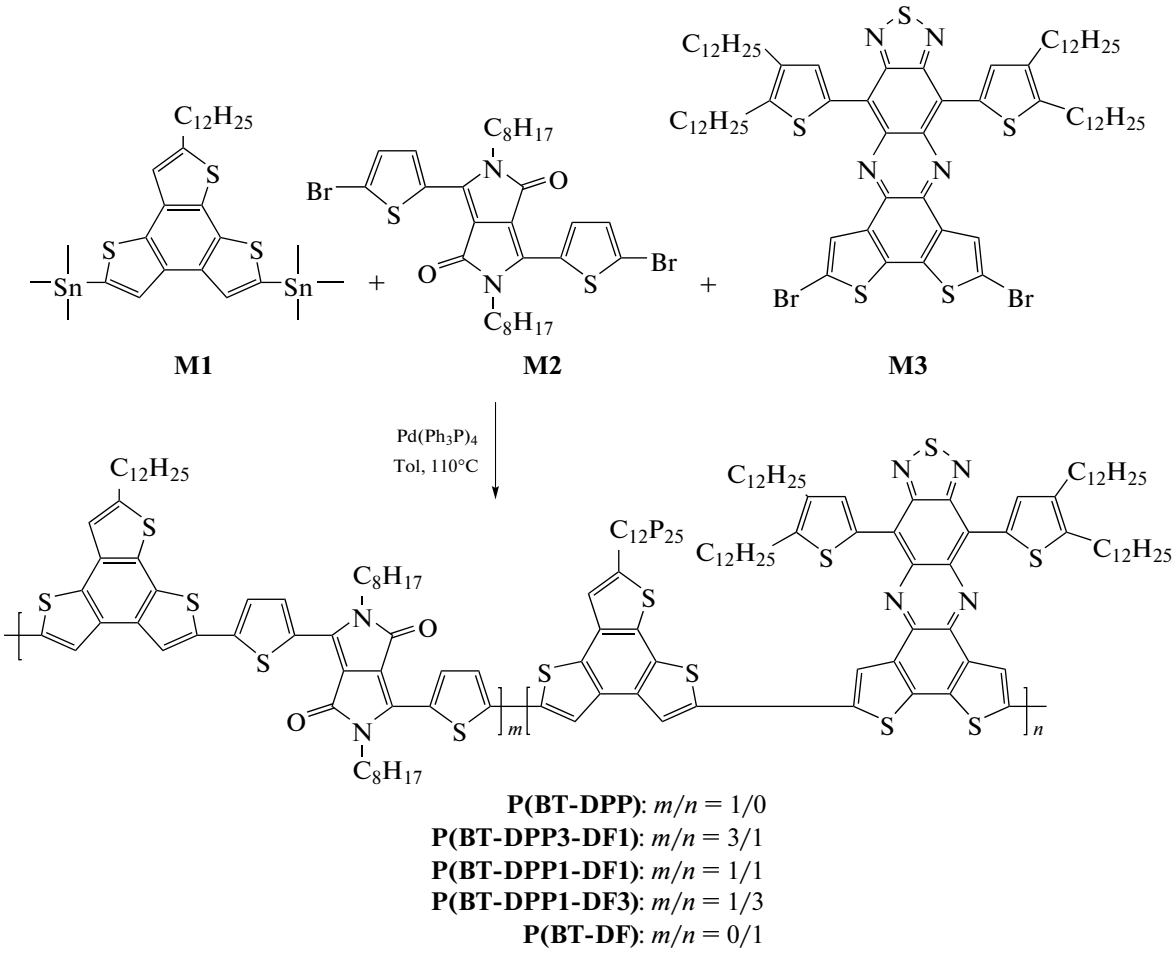

Схема 1. Схема получения нерегулярных терполимеров **P(BT-DPP3-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF1)** и **P(BT-DPP1-DF3)**.

сополимеры **P(BT-DPP)** и **P(BT-DF)**, содержащие только одну акцепторную единицу DPP (A1) или DF (A2) соответственно. Все полимеры умеренно растворимы в органических растворителях, таких как хлороформ, хлорбензол и *о*-дихлорбензол. Для определения фактического соотношения звеньев **M2** и **M3** терполимеры были охарактеризованы с помощью элементного анализа и спектроскопии ^{1}H ЯМР. Сигналы ароматических и алифатических протонов в спектрах ^{1}H ЯМР являются очень уширенными и имеют малую интенсивность, что, по-видимому, связано с недостаточной растворимостью терполимеров. В связи с этим четко измерить соотношение интенсивностей сигналов не удалось. Тем не менее данные элементного анализа полимеров хорошо согласуются с предлагаемой структурой.

