

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

УДК 661.7;547.1

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЧЕРЕДУЮЩИХСЯ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 4Н-ЦИКЛОПЕНТА [2,1-*b*:3,4-*b'*]ДИТИОФЕНА И 4Н-ДИТИЕНО[3,2-*b*:2',3'-*d*]СИЛОЛА

© 2019 г. Ф. В. Дроздов^{a,*}, Н. М. Сурия^a, С. М. Перегудова^b, В. А. Труханов^c,
П. В. Дмитрияков^d, С. Н. Чвалун^{a,d}, Д. Ю. Парашук^c, С. А. Пономаренко^{a,e}

^a Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70, Россия

^b Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119334 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

^c Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Физический факультет
119991 Москва, Ленинские горы 1, стр. 62, Россия

^d Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”
123098 Москва, пл. Академика Курчатова 1, Россия

^e Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы 1, стр. 3, Россия

* e-mail: fedor.drozдов@gmail.com

Поступила в редакцию 18.04.2018 г.

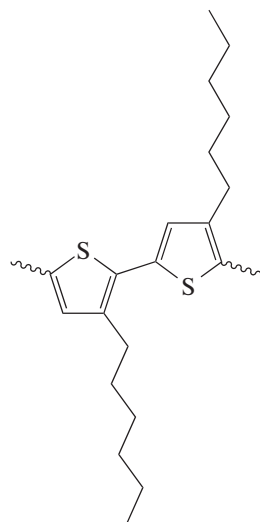
После доработки 11.09.2018 г.

Принята в печать 25.09.2018 г.

Представлен синтез и сравнение свойств серии сополимеров на основе 4Н-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофена и 4Н-дитиено[3,2-*b*:2',3'-*d*]силола, полученных с использованием прямого С–Н арилирования и кросс-сочетания в условиях реакции Сузуки. Химическое строение сополимеров доказано методами ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C, молекулярно-массовые характеристики определены методом ГПХ. Исследования спектров поглощения полученных сополимеров в разбавленных растворах и тонких пленках показали, что они поглощают свет в широком диапазоне видимого спектра (300–800 нм). По данным цикловольтамперометрии оценены уровни граничных молекулярных орбиталей – высшей занятой и нижней свободной, а также ширина запрещенной зоны, которая находится в диапазоне 1.4–1.9 эВ. С использованием полученных сополимеров в качестве донорных компонентов активного слоя изготовлены образцы солнечных фотоэлементов и исследованы их фотовольтаические свойства.

DOI: 10.1134/S2308113919010030

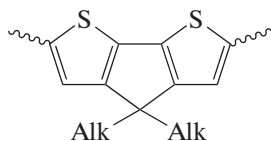
Важнейшая задача современной полимерной фотовольтаики – разработка эффективных донорных компонентов, в роли которых могут выступать сопряженные полимеры. Одним из первых тиофеносодержащих полимеров, до сих пор широко используемых в качестве донорного компонента в фотовольтаике, является поли(3-гексил)тиофен (ПГТ)



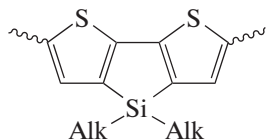
Фотоэлементы на его основе демонстрировали эффективность преобразования солнечного света до 3.6% [1], однако, несмотря на многочисленные попытки увеличить эффективность таких фотоэлементов, значения КПД фотовольтаических ячеек на основе ПГТ находятся около 6.0–7.7% [2, 3]. Данный факт в случае ПГТ можно объяснить как достаточно узким спектром поглощения этого полимера по сравнению со спектром солнечного излучения, так и высоколежащим уровнем ВЗМО, что ограничивает напряжение холостого хода V_{oc} фотоэлемента, которое для ПГТ, как правило, не превышает 0.6 В.

Большое число публикуемых в последнее время работ по фотовольтаике посвящено синтезу нового поколения узкозонных сополимеров, содержащих чередующиеся донорные и акцепторные звенья [4–9]. Такое строение полимерной цепи позволяет повысить эффективность преобразования солнечного света фотоэлементов на основе данного типа полимеров путем более точного подбора энергетических уровней сополимера относительно фуллеренового акцепторного компонента фотоэлемента за счет увеличения плотности тока короткого замыкания $J_{кз}$ и улуч-

шения спектральных характеристик полимера. Стоит отметить, что 4Н-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен (ЦПДТ)



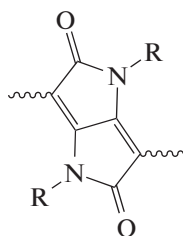
и его структурный аналог – 4Н-дитиено[3,2-*b*:2',3'-*d*]силол (ДТС)



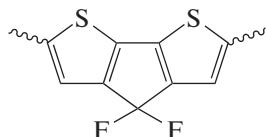
можно рассматривать как аналог мономерного звена регioreгулярного политиофена ПГТ, в котором каждая пара тиофеновых колец жестко связана друг с другом в аннелированные структуры.

Из-за плоской структуры, производные ЦПДТ и его аналоги обладают пониженным окислительным потенциалом, что служит причиной уменьшения ширины запрещенной зоны E_g и смещения края спектров поглощения в красную область спектра, где испускаемая солнцем световая энергия максимальна. Именно поэтому среди исследованных тиофенсодержащих соединений циклопентадитиофеновые структуры стали одними из перспективных донорных фрагментов для получения сопряженных полимеров [10–13].

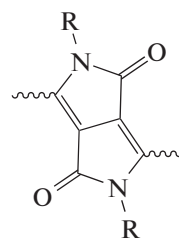
В настоящей работе была получена серия новых сополимеров на основе донорных блоков ЦПДТ и ДТС. В качестве акцепторных звеньев для чередующихся сополимеров были выбраны гетероциклические соединения с сильными электроноакцепторными свойствами: изо-пирроло[3.2-*b*]пиррол-2,5-дион (ИДПП)



(R – арил, алкил) и 4,4-дифтор-4Н-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен (ДФЦПДТ).



Фрагмент ИДПП, как и его аналог дикетопирроло[3.4-*c*]пиррол (ДПП),



где R – арил, алкил, широко используемый в фотовольтаике [14–19], обладает высокой электроноакцепторной способностью. Это является важным фактором для получения эффективных донорно-акцепторных сополимеров. Однако синтез молекулы ИДПП намного проще, чем ДПП, что делает его более привлекательным для возможного применения в фотовольтаике.

В качестве еще одного акцепторного блока был выбран ДФЦПДТ. За счет присутствия дифторметилового фрагмента в структуре ЦПДТ, характер данного блока меняется с донорного на акцепторный. Такой выбор обусловлен тем, что сополимеры на основе ДФЦПДТ, полученные нами ранее, обладали перспективными фотовольтаическими свойствами [20].

В работе были синтезированы три сополимера с акцепторным блоком ИДПП, которые содержали в качестве донорного блока ЦПДТ, битиофен (2Т) как структурный аналог блока ЦПДТ и квартиофеновый (4Т) блок для сравнения оптических и электрохимических свойств, а также четыре сополимера с акцепторным блоком ДФЦПДТ с донорными блоками ЦПДТ и ДТС. Сополимеры на основе ИДПП были получены по методу прямого С–Н арилирования, который, как описано в литературе, позволяет синтезировать сополимеры с высокой молекулярной массой [21–24], а сополимеры на основе ДФЦПДТ получали по реакции кросс-сочетания Сузуки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.5 М растворы *n*-BuLi в гексане, 2-бромтиофен, N-бромсукцинимид, бром, гидразин гидрат, 2-изопропоксид-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан, цитронеллол, 2-этилгексилбромид, пивалиновую кислоту, N,N-диметилкарбамоилхлорид, 1,1'-*бис*(дифенилфосфино)ферроцен] палладий(II) дихлорид Pd(dppf)Cl₂, *тетракис*(трифенилфосфин) палладий(0) Pd(PPh₃)₄, ацетат палладия (II) Pd(OAc)₂ (“Aldrich”) использовали без дополнительной очистки. Растворителями служили диэтиловый эфир (х.ч.), ТГФ (х.ч.), толуол (ч.д.а.), гексан (х.ч.), ДМФА (ч.), дихлорметан (х.ч.) и этанол (ч.). ТГФ и диэтиловый эфир сушили над гидридом кальция и перегоняли в токе аргона. ДМФА и тетраметилэтилендиамин суши-

ли оксидом бария и перегоняли под вакуумом. Дихлорметан сушили кипячением с оксидом фосфора (V) и перегоняли в токе аргона. Остальные растворители перегоняли на роторном вакуумном испарителе непосредственно перед использованием. Для препаративной колоночной хроматографии использовали силикагель 60 (“Merck”, Германия). Для тонкослойной хроматографии применяли пластинки Sorbfil (“Сорбполимер”, Россия).

Для исследования оптических свойств полученных сополимеров использовали спектроскопически чистый ТГФ (градации “для УФ-спектроскопии”, “Acros organic”). Аналитическую ГПХ осуществляли с помощью прибора “Shimadzu” (Япония), детекторы – рефрактометр RID-10A и диодная матрица SPD-M10AVP, колонки – “Phenomenex” (США) 7.8 × 300 мм, заполненные сорбентом “Phenogel” с размерами пор 500 Å и 10³ Å, элюент – ТГФ. Аналитическую ГЖХ проводили на хроматографе “Хроматэк Аналитик 5000” (Россия), детектор – катарометр, газ-носитель – гелий, колонки 2 м × 3 мм, неподвижная фаза SE-30 (5%), нанесенная на Chromaton H-AW.

Спектры ЯМР ¹H получали на спектрометре “Bruker WP-250 SY” с регистрацией на частоте 250 МГц, а спектры ЯМР ¹³C и ЯМР ²⁹Si – на спектрометре “Bruker Avance 300” с регистрацией на частоте 75 и 60 МГц соответственно. Спектры поглощения измеряли в области 200–1000 нм в разбавленных растворах с концентрацией 10⁻⁵–10⁻⁶ моль/л в расчете на мономерное звено полимера во избежание самопоглощения. Спектры поглощения записывали на спектрофотометре UV-2501PC “Shimadzu” (Япония).

Термогравиметрические исследования образцов проводили в динамическом режиме в диапазоне 50–700°C с использованием системы “TG50 Mettler Toledo” в токе азота и воздуха (200 мл/мин). Точность определения массы образца до 1 мкг. Скорость нагревания составляла 10 град/мин. Фазовые и релаксационные переходы в сополимерах исследовали на приборе “DSC30 Mettler Toledo” в динамическом режиме со скоростью нагревания 20 град/мин в токе азота 50 мл/мин. Электрохимические измерения проводили в растворе электролита, содержащего 0.1 М гексафторфосфата тетрабутиламмония (Bu₄NPF₆) в ацетонитриле. В каждом случае пленку полимера наносили на стеклоуглеродную поверхность, используемую в качестве рабочего электрода. Вспомогательным электродом служила платиновая пластинка, расположенная в ячейке. Потенциалы измеряли относительно насыщенного каломельного электрода (н.к.э.). Скорость развертки потенциала составляла 200 мВ/с. Полимерную

пленку готовили следующим образом: насыщенный раствор полимера в *o*-дихлорлорбензоле наносили на стеклоуглеродный диск электрода и сушили его в течение 30 мин. Микроволновый синтез проводили в системе для микроволнового синтеза “SEM Discovery System” (США). Для нанесения пленок применяли спин-коутер G3 (“Spin Coating Systems”, США). Металлические электроды напыляли с помощью вакуумного испарителя “Univex 300” (“Leybold”, США). В качестве материала катода использовали двуслойную систему иттербий–алюминий или кальций–алюминий.

Синтез мономеров

2,2'-Битиофен (2). Соединение получали по методике, описанной ранее [20], из 195 г (1.19 моля) 2-бромтиофена, 14.7 г (0.61 моля) магния и 0.853 г, 1.2 ммоль (2 мол. %) катализатора Pd(dppf)Cl₂ с выходом 96% в виде бесцветной кристаллической массы с $T_{пл} = 31^\circ\text{C}$ (по лит. данным [20]) $T_{пл} = 32\text{--}22^\circ\text{C}$. ЯМР ¹H (δ, м.д., CDCl₃): 7.19 (м, 4H, 2,2',4,4'-ThH), 7.01 (дд, 2H, $J_1 = 3.7$ Гц, $J_2 = 1.2$ Гц, 3,3'-ThH). ЯМР ¹³C (δ, м.д., CDCl₃): 123.7 (4-С, 4'-С), 124.3 (3-С, 3'-С), 127.7 (5-С, 5'-С), 137.3 (2-С, 2'-С)

3,3',5,5'-Тетрабromo-2,2'-битиофен (3). Соединение синтезировали по методике [20], в виде белых кристаллов из 32.7 г (0.197 моля) соединения 2 и 44 мл (0.865 моля) брома. Очистку проводили перекристаллизацией из толуола и этанола. После очистки выход продукта составил 82%, $T_{пл} = 138^\circ\text{C}$ (по лит. данным [20]) $T_{пл} = 140^\circ\text{C}$. ЯМР ¹H (δ, м.д., CDCl₃): 7.04 (с, 2H). ЯМР ¹³C (δ, м.д., CDCl₃): 112.1 (3-СBr, 3'-СBr), 114.8 (5-СBr, 5'-СBr), 129.5 (2-С, 2'-С), 133 (4-С, 4'-С).

3,3'-Дибromo-5,5'-бис-(триметилсилил)-2,2'-битиофен (4). Соединение получали по методике [20], из 21.21 г (0.044 моля) соединения 3, 36.8 мл (0.092 моля) 2.5 М раствора *n*-бутиллития и 11.7 мл (0.092 моля) триметилхлорсилана. После трех перекристаллизаций из этанола продукт выделяли в виде белых кристаллов с выходом 65%, $T_{пл} = 85^\circ\text{C}$ (по лит. данным [20]) $T_{пл} = 86^\circ\text{C}$. ЯМР ¹H (δ, м.д., CDCl₃): 7.15 (с, 2H), 0.33 (с, 18H). ЯМР ¹³C (δ, м.д., CDCl₃): 142.9 (2-С, 2'-С), 137 (4-С, 4'-С), 133.9 (5-С, 5'-С), 112.9 (3-СBr, 3'-СBr), -0.39 (SiMe₃).

2,6-Бис-(триметилсилил)-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен-4-он (5). Соединение синтезировали по методике [29], из 3.0 г (6.4 ммоль) соединения 4, 5.6 мл (14 ммоль) 2.5 М раствора *n*-BuLi, 2.0 мл (13 ммоль) тетраметилэтилендиамин и 0.69 г (6.4 ммоль) N,N-диметилкарбамоилхлорида. Выход 84%, $T_{пл} = 82^\circ\text{C}$. ЯМР ¹H (δ, м.д., CDCl₃): 7.07

(с, 2H), 0.31 (с, 18H). ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 183.12 (C=O), 154.33 (4-C), 144.88 (5-C), 144.14 (2-C), 127.10 (3-C), -0.24 (SiMe_3).

