

Лаборатория гетероциклических соединений ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН
и лаборатория физической химии полимеров Института элементоорганических
соединений имени А. Н. Несмеянова РАН

На правах рукописи



Константинов Игорь Олегович

**СИНТЕЗ НОВЫХ УЗКОЗОННЫХ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В
СОЛНЕЧНЫХ ФОТОЭЛЕМЕНТАХ**

02.00.03 – Органическая химия

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Фотовольтаические процессы в органических солнечных элементах.....	10
1.2 Электроноакцепторные материалы n-типа	15
1.3 Сопряженные полимеры в качестве электронодонорных материалов р-типа	17
1.3.1 Производные политиофена	17
1.3.2 Производные флуорена	19
1.3.3 Производные циклопентадитиофена и дитиеносилолтиофена	20
1.3.4 Производные бензодитиофена (БТД)	21
1.3.5 Производные бензо[1,2,5]тиадиазола и пиразина.....	31
II. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	40
2.1 Узкозонные π -сопряженные донорно-акцепторные полимеры.....	40
2.1.1 Синтез мономеров.....	41
2.1.1.1 Синтез производных бензо[2,1-b:3,4-b']дитиофена	41
2.1.1.2 Синтез производных дитиено[3',2':3,4;2'',3'':5,6]бензо[1,2-d]тиазола....	43
2.1.1.3 Синтез производных дитиено[3',2':3,4;2'',3'':5,6]бензо[1,2-d]имидазола.....	48
2.1.1.4 Синтез производных нафто[2,1-b:3,4-b']дитиофена.....	51
2.1.1.5 Синтез производных пиразина.....	60
2.1.1.5.1 Синтез производных [1,2,5]тиадиазоло[3,4-g]хиноксалина.....	62
2.1.1.5.2 Синтез производных тиено[3,4-b]пиразина	67
2.1.1.5.3 Синтез производных [1,2,5]тиадиазоло[3,4-i]дитиазоло[4,5-a:5',4'-c]феназина и дитиазоло[4,5-f:5',4'-h]тиено[3,4-b]хиноксалина.....	70
2.1.2 Синтез и исследование фотовольтаических свойств донорно-акцепторных полимеров	75

2.1.2.1 Изучение влияния атомов фтора на фотовольтаические свойства полупроводящих полимеров ближнего ИК-спектра.....	77
2.1.2.1.1 Полимеры на основе производных 6,7-бис(9,9-дидодецил-9Н-флуорен-2-ил)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-g]хиноксалина и 4,8-бис(5-(2-этилгексил)тиофен-2-ил)бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофена	78
2.1.2.1.2 Полимеры на основе производных 6,7-бис(9,9-дидодецил-9Н-флуорен-2-ил)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-g]хиноксалина и 4,5-бис(2-этилгексил)бензо[2,1-b:3,4-b']дитиофена	85
2.1.2.1.3 Полимеры на основе производных 6,7-бис(9,9-дидодецил-9Н-флуорен-2-ил)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-g]хиноксалина и 5,6-бис(2-этилгексил)нафто[2,1-b:3,4-b']дитиофена и Производных 6,7-бис(9,9-дидодецил-9Н-флуорен-2-ил)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-g]хиноксалина и 4,8-бис(додецилокси)бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофена	91
2.1.2.1.4 Полимеры на основе производных 6,7-бис(9,9-дидодецил-9Н-флуорен-2-ил)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-g]хиноксалина и 4,7-ди(тиофен-2-ил)бензо[с][1,2,5]тиадиазола	97
2.1.2.2 Полимеры ближнего ИК-спектра на основе производных 8,12-бис(4-додецилтиофен-2-ил)-2,5-ди(нонадекан-3-ил)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-i]дитиазоло[4,5-а:5',4'-с]феназина и 4,8-бис(додецилокси)бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофена и 4,4-диоктил-4Н-силоло[3,2-b:4,5-b']дитиофена.....	102
2.1.2.3 Полимеры с поглощением в видимом диапазоне спектра.....	111
2.2 Выводы	114
III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	117
3.1 Растворители и исходные соединения	117
3.2 Исследование индивидуальных соединений и полимеров	117
3.3 Синтез индивидуальных соединений	119
3.4 Синтез полимеров	170
ВЫВОДЫ.....	175
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	177

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Из всех видов возобновляемых источников энергии наиболее привлекательной представляется энергия Солнца, особенно непосредственное ее превращение в электрическую энергию с помощью фотоэлектрических преобразователей. Солнце может обеспечить бурно растущие потребности в энергии в течение многих сотен лет. Ее общее количество, поступающее на Землю в течение часа, превышает количество потребляемой человечеством энергии в течение года. Мощность солнечного излучения на входе в атмосферу – 170000 ТВт, на поверхности Земли – 120000 ТВт. Использование солнечной энергетической установки с КПД 10% на территории, сравнимой, например с Ботсваной, находящейся в идеальном географическом регионе с более чем 3000 световых часов в году, обеспечит текущую глобальную энергетическую потребность в современном мире – около 20 ТВт. Солнечные фотоэлементы являются альтернативными перспективными источниками возобновляемой энергии. В связи с этим фотовольтаические устройства вызывают широкий интерес, поскольку они могут конвертировать солнечную энергию в электрическую. В настоящее время до 90% всех выпускаемых солнечных элементов изготавливаются на основе кристаллического кремния (1/3 на основе монокристаллического и 2/3 на основе поликристаллического). Построен ряд заводов специально для получения мультитонажных количеств кремния для нужд солнечной энергетики. Однако в последнее время наблюдается некоторое замедление роста КПД солнечных элементов на основе кристаллического кремния, поскольку эта технология уже подошла к теоретическому пределу. Рекордное значение КПД для однопереходного кремниевого солнечного элемента составляет 40,8% [1]. Отдельную группу солнечных батарей составляют электрохимические ячейки Гретцеля. Сенсibilизированные красителем солнечные батареи – фотоэлектрохимические ячейки, в которых используются фоточувствительные мезопористые оксидные полупроводники с широкой запрещенной зоной. Эти ячейки изобретены в 1991 году Михаэлем Гретцелем, по имени которого и

получили свое название. Эффективность преобразования энергии в ячейке еще не достигла уровня кремниевых солнечных батарей. В настоящее время она составляет около 15 % [2]. Недостатком таких солнечных элементов на данный момент является малый срок службы и невозможность изготовления гибких элементов.