Молекулярные массы M_n, M_w и индекс полидисперсности (PDI) сополимеров определяли с помощью гель-проникающей хроматографии (ГПХ), используя *о*-дихлорбензол в качестве элюента, а полистирол в роли стандарта. Все сополимеры обладают близкими величинами M_n, которые варьируются в диапазоне 17.1–27.1 кДа с узкой полидисперсностью 1.25–1.63, что позволило сопоставить их характеристики (табл. 1).

Термические свойства сополимеров **P(BT-DPP3-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF1)** и **P(BT-DPP1-DF3)** исследованы с помощью термогравиметрического анализа (ТГА). Все тройные сополимеры продемонстрировали высокую термостабильность. Температура, при которой достигается 5%-я потеря массы, равна 330–385°C, что достаточно для их использования в ПСФ и других электронных устройствах (рис. 1, табл. 1).

Спектры поглощения полимеров в растворе хлороформа и тонких пленках показаны на рис. 2, а соответствующие данные приведены в табл. 2. В спектрах всех терполимеров **P(BT-DPP3-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF3)** присутствуют две и более полос поглощения в диапазоне от 300 до 1100 нм, что является особенностью Д–А полимеров. Кроме того, полосы поглощения этих же терполимеров в пленках заметно шире, чем в растворах, благодаря более сильной агрегации между цепями. Значения оптической ширины за-

Таблица 1. Некоторые характеристики полимеров **P(BT-DPP)**, **P(BT-DPP3-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF3)** и **P(BT-DF)**

Полимер (m : n)	Выход, %	M_n, кДа	M_w, кДа	PDI, M_w/M_n	$T_{5\%}$[a], °C
P(BT-DPP) (1 : 0)	85	17.1	27.0	1.58	385
P(BT-DPP3-DF1) (3 : 1)	80	21.0	33.5	1.60	338
P(BT-DPP1-DF1) (1 : 1)	79	27.1	44.3	1.63	352
P(BT-DPP1-DF3) (1 : 3)	83	26.5	33.0	1.25	352
P(BT-DF) (0 : 1)	86	21.5	33.1	1.54	330

[a] Температура 5%-й потери массы в атмосфере аргона.

Таблица 2. Оптические и электрохимические свойства полимеров **P(BT-DPP)**, **P(BT-DPP3-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF3)** и **P(BT-DF)**

Полимер	$\lambda_{макс}$(р-р)[а], нм	$\lambda_{макс}$ (пленка)[б], нм	$E_{ВЗМО}$, эВ	$E_{НСМО}$[в], эВ	$E_g^{опт}$[г], эВ
P(BT-DPP) (1 : 0)	389, 626	390, 659, 726	–5.19	–3.87	1.32
P(BT-DPP3-DF1) (3 : 1)	358, 642, 701	361, 647, 711	–5.22	–4.07	1.15
P(BT-DPP1-DF1) (1 : 1)	361, 621, 704	365, 648, 709	–5.23	–4.09	1.14
P(BT-DPP1-DF3) (1 : 3)	358, 411, 638, 698	358, 411, 640, 701, 918	–5.28	–4.16	1.12
P(BT-DF) (0 : 1)	359, 443, 868	361, 462, 890	–5.30	–4.17	1.13

[а] В разбавленном растворе хлороформа. [б] Тонкая пленка, полученная спин-коутингом из хлороформа. [в] $E_{НСМО} = E_{ВЗМО} - E_g^{опт}$.
[г] Оптическая ширина запрещенной зоны, найденная по краю поглощения в пленках согласно уравнению $E_g^{опт} = 1240/\lambda_{кр}$.