4H-Циклопента-[2,1-b:3,4-b']дитиофен (6). К суспензии 4.54 г (13.5 ммоль) соединения 5 в этиленгликоле (200 мл) при перемешивании вводили 3.78 г (67.4 ммоль) измельченного в порошок гидроксида калия и 5.3 мл (0.108 моль) гидразингидрата. Реакционную массу нагревали до 180°C и кипятили в течение 8 ч, с обратным холодильником в инертной атмосфере. После охлаждения до комнатной температуры к реакционной массе добавляли 100 мл воды, подкисленной 25 мл 1 N соляной кислоты и 300 мл диэтилового эфира, органический слой отделяли, а водный еще экстрагировали эфиром (2×100 мл). Органический слой промывали водой (2×200 мл) до нейтральной реакции, а затем сушили Na_2SO_4 . Растворитель отгоняли на роторном испарителе, а осадок сушили под вакуумом 0.5 мбар. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, используя гексан в качестве элюента. В результате получили светло-желтоватые кристаллы с выходом 90% и $T_{\text{пл}}=73-74^\circ\text{C}$ (по лит. данным [25] $T_{\text{пл}}=74^\circ\text{C}$). ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 7.18 (д, 2H, $J=4.8$ Гц, 4,4'H), 7.09 (д, 2H, $J=4.8$ Гц, 5,5'C), 3.54 (с, 2H).

4,4-Бис-(3,7-диметилотил)циклопента[2,1-b:3,4-b']дитиофен (7a). К 1.63 г (9.1 ммоль) соединения 6, растворенного в 20 мл ДМСО, вводили 6.06 г (27.4 ммоль) 3,7-диметилотилбромид-1 и 0.17 г (1 ммоль) иодида калия. Реакционную массу охлаждали на ледяной бане и добавляли одной порцией 2.18 г (39 ммоль) измельченного гидроксида калия. Реакционную массу перемешивали в течение 12 ч в инертной атмосфере, после чего охлаждали на ледяной бане и выливали в делительную воронку, содержащую 50 мл воды и 250 мл диэтилового эфира. Органическую фазу выделяли, промывали водой (2×100 мл) до нейтральной реакции, сушили над безводным Na_2SO_4 , растворитель отгоняли на роторном испарителе. Избыток 3,7-диметилотилбромид-1 удаляли отгонкой под вакуумом 0.5 мбар. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, используя гексан в качестве элюента. Получили продукт в виде светло-желтого масла массой 3.64 г (выход 87%). ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 7.15 (д, 2H, $J=4.9$ Гц, 5,5'H), 6.92 (д, 2H, $J=4.9$ Гц, 4,4'C), 1.83 (м, 4H, CH_2), 1.52 (м, 2H, CH), 1.3-1.0 (уш. м, 10H, CH_2), 0.83 (д, 12H, $J=6.7$ Гц, 4 CH_3), 0.74 (д, 6H, $J=6.4$ Гц, 2 CH_3).

4,4-Дидецилциклопента[2,1-b:3,4-b']дитиофен (7б). Соединение получали по методике, аналогичной описанной выше для соединения 7a, исходя из 1.5 г (8.4 ммоль) 4H-циклопента-[2,1-

b:3,4-b']дитиофена (6), 5.58 г (25.3 ммоль) децилбромид, 2.01 г (35.8 ммоль) гидроксида калия и 0.15 г (0.9 ммоль) йодида калия. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле с использованием гексана в качестве элюента. Получили 3.47 г желтого вязкого масла (выход 90%). ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 7.13 (д, 2H, $J=4.9$ Гц, 5,5'H), 6.65 (д, 2H, $J=4.9$ Гц, 4,4'C), 1.62 (м, 4H, CH_2), 1.26 (м, 29H, CH_2), 0.83 (м, 9H, CH_3).

2,6-Дибром-4,4-бис-(3,7-диметилотил)-циклопента[2,1-b:3,4-b'] дитиофен (8a). К раствору 2.84 г (6.2 ммоль) соединения 7a в 90 мл ДМФА, закрытого от света, медленно прикапывали раствор 2.42 г (13.6 ммоль) N-бромсукцинимид в 5 мл ДМФА. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 4 ч. После окончания реакции добавляли 100 мл воды и экстрагировали диэтиловым эфиром (2×150 мл). Эфирный слой промывали водой до нейтральной реакции (2×200 мл), а затем сушили безводным Na_2SO_4 . Растворитель отгоняли на роторном испарителе. Продукт очищали пропусканием через фильтр Шотта, заполненного силикагелем, используя гексан в качестве элюента. Получили 3.43 г ярко-желтого масла. Выход составил 90%. ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 6.95 (с, 2H, 5,5'H), 1.82 (м, 4H, 2 CH_2), 0.94-1.79 (м, 16H, CH_2), 0.87-0.61 (м, 4H, CH), 0.95-0.82 (м, 18H, CH_3).

2,6-Дибром-4,4-дидецилциклопента[2,1-b:3,4-b']дитиофен (8б). Соединение синтезировали аналогично соединению 8a, исходя из 1.8 г (3.92 ммоль) 4,4-дидецилциклопента[2,1-b:3,4-b']дитиофена (7б) и 1.54 г (8.63 ммоль) N-бромсукцинимид. Получили 2.25 г желто-зеленого масла. Выход 93%. ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 6.96 (с, 2H, 5,5'H), 1.8 (м, 4H, CH_2), 0.90-1.84 (м, 32H, CH_2), 1.05-0.80 (м, 6H, CH_3).

2,6-Бис-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-4,4-бис-(3,7-диметилотил)циклопента[2,1-b:3,4-b']дитиофен (9a). К раствору 1.32 г (2.14 ммоль) соединения 8a в ТГФ (50 мл), охлажденному до -78°C прикапывали 1.9 мл 2.5 M раствора *n*-BuLi в гексане (4.71 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при температуре ниже -65°C , после чего добавляли к ней 0.96 г (5.14 ммоль) 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолана (I). Затем охлаждение прекращали и продолжали перемешивание при комнатной температуре еще 4 ч. После окончания реакции реакционную смесь выливали в делительную воронку, содержащую 50 мл насыщенного раствора NH_4Cl и 250 мл диэтилового эфира. Органическую фазу отделяли, промывали водой до нейтральной реакции (2×200 мл) и сушили безводным Na_2SO_4 . Растворитель отгоняли на роторном испарителе. Продукт массой 1.37 г

выделяли в виде светло-желтого масла и использовали в последующих реакциях без дополнительной очистки. Выход составил 90%, при этом чистота продукта по данным ГПХ составила не менее 95%. ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 7.41 (с, 2H, 5,5'H), 1.78 (м, 4H, CH_2), 1.35 (с, 24H, CH_3), 1.29–0.71 (м, 20H, 8 CH_2 , 4CH), 0.83 (с, 18H, CH_3).

2,6-Бис-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-4,4-дидецил-циклопента-[2,1-b:3,4-b']дитиофен (9б). Соединение получали аналогично соединению 9а, исходя из 1.2 г (1.95 ммоль) 2,6-дибром-4,4-дидецил-циклопента[2,1-b:3,4-b']дитиофена (8б), 1.7 мл (4.28 ммоль) 2.5 М раствора *n*-BuLi и 0.8 г (4.28 ммоль) 2-изопропоксид-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолана. Получили 1.31 г желто-зеленого масла. Выход составил 95%. ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 7.45 (с, 2H, 5,5'H), 1.80 (м, 4H, CH_2), 1.35 (с, 24H, CH_3), 0.93–1.74 (м, 32H, CH_2), 1.05–0.80 (м, 6H, CH_3).

4,4'-Бис-(3,7-диметилоктил)-5,5'-бис-(триметилсилил)дитиено[3,2-b:2',3'-d]силол (10а). К раствору 12.3 г (26.3 ммоль) соединения 4 в 500 мл ТГФ, охлажденного до -78°C , прикапывали 33.8 мл 1.6 М раствора *n*-BuLi в гексане. Через 15 мин перемешивания реакционной смеси при температуре -78°C приливали к ней 11 г (0.034 моля) бис-(3,7-диметилоктил)дихлорсилана. После этого охлаждающую баню убирали и реакционную массу перемешивали в течение 2 ч при 23°C , затем выливали в воду и экстрагировали диэтиловым эфиром. Органическую фазу отделяли, промывали до нейтральной реакции водой и сушили безводным Na_2SO_4 , после чего растворитель упаривали. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, используя гексан в качестве элюента. Получили 11.4 г вязкой светло-желтой массы (выход 78%). ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 7.15 (с, 2H, 5,5'H), 1.36 (м, 16H, CH_2), 1.1 (м, 4H, CH), 0.61 (м, 4H, CH_2 -Si), 0.30 (с, 18H).

4,4'-Дидецил-5,5'-бис-(триметилсилил)-дитиено[3,2-b:2',3'-d]силол (10б). Соединение синтезировали аналогично соединению 10а, исходя из 4.01 г (8.56 ммоль) соединения 4, 7.1 мл (17.5 ммоль) 2.5 М раствора *n*-BuLi и 3.27 г (8.56 ммоль) дидецилдихлорсилана. Получили 4.31 г вязкой массы темно-желтого цвета (выход 76%). ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 7.15 (с, 2H, 5,5'H), 1.8 (м, 4H, CH_2), 0.90–1.81 (м, 32H, CH_2), 1.05–0.80 (м, 6H, CH_3), 0.32 (с, 18H, SiMe $_3$).

4,4'-Бис-(3,7-диметилоктил)-5,5'-дибромдитиено[3,2-b:2',3'-d]силол (11а). К раствору 1.69 г (3 ммоль) соединения 10а в 20 мл ТГФ присыпали 1.1 г (6.17 ммоль) N-бромсукцинимид. Реакционную смесь перемешивали при 23°C в течение 4 ч. После окончания реакции реакционную мас-

су выливали в воду и экстрагировали диэтиловым эфиром. Органическую фазу отделяли, промывали водой до нейтральной реакции, сушили безводным Na_2SO_4 и растворитель упаривали. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, используя гексан в качестве элюента. Получили 1.28 г вязкого масла зеленого цвета (выход 90%). ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 7.13 (с, 2H, 5,5'H), 1.34 (м, 16H, CH_2), 1.10 (м, 4H, CH), 0.61 (м, 4H, CH_2 -Si), 0.83 (с, 18H, CH_3).

4,4'-Дидецил-5,5'-дибромдитиено[3,2-b:2',3'-d]силол (11б). Соединение синтезировали аналогично соединению 11а, исходя из 5.6 г (9 ммоль) соединения 10б и 3.54 г (19.9 ммоль) N-бромсукцинимид. Получили 5.3 г вязкой массы зеленого цвета (выход 94%). ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 7.15 (с, 2H, 5,5'H), 1.8 (м, 4H, CH_2), 0.90–1.81 (м, 32H, CH_2), 1.05–0.8 (перекрывающиеся сигналы, 6H, CH_3).

4,4'-Бис-(3,7-диметилоктил)-5,5'-бис-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-дитиено[3,2-b:2',3'-d]силол (12а). Соединение получали по методике, аналогичной описанной выше для соединения 9а, исходя из 1.10 г (1.73 ммоль) соединения 11а, 1.5 мл (3.81 ммоль) 2.5 М раствора *n*-BuLi и и 0.71 г (3.81 ммоль) 2-изопропоксид-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолана. Продукт представлял собой вязкую массу зеленого цвета массой (1.14 г, выход 91%). ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 7.16 (с, 2H, 5,5'H), 1.72 (м, 4H, CH_2), 1.35 (с, 24H, CH_3), 1.32–1.93 (м, 16H, CH_2), 1.10–0.71 (м, 4H, CH), 1.37–0.80 (с, 18H, CH_3).

4,4'-Дидецил-5,5'-бис-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-дитиено[3,2-b:2',3'-d]силол (12б). Соединение получали по методике, аналогичной описанной выше для соединения 9а, исходя из 1.77 г (2.8 ммоль) соединения 11б, 2.5 мл (6.15 ммоль) 2.5 М раствора *n*-BuLi и и 1.26 г (6.15 ммоль) 2-изопропоксид-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолана. Продукт представлял собой вязкую массу зеленого цвета (1.78 г, выход 88%). ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 7.17 (с, 2H, 5,5'H), 1.74 (м, 4H, CH_2 -Si), 1.35 (с, 24H, CH_3), 0.93–1.74 (м, 32H, CH_2), 1.12–0.60 (м, 6H, CH_3).

3,7-Диметилоктанол-1 (13). 50 г (0.32 моля) цитронеллола растворяли в 500 мл этилового спирта, в токе аргона добавляли 1.7 г (16 ммоль) 5% Pd/C и пропускали водород при перемешивании. После того, как измеряемый объем водорода перестал меняться (13 ч), реакционную смесь отфильтровывали через фильтр Шотта, растворитель отгоняли на роторном испарителе. Продукт в виде желтого масла перегоняли под вакуумом, $T_{\text{кип}} = 95^\circ\text{C}$ (21 мбар). Масса продукта 48.5 г (выход 96%). ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 3.65 (м, 2H,

CH_2OH), 1.53 (м, 2H, CH), 1.05–1.42 (перекрывающиеся сигналы, 8H, CH_2), 0.86 (т, 9H, $J = 6.7$ Гц, CH_3).

3,7-Диметилоктилбромид-1 (14). К 8.84 (56 ммоль) 3,7-диметилоктанола-1 и 16.10 г (0.061 моля) трифенилфосфина в сухом дихлорметане добавляли порциями 10.93 г (0.061 моля) N-бромсукцинимид, поддерживая температуру реакционной смеси не выше 30°C. После перемешивания при комнатной температуре в течение 16 ч растворитель отгоняли на роторном испарителе, остаток экстрагировали гексаном и отфильтровывали на фильтре Шотта. После удаления гексана продукт очищали фракционной вакуумной перегонкой. Выход: 12.35 г (78%). Продукт представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с $T_{\text{кип}} = 91\text{--}94^\circ\text{C}$ (13 мбар) (по лит. данным [26] $T_{\text{кип}} = 103\text{--}105^\circ\text{C}$ (23 мбар)). ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 3.52–3.33 (м, 2H, CH_2Br), 1.85–1.67 (м, 2H, CH_2), 1.62 (м, 1H, CH), 1.51 (м, 1H, CH), 1.35–1.21 (м, 2H, CH_2), 1.19–1.05 (м, 4H, CH_2), 0.88 (д, $J = 6.5$ Гц, 3H, CH_3), 0.85 (д, $J = 6.5$ Гц, 6H, CH_3). ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 40.00, 39.11, 36.65, 32.27, 31.59, 27.90, 24.50, 22.55, 22.66, 18.91.