В последние годы разработка солнечных фотоэлементов на основе сопряженных полимеров достигла значительного прогресса и является альтернативой кремниевым солнечным фотоэлементам и ячейкам Гретцеля благодаря дешевизне, легкости и простоте изготовления гибких устройств большой площади. Единственный ограничивающий параметр их использования в промышленности по сравнению с традиционными кремниевыми устройствами – это низкая эффективность. Для того чтобы сделать полимерные солнечные фотоэлементы экономически привлекательной альтернативой, необходимо повысить эффективность этих устройств до 12~15% [5]. В качестве основы таких фотовольтаических материалов нового поколения рассматривают органические полупроводники, в частности сопряженные полимеры. Они сочетают в себе управляемые полупроводниковые свойства (ширина запрещенной зоны, высокий коэффициент поглощения и др.) с привлекательными свойствами полимеров (пластичность, технологичность, низкая стоимость). На данный момент эффективность рекордных полимерных солнечных элементов с полосой поглощения в диапазоне максимума интенсивности видимого излучения солнечного спектра 500-750 нм практически достигли теоретического предела в 14% [3; 4].

Тем не менее солнечный спектр простирается намного дальше в ближнюю инфракрасную область спектра, на которую приходится около 45% солнечной энергии, достигающей земной поверхности. Использование полимерных органических материалов с поглощением в ближней ИК-области спектра для активного слоя в фотоэлементах позволит создавать, во-первых, прозрачные в видимом спектре фотоэлементы, во-вторых, тандемные и мультипереходные устройства, которые теоретически позволят приблизиться к удвоению

эффективности преобразования солнечной энергии для полимерных солнечных батарей. На 2018 год рекордным КПД в 15% стали тандемные органические солнечные элементы, состоящие из двух разных гетеропереходов: первого - на основе органического красителя и фуллеренового акцептора, второго - на основе органического полимера и нефуллеренового акцептора [6].

Хорошо известно, что эффективный органический фотовольтаический материал должен содержать два компонента — донор (p-тип) и акцептор (n-тип), которые обеспечивают фотогенерацию зарядов, а также их транспорт к электродам и требуют, в свою очередь, оптимизацию их свойств, в частности - определенного согласования энергий граничных молекулярных орбиталей донорного и акцепторного составляющих. Интенсивные исследования последнего времени обусловили три критерия дизайна для идеальных узкозонных полимеров при использовании их в устройствах с объемным гетеропереходом: а) строгое чередование звеньев донорной и акцепторной природы в полимерной цепи; б) хиноидный характер π -сопряжения; в) планарность структуры.

Современной тенденцией реализации концепции высокоэффективных донорно-акцепторного сополимеров с малой шириной запрещённой зоны, является создание новых гетерополициклических ароматических структур, таких как: аннелированные производные тиадиазолхиноксалина и тиенопиразина для акцепторных фрагментов, аннелированных производных бензодитиофена для донорных фрагментов. Весьма перспективным направлением улучшения фотовольтаических свойств полимеров является также введение атомов фтора в их ароматические фрагменты. На сегодняшний день практически отсутствуют полимерные материалы, которые бы отвечали одновременно всем вышеуказанным требованиям. В связи с этим, синтез и изучение свойств подобных мономеров и полимеров на их основе, представляют значительный интерес.

Цель диссертационного исследования – разработка дизайна и подходов к препаративному синтезу слабодонорных и сильноакцепторных мономерных блоков на основе гетероароматических структур. Создание новых узкозонных π -сопряженных донорно-акцепторных полимеров с поглощением в ближней ИК-

области спектра на основе конденсированных гетероароматических структур в качестве материалов для высокоэффективных органических солнечных фотоэлементов с объемным гетеропереходом на основе фуллерена и исследование их фото- и электрофизических свойств.

Научная новизна. Впервые осуществлен оригинальный дизайн гетероароматических мономеров для новых π -сопряженных донорно-акцепторных полимеров согласно современным тенденциям. Разработаны подходы к препаративному получению ряда ранее неизвестных производных дитиено[3',2':3,4;2'',3'':5,6]бензо[1,2-d]тиазола, дитиено[3',2':3,4;2'',3'':5,6]бензо[1,2-d]имидазола, нафто[2,1-b:3,4-b']дитиофена, [1,2,5]тиадиазоло[3,4-g]хиноксалина, тиено[3,4-b]пиразина, [1,2,5]тиадиазоло[3,4-i]дитиазоло[4,5-a:5',4'-c]феназина, дитиазоло[4,5-f:5',4'-h]тиено[3,4-b]хиноксалина и синтезирован ряд новых мономеров на их основе. В условиях реакции кросс-сочетания Стилле синтезированы новые электроактивные полимеры с поглощением в ближней ИК-области спектра, что позволило изготовить полимер-фуллереновые солнечные фотоэлементы с объемным гетеропереходом и изучить их фотовольтаические характеристики.