прещенной зоны **P(BT-DPP3-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF1)** и **P(BT-DPP1-DF3)** были определены по краю поглощения пленок и равны 1.32, 1.15, 1.14, 1.12 и 1.13 эВ соответственно. Увеличение мольной доли фрагмента DF в полимерной цепи вызвало появление новых полос поглощения в диапазоне 300–600 и 700–1100 нм, что можно отнести к внутримолекулярному переносу заряда (ВМПЗ) между фрагментами BT и DF. С другой стороны, интенсивность полосы поглощения ВМПЗ от BTT к DPP в интервале 500–900 нм постепенно снижается по мере роста мольной доли фрагмента DF. По сравнению с исходными бинарными полимерами P(DN-DPP) и P(BT-DF) у терполимеров **P(BT-DPP3-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF3)** на спектрах в диапазоне 300–1100 нм наблюдалась широкая зона поглощения, что указывает на то, что включение двух различных электронно-акцепторных единиц в основную цепь полимеров является эффективным методом расширения спектра поглощения и влияния на ширину запрещенной зоны полимеров.

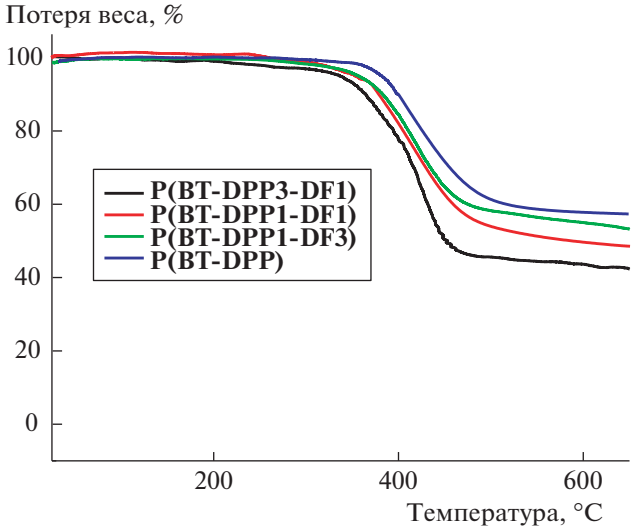

Рис. 1. Кривые ТГА полимеров **P(BT-DPP)**, **P(BT-DPP3-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF3)** и **P(BT-DF)** в атмосфере аргона при скорости сканирования 20°C мин$^{-1}$.

Для изучения окислительно-восстановительных свойств и определения энергий уровней ВЗМО/НСМО терполимеры были исследованы методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Величины энергии ВЗМО были оценены по потенциалу начала окисления ($E_{нач}^{окс}$) на вольтамперограммах (рис. 3) согласно уравнению $E_{ВЗМО} = -(E_{нач}^{окс} + 4.44)$ (эВ). Энергии НСМО были рассчитаны с помощью уравнения $E_{НСМО} = E_{ВЗМО} + E_g^{опт}$, где $E_g^{опт}$ – оптическая ширина запрещенной зоны полимера (табл. 2). Величины $E_{ВЗМО}$