Бис-(3,7-диметилоктил)дихлорсилан (15a). К 2.35 г (0.056 моля) магнезия в 30 мл сухого ТГФ добавляли раствор 10.5 мл (0.05 моля) 3,7-диметилоктилбромида в 30 мл сухого ТГФ, а затем кипятили 2 ч. Реакционную смесь остужали до комнатной температуры. Полученный раствор прибавляли к 4.3 мл (0.025 моля) тетрахлорсилана в 50 мл сухого ТГФ при -78°C , реакционную смесь нагревали до комнатной температуры и перемешивали в течение 12 ч. От неорганических примесей избавлялись высаживанием их сухим гексаном и фильтрацией в аргоне. Чистый продукт массой 17.1 г получили в виде прозрачной жидкости с $T_{\text{кип}} = 140\text{--}143^\circ\text{C}$ (3.1 мбар). Выход 47%. Чистота продукта, определенная с помощью ГЖХ-хроматографии, составила 98%. ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 1.54 (м, 4H, CH), 1.32–1.93 (м, 16H, CH_2), 1.10 – 0.70 (м, 4H, $\text{CH}_2\text{--Si}$), 1.37–0.80 (с, 18H, CH_3).

Дидецилдихлорсилан (15b). Соединение получали аналогично соединению 15a, исходя из 53.3 г (0.241 моля) децилбромида, 6.44 г (0.265 моль) магнезия и 13.8 мл (0.120 моля) тетрахлорсилана. $T_{\text{кип}} = 198^\circ\text{C}$ (5.1 мбар) (по лит. данным [27] $T_{\text{кип}} = 190^\circ\text{C}$, 1.33 мбар). Выход продукта в виде прозрачной жидкости составил 19.7 г (43%). ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 0.87 (с, 6H, CH_3), 1.25 (с, 32H, CH_2), 1.07 (т, 4H, $\text{CH}_2\text{--Si}$).

$\text{N,N}'$ -бис-(4-бутилфенил)оксаламид (16). Раствор 1.20 г (10 ммоль) оксалилхлорида в 20 мл дихлорметана прикапывали при 0°C в течение

20 мин к раствору 3.00 г (20 ммоль) 4-бутиланилина и 1.75 г (22 ммоль) пиридина в 50 мл сухого дихлорметана. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение ночи, затем добавляли 150 мл насыщенного водного раствора NaHCO_3 и перемешивали в течение 2 ч, при этом осадок розового цвета обесцвечивался. Продукт отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали 2 раза водой и этилацетатом, сушили под вакуумом 0.5 мбар. Продукт получили в виде порошка белого цвета массой 3.2 г. Выход 93%. ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 9.29 (с, 2H, NH), 7.56 (д, 4H, $-\text{NHC}_6\text{H}_4$, $J = 10.1$ Гц), 7.20 (д, 4H, $-\text{NHC}_6\text{H}_4$, $J = 10.8$ Гц), 2.61 (т, 4H, $J = 10$ Гц, $-\text{CH}_2\text{--Ph}$), 1.60 (м, 4H, $-\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$), 1.36 (м, 4H, $-\text{CH}_2\text{--CH}_3$), 0.93 (т, 6H, $J = 10$ Гц, $-\text{CH}_2\text{--CH}_3$).

Оксалил-бис-(имидаил)дихлорид (17). К смеси 3.00 г (8.5 ммоль) $\text{N,N}'$ -бис-(4-бутилфенил)оксаламида (16) и 3.53 г (1.7 ммоль) тонкоизмельченного PCl_5 , добавляли 200 мл сухого толуола и кипятили в течение 8 ч с обратным холодильником. После окончания реакции растворитель отгоняли на роторном испарителе. Остаток растворяли в 400 мл сухого гексана и отфильтровывали от нерастворимых примесей. Гексан отгоняли на роторном испарителе, продукт сушили под вакуумом 0.5 мбар. Выход желтой расплывающейся на воздухе кристаллической массы составил 2.4 г (70%). ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 7.24 (д, 4H, $-\text{NHC}_6\text{H}_4$, $J = 10.1$ Гц), 7.09 (д, 4H, $-\text{NHC}_6\text{H}_4$, $J = 10.8$ Гц), 2.64 (т, 4H, $J = 10$ Гц, $-\text{CH}_2\text{--Ph}$), 1.61 (м, 4H, $-\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$), 1.38 (м, 4H, $-\text{CH}_2\text{--CH}_3$), 0.94 (т, 6H, $J = 9.6$ Гц, $-\text{CH}_2\text{--CH}_3$).

1,4-Бис-(4-бутилфенил)-3,6-ди(тиофен-2-ил)пирроло[3,2-b]пиррол-2,5(1H,4H)-дион (18). Раствор 0.77 г (4.5 ммоль) этилтиофенацетата в 40 мл ТГФ прикапывали к раствору диизпропиламида лития (3.8 мл, 2 М раствор в ТГФ) в 10 мл ТГФ в атмосфере аргона при 0°C . Реакционную смесь перемешивали при 0°C в течение 1 ч, а затем охлаждали до -78°C , затем медленно прикапывали раствор 0.8 г (2.0 ммоль) оксалил-бис(имидаил)дихлорида в 20 мл сухого ТГФ. После прибавления всего объема охлаждения прекращали и перемешивали при комнатной температуре в течение 12 ч. После образования коричневой массы реакционную смесь нейтрализовали водой, экстрагировали 150 мл дихлорметана и сушили безводным сульфатом натрия. После удаления растворителя в вакууме к сухой массе добавляли 100 мл гексана и отфильтровывали на фильтре Шотта и промывали несколько раз гексаном. Образовавшийся коричневый порошок сушили под вакуумом 0.5 мбар. Выход 0.76 г (62%). ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 7.26 (дд, $J_1 = 5.1$ Гц; $J_2 = 1.0$ Гц, 2H, Th), 7.20 (с, 8H, $-\text{C}_6\text{H}_4$), 6.74 (дд, $J_1 = 5.1$ Гц, $J_2 = 3.8$ Гц,

2H, Th), 6.52 (дд, $J_1 = 3.8$ Гц, $J_2 = 1.0$ Гц, 2H, Th, 2.67 (т, 4H, $J = 10$ Гц, $-\text{CH}_2-\text{Ph}$), 1.64 (м, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.36 (м, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 0.96 (т, 6H, $J = 9.6$ Гц, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

3,6-Бис-(5-бромтиофен-2-ил)-1,4-бис-(4-бутилфенил)пирроло[3,2-б]пиррол-2,5(1H,4H)-дион (19). К раствору 0.20 г (0.35 ммоль) соединения 18 в 50 мл сухого хлороформа, порциями при комнатной температуре добавляли 0.164 г (0.9 ммоль) N-бромсукцинимид. После перемешивания в течение 2 ч реакционную смесь экстрагировали 150 мл дихлорметана, сушили безводным сульфатом натрия и отгоняли растворитель на ротормном испарителе. Неочищенный продукт растворяли в 150 мл диэтилового эфира, отфильтровывали, растворитель отгоняли на ротормном испарителе. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, используя хлористый метилен в качестве элюента. Полученный кирпично-красный порошок сушили под вакуумом. Выход 1.23 г (80%). ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): $\delta = 7.19$ (м, 8H, $-\text{NHC}_6\text{H}_4$), 6.68 (д, 2H, 4-Th, $J = 5.0$ Гц), 6.02 (д, 2H, 3-Th, $J = 5.0$ Гц), 2.68 (т, 4H, $J = 10$ Гц, $-\text{CH}_2-\text{Ph}$), 1.62 (м, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.37 (м, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 0.96 (т, 6H, $J = 9.6$ Гц, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

4,4-Этилендитио-циклопента[2,1-б:3,4-б']дитиофен (20). К раствору 5.73 г (29.8 ммоль) соединения 5 и 5.62 г (59.6 ммоль) 1,2-этандитиола в 200 мл дихлорметана добавляли 11.9 г (89.4 ммоль) AlCl_3 при комнатной температуре. Реакцию вели в течение 1 ч, после чего реакционную смесь выливали в делительную воронку, содержащую 400 мл ледяной дистиллированной воды и 600 мл дихлорметана. Органическую фазу отделяли, промывали дистиллированной водой (2×200 мл) до нейтральной реакции и сушили безводным Na_2SO_4 . Растворитель отгоняли на ротормном испарителе, остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле, используя толуол в качестве элюента. Получили 7.2 г (выход 90%) чистого продукта, который представлял собой порошок светло-желтого цвета. $T_{\text{пл}} = 149-150^\circ\text{C}$ (по лит. данным [28] $T_{\text{пл}} = 148-150^\circ\text{C}$). ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 7.16 (д, 2H, $J = 4.9$ Гц, 3-Th), 7.08 (д, 2H, $J = 5.2$ Гц, 2-Th), 3.68 (с, 4H, CH_2).

2,6-Дибромо-4,4-дифтор-циклопента[2,1-б:3,4-б']дитиофен (21). Соединение получали по методике [20], исходя из 1.0 г (3.7 ммоль) 4,4-этилендитиоциклопента[2,1-б:3,4-б']дитиофена, 3.31 г (0.018 моля) N-бромсукцинимид и 2.3 мл (0.018 моля) 70%-ного раствора фтороводорода в пиридине. Получили кристаллы ярко-желтого цвета массой 0.78 г. Выход 57%. $T_{\text{пл}} = 127-132^\circ\text{C}$ (по лит. данным [20] $T_{\text{пл}} = 127-131^\circ\text{C}$). ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 7.08 (с, 2H, 3,5-H). ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3):

143.1, 139.9, 124.1, 116.9, 114.1. ЯМР ^{19}F (δ , м.д., CDCl_3): -121.31 .

4,4-Дифтор-циклопента[2,1-б:3,4-б']дитиофен (22). К раствору 0.4 г (1.1 ммоль) соединения 21 в 15 мл сухого ТГФ добавляли порциями 0.24 г (6.5 ммоль) LiAlH_4 в токе аргона. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч, затем приливали 50 мл 1 N раствора HCl и реакционную массу экстрагировали эфиром (2×100 мл). Эфирный слой промывали водой, сушили сульфатом натрия, после чего растворитель отгоняли. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент толуол) получили чистый продукт в виде белого порошка, выход: 0.21 г (89%). $T_{\text{пл}} = 85-87^\circ\text{C}$ (по лит. данным [28] $T_{\text{пл}} = 87^\circ\text{C}$). ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 7.15 (д, 2H, $J = 4.8$ Гц, 2,6-H), 7.07 (д, 2H, $J = 4.8$ Гц, 3,5-H).

Общая методика синтеза сополимеров по реакции Сузуки

К равномольной смеси сомономеров в диметоксиэтаноле (4 мл) добавляли $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5 мол. %) и 2 M водный раствор Na_2CO_3 (1.0 мл). Реакцию проводили в микроволновом реакторе с плавным повышением температуры от 105 до 125°C в течение 10–12 ч. После охлаждения реакционную смесь экстрагировали хлороформом (50 мл), органический слой отделяли и промывали водой. Затем к нему добавляли 100 мл этанола и центрифугировали при скорости 10000 об/мин в течение 15 мин. Остаток сушили под вакуумом, затем отделяли низкомолекулярную часть экстрагированием в аппарате Сокслета последовательно ацетоном, этанолом и гексаном. Полученный остаток растворяли в минимальном количестве толуола и пропускали через колонку с силикагелем, нагретую до 80°C . Раствор упаривали до минимального объема и осаждали полимер, добавляя шестикратный объем этанола. Продукт сушили под вакуумом 0.5 мбар. Выход высокомолекулярной фракции полимеров 54–70%.

Общая методика синтеза сополимеров по реакции прямого C–N арилирования

К равномольной смеси сомономеров в N-метилпирролидоне добавляли 10 мол. % $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 30 мол. % пивалиновой кислоты и пятикратный мольный избыток K_2CO_3 . Реакцию проводили в микроволновом реакторе при 110°C в течение 10–12 ч. Полимеры выделяли и очищали аналогично методике, описанной выше для реакции Сузуки. Выход полимеров после фракционирования составил 67–87%.

Поли[1,4-бис-(4-бутилфенил)пирроло[3.2-b]пиррол-2,5(1H,4H)-дион-3,6-диил]-со-{2,2'-битиофен-5,5'-диил} (P1). Полимер получали по общей методике синтеза сополимеров по реакции прямого C–N арилирования, описанной выше, из 0.88 г (1.42 ммоль) соединения 18 и 1.02 г (1.42 ммоль) соединения 19. Выход высокомолекулярных фракций продукта 75%. $M_n = 44 \times 10^3$, $M_w/M_n = 2.9$. ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 7.71–7.65 (перекрывающиеся сигналы, 4H, Th), 7.46–7.41 (м, 4H, Ph), 7.05–6.93 (м, 4H, Ph), 2.68 (м, 4H, CH_2), 1.66–1.23 (уш. м, 8H), 0.91 (с, 6H, CH_3).

Поли[1,4-бис-(4-бутилфенил)пирроло[3.2-b]пиррол-2,5(1H,4H)-дион-3,6-диил]-со-{2,2':5',2'':5'',2'''-кватрогиофен-5,5'''-диил} (P2). Полимер получали по общей методике синтеза сополимеров по реакции прямого C–N арилирования, описанной выше, из 0.3 г (1.8 ммоль) 2,2'-битиофена 1 и 1.30 г (1.8 ммоль) 3,6-бис-(5-бромтиофен-2-ил)-1,4-бис-(4-бутилфенил)пирроло[3.2-b]пиррол-2,5(1H,4H)-диона 19. Выход высокомолекулярных фракций продукта 69%. $M_n = 58.5 \times 10^3$, $M_w/M_n = 3.0$. ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 7.73–7.05 (перекрывающиеся сигналы, 8H, Th), 7.47 (с, 4H, Ph), 6.95 (с, 4H, Ph), 2.63 (м, 4H, CH_2), 1.75–0.98 (уш. м, 8H), 0.89 (с, 6H, CH_3).

Поли[1,4-бис-(4-бутилфенил)пирроло[3.2-b]пиррол-2,5(1H,4H)-дион-3,6-диил]-со-{4,4-дидецилциклопента[2,1-b:3,4-b']дителиофен-2,6-диил} (P3). Полимер получали по общей методике синтеза сополимеров по реакции прямого C–N арилирования, описанной выше, из 0.64 г (1.39 ммоль) 4,4-бис-(децил)циклопента[2,1-b:3,4-b']дителиофена и 1.00 г (1.39 ммоль) 3,6-бис-(5-бромтиофен-2-ил)-1,4-бис-(4-бутилфенил)пирроло[3.2-b]пиррол-2,5(1H,4H)-диона. Выход высокомолекулярных фракций продукта 83%. $M_n = 117 \times 10^3$, $M_w/M_n = 3.5$. ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 7.68–7.43 (перекрывающиеся сигналы, 6H, Th), (с, 4H, Ph), 7.08 (с, 4H, Ph), 2.68 (м, 4H, CH_2), 1.65–0.83 (перекрывающиеся сигналы, 60H).