Теоретическая значимость. Продемонстрирована перспективность использования высококонденсированных гетероароматических мономерных субъединиц для построения высокоэффективных узкозонных полупроводящих полимеров.

Обнаружена корреляция между содержанием атомов фтора в молекуле полимера и эффективностью преобразования энергии и показано, что введение атомов фтора может быть своеобразным инструментом тонкой настройки энергетических уровней полимера; .

Практическая значимость. Предложены удобные препаративные методы синтеза новых перспективных мономерных единиц, на основе которых получены новые полимерные фотовольтаические материалы, обладающие поглощением в ближней ИК-области спектра, что дало возможность изготовить фуллереновые однопереходные солнечные фотоэлементы, показавшие высокие эффективности

преобразования света (4%–8,15%). Результаты работы могут быть использованы для создания эффективных, но при этом прозрачных в видимом диапазоне спектра однопереходных солнечных батарей, а также для построения высокоэффективных мультипереходных солнечных фотоэлементов.

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии в постановке задач исследования, анализе литературных данных, планировании и проведении синтезов мономерных субъединиц и донорно-акцепторных сопряженных полимеров, обсуждении полученных результатов и формулировании выводов.

Степень достоверности и надежность данных обеспечивается тем, что экспериментальные работы и спектральные исследования всех соединений выполнены на современном оборудовании. Состав и структура соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными ^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения и элементным анализом. Используются современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Thomson Reuters), а также полные тексты статей и книг.

Апробация работы. Основные результаты диссертации были представлены и обсуждены на 22-ой ежегодной Международной конференции по композитам и нанотехнологиям (ICSE-22), 13–19 июля 2014, Мальта; 3-ей Всероссийской конференции «Успехи синтеза и комплексообразования», РУДН, Москва, 2014; 8-ом Международном симпозиуме по гибкой органической электронике (ISFOE 15), 6–9 июля 2015, Салоники, Греция; Международной конференции «Современные тенденции в органической химии»: 9-ой Евразийской конференции по химии гетероциклических соединений (DOCC-2016), п. Домбай, 2016.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 16 статей в рецензируемых научных журналах и 5 тезисов докладов на отечественных и международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 197 страницах машинописного текста, содержит 19 таблиц, 86 рисунков и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы из 182 библиографических источников.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

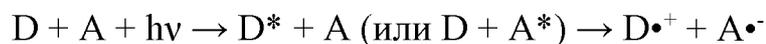
1.1 Фотовольтаические процессы в органических солнечных элементах

В последние годы были исследованы различные архитектуры органических солнечных элементов [7-9] и установлено, что для получения высокой эффективности преобразования солнечной энергии в электрическую в органической фотовольтаической ячейке должны быть оптимизированы четыре важных процесса:

- поглощение света;
- перенос заряда и разделение разноименных зарядов;
- транспорт зарядов;
- сбор заряда на соответствующих электродах.

Для эффективного сбора фотонов спектр поглощения фотоактивного органического слоя должен соответствовать спектру солнечного излучения. Лучшее перекрытие получается за счет снижения ширины запрещенной зоны органического материала [10].

В фотовольтаических устройствах одним из ключевых этапов является генерация заряда. В большинстве органических солнечных элементов заряды создаются фотоиндуцированным переносом электрона:



Для эффективной генерации необходимо, чтобы после фотовозбуждения самым выгодным термодинамически и кинетически было состояние разделенного заряда, а также, чтобы энергия поглощенного фотона не терялась через конкурентные процессы, такие как флуоресценция или безызлучательная деградация.

Рассмотрим принцип работы полимер-фуллеренового солнечного фотоэлемента на рисунке 1.

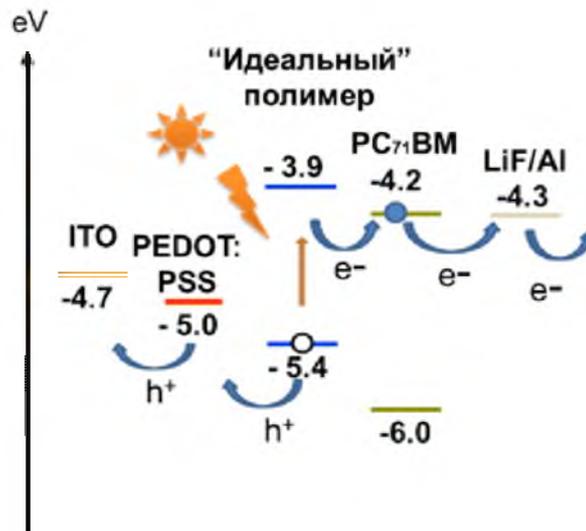


Рисунок 1 – Основные процессы в солнечном фотоэлементе.

Поглощение энергии света полимерным красителем (донором) приводит к появлению фотовозбужденного связанного состояния электронов и дырок (экситонов), которые мигрируют к границе гетероперехода. Если экситон успеет достичь гетероперехода (длина диффузии в органических пленках обычно порядка 10 нм) и если разность энергий НСМО донора и НСМО акцептора превышает энергию связи экситона (0,3–0,4 Эв), он диссоциирует на дырку и электрон, при этом последний переходит с НСМО полимера на НСМО фуллерена, затем заряды транспортируются и собираются на противоположных электродах, причем на место дырки полимера проникает через внешнюю цепь электрон с катода, в результате чего цепь замыкается и возникает электрический ток [8]. Напряжение холостого хода (V_{xx}) при этом пропорционально разнице между уровнем ВЗМО р-донора и уровнем НСМО n-акцептора. На рисунке 2 схематически показано функционирование солнечного фотоэлемента на полимерных красителях. Он состоит из прозрачных слоев тонкой подложки, оксидов на основе индия и олова, токопроводящих в широком диапазоне солнечного спектра, включает слои PEDOT:PSS, а также активного нанокompозита на основе полупроводящего полимера и фуллерена и завершается покрытием из фтористого лития и алюминия.