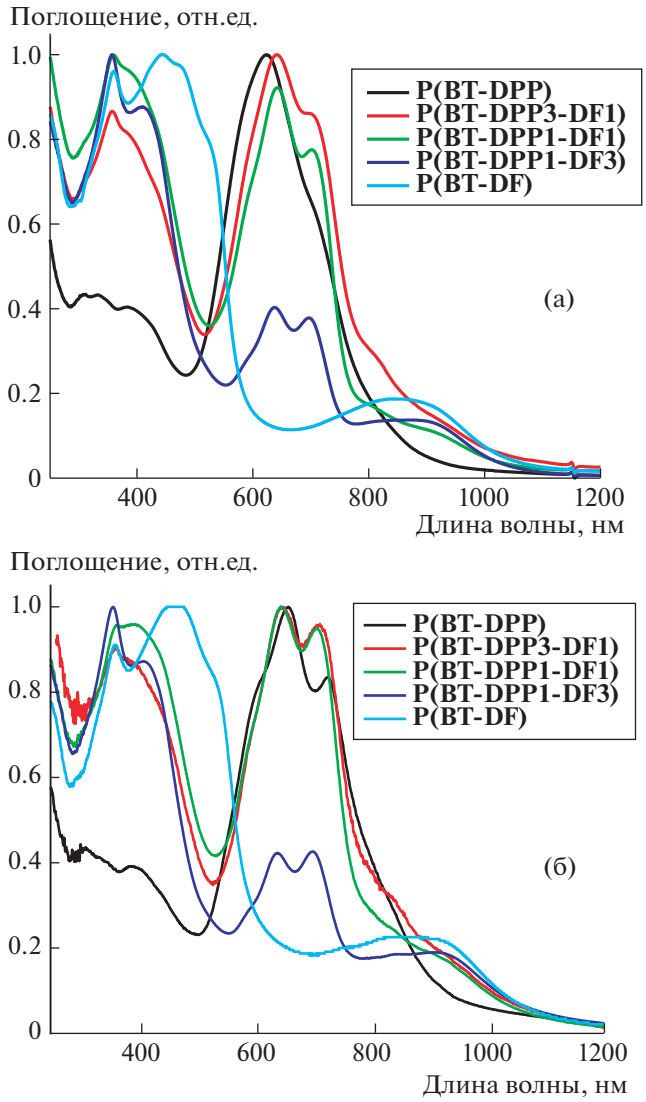

Рис. 2. Нормированные спектры поглощения полимеров **P(BT-DPP)**, **P(BT-DPP3-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF3)** и **P(BT-DF)** в хлороформе (а) и в пленках (б).

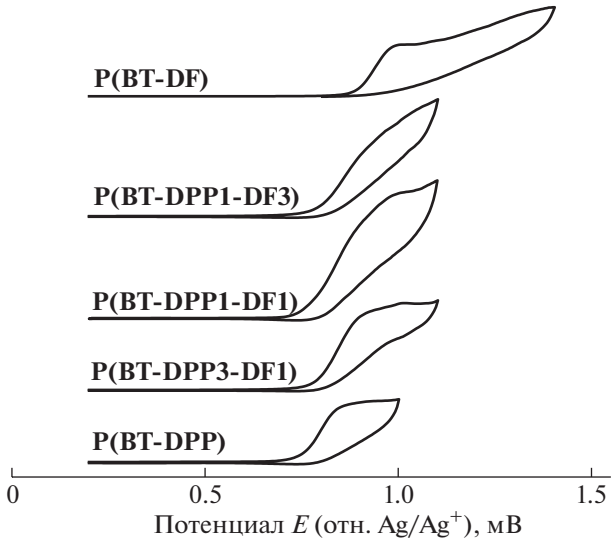

Рис. 3. Циклические вольтамперограммы окисления полимеров **P(BT-DPP)**, **P(BT-DPP3-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF3)** и **P(BT-DF)** при сканировании со скоростью 100 мВ $с^{-1}$.

терполимеров **P(BT-DPP)**, **P(BT-DPP3-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF3)** и **P(BT-DF)** составляют –5.19, –5.22, –5.23 –5.28 и –5.30 эВ соответственно, и варьировалась в зависимости от степени ВМПЗ, которая, в свою очередь, зависела от соотношения фрагментов DPP и DF, обладающих различными электронно-акцепторными способностями. Энергии ВЗМО терполимеров монотонно уменьшались с увеличением мольной доли DF в полимерной цепи, в то время как энергии НСМО оставались почти неизменными (около –4.10 эВ), что может благоприятствовать повышению напряжения холостого хода и переносу зарядов от полимера к производным фуллерена $PC_{71}BM$ в фотоэлементах на основе данных терполимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ^{1}H ЯМР регистрировали на спектрометре “Bruker AVANCE” (США) 500 МГц в $CDCl_3$. Элементный анализ проводили на анализаторе “Elementar Vario EL III” (Германия). Молекулярные массы полимеров определяли с помощью гельпроникающей хроматографии (ГПХ) на приборе “Waters 1515” (США) с *о*-дихлорбензолом в качестве элюента и полистиролом в роли эталонного стандарта. Термостойкость полимеров определяли методом термогравиметрического анализа (ТГА) при скорости нагревания 20°С $мин^{-1}$ на приборе “Netzsch STA 449C” (Германия). Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре “Hitachi U-4100” (Япония). Электрохимические исследования методом ЦВА осуществляли на потенциостате “Autolab” (Нидерланды/Швейцария) с использованием 0.1 М Bu_4NPF_6 в качестве электролита в растворе ацетонитрила при скорости сканирования 100 мВ $с^{-1}$. Потенциалы измеряли относительно электрода сравнения Ag/AgCl. Электрод Fe/Fe^+ был использован в качестве внутреннего стандарта. Все растворители, использованные для синтеза, были очищены и высушены в соответствии со стандартными методиками. Все реагенты приобретены в Sigma-Aldrich (США) и использовались без дальнейшей очистки. Хроматографию проводили на силикагеле (200–300 меш). Мономеры 5,8-бис(триметилстаннил)-2-додецилбензо[1,2-*b*:3,4-*b*':6,5-*b*"]тритио-