Поли[4,4-дифтор-циклопента[2,1-b:3,4-b']дителиофен-3,6-диил]-со-{4,4-дидецилциклопента[2,1-b:3,4-b']дителиофен-3,6-диил} (P4). Полимер получали по общей методике синтеза сополимеров по реакции кросс-сочетания Сузуки из 0.315 г (0.4 ммоль) 2,6-бис-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксборолан-2-ил)-4,4-дидецилциклопента-[2,1-b:3,4-b']дителиофена 9б и 0.150 г (0.4 ммоль) 2,6-дибромо-4,4-дифтор-циклопента[2,1-b:3,4-b']дителиофена 21. Выход высокомолекулярных фракций продукта 81%. $M_n = 27.4 \times 10^3$, $M_w/M_n = 2.3$. ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 7.17–7.07 (перекрывающиеся сигналы, 2H, Th), 6.99 (уширенный с, 2H,

Th), 1.90–1.76 (м, 4H), 1.29–1.19 (перекрывающиеся сигналы, 32H), 0.83 (с, 6H).

Поли[4,4-дифтор-циклопента[2,1-b:3,4-b']дителиофен-3,6-диил]-со-{4,4-бис-(3,7-диметиллоктил)циклопента-[2,1-b:3,4-b']дителиофен-3,6-диил} (P5). Полимер получали по общей методике синтеза сополимеров по реакции кросс-сочетания Сузуки из 0.567 г (0.8 ммоль) 2,6-бис-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксборолан-2-ил)-4,4-бис-(3,7-диметиллоктил)-циклопента-[2,1-b:3,4-b']дителиофена 9а и 0.270 г (0.8 ммоль) 2,6-дибромо-4,4-дифтор-циклопента[2,1-b:3,4-b']дителиофена 21. Выход высокомолекулярных фракций продукта 79%. $M_n = 21.5 \times 10^3$, $M_w/M_n = 3.2$. ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 7.15–6.96 (перекрывающиеся сигналы, 4H, Th), 3.68 (м, 4H), 1.35–1.09 (перекрывающиеся сигналы, 20H), 0.83 (уш. с, 18H).

Поли[4,4-дифтор-циклопента[2,1-b:3,4-b']дителиофен-3,6-диил]-со-{4,4'-дидецил-дителиено-[3,2-b:2',3'-d]силол-3,6-диил} (P6). Полимер получали по общей методике синтеза сополимеров по реакции кросс-сочетания Сузуки из 0.268 г (0.37 ммоль) 4,4'-дидецил-5,5'-бис-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксборолан-2-ил)-дителиено-[3,2-b:2',3'-d]силола 12б и 0.125 г (0.37 ммоль) 2,6-дибромо-4,4-дифтор-циклопента[2,1-b:3,4-b']дителиофена 21. Выход высокомолекулярных фракций продукта 73%. $M_n = 15.8 \times 10^3$, $M_w/M_n = 2.4$. ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 7.23–7.10 (перекрывающиеся сигналы, 4H, Th), 3.74 (м, 4H), 1.28–1.07 (перекрывающиеся сигналы, 32H), 0.76 (уш. с, 6H).

Поли[4,4-дифтор-циклопента[2,1-b:3,4-b']дителиофен-3,6-диил]-со-{4,4'-бис-(3,7-диметиллоктил)-дителиено-[3,2-b:2',3'-d]силол-3,6-диил} (P7). Полимер получали по реакции кросс-сочетания Сузуки из 0.874 г (1.2 ммоль) 4,4'-бис-(3,7-диметиллоктил)-5,5'-бис-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксборолан-2-ил)-дителиено-[3,2-b:2',3'-d]силола 12а и 0.407 г (1.2 ммоль) 2,6-дибромо-4,4-дифтор-циклопента[2,1-b:3,4-b']дителиофена 21. Выход высокомолекулярных фракций продукта 85%. $M_n = 13.8 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.1$. ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 7.17–6.17 (перекрывающиеся сигналы, 4H, Th), 3.65 (м, 4H), 1.43–1.12 (перекрывающиеся сигналы, 20H), 0.80 (уш. с, 18H).

Изготовление фотоэлементов и измерение вольтамперных характеристик

В условиях инертной атмосферы (аргон) готовили растворы для получения активного слоя путем смешивания сополимеров с производными фуллерена – метиловым эфиром фенил-С61-бутановой кислоты (PC₆₁BM) и метиловым эфиром фенил-С71-бутановой кислоты (PC₇₁BM) в массовом соотношении 1:1 или 2:1 и общей концен-

трацией 20 мг/мл в *o*-дихлорбензоле. Растворы перемешивали на магнитной мешалке с подогревом до 75°C в течение 12 ч, а затем обрабатывали 1 ч в ультразвуковой бане. Из свежеприготовленных растворов на воздухе наносили активный слой на стеклянные подложки размером 23 × 23 × 1.1 мм с проводящим слоем из оксида индия-олова (ITO) и комплексом поли(3,4-этилендиокситиофена) (ПЭДОТ) с полистиролсульфоокислотой (ПСК) методом вращающейся подложки при скорости вращения 700 об/мин. После этого образцы помещали в вакуумную камеру, где проводили напыление верхних металлических электродов – слоев Yb или Ca (20 нм) и Al (200 нм). Изготовленные образцы имели общую конфигурацию ITO/ПЭДОТ : ПСК/активный слой/Mt/Al, где Mt = Yb, Ca. Фотовольтаические свойства – вольтамперные характеристики в темноте и при освещении – измеряли в аргоновом боксе непосредственно после изготовления фотоэлементов. В качестве источника освещения при измерении вольтамперных характеристик использовали симулятор солнечного излучения со спектром AM1,5G, интенсивность падающего излучения составляла 100 мВт/см². Плотность тока короткого замыкания $J_{кз}$, напряжение холостого хода $U_{хх}$, фактор заполнения FF и коэффициент полезного действия определяли из вольтамперных характеристик при освещении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза исходных мономеров на основе ЦПДТ и ДТС ключевым соединением является триметилсилильное производное битиофена 4, полученное по отработанной методике [20] (схема 1). Среди нескольких известных методов замыкания битиофенового цикла [29–31] для получения фрагмента ЦПДТ был выбран метод циклизации 3,3'-дибромпроизводного битиофена с помощью *N,N*-диметилкарбамоилхлорида как наиболее удобный в препаративном плане. Литирование битиофенового производного 4 проводили в присутствии тетраметилэтилендиамина (ТМЭДА), необходимого для увеличения активности *n*-бутиллития. К полученному дилитиевому производному *in situ* добавляли 1 экв. *N,N*-диметилкарбамоилхлорида, что приводило к образованию кетона 5. Для введения алкильных заместителей в положение 4 циклопентадитиофенового цикла, кетогруппу кетона 5 восстанавливали по реакции Кижнера–Вольфа и затем алкилировали соответствующим алкилбромидом в присутствии йодида калия в среде ДМСО. Дибромпроизводные 8а и 8б получали действием 2 экв. *N*-бромсукцинимиды в среде ДМФА. Борорганические производные 9а и 9б синтезирова-

ли в две стадии: замещение атомов брома на литий в соответствующих дибромиды 8а и 8б и обработкой полученных дилитиевых производных 2 экв. 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксабороланом (I) *in situ*.

Для получения дитиеносилольных мономеров (Схема 2), дибромид 4 сначала переводили в дилитиевое производное в условиях кинетического контроля для селективного замещения атомов брома в положениях 3 и 3', а затем замыкали цикл в положении 4 соответствующим диалкилдихлорсиланом, что приводило к образованию *бис*-(триметилсилильных) производных ДТС 10а и 10б. Замещение триметилсилильных групп в последних проводили действием *N*-бромсукцинимиды в среде ДМФА с образованием дибромпроизводных 11а и 11б, которые очищали колоночной хроматографией на силикагеле и переводили в целевые борорганические производные 12а и 12б, используемые в последующих реакциях поликонденсации без очистки.

Для донорных блоков в качестве боковых заместителей в отличие от полученных ранее аналогичных сополимеров [15], в которых обычно используют 2-этилгексилный или октильный фрагмент, были выбраны более длинный линейный децильный и разветвленный 3,7-диметил октильный фрагмент, введение которых в молекулу ЦПДТ и ДТС, как предполагалось, повысит упорядочение целевых сополимеров без потери их растворимости. Синтез 3,7-диметил октилбромида 15 осуществляли из коммерчески доступного цитронеллола 13, двойную связь которого сначала восстанавливали гидрированием в присутствии палладия на угле, а затем полученный 3,7-диметил октанол-1 14 бромировали с помощью *N*-бромсукцинимиды с PPh_3 в безводном CH_2Cl_2 (Схема 3).

Диалкилдихлорсиланы 15а и 15б были получены из соответствующих бромидов по реакции их магнийорганических производных, полученных *in situ* по реакции Гриньяра, с тетрахлорсиланом. В результате реакций, представленных на схемах 1 и 2, были получены четыре донорных блока на основе ЦПДТ и ДТС с 3,7-диметил октильными и децильными заместителями – соединения 9а, 9б и 12а, 12б.

Синтез дитиенопирроло[3.2-*b*]пиррол-2,5(1*H*,4*H*)-дионового (ДТИДПП) акцепторного блока включал четыре стадии (Схема 4). Сначала был получен диамид 16 из оксалилхлорида и *n*-бутиллития, который сразу переводили в имидоилхлорид 17 кипячением с пентахлоридом фосфора в безводном толуоле. Согласованная циклизация имидоилхлорида 17 с 2 экв. этилового эфира тиеноуксусной кислоты в мягких условиях давала незамещенный по тиофеновым кольцам ДТИДПП 18,

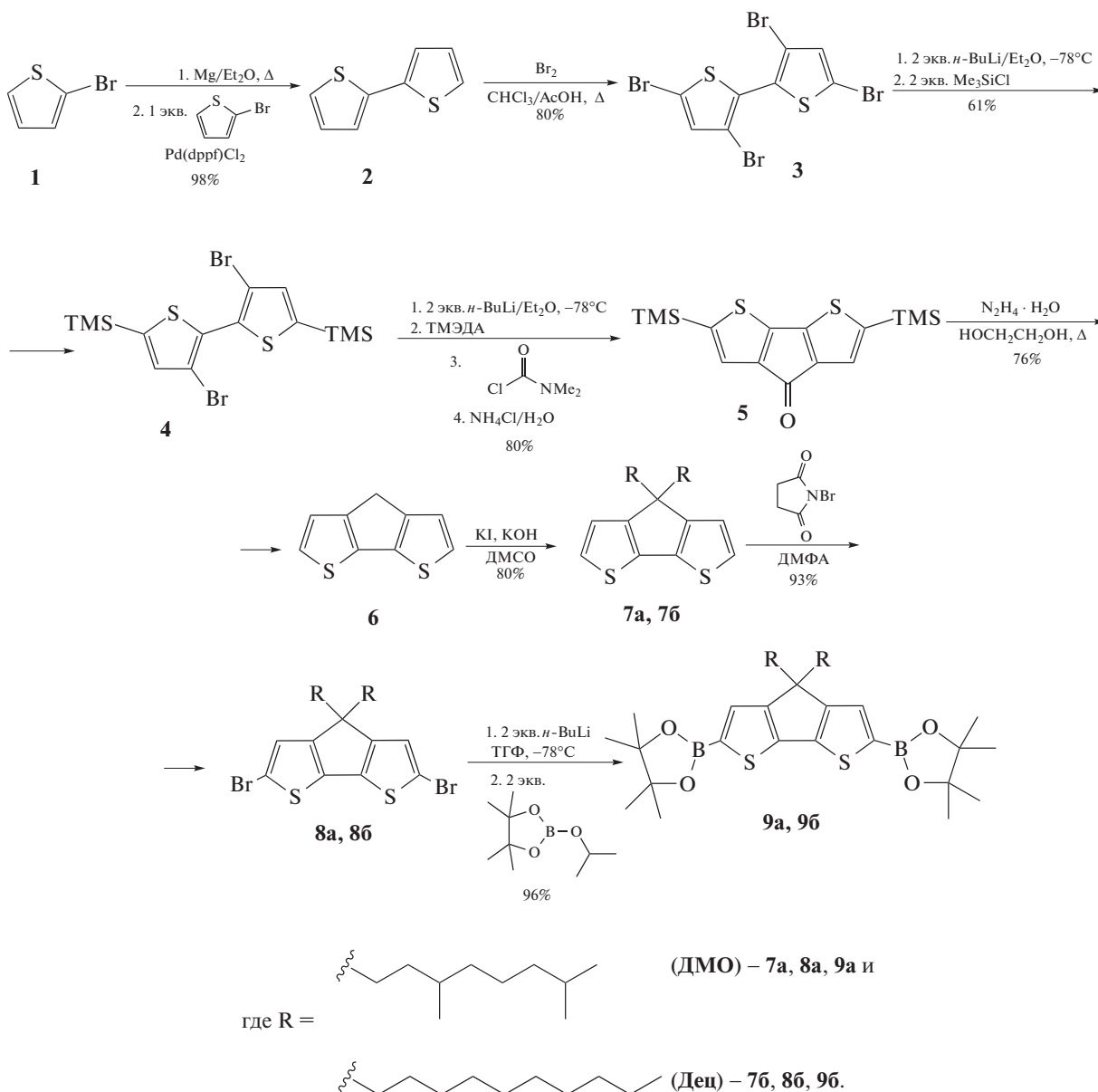


Схема 1.

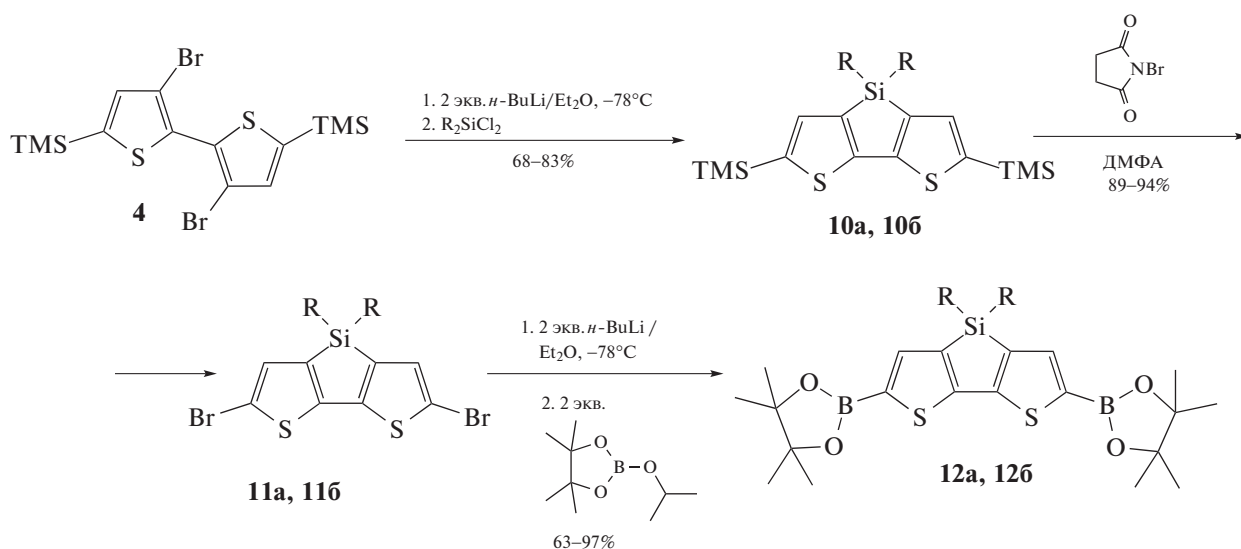
последующее бромирование которого позволило получить дибромпроизводное ДТИДПП – соединение 19. Таким образом, благодаря небольшому числу стадий с хорошим выходом целевых продуктов представленная схема является удобным способом получения дифункционального акцепторного блока ДТИДПП.