Толщина объемного гетероперехода является компромиссом между количеством транспортируемых зарядов из гетероперехода в приэлектродное пространство и полнотой поглощения света. Добавление приэлектродных слоев PEDOT: PSS и LiF нормализует потенциалы и уменьшает омический контакт с носителями заряда [11], транспортируемыми из активного слоя к электродам, что приводит к компенсации потерь V_{xx} , $J_{кз}$.

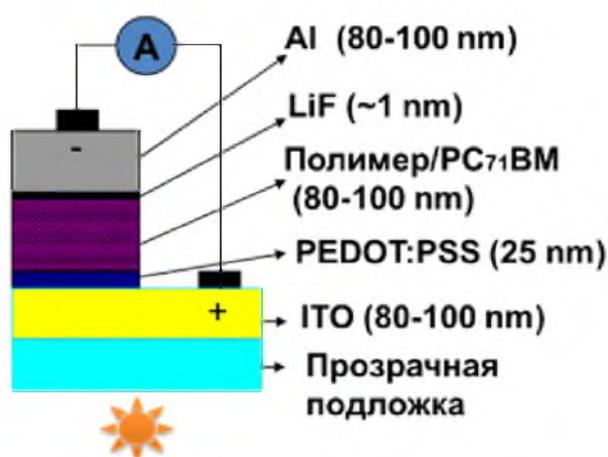


Рисунок 2 – Строение солнечного фотоэлемента.

Как было показано авторами работы [8], максимальная эффективность не зависит от абсолютного положения ВЗМО и НСМО, это исключительно функция меньшей ширины запрещенной зоны и разности донорно-акцепторного уровня.

Разработка эффективных узкозонных полимеров с соответствующей шириной запрещенной зоны и расположением ВЗМО и НСМО уровней остается серьезной проблемой для солнечных фотоэлементов следующего поколения. Среди различных макромолекул, используемых в солнечных фотоэлементах, наиболее перспективными являются сопряженные донорно-акцепторные (далее – Д-А) полимеры, состоящие из строго чередующихся донорных и акцепторных блоков. Д-А стратегия позволяет тонко регулировать не только ширину запрещенной зоны, но и расположение ВЗМО и НСМО уровней.

Эффективность солнечного фотоэлемента определяется формулой:

$$\text{КПД} = V_{xx} \cdot J_{кз} \cdot \Phi_3 / P_{\text{света}} \quad (1)$$

Ток короткого замыкания ($J_{кз}$), напряжение холостого хода ($V_{хх}$) и фактор заполнения (Φ_3) являются тремя основными параметрами, определяющими эффективность полимерных солнечных фотоэлементов. Для получения наибольшего КПД необходимо сбалансировать значения $V_{хх}$ и $J_{кз}$ посредством контроля свойств сопряженного полимера.

Чтобы разработать «идеальный полимер», необходимо рассмотреть следующие вопросы:

1) Напряжение холостого хода тесно связано с разностью значений уровней энергии между ВЗМО полимера и НСМО фуллерена [12]. «Идеальный» сопряженный полимер должен иметь низколежащий уровень НСМО около $-3,9$ эВ, потому что необходима разность около $0,3-0,4$ эВ между НСМО уровнем полимера и НСМО уровнем фуллерена $-4,2$ эВ, это расстояние называют энергией связи экситона [13]. Полимеры с низко расположенными уровнями ВЗМО должны иметь более высокие значения $V_{хх}$. Однако уровни ВЗМО полимеров не могут лежать слишком низко, оптимальным значением считается около $-5,4$ эВ, определяемое шириной запрещенной зоной ($1,3-1,6$ эВ). В рамках настоящего исследования нас интересовали узкозонные полимеры с максимумом поглощения в ближней ИК-области, что соответствует ширине запрещенной зоны менее $1,3$ эВ ($E_g \text{ опт.} = 1240 / \lambda_{кр}$).

2) «Идеальный» сопряженный полимер должен иметь высокий молекулярный вес и копланарную структуру с кристаллическими свойствами для увеличения мобильности зарядов, хорошую растворимость в органических растворителях для получения оптимальной морфологии, что оказывает влияние на фактор заполнения (Φ_3). Несмотря на прогресс в разработке новых материалов, Φ_3 пока не превышает значения в 74% [14] и обычно находится в диапазоне $50-70\%$ [15].

3) Термическая стабильность, устойчивость к фотодegradации и окислению определяет такой немаловажный параметр, как срок эксплуатации.

Донорно-акцепторные полимеры обладают уникальным свойством настройки энергетических уровней и ширины запрещенной зоны. Макромолекулы полимеров данного типа состоят из чередующихся фрагментов, обладающих электронодонорными и электроноакцепторными свойствами, комбинаторика которых в итоге дает возможность регулировать оптоэлектронные свойства полимера [16]. Оптимальным считается сочетание «слабый донор – сильный акцептор», что характерно для полимеров с низко лежащими ВЗМО (от $-5,0$ до $-5,5$ эВ) и НСМО (от $-3,2$ эВ до $-4,0$ эВ) и узкой шириной запрещенной зоны (от $1,2$ до $1,6$ эВ). Для дизайна «слабо донорных» участков, в основном, используются конденсированные сопряженные фрагменты. Такая стратегия позволяет регулировать не только электронные свойства, но также влиять на подвижность носителей заряда в соответствующих сопряженных полимерах [17]. Дополнительной возможностью настройки уровней ВЗМО и НСМО является введение в молекулу полимера атомов фтора. Этот галоген является одним из самых электроотрицательных элементов, введение которого увеличивает электроотрицательность структур - и как следствие - должно стать действенным инструментом тонкой настройки энергетических уровней в молекуле полимера, что в итоге может привести к увеличению КПД.