фен **M1**, 3,6-бис(5-бромтиофен-2-ил)-2,5-бис(2-этилгексил)пирроло[3,4-*c*]пиррол-1,4(2*H*,5*H*)-дион **M2**, 2,5-дибром-8,12-бис(4,5-дидодецилтиофен-2-ил)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*i*]дитиено[3,2-*a*:2',3'-*c*]феназин **M3** были синтезированы в соответствии с методиками, предложенными в литературе [13–15].

Синтез поли{[2-додецилбензо[1,2-b:*3,4*-b':*6,5-b"]тритиофен-5,8-диил]-альт-[(2,5-бис(2-этилгексил))пирроло[3,4*-c*]пиррол-1,4(2H,5H)-дион-3,6-диил)-бис(тиофен-5,2-диил)]}* **P(DT-DPP)**. В трехгорлую колобу емкостью 50 мл, снабженную обратным холодильником, вводом для аргона и магнитной мешалкой, помещали мономеры **M1** (0.3702, 0.5 ммоль), **M2** (0.3413 г, 0.5 ммоль) и 14 мл толуола. Раствор продували аргоном в течение 20 мин, после чего в реакционную смесь добавляли $Pd(Ph_3P)_4$ (27 мг, 0.023 ммоль) и кипятили 48 ч. После охлаждения до комнатной температуры содержимое колбы медленно выливали в метанол (400 мл). Полимер очищали экстракцией на аппарате Сокслета, последовательно промывая метанолом, гексаном и хлороформом. Получен темно-фиолетовый порошок с выходом 0.40 г, 85%. ^{1}H ЯМР (500 МГц, $CDCl_3$, δ, м. д.): 9.40–6.50 (уш., Ar), 5.20–2.70 (уш., CH_2), 2.25–0.45 (уш., Alk). Вычислено для $C_{54}H_{66}N_2S_5O_2$, %: C 69.33, H 7.11, N 3.00, S 17.14; Найдено, %: C 68.94, H 7.04, N 3.17, S 16.94.

Синтез поли{[2-додецилбензо[1,2-b:*3,4*-b':*6,5-b"]тритиофен-5,8-диил]-со-[(2,5-бис(2-этилгексил)пирроло[3,4-c]пиррол-1,4(2H,5H)-дион-3,6-диил)-бис(тиофен-5,2-диил)]-со-[8,12-бис(4,5-дидодецилтиофен-2-ил)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4*-i]дитиено[3,2*-a:*2',3'*-c*]феназин-2,5-диил]}* **P(BT-DPP3-DF1)**. Синтез проводили в соответствии с процедурой, описанной выше для полимера **P(BT-DPP)** с использованием смеси **M1** (0.3702 г, 0.5 ммоль), **M2** (0.2560 г, 0.375 ммоль) и **M3** (0.1682, 0.125 ммоль). Получен темно-фиолетовый порошок с выходом 0.44 г, 80%. ^{1}H ЯМР (500 МГц, $CDCl_3$, δ, м. д.): 8.40–6.50 (уш., Ar), 4.30–2.70 (уш., CH_2), 2.24–0.45 (уш., Alk). Вычислено для $(C_{54}H_{66}N_2S_5O_2)_{0.75}(C_{96}H_{132}N_4S_8)_{0.25}$, %: C 70.35, H 7.55, N 3.18, S 16.74. Найдено, %: C 70.07, H 7.33, N 3.10, S 15.88.