4,4-дифторированные производные ЦПДТ 21 и 22 (схема 5) синтезировали по методикам, опубликованным ранее [20]. Незамещенное по 2,2' положениям тиофеновых колец производное 22 было получено для исследования возможности про-

ведения реакции прямого C–H арилирования с его участием.

Сополимеры P1–P3 с чередующимися битиофеновым (2Т), кватротиофеновым (4Т), циклотиадитиофеновым донорными фрагментами и акцепторным блоком ДТИДПП были получены поликонденсацией в условиях кросс-сочетания по методу прямого C–H арилирования (Схема 6).

Синтез осуществляли в микроволновом реакторе в среде диметилацетамида при 110°C. Каталитическая система представляла собой ацетат палладия с пивалиновой кислотой в качестве лиганда и K_2CO_3 как основание. Реакции проводи-



где R = ДМО (10а, 11а, 12а); R = Дец (106, 116, 126)

Схема 2.

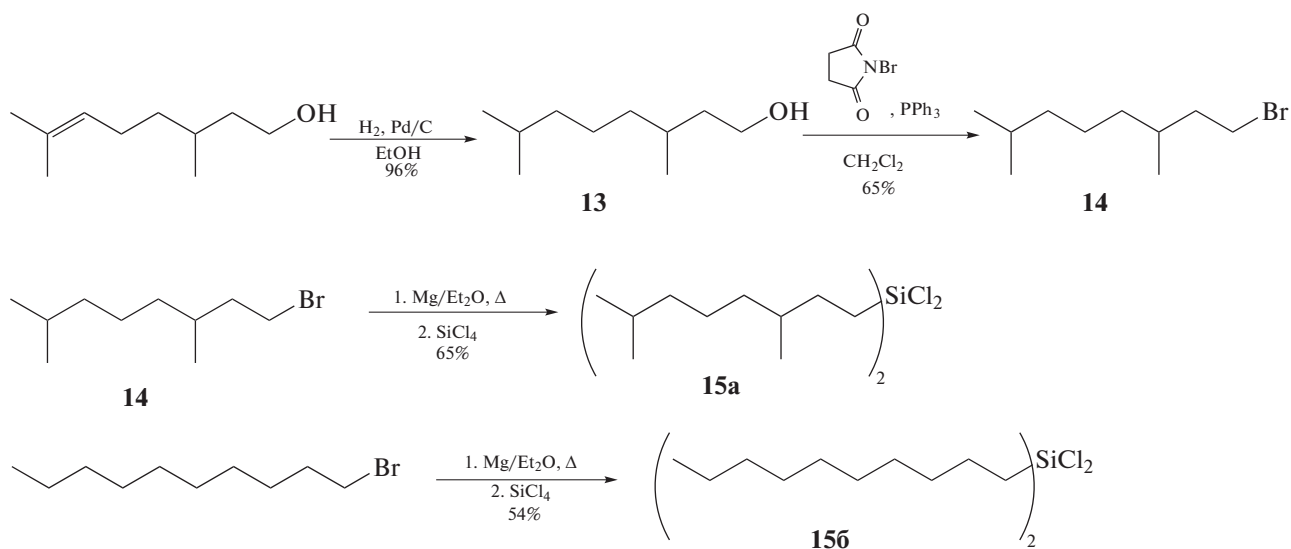
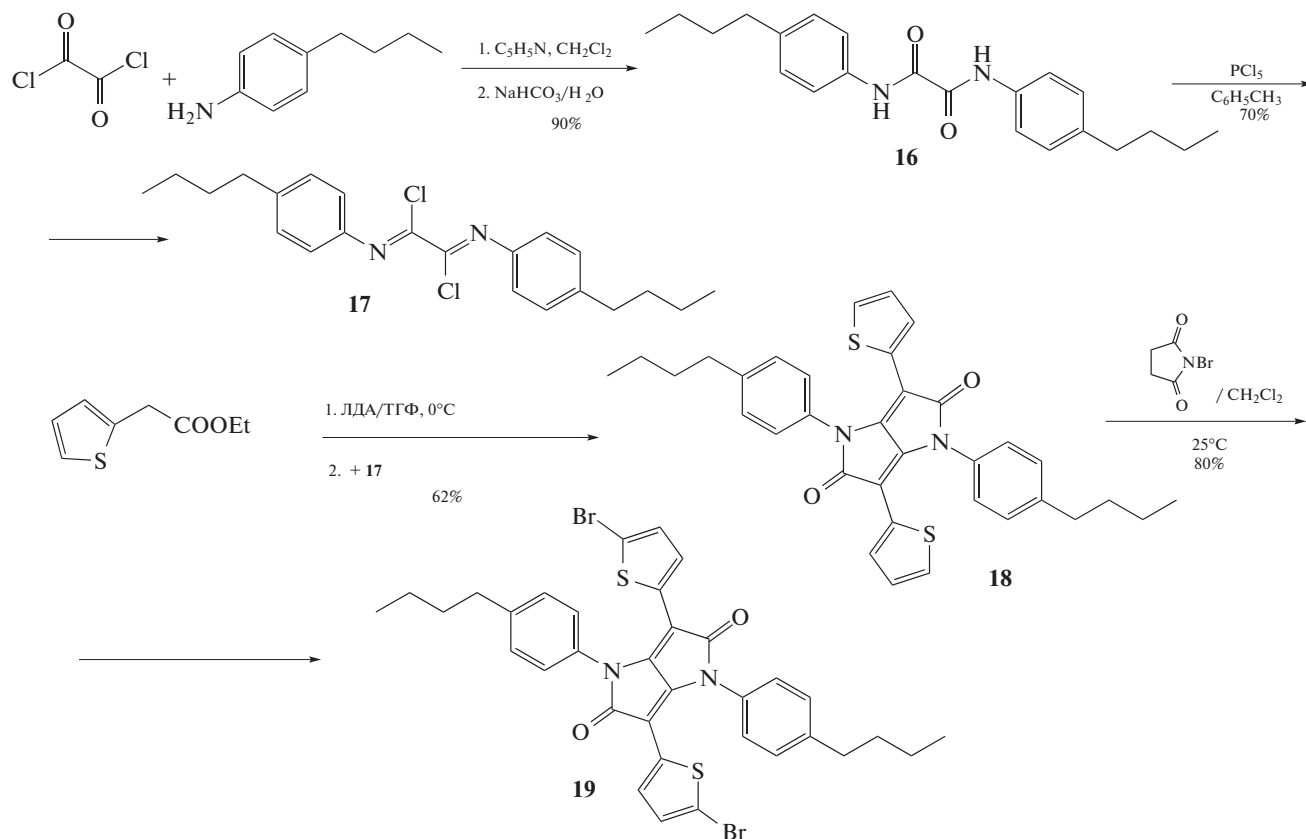


Схема 3.

ли до максимальных степеней конверсии мономеров, что контролировали методом ГПХ. Сополимеры очищали по стандартной методике, описанной ниже. К реакционной смеси добавляли 10%-ный раствор HCl и перемешивали при температуре 50°C в течение 2 ч. Затем органическую часть экстрагировали хлороформом, после чего полимерную фракцию высаживали избытком метанола. Полученный центрифугировани-

ем полимерный остаток помещали в аппарат Сокслета и отделяли высокомолекулярную часть от олигомерных продуктов последовательно кипячением в ацетоне, этаноле и гексане. Оставшийся продукт растворяли в минимальном количестве толуола и пропускали через колонку с силикагелем, нагретую до 80°C. Раствор упаривали до минимального объема и осаждали полимер, добавляя шестикратный объем этанола.



(ЛДА – литийдиизопропиламид).

Схема 4.

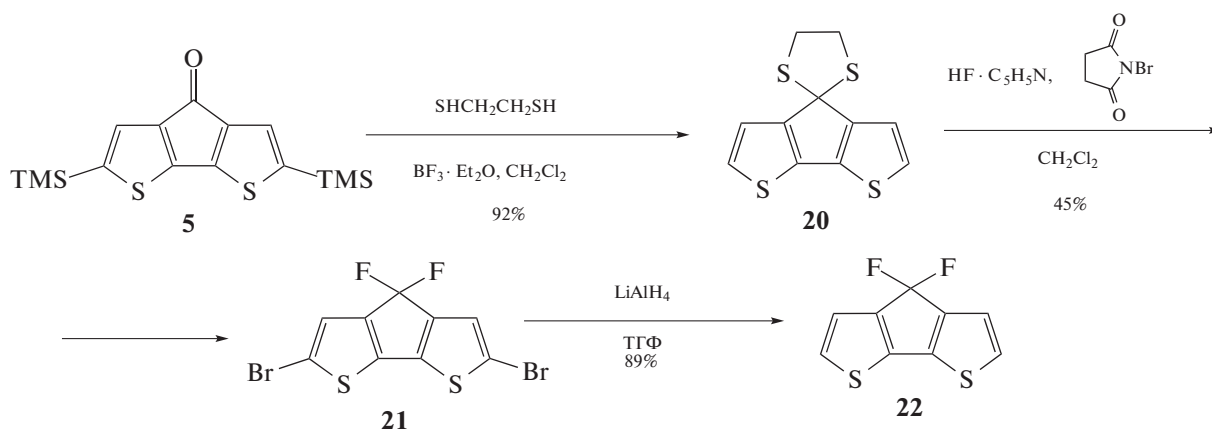


Схема 5.

Для получения сополимеров Р4–Р7 с акцепторным 4,4-дифторпроизводным ЦПДТ была использована реакция Сузуки между дифункциональным пинаколбораном 9а, 9б и дибромидом 4,4-дифторпроизводного ЦПДТ 21 (Схема 7).

Реакцию проводили в условиях микроволнового синтеза в присутствии 10 мол. % $Pd(PPh_3)_4$ и 2 М вод-

ного раствора Na_2CO_3 в качестве основания. Полноту прохождения реакции оценивали методом ГПХ.

Были предприняты попытки осуществить синтез сополимеров с дифункциональным акцепторным блоком ДФЦПДТ 22 и соответствующим нефункциональным производным ЦПДТ 7 аналогично сополимеризации Р1–Р3, однако ме-

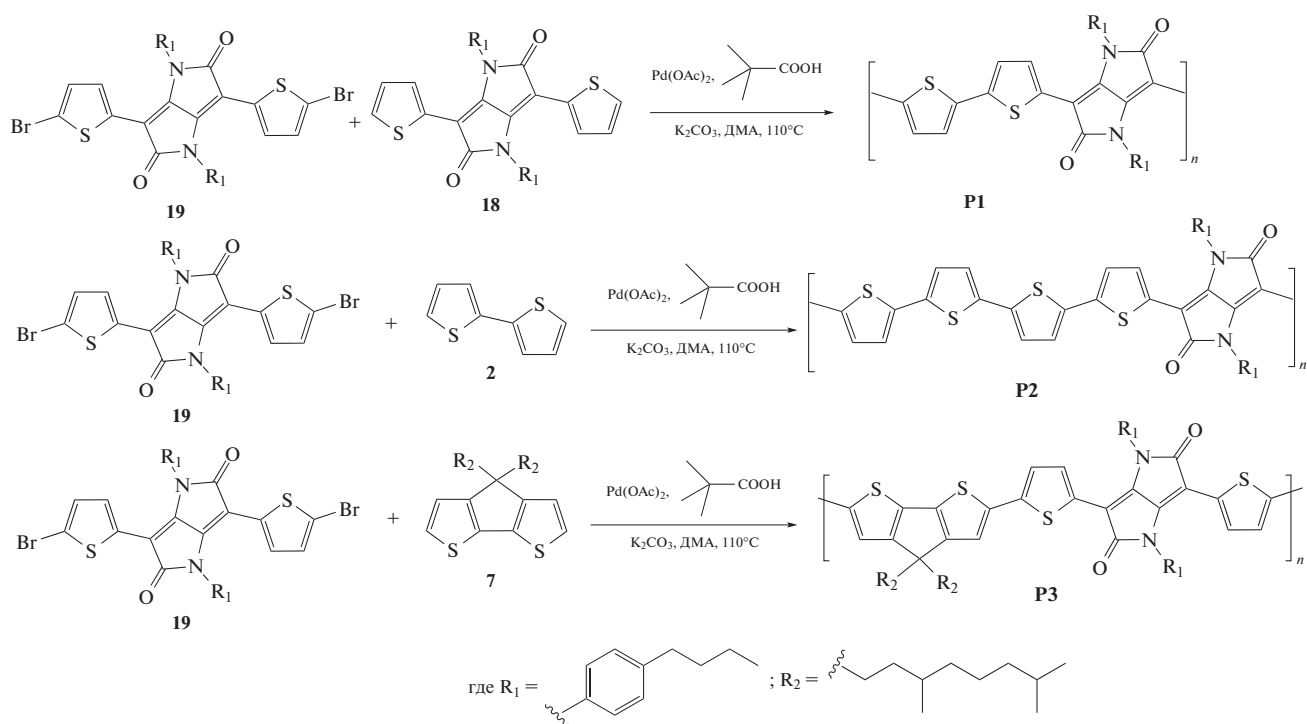
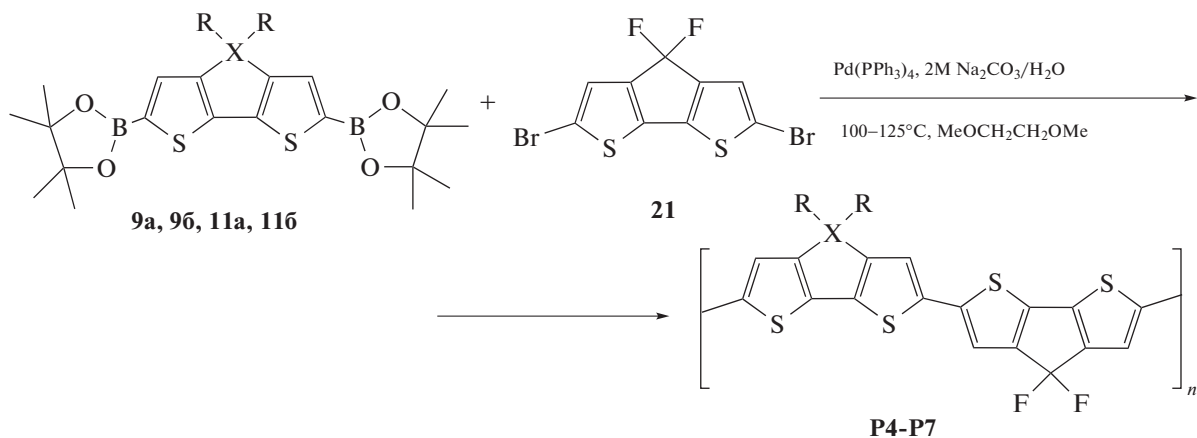


Схема 6.