Совершенно очевидно [18], что в активном слое солнечной батареи должны быть созданы условия, при которых образовавшиеся экситоны могли бы диффундировать к интерфейсу, чтобы дать возможность для разделения зарядов. В любой точке активного слоя расстояние до интерфейса должно быть порядка длины диффузии экситонов (около 10 нм). Решение этой дилеммы было предложено авторами [19]. Путем простого смешивания материалов р- и n-типа, опираясь на внутренние тенденции полимерных материалов к фазовому разделению в нанометровом размере, они создали переходы через объем материала, которые обеспечивают количественную диссоциацию фотогенерированных экситонов, независимо от толщины.

Полимер-фуллереновые солнечные батареи были в числе первых, которые используют принцип объемного гетероперехода. Когда такая наноразмерная смесь

наносится на подложку, покрытую смешанным оксидом индия-олова (ITO), и закрывается противоположным металлическим электродом, может быть получена рабочая фотовольтаическая ячейка (см. рисунок 2).

После поглощения света светочувствительным материалом может легко произойти перенос заряда благодаря наноскопическому смешиванию донора и акцептора. Впоследствии фотогенерированные заряды транспортируются и собираются на электродах [19]. Анализ литературных данных показал, что в настоящее время объемный гетеропереход обеспечивается наиболее широко используемым светочувствительным слоем в полимерных солнечных фотоэлементах [20].

Согласно многочисленным исследованиям сокращение расходов на производство устройств полимерной электроники связано главным образом с легкостью выделения макромолекул из растворов, что требует их хорошей растворимости в обычных органических растворителях. Кроме того, с помощью правильного выбора позиции и характера боковых групп можно управлять наноморфологией полимерных пленок, влияющей на их оптико-электронные свойства. Пути совершенствования архитектуры тонких органических пленок рассмотрены в [21].

Для создания солнечных ячеек с объемным гетеропереходом были использованы различные комбинации донорных и акцепторных материалов.

1.2 Электроакцепторные материалы n-типа

Первые сообщения о применении метилового эфира фенил-С₆₁-масляной кислоты (PC₆₁BM 1, рисунок 3) в качестве акцепторного материала в солнечных фотоэлементах появились в работе [18], следующим гомологом стал эфир фенил-С₇₁-масляной кислоты PC₇₁BM 2 [22].

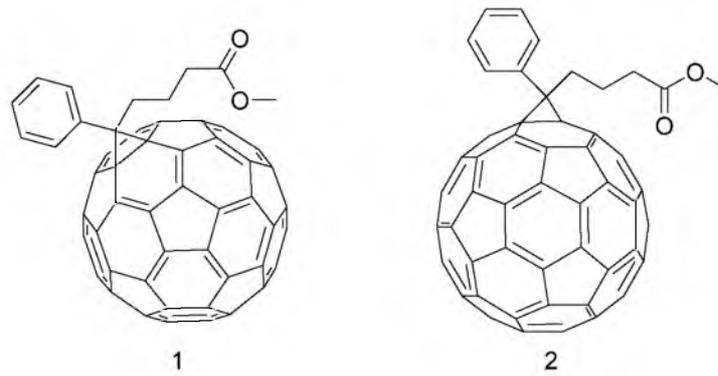


Рисунок 3 – Фуллереновые акцепторы.

Большинство высокоэффективных устройств с объёмным гетеропереходом было сделано с использованием *n*-акцепторов PC₆₁BM и PC₇₁BM. PC₇₁BM обладает большей экстинкцией в диапазоне от 300 до 600 нм по сравнению с PC₆₁BM, и обычно применяется для создания гетероперехода с узкозонными полимерами, поглощающими за пределами видимого спектра, что увеличивает КПД фотоэлемента по сравнению с PC₆₁BM [23]. Поиск новых акцепторных структур остается актуальным, что побудило исследователей протестировать несколько новых акцепторных молекул в солнечных ячейках с объёмным гетеропереходом, в том числе сопряженные полимеры, фуллерены, углеродные нанотрубки, перилены и неорганические полупроводниковые наночастицы (рисунок 4) [24].

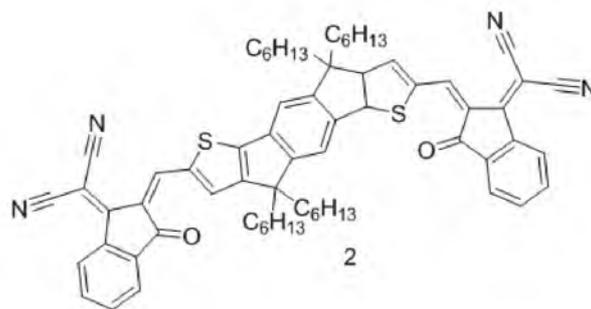


Рисунок 4 – Нефуллереновый акцептор.

На данный момент нефуллереновые, солнечные элементы например на основе IDIC 2, уже сравнялись по эффективности с фуллереновыми, и популярность их продолжает расти [24].

реакцию кросс-сочетания Кумада с получением ПЗГТ **12**. Последний использует селективную вставку активированного цинка в 5-иод-2-бромтиофен **10** с получением тиенилсодержащего соединения цинка **11**, которое вступает в реакцию сочетания Негиши (рисунок 6). Оба метода дают близкие выходы, молекулярный вес и степень региорегулярности.