Синтез поли{[2-додецилбензо[1,2-b:*3,4*-b':*6,5-b"]тритиофен-5,8-диил]-со-[(2,5-бис(2-этилгексил)пирроло[3,4*-c*]пиррол-1,4(2H,5H)-дион-3,6-диил)-бис(тиофен-5,2-диил)]-со-[8,12-бис(4,5-дидодецилтиофен-2-ил)- [1,2,5]тиадиазоло[3,4*-i]дитиено[3,2*-a:*2',3'*-c*]феназин-2,5-диил]}* **P(BT-DPP1-DF1)**. Синтез проводили в соответствии с процедурой, описанной выше для полимера **P(BT-DPP)**, для чего использовали смесь **M1** (0.3702 г, 0.5 ммоль), **M2** (0.1707 г, 0.25 ммоль) и **M3** (0.3364 г, 0.25 ммоль). Получен твердый продукт черного цвета с выходом 0.50 г, 79%. ^{1}H ЯМР (500 МГц, $CDCl_3$, δ, м. д.): 9.40–6.00 (уш., Ar), 4.70–2.70 (уш., CH_2), 2.35–0.45 (уш., Alk). Вычислено для $(C_{54}H_{66}N_2S_5O_2)_{0.5}(C_{96}H_{132}N_4S_8)_{0.5}$, %: C 71.10, H 7.87, N 3.32, S 16.45. Найдено, %: C 70.84, H 7.49, N 3.15, S 16.04.

Синтез поли{[2-додецилбензо[1,2-b:*3,4*-b':*6,5-b"]тритиофен-5,8-диил]-со-[(2,5-бис(2-этилгексил)пирроло[3,4*-c*]пиррол-1,4(2H,5H)-дион-3,6-диил)-бис(тиофен-5,2-диил)]-со-[8,12-бис(4,5-дидодецилтиофен-2-ил)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4*-i]дитиено[3,2*-a:*2',3'*-c*]феназин-2,5-диил]}* **P(BT-DPP1-DF3)**. Синтез проводили в соответствии с процедурой, описанной выше для **P(BT-DPP)**, с использованием смеси **M1** (0.3702 г, 0.5 ммоль), **M2** (0.0853 г, 0.125 ммоль) и **M3** (0.5047 г, 0.375 ммоль). Получен твердый продукт черного цвета с выходом 0.59 г, 83%. ^{1}H ЯМР (500 МГц, $CDCl_3$, δ, м. д.): 9.40–6.00 (уш., Ar), 4.30–2.80 (уш., CH_2), 2.75–0.45 (уш., Alk). Вычислено для $(C_{54}H_{66}N_2S_5O_2)_{0.25}(C_{96}H_{132}N_4S_8)_{0.75}$, %: C 71.67, H 8.12, N 3.42, S 16.22. Найдено, %: C 71.22, H 7.92, N 3.23, S 15.87.

Синтез поли{[2-додецилбензо[1,2-b:*3,4*-b':*6,5-b"]тритиофен-5,8-диил]-альт-[8,12-бис(4,5-дидодецилтиофен-2-ил)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4*-i]дитиено[3,2*-a:*2',3'*-c*]феназин-2,5-диил]}* **P(BT-DF)**. Синтез проводили в соответствии с процедурой, описанной выше для **P(BT-DPP)**, для чего использовали смесь **M1** (0.4423 г, 0.5 ммоль) и **M3** (0.6729 г, 0.5 ммоль). Получен твердый продукт черного цвета с выходом 0.69 г, 86%. ^{1}H ЯМР (500 МГц, $CDCl_3$, δ, м. д.): 9.40–6.50 (уш., Ar), 4.70–2.80 (уш., CH_2), 2.75–0.45 (уш., Alk). Вычислено для $(C_{96}H_{132}N_4S_8)_n$, %: C 72.13, H 8.32, N 3.50, S 16.05. Найдено, %: C 71.91, H 8.21, N 3.31, S 15.81.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сополимеризацией одного электронно-донорного алкилзамещенного бензотритиофена (BT) и двух электронно-электроноакцепторных единиц DPP и DF синтезирована серия новых нерегулярных терполимеров **P(BT-DPP3-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF3)**. Влияние мольного соотношения акцепторных фрагментов DPP/DF в полимерной цепи на термические, фотофизические и электрохимические свойства полимеров изучены при помощи термогравиметрического анализа, спектроскопии в УФ- и видимой областях и циклической вольтамперометрии. Оптическое поглощение нерегулярных терполимеров легко контролируется варьированием мольных соотношений DPP и DF фрагментов: увеличение мольной доли DF вызывало появление полос поглощения в области 300–600 и 600–1100 нм, в то время как рост мольной доли DPP приводил к более сильному поглощению в области 600–900 нм. Таким образом, показано, что терполимеры