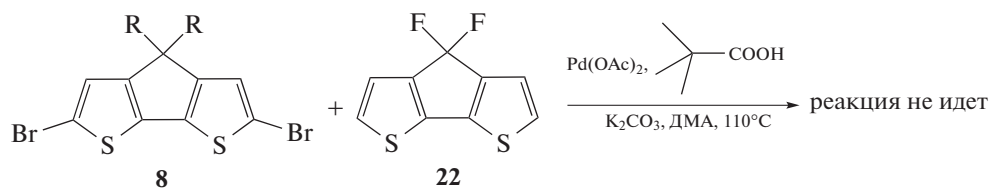


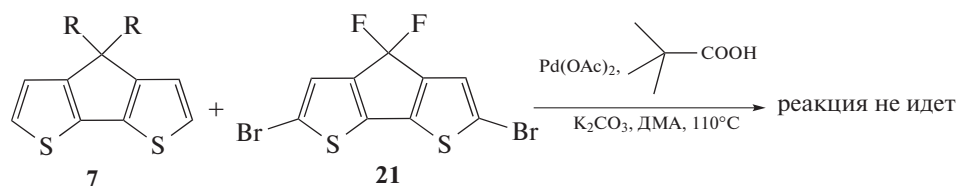
где $X = C$, $R = \text{ДМО}$ (9a, P5); $X = C$, $R = \text{Дец}$ (9b, P4); $X = \text{Si}$, $R = \text{ДМО}$ (11a, P7); $X = \text{Si}$, $R = \text{Дец}$ (11b, P6).

Схема 7.

тодом ГПХ было установлено отсутствие как олигомерной, так и полимерной составляющих. Изменение функциональности на донорном и ак-

цепторном блоке на обратную в данных условиях также не приводило к поликонденсации соответствующих мономеров:





Такая инертность производного ДФЦПДТ, возможно, связана с сильным акцепторным влиянием 4,4-дифторметилоеновой группы на реакционность блока ЦПДТ.

Молекулярные массы и степень конверсии мономеров определяли методом ГПХ, с использованием полистирольных стандартов. Кривые ГПХ представлены на рис 1.

Молекулярно-массовые характеристики полученных сополимеров P1–P7 приведены в табл. 1.

Для сополимеров P1–P3, полученных методом прямого C–N арилирования, значения M_n и M_w оказались достаточно высокими. Это согласуется с литературными данными, в которых методом прямого C–N арилирования удалось достичь больших значений M_n сополимеров [32, 33]. Однако высокая полидисперсность может указывать на большое число разветвлений полимерных цепей в результате низкой региоселективности в условиях данной реакции, что обусловлено наличием четырех возможных положений присоединения (C–N) в исходном нефункциональном мономере в отличие от дифункциональных мономеров с двумя возможными положениями. Молекулярная масса сополимеров P4–P7, полученных по реакции Сузуки, оказалась значительно меньше, что может быть связано с невысокой чистотой (95%) использованных диборорганических производных, однако и полидисперсность данных сополимеров была несколько ниже по сравнению с полидисперсностью сополимеров P1–P3.

Изучение термической стабильности сополимеров методом ТГА в азоте и на воздухе показало, что для сополимеров P1–P3 (рис. 2а, 2б) 5%-ная потеря массы (табл. 1) происходит при температурах выше 300°C и в токе азота, и на воздухе. При этом следует отметить, что замена донорных фрагментов с битиофеновых (2Т) на кватротиофеновые (4Т) и на циклопентадитиофеновые приводит к улучшению термостабильности от 300 до 395°C в инертной атмосфере и от 300 до 335°C на воздухе, а также к увеличению коксового остатка при 700°C с 52 до 63% в токе азота.

Сополимеры P4–P7 стабильны до температур 290–330°C, при которых наблюдается 5%-ная потеря массы (рис. 2в, 2г). Замена атома С на Si при переходе от сополимеров на основе ЦПДТ к ДТС вызывает незначительное понижение термостабильности и не влияет на коксовый остаток.

По данным ДСК, для сополимеров P1–P3 никаких фазовых и релаксационных переходов в исследуемом диапазоне не выявлено; для сополимеров P4–P7 фазовые переходы не обнаружены, но в случае сополимеров P6 и P7 были зафиксированы скачки теплоемкости, связанные с растекловыванием образцов при температурах 120 и 55°C соответственно. Таким образом, замена ато-

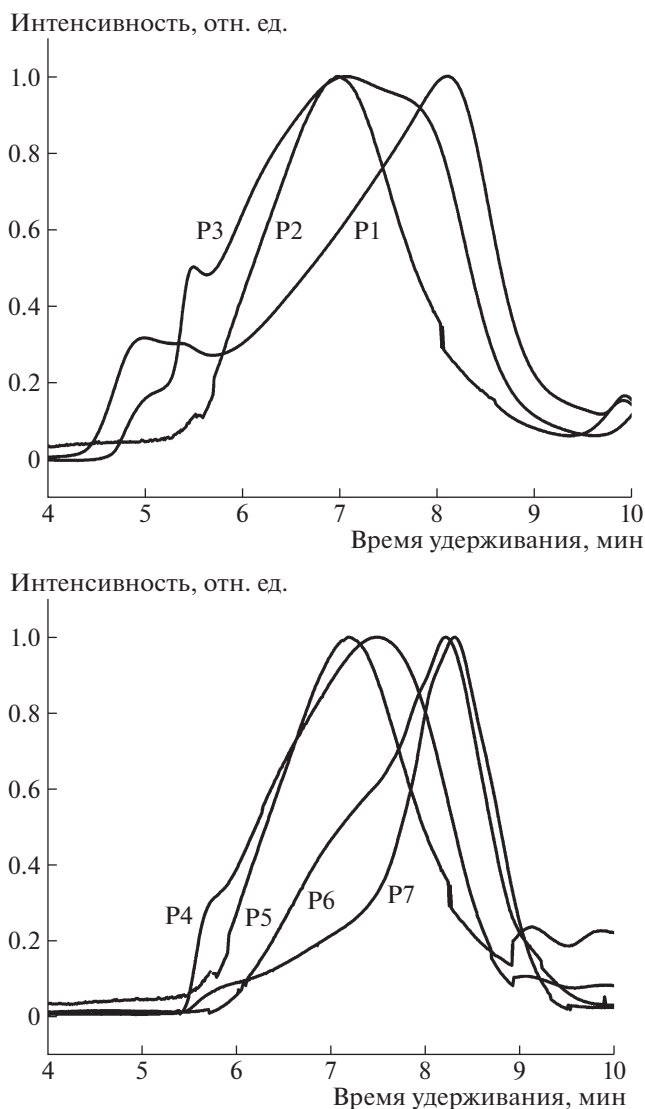


Рис. 1. Кривые ГПХ для сополимеров P1–P3, синтезированных методом прямого арилирования, и сополимеров P4–P7, полученных по реакции Сузуки.

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики, данные ТГА сополимеров

Сополимер	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$T_d^{*5\%}, ^\circ\text{C}$ (азот/воздух)
P1	44.0	127.6	2.9	300/300
P2	58.5	175.5	3.0	350/318
P3	117.0	409.5	3.5	395/335
P4	27.4	62.6	2.3	322/313
P5	21.5	68.8	3.2	330/330
P6	15.8	37.8	2.4	313/305
P7	13.8	14.2	1.1	290/286

Примечание. Значения M_w и M_n сополимеров получены методом ГПХ по ПС-стандартам.

*Температура, соответствующая 5%-ной потере массы сополимеров, измерена методом ТГА при нагревании в азоте и на воздухе со скоростью 10 град/мин.

ма С на Si при переходе от в сополимеров на основе ЦПДТ к ДТС способствует увеличению подвижности молекулярной цепи, а замена *n*-децильных боковых заместителей на разветвленные 3,7-диметилоктильные – понижению температуры стеклования.

Для сополимеров P1–P7 были измерены спектры поглощения в видимой УФ-области спектра в разбавленных растворах ТГФ (10^{-5} моль/л), а также в тонких пленках, нанесенных на стеклянные пластины из раствора ТГФ методом вращающейся подложки. Полученные данные представлены в табл. 2, из которой следует, что сополимеры эффективно поглощают видимый свет в диапазоне 300–800 нм в растворах и в тонких пленках, при этом максимум поглощения находится в области 450–600 нм.

На основании спектров поглощения сополимеров P1–P3 на основе ИДПП (рис. 3а, 3б) мож-

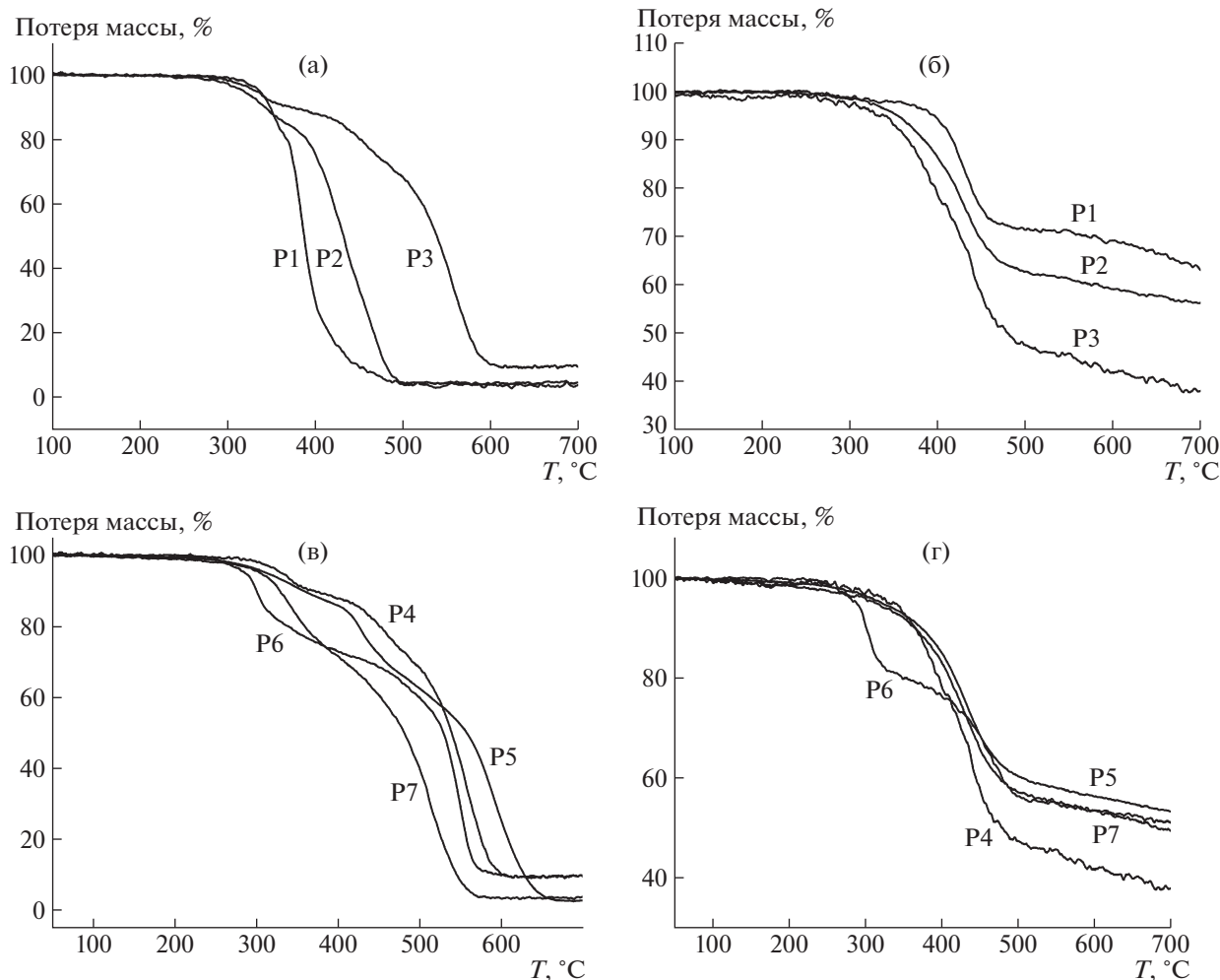


Рис. 2. Кривые ТГА сополимеров P1–P3 (а, б) и P4–P7 (в, г). Нагревание со скоростью 10 град/мин на воздухе (а, в) и в азоте (б, г).

Таблица 2. Данные спектроскопии в видимой УФ-области и цикловольтамперометрии

Полимер	$\lambda_{\text{макс, р}}, \text{ нм}$	$\lambda_{\text{кр, р}}, \text{ нм}$	$\lambda_{\text{макс, пл}}, \text{ нм}$	$\lambda_{\text{кр, пл}}, \text{ нм}$	$E_{g, \text{ опт}}, \text{ эВ}$	$E_{\text{ок}}, \text{ В}$	$E_{\text{ВЗМО}}, \text{ эВ}$	$E_{\text{восст}}, \text{ В}$	$E_{\text{НСМО}}, \text{ эВ}$
P1	420	640	440	650	1.90	1.26	-5.66	-1.09	-3.31
P2	540	730	550	720	1.72	0.98	-5.38	-1.05	-3.35
P3	600	820	620	850	1.46	0.82	-5.22	-1.03	-3.37
P4	480	602	485	660	1.87	0.99	-5.39	-	-3.56
P5	417	655	450	675	1.83	1.02	-5.42	-	-3.59
P6	493	660	526	703	1.76	1.17	-5.57	-	-3.81
P7	487	595	509	670	1.85	1.21	-5.61	-	-3.76

Примечание. $\lambda_{\text{макс, р}}$ – максимум спектра поглощения, измеренного в разбавленном растворе; $\lambda_{\text{кр, р}}$ – край спектра поглощения, измеренный в разбавленном растворе; $\lambda_{\text{макс, пл}}$ – максимум спектра поглощения, измеренный в тонкой пленке; $\lambda_{\text{кр, пл}}$ – край спектра поглощения, измеренный в тонкой пленке; $E_{g, \text{ опт}}$ – ширина запрещенной зоны, полученная из данных спектров поглощения; $E_{\text{ок}}$ и $E_{\text{восст}}$ – окислительный и восстановительный потенциалы, полученные из данных цикловольтамперометрии. Значения энергии $E_{\text{НСМО}}$ для сополимеров P4–P7 найдены по разнице между $E_{g, \text{ опт}}$ и $E_{\text{ВЗМО}}$.