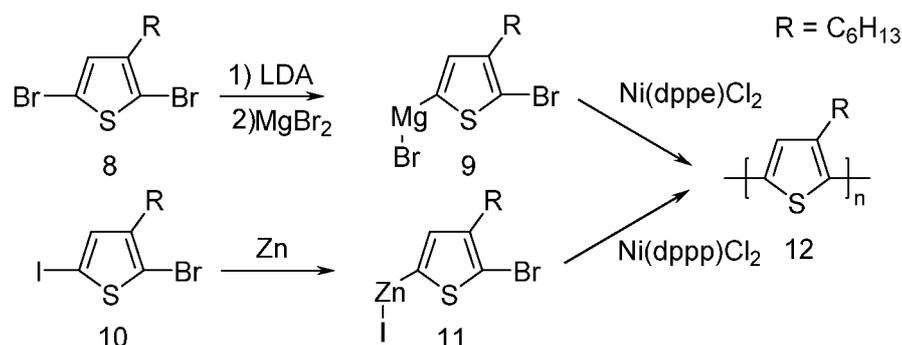


Рисунок 6 – Синтез поли-3-гексилтиофена.

Фотоэлемент на основе ПЗГТ/PCBM, повидимому, исчерпал свой потенциал, когда Хигер и соавторы смогли получить КПД 5,1% [34]. Основной проблемой ПЗГТ **12** является его значительная ширина запрещенной зоны (1,9-2,0 эВ), что ограничивает поглощение солнечного света. Многочисленные группы до сих пор пытаются увеличить производительность путем изменения морфологии, архитектуры устройства и замены акцептора электронов, но этот поиск не привел к заметному улучшению КПД [35]. Большое количество работ было посвящено изучению влияния молекулярного веса на характеристики полимерных материалов [36; 37]. Тем не менее в многочисленных публикациях подчеркивается, что, несмотря на исследования широкого ряда политиофенов с боковыми цепями различной длины (от бутила до октадецила), характеристики устройств остаются лучшими для ПЗГТ **12** [38].

Подчеркнем, что характеристики политиофеновых производных являются относительно стабильными с 2005 года (КПД солнечных фотоэлементов ~ 5–6%), что диктует необходимость разработки новых перспективных узкозонных сопряженных полимеров.

1.3.2 Производные флуорена

Одной из самых популярных «слабодонорных» структур, используемых в Д-А полимерах для солнечных фотоэлементов является флуорен [39; 40; 41; 42]. Авторы [40] синтезировали более десяти различных полифлуореновых производных типа **13** и **14**. Этот класс полимеров обнаруживает достаточно большой разброс в положении уровней ВЗМО и НСМО, однако именно в нем были продемонстрированы полимеры с наименьшей шириной запрещенной зоны (рисунок 7).

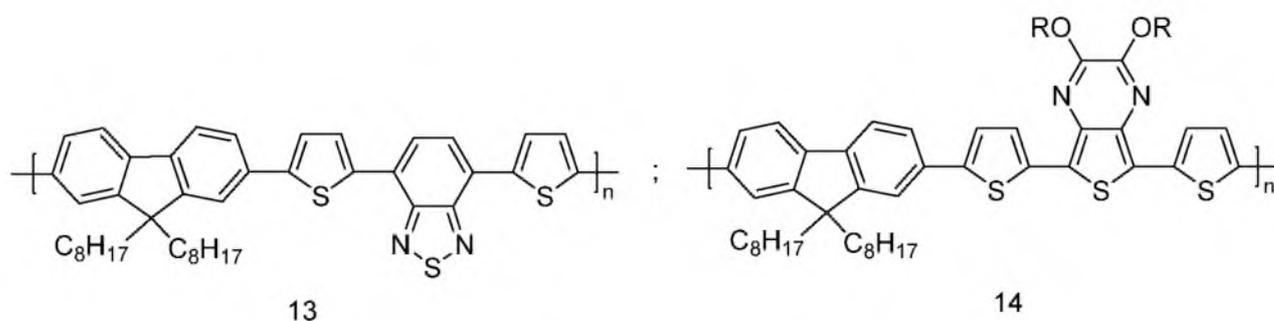


Рисунок 7 – Производные флуорена.

Согласно результатам исследований [41], наибольшая эффективность преобразования энергии солнечных батарей на основе флуорена и РСВМ составляет 4,2%, причем внешняя и внутренняя квантовые эффективности этих устройств имеют максимальные значения, близкие к 60% и 75% соответственно. В целом сопряженные полимеры на основе флуорена обладают низко расположенным ВЗМО уровнем (около -5,5 эВ) и, как следствие, большим $V_{ох}$ (около 1 В) [39], которое может компенсировать довольно низкие ток короткого замыкания и фактор заполнения.

1.3.3 Производные циклопентадитиофена и дитиеносилолтиофена

Относительно большая ширина запрещенной зоны в флуореновых полимерах препятствует эффективному поглощению света. Для преодоления этой проблемы Мюллен и соавторы синтезировали (рисунок 8) тиофеновый аналог флуорена, циклопентадитиофен (ЦПТ) [43]. ЦПТ является более электронодонорным по сравнению с флуореном, что приводит к значительному уменьшению ширины запрещенной зоны до ~1,4 эВ для соответствующих сопряженных полимеров **18**, **19**, причем $J_{кз}$ достигает высоких значений 17 мА/см². На основе данного полимера разработан солнечный фотоэлемент с КПД 3,2 % [44].