P(BT-DPP3-DF1), **P(BT-DPP1-DF1)** и **P(BT-DPP1-DF3)** обладают широким и интенсивным поглощением, охватывающим спектральный диапазон от 350 до 1100 нм. По сравнению с исходными бинарными полимерами **P(BT-D)** и **P(BT-DF)**, оптические свойства статистических терполимеров **P(BT-DPP3-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF3)** зависят от мольного соотношения групп DPP/DF в полимерной цепи. Увеличение мольной доли DF вызывало рост поглощения при 350–500 и 600–1100 нм, в то время как более высокое содержание DPP приводило к более интенсивному поглощению в диапазоне 600–900 нм и понижению интенсивности поглощения при 350–600 нм. С повышением мольной доли DF энергии ВЗМО постепенно понижались от –5.19 до –5.30 эВ. При этом происходило уменьшение ширины запрещенной зоны и смещение максимумов поглощения терполимеров **P(BT-DPP3-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF1)** и **P(BT-DPP1-DF3)** в красную область. Полученные результаты показали, что разработанные нерегулярные терполимеры обладают значительным потенциалом для увеличения фототока и эффективности полимерных солнечных фотоэлементов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 18-53-80066, № 18-29-23004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *He Z., Xiao B., Liu F., Wu H., Yang Y., Xiao S., Wang C., Russell T.P., Cao Y.* Single junction polymer solar cells with high efficiency and photovoltiage // Nat. Photonics. 2015. V. 9. P. 174–179. https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.6
2. *Yuan J., Zhang Y., Zhou L., Zhang G., Yip H.-L., Lau T.-K., Lu X., Zhu C., Peng H., Johnson P.A., Leclerc M., Cao Y., Ulanski J., Li Y., Zou Y.* Single-junction organic solar cell with over 15% efficiency using fused-ring acceptor with electron-deficient core // Joule. 2019. V. 3. P. 1140–1151. https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.01.004
3. *Zheng Z., Awartani O.M., Gautam B., Liu D., Qin Y., Li W., Bataller A., Gundogdu K., Ade H., Hou J.* Efficient charge transfer and fine-tuned energy level alignment in a THF-processed fullerene-free organic solar cell with 11.3% efficiency. Adv. Mater. 2017. V. 29. 1604241. https://doi.org/10.1002/adma.201604241
4. *Yang Y., Chen W., Dou L., Chang W.H., Duan H.S., Bob B., Li G., Yang Y.* High-performance multiple-donor bulk heterojunction solar cells // Nat. Photonics. 2015. V. 9. P. 190–198. https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.9
5. *Dang D., Chen W., Himmelberger S., Tao Q., Lundin A., Yang R., Zhu W., Salleo A., Müller C., Wang E.* Enhanced photovoltaic performance of indacenodithiophene-quinoxaline copolymers by side-chain modulation // Adv. Energy Mater. 2014. V. 4. P. 1400680. https://doi.org/10.1002/aenm.201400680
6. *Janssen R.A.J., Nelson J.* Factors limiting device efficiency in organic photovoltaics // Adv. Mater. 2013. V. 25. 1847–1858. https://doi.org/10.1002/adma.201202873
7. *Che X., Li Y., Qu Y., Forrest S.R.* High fabrication yield organic tandem photovoltaics combining vacuum- and solution-processed subcells with 15% efficiency // Nat. Energy. 2018. V. 3. P. 422–427. https://doi.org/10.1038/s41560-018-0134-z
8. *Liu T., Luo Z., Chen Y., Yang T., Xiao Y., Zhang G., Ma R., Lu X., Zhan C., Zhang M., Yang C., Li Y., Yao J., Yan H.* A Non-fullerene acceptor with 1000 nm absorption edge enables ternary organic solar cells with improved optical and morphological properties and efficiencies over 15% // Energy Environ. Sci. 2019. V. 12. P. 2529–2536. https://doi.org/10.1039/C9EE01030K
9. *Huo L., Xue X., Liu T., Xiong W., Qi F., Fan B., Xie D., Liu F., Yang C., Sun Y.* Subtle side chain engineering of random terpolymers for high performance organic solar cells // Chem. Mater. 2018. V. 30. P. 3294–3300. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00510
10. *Duan C., Gao K., van Franeker J.J., Liu F., Wienk M.M., Janssen R.A.J.* Toward practical useful polymers for highly efficient solar cells via a random copolymer approach // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. P. 10782–10785. https://doi.org/10.1021/jacs.6b06418
11. *An Y., Oh J., Chen S., Lee B., Lee S.M., Han D., Yang C.* Effects of incorporating different chalcogenophene comonomers into random acceptor terpolymers on the morphology and performance of all-polymer solar cells // Polym. Chem. 2018. V. 9. P. 593–602. https://doi.org/10.1039/C7PY01907F
12. *Kim J.Y., Park S., Lee S., Ahn H., Joe S.Y., Kim B.J., Son H.J.* Low temperature processable high performance D–A-type random copolymer for nonfullerene polymer solar cells and application to flexible devices // Adv. Energy Mater. 2018. V. 8. 180160. https://doi.org/10.1002/aenm.201801601
13. *Keshtov M.L., Khokhlov A.R., Kuklin S.A., Chen F., Koukaras E.N., Sharma G.D.* New D-A1–D-A2-type regular terpolymers containing benzothiadiazole and benzotrithiophene acceptor units for photovoltaic application // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. P. 32998–33009. https://doi.org/10.1021/acsami.6b08802
14. *Yi Z., Wang S., Liu Y.* Design of high-mobility diketopyrrolopyrrole-based π-conjugated copolymers for organic thin-film transistors // Adv. Mater. 2015. V. 27. P. 3589–3606. https://doi.org/10.1002/adma.201500401