но заключить, что увеличение длины сопряжения на два тиофеновых кольца при переходе от P1 к P2 приводит к длинноволновому сдвигу максимумов

поглощения на 120 нм в растворе и на 110 нм в тонкой пленке, а в случае аннелированной структуры ЦПДТ (P3) смещение в красную область

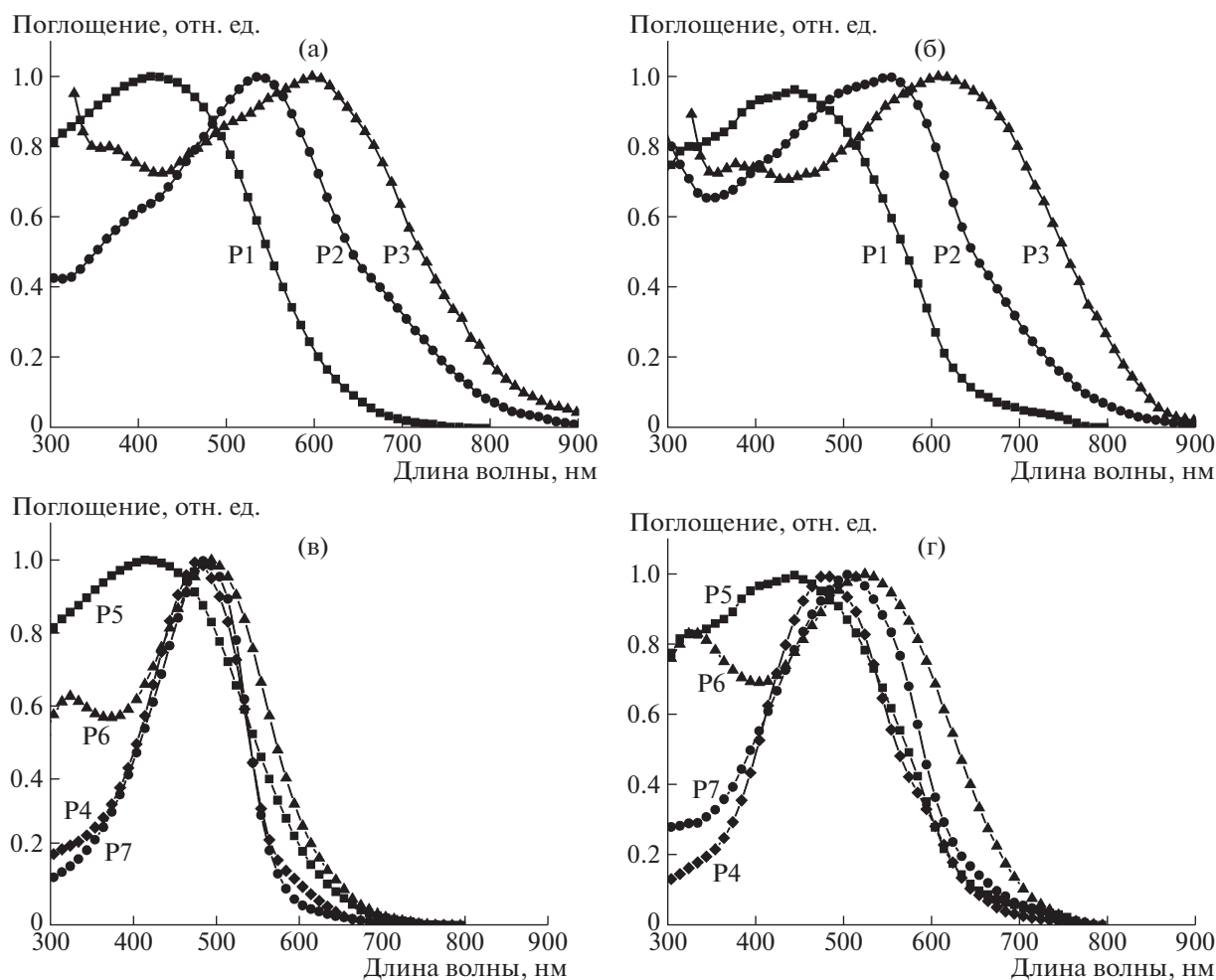


Рис. 3. Спектры поглощения растворов P1–P3 (а), P4–P7 (в) и тонких пленок P1–P3 (б), P4–P7 (г).

спектра составляет 180 нм как в растворе, так и в тонкой пленке относительно неаннелированного структурного аналога P1. Для сополимеров на основе ДФЦПДТ (рис. 3в, 3г), по данным спектроскопии, при замещении в донорном фрагменте атома углерода на кремний при сравнении пары с одинаковыми 3,7-диметилотильными боковыми заместителями (P4 и P6) и для пары с *n*-децильными боковыми заместителями (P5 и P7), максимумы поглощения смещаются в красную область на 13 и 70 нм в растворах, и на 41 и 59 нм в пленках. Это можно объяснить стабилизирующим действием *d*-орбитали кремния на π -сопряженную полимерную цепь. При замене децильной группы на 3,7-диметилотильную также наблюдается батохромный сдвиг для пар P4–P5 и P6–P7, что может быть связано с особенностями агрегации макромолекул в растворе и тонких пленках.

В ряду сополимеров P1–P2–P3 края спектров поглощения для пленок смещаются в красную область спектра и лежат при 650, 720 и 850 нм соответственно, в результате чего уменьшается ширина запрещенной зоны E_g от 1.91 для P1 до 1.72 для P2 и 1.46 эВ для P3. Как показывают данные цикловольтамперометрии (см. ниже), такая зависимость обусловлена прежде всего повышением уровней высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО). В случае сополимеров P4–P7 значения E_g близки к 1.8 эВ, что обусловлено более низко расположенными уровнями нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО) по сравнению с сополимерами P1–P3.

По измеренным потенциалам окисления и восстановления для сополимеров P1–P3 (рис. 4а) были оценены энергии ВЗМО и НСМО с использованием следующих уравнений [34]:

$$E_{\text{ВЗМО}} = -e(E_{\text{ок}} + 4.4) \text{ эВ} \quad (1a)$$

$$E_{\text{НСМО}} = -e(E_{\text{восст}} + 4.4) \text{ эВ}, \quad (1б)$$

где заряд электрона $e = 1.602 \times 10^{-19}$ Кл.

Для сополимеров P4–P7 (рис. 4б) на цикловольтамперограммах не наблюдалось пика восстановления, поэтому энергии НСМО в этих случаях оценивались по разнице между энергией ВЗМО и оптической шириной запрещенной зоны.

Для большинства из полученных сополимеров (кроме P3) наблюдается достаточно низколежащие уровни ВЗМО – от –5.4 до –5.7 эВ (по сравнению с –5.2 для ПГТ), что связано с большим окислительным потенциалом структуры ЦПДТ относительно тиофенового кольца (рис. 5). Для сополимеров P1–P3 характерно монотонное повышение уровней ВЗМО с –5.66 до –5.22 эВ из-за увеличения донорной способности в ряду 2Т–4Т–ЦПДТ. При замене атома углерода на кремний для сополимеров P6 и P7 понижаются уровни ВЗМО: соответственно –5.61 и –5.57 эВ по срав-

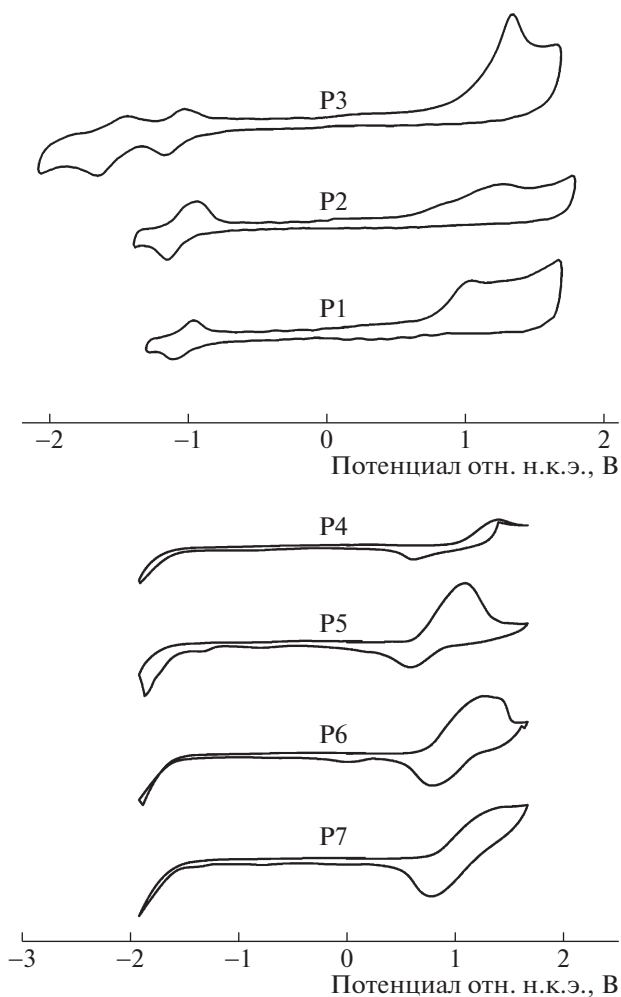


Рис. 4. Кривые окисления и восстановления полимеров P1–P7, полученные методом цикловольтамперометрии.

нению с –5.42 эВ и –5.39 эВ для P4 и P5, что опять же обусловлено наличием π -*d*-сопряжения с атомом кремния.

Для оценки фотовольтаических свойств на основе каждого из синтезированных сополимеров были изготовлены образцы органических солнечных фотоэлементов. Измерения вольтамперных характеристик фотоэлементов на основе сополимеров P1–P3 (рис. 6а, 6б) показали сравнимые с таковыми для фотоэлементов на основе ПГТ значения $U_{\text{хх}}$, однако значения $J_{\text{кз}}$ и FF оказались очень низкими в связи с плохой растворимостью полимеров в *o*-дихлорбензоле и достаточно высокой молекулярной массы, что в свою очередь привело к неоптимальной морфологии пленок активного слоя (рис. 7).

Из табл. 3 следует, что несмотря на примерно равные величины $U_{\text{хх}}$, значения $J_{\text{кз}}$, как и КПД,

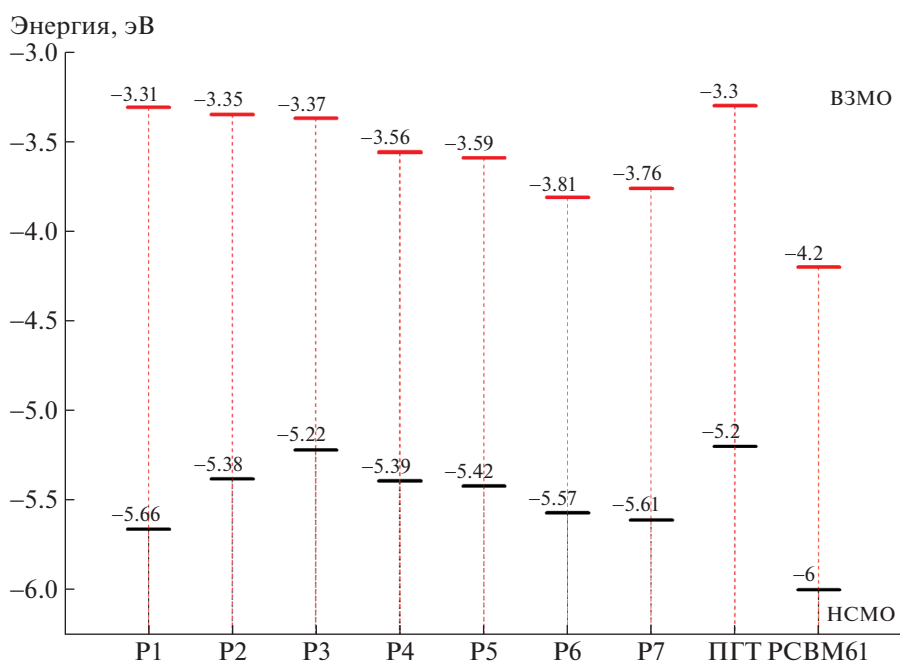


Рис. 5. Уровни ВЗМО (верхний ряд) и НСМО (нижний ряд) сополимеров P1–P7, ПГТ и PC₆₁BM.

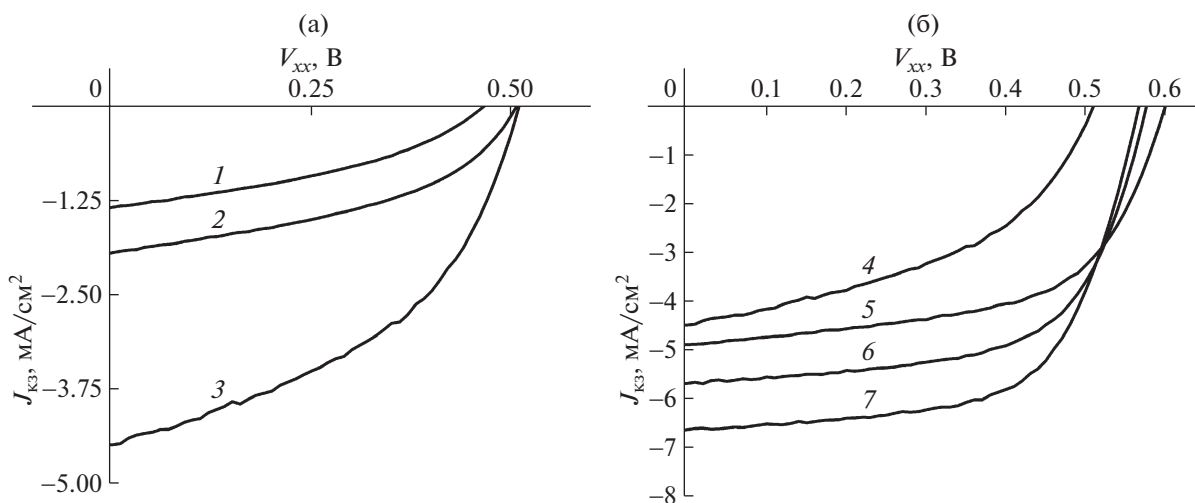


Рис. 6. Фотоэлектрические характеристики фотоэлементов с активным слоем из сополимеров P1–P3 в смеси с PC₆₁BM = 1 : 1 (1–3), а также P3 в смеси с PC₆₁BM и PC₇₁BM в соотношении 1 : 1 (4, 6) и 2 : 1 (5, 7).

увеличиваются при переходе от фотоэлементов на основе P1 к P3. Очевидно, что эти значения коррелируют со смещением спектров поглощения в длинноволновую область.