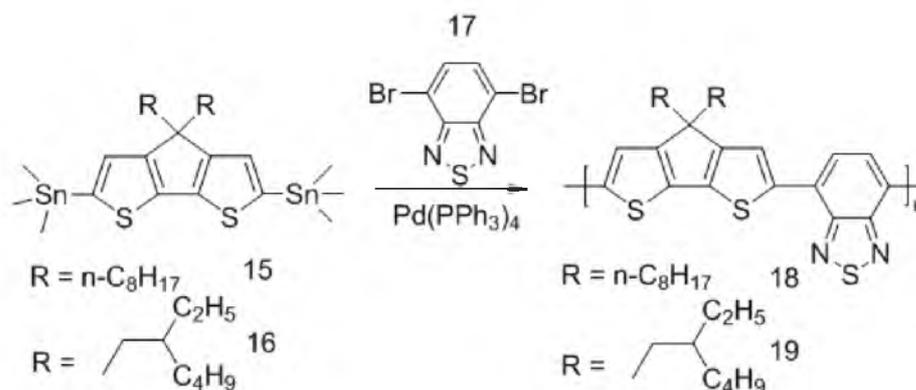


Рисунок 8 – Производные циклопентадитиофена.

Базан и соавторы также показали, что можно оптимизировать молекулярную массу полимеров на основе циклопента[2,1-b;4,5-b']дитиофена при помощи синтеза в условиях реакции сочетания Стилле при микроволновом излучении [45]. Эффективность устройств на основе данного материала достигла 5,5%, хотя напряжение холостого хода (V_{xx}) устройств является довольно низким (-0,62 В). Этот недостаток, однако, компенсируется очень хорошей плотностью тока короткого замыкания 16,2 мА/см² и фактором заполнения, равным 55% [46].

Многие исследователи отмечают, что мостиковый атом углерода циклопентадитиофена может подвергаться окислению, как это сообщалось для полифлуоренов [47; 48]. С целью минимизировать возможность окисления было синтезировано новое производное – дитиеносилол **20**. Группа Янга одними из первых использовали этот сомономер для фотовольтаических применений, показав, что при добавлении этилгексильных боковых цепей к атому кремния или

германия, получающиеся сополимеры **21** имеют хорошую растворимость и высокий молекулярный вес (рисунок 9) [49].

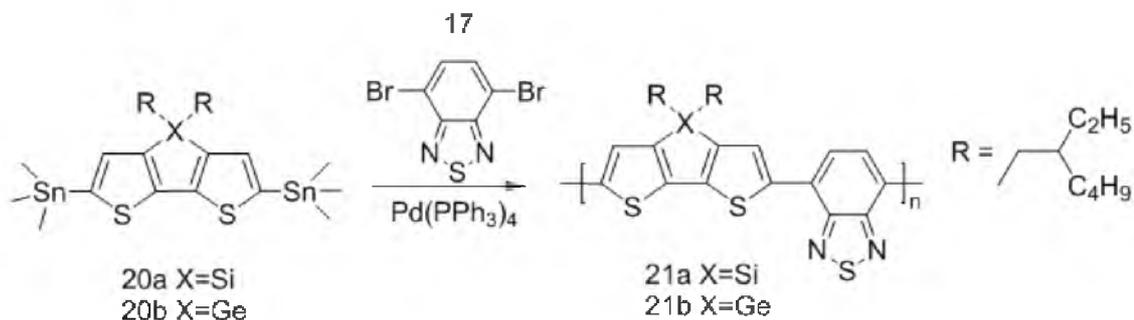


Рисунок 9 – Производные дитиеносилол- и дитиеногермолтиофена.

Сополимер **21a** дитиеносилола **20a** с 2,1,3-бензотиадиазолом **17** с оптической шириной запрещенной зоны 1,45 эВ, близкой таковой для аналогичного сополимера на основе циклопентадитиофена, был получен по стандартной реакции кросс-сочетания Стилле. V_{xx} для него оказался несколько выше (0,68 В), что привело к достижению КПД фотоэлемента 5,1% [49]. Авторы работы [50] показали, что удлинение связи C-Si и уменьшение стерических препятствий по сравнению с флуореновым ядром приводит к лучшему π - π взаимодействию и позволяет достичь большей мобильности дырок. Следующим производным из этой серии стал полимер **21b** на основе гермол[3,2-b:4,5-b']дитиофена с практически аналогичными, как и для кремниевого производного **21a**, характеристиками, но со спектром поглощения, сдвинутым на 20 нм в красную область [51].

1.3.4 Производные бензодитиофена (БТД)

Для получения новой альтернативы региорегулярному ПЗГТ, ЦПТ и флуореновым производным были разработаны сополимеры на основе бензодитиофена (далее – БДТ). БДТ и его производные являются наиболее эффективными и широко используемыми донорными блоками для D-A полимеров,

особенно для узкозонных полимеров и обнаруживают "электронодонорную способность" между флуореном и ЦПТ [52; 53].

Существует несколько изомерных БДТ (рисунок 10). Производные **24**, **25** полностью симметричные, в силу чего поликонденсация легко приводит к получению региорегулярных полимеров [53], а производные **21** и **23** проявляют симметрию только при одинаковых заместителях в положениях 3 и 4.