15. *Keshtov M.L., Kuklin S.A., Konstantinov I.O., Ostapov I.E., Makhaeva E.E., Nikolaev A.Yu., Xie Zh., Zou Y., Sharma G.D.* Random D1–A1–D1–A2 terpolymers based on diketopyrrolopyrrole and benzothiadiazole-quinoxaline (BTQx) derivatives for high-performance polymer solar cells // New J. Chem. 2019. V. 43. P. 5325–5334. https://doi.org/10.1039/C8NJ05905E

NEW RANDOM TRIPLE COPOLYMERS BASED ON BIS(4,5-DIDODECYL-THIOPHENE-2-YL)-[1,2,5]THIADIAZOLO-[3,4-*i*]DITHIENO[3,2-*a*:2',3'-*c*]-PHENAZINE WITH CONFIGURABLE WIDE ABSORPTION AS A PROMISING ACTIVE LAYER FOR ORGANIC SOLAR CELLS

M. L. Keshtov[a,#], S. A. Kuklin[a], Academician of the RAS A. R. Khokhlov[a,b], D. Yu. Godovsky[a], I. O. Konstantinov[a], I. E. Ostapov[a,b], Zh. Xie[c], and G. D. Sharma[d]

[a] *A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

[b] *M.V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, 119991 Moscow, Russian Federation*

[c] *Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 130022 Changchun, China*

[d] *The LNM Institute for Information Technology, Department of Physics, Jamdoli, Jaipur, India*

[#] *E-mail: keshtov@ineos.ac.ru*

A series of new random terpolymers has been synthesized by copolymerization of one electron-donor alkyl-substituted benzodithiophene and two electron-acceptor units, diketopyrrolopyrrole (DPP) and bis(4,5-dodecylthiophene-2-yl)-[1,2,5]thiadiazol[3,4-*i*]-dithieno[3,2-*a*:2',3'-*c*] phenazine (DF). The influence of the DPP/DF ratio on the thermal, optoelectronic and electrochemical properties of terpolymers was investigated using thermogravimetric analysis, UV–VIS spectroscopy, and cyclic voltammetry. The optical properties of the synthesized terpolymers were controlled by varying the DPP/DF ratio. An increase in the molar fraction of DF in the polymer chains caused an increase in absorption between 300–600 and 600–1100 nm, while an increase in the molar fraction of DPP led to stronger absorption in the range 600–900 nm and a decrease in absorption intensity in the range 350–600 nm. Terpolymers exhibited broad and intense absorption, covering the spectral range from 300 to 1100 nm. The results obtained demonstrate that random terpolymers with complementary absorption spectra have great potential for increasing the photocurrent and efficiency of polymer solar cells.

Keywords: ternary random copolymer, absorption spectrum, solar cells