Для фотоэлементов на основе наиболее эффективного сополимера P3 были исследованы возможности дальнейшего повышения эффек-

тивности за счет изменения состава активного слоя фотоэлементов. Так, при изменении соотношения P3 : PC₆₁BM от 1 : 1 до 2 : 1, как U_{xx} , так и J_{kz} ощутимо повысились, что привело к росту КПД с 1.03 до 1.72%. Замена акцепторного фуллеренового производного PC₆₁BM на PC₇₁BM позволила увеличить J_{kz} почти в 1.2 раза и удвоить значение

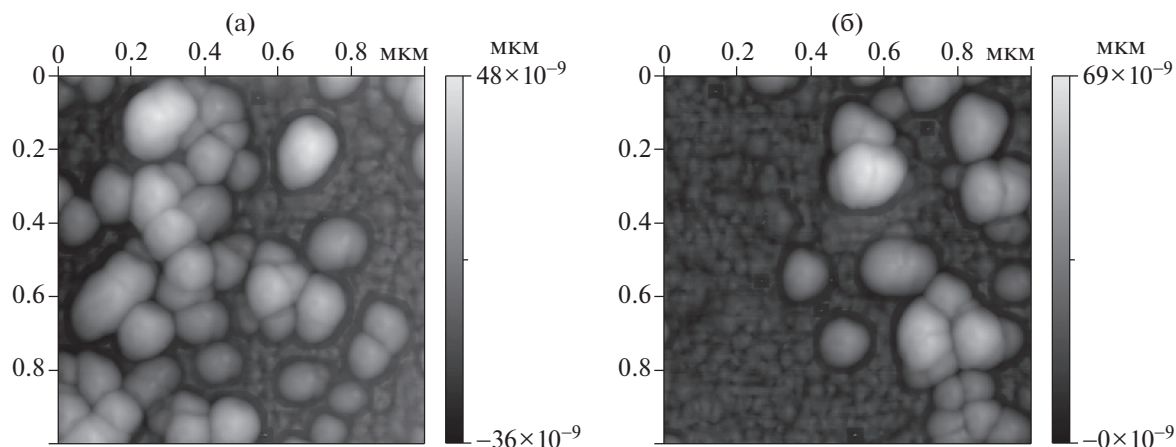


Рис. 7. АСМ-изображения активного слоя фотоэлемента при соотношении P3:PC₆₁BM = 1 : 1 (а) и 2:1 (б).

КПД относительно показателей для фотоэлементов с тем же соотношением PC₆₁BM. Для фотоэлементов с активным слоем P3 : PC₇₁BM = 2 : 1 значение $J_{кз}$ возросло до -6.63 мА/см^2 по сравнению с -4.89 мА/см^2 для фотоэлементов с активным слоем P3 : PC₆₁BM. Варьируя природу фуллеренового акцептора и его соотношение с сополимером P3, удалось повысить КПД фотоэлементов более чем в 2 раза. Такое влияние природы фуллеренового производного PC₇₁BM связано с лучшим поглощением света в видимой области и, предположительно с лучшей морфологией активного слоя.

На основе сополимеров P4–P7 в смеси с PC₆₁BM 1 : 1 были изготовлены макеты солнечных фотоэлементов и измерены их вольтамперные характеристики (табл. 4). Типичные значения $U_{xx} = 0.4\text{--}0.5 \text{ В}$ оказались близкими к значениям U_{xx} для фотоэлементов на основе полимера ПГТ, однако низкие величины $J_{кз}$ и FF указывают на плохую морфологию пленки, что является причиной неоднородностей вследствие низкой растворимости (5–7 мг/мл) данных сополимеров. Для оптимизации морфологии активного слоя сразу после нанесения подложки отжигали на воздухе при 100°C в течение 10 мин, после чего на них вместе с подложками сравнения без отжига наносили контакты и измеряли вольтамперные характеристики.

Анализируя полученные результаты, можно сделать следующие выводы: на элементах с отжигом в случае сополимеров P4 и P6 (рис. 8а, 8в) наблюдается уменьшение U_{xx} , что в совокупности с более крутыми вольтамперными характеристиками отожженных образцов свидетельствует об уменьшении параллельного сопротивления фо-

тоэлементов. Соответствующие значения $J_{кз}$ увеличиваются, что может быть следствием более оптимальной упорядоченности активного слоя. Для элементов на основе P4 и P6 коэффициент полезного действия при отжиге повысился, однако в случае P5 и P7 (рис. 8б, 8г) практически не изменился. Данный факт можно объяснить различной степенью упорядоченности сополимеров при отжиге с разными алкильными заместителями. Так, сополимеры P4 и P6 с линейными децильными заместителями на фрагментах ЦПДТ, кристаллизующиеся в процессе отжига. В то же время сополимеры P5 и P7 содержат разветвленные 2,3-диметилотильные заместители, способность к кристаллизации которых сильно затруднена. Понижение факторов заполнения и U_{xx} солнечных фотоэлементов на основе сополимеров P4 и P6 после отжига может быть вызвано увели-

Таблица 3. Фотоэлектрические характеристики фотоэлементов на основе сополимеров P1–P3

Образец	U_{xx} , В	$J_{кз}$, мА/см ²	FF , %	КПД, %
P1 : PC ₆₁ BM (1 : 1)	0.466	-1.34	38	0.24
P2 : PC ₆₁ BM (1 : 1)	0.507	-1.94	43	0.43
P3 : PC ₆₁ BM (1 : 1)	0.510	-4.49	45	1.03
P3 : PC ₆₁ BM (2 : 1)	0.600	-4.89	58	1.72
P3 : PC ₇₁ BM (1 : 1)	0.576	-5.68	62	2.03
P3 : PC ₇₁ BM (2 : 1)	0.567	-6.63	63	2.37

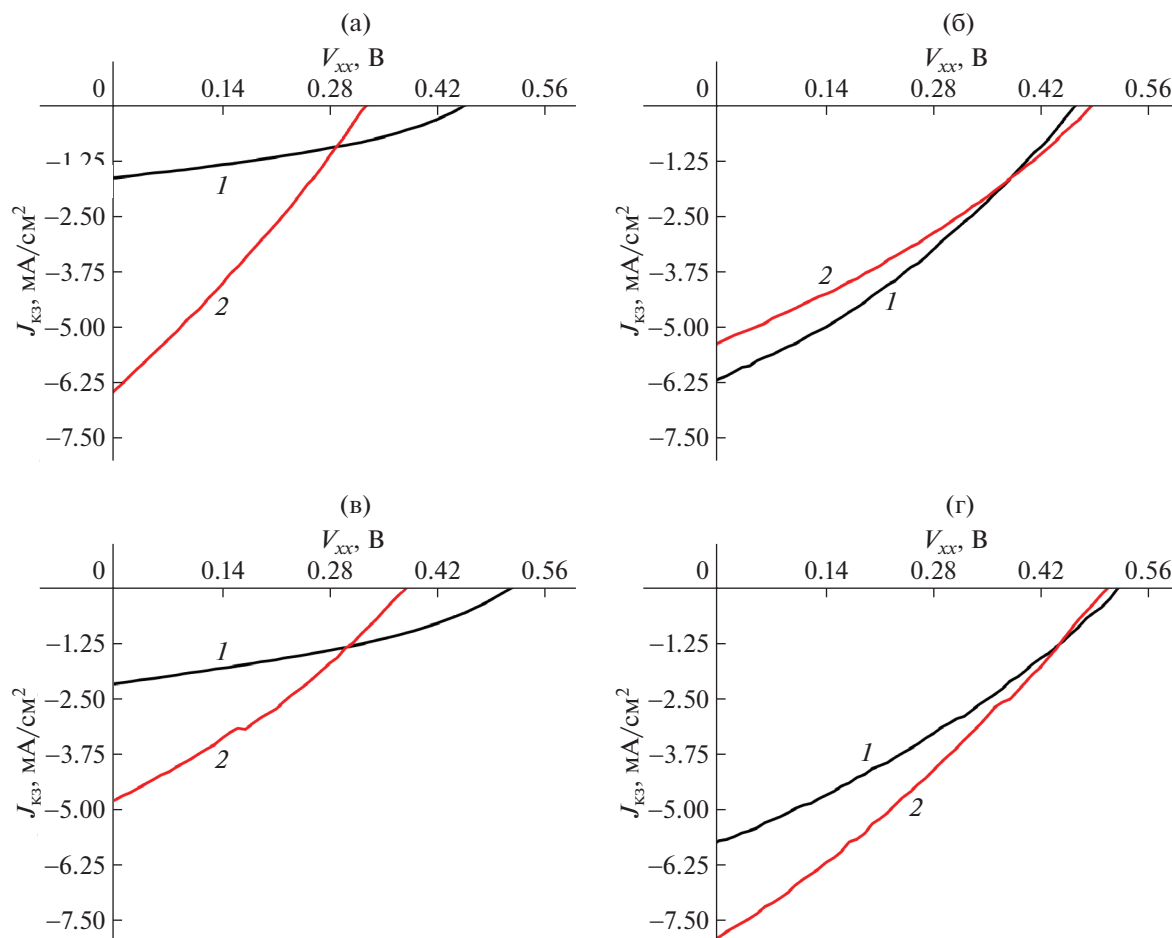


Рис. 8. Фотоэлектрические характеристики фотоэлементов на основе сополимеров P4 (а), P5 (б), P6 (в) и P7 (г) в смеси с PC₆₁BM = 1:1 без отжига (1) и с отжигом (2).

чением подвижности дырок в полимере за счет роста его кристалличности. Как было показано в работе [35], величина J_{kz} монотонно увеличивается с подвижностью, U_{xx} монотонно убывает с ростом подвижности дырок, а фактор заполнения сначала увеличивается, достигает максимального

значения при некотором значении подвижности, затем убывает с ее ростом.

На основании приведенных выше результатов можно сделать вывод о том, что полученные сополимеры за счет своих оптических свойств и положения энергетических уровней имеют даль-

Таблица 4. Фотоэлектрические характеристики фотоэлементов на основе сополимеров P4–P7, изготовленные без отжига (числитель) и с отжигом при 100°C (знаменатель)

Образец	U_{xx} , В	J_{kz} , mA/cm ²	FF, %	КПД, %
P4: PC ₆₁ BM (1 : 1)	0.456/0.328	-1.64/-6.40	36/27	0.27/0.58
P6: PC ₆₁ BM (1 : 1)	0.516/0.380	-2.16/-4.78	36/31	0.41/0.57
P5: PC ₆₁ BM (1 : 1)	0.486/0.464	-5.34/-6.16	31/32	0.81/0.92
P7: PC ₆₁ BM (1 : 1)	0.522/0.509	-5.71/-7.87	31/29	0.93/1.16

нейшие перспективы с точки зрения оптимизации их фотовольтаических свойств.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации НШ-5698.2018.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Peumans P., Forrest S.R.* // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. P. 126.
2. *Zhao G., He Y., Li Y.* // *Adv. Mater.* 2010. V. 22. P. 4355.
3. *Baran D., Ashraf R.S., Hanifi D.A., Abdelsamie M., Gasparini N., Rohr J.A., Holliday S., Wadsworth A., Lockett S., Neophytou M., Emmott C.J.M., Nelson J., Brabec C.J., Amassian A., Salleo A., Kirchartz T., Durrant J.R., McCulloch I.* // *Nat. Mater.* 2017. V. 16. P. 363.
4. *Cheng Y.-J., Yang Sh.-H., Hsu Ch.-S.* // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. № 11. P. 5868.
5. *Xu T., Yu L.* // *Mater. Today.* 2014. V. 17. P. 11.
6. *Guo X., Baumgarten M., Mullen K.* // *Prog. Polym. Sci.* 2013. V. 38. P. 1832.
7. *Duan Ch., Huang F., Cao Y.* // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 10416.
8. *Akkuratov A.V., Troshin P.A.* // *Polymer Science B.* 2014. V. 56. № 4. P. 414.
9. *Chang S.-W., Muto T., Kondo T., Liao M.-J., Horie M.* // *Polym. J.* 2017. V. 49. P. 113.
10. *Chu T.-Y., Lu J., Beaupre S., Zhang Y., Pouliot J.-R., Wakim S., Zhou J., Leclerc M., Li Zh., Ding J., Tao Y.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 4250.
11. *Cui C., Fan X., Zhang M., Zhang J., Min J., Li Y.* // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. P. 11345.
12. *Rasmussen S.C., Evenson S.J.* // *Prog. Polym. Sci.* 2013. V. 38. P. 1773.
13. *Zhang Y., Zou J., Yip H.-L., Sun Y., Davies J.A., Chen K.-Sh., Acton O., Jen A.K.-Y.* // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 3895.
14. *Hendriks K.H., Heintges G.H.L., Gevaerts V.S., Wienk M.M., Janssen R.A. J.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. P. 8341.
15. *Qu S., Tian H.* // *Chem. Commun.* 2012. V. 48. P. 3039.
16. *Guo X., Puniredd S.R., He B., Marszalek T., Baumgarten M., Pisula W., Müllen K.* // *Chem. Mater.* 2014. V. 26. P. 3595.
17. *Li W., Hendriks K.H., Wienk M.M., Janssen R.A.J.* // *Acc. Chem. Res.* 2016. V. 49. № 1. 78.
18. *Du J., Fortney A., Washington K.E., Biewer M.C., Kowalewski T., Stefan M.C.* // *J. Mater. Chem. A.* 2017. V. 5. P. 15591.
19. *Dominguez R., Montcada N.F., de la Cruz P., Palomares E., Langa F.* // *ChemPlusChem.* 2017. V. 82. P. 1096.
20. *Drozдов F.V., Myshkovskaya E.N., Susarova D.K., Troshin P.A., Fominykh O.D., Balakina M.Yu., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Choi J., Tondelier D., Buzin M.I., Chvalun S.N., Yassar A., Ponomarenko S.A.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2013. V. 214. P. 2129.
21. *Facchetti A., Vaccaro L., Marrocchi A.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. P. 3520.
22. *Chang S.-W., Waters H., Kettle J., Kuo Z.-R., Li Ch.-H., Yu Ch.-Y., Horie M.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2012. V. 33. P. 1927.
23. *Schmatz B., Ponder J.F., Reynolds J.R.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2018. V. 56. P. 147.
24. *Ponder J.F., Schmatz B., Hernandez J.L., Reynolds J.R.* // *J. Mater. Chem. C.* 2018. V. 6. P. 1064.
25. *Endo K.* // *Synlett.* 2014. V. 25. P. 2184.
26. *Cohen N.* // *Helv. Chim. Acta.* 1981. V. 64. P. 1158.
27. *Seki S.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 3521.
28. *Ie Y.* // *Org. Lett.* 2007. V. 9. P. 2115.
29. *Brezezinski J.Z., Reynolds J.R.* // *Synthesis.* 2002. V. 8. P. 1053.
30. *Gronowitz S., Erickson B.* // *Ark. Kemi.* 1963. V. 21. P. 335.
31. *Jordens P., Rawson G., Wynberg H.* // *J. Chem. Soc. C.* 1970. P. 273.
32. *Facchetti A., Vaccaro L., Marrocchi A.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. P. 3520.
33. *Chang S.-W., Waters H., Kettle J., Kuo Z.-R., Li Ch.-H., Yu Ch.-Y., Horie M.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2012. V. 33. P. 1927.
34. *de Leeuw D.M., Simenon M.M. J., Brown A.R., Einerhand R.E.F.* // *Synth. Met.* 1997. V. 87. P. 53.
35. *Deibel C., Wagenpfahl A., Dyakonov V.* // *Phys. Stat. Sol. (RRL).* 2008. V. 2. P. 175.
36. *Zhou H., Yang L., Stoneking S., You W.* // *Appl. Mater. Interfaces.* 2010. V. 2. P. 1377.