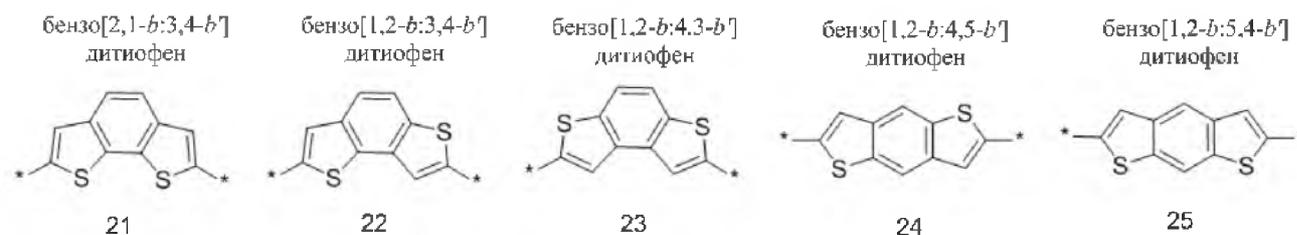


Рисунок 10 – Производные бензодитиофена.

Из пяти приведенных структур в качестве донорных блоков для узкозонных донорно-акцепторных полимеров наиболее релевантные результаты показали производные **21** и **24**, причем наиболее популярным и исследованным является **24**. Синтез бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофенового ядра **24** является относительно простым, основанным на четырех стадиях начиная с тиофен-3-карбоновой кислоты **26**, и приводит к целевому билдинг блоку **29** с высоким выходом (рисунок 11) [54].

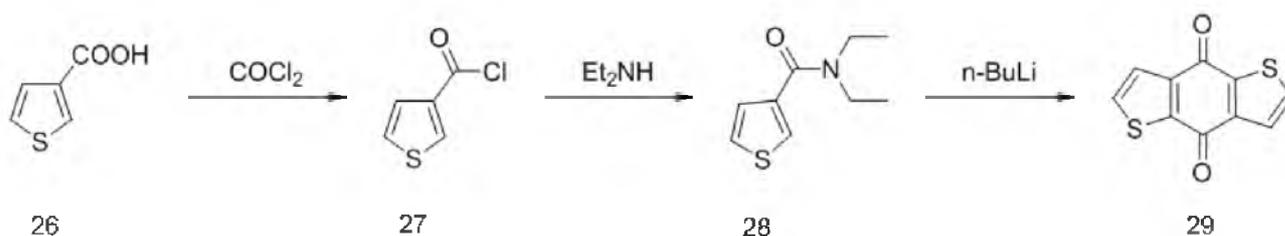


Рисунок 11 – Синтез бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофен-4,8-диона.

Упомянутые выше перспективные характеристики способствовали разработке ряда новых сополимеров на основе БДТ для фотовольтаических ячеек. Первым пробным полимером **30** был одиночный фрагмент тиофена без каких-либо функциональных групп (рисунок 12) [55].

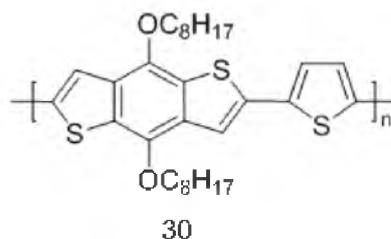


Рисунок 12 – Полимеры на основе производных
4,8-диалкоксибензо[1,2-*b*;4,5-*b'*]дитиофена.

Поли(4,8-диоктилокси-2-тиофен-2-ил-бензо[1,2-*b*;4,5-*b'*]дитиофен) с очень высоким молекулярным весом (47 кДа) был синтезирован поликонденсацией по реакции Стилле. Оптическая ширина запрещенной зоны этого полимера оказалась несколько выше (2,06 эВ), чем необходимо для эффективного улавливания солнечного света, однако КПД устройства на основе смеси полимера с PC₇₁BM составил 1,6%.

Хотя Янгу и соавторам удалось снизить ширину запрещенной зоны этого полимера до 1,70 эВ путем замены тиофенового звена фрагментами с сильными электроноакцепторными свойствами (рисунок 13), молекулярная масса полученных высокомолекулярных продуктов **31**, **32**, **33** оказалась невысокой, что снизило характеристики устройств. Лучший КПД (0,9%) был для полимера **33** [55].

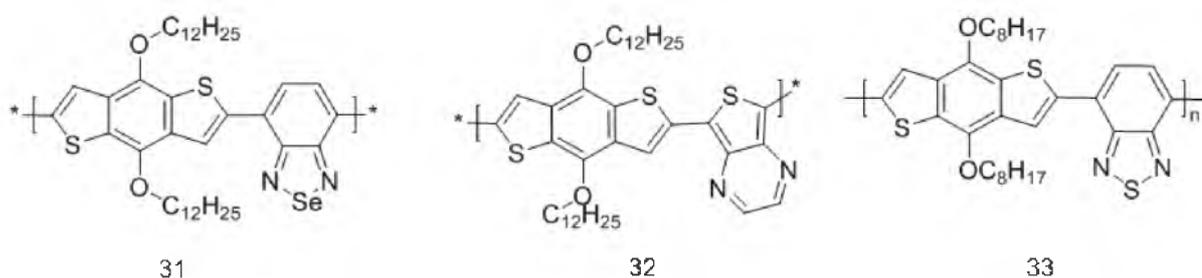


Рисунок 13 – Полимеры на основе производных
4,8-диалкоксибензо[1,2-*b*;4,5-*b'*]дитиофена.

Авторы работы [56] сообщили о синтезе новых сополимеров на основе БДТ **34** и 1,3-дибromo-5-октил-тиено[3,4-*c*]пиррол-4,6-диона **35**. Тиено[3,4-*c*]пиррол-

4,6-дион (ТПД) – компактный, планарный и универсальный фрагмент, который благодаря присутствию атома азота, может быть функционализирован различными группами. Синтез мономера ТПД был оптимизирован множеством исследователей [57; 58]. Первое сообщение о получении и исследовании сополимера на основе структур БДТ и ТПД было сделано Леклерком и соавторами (рисунок 14) [59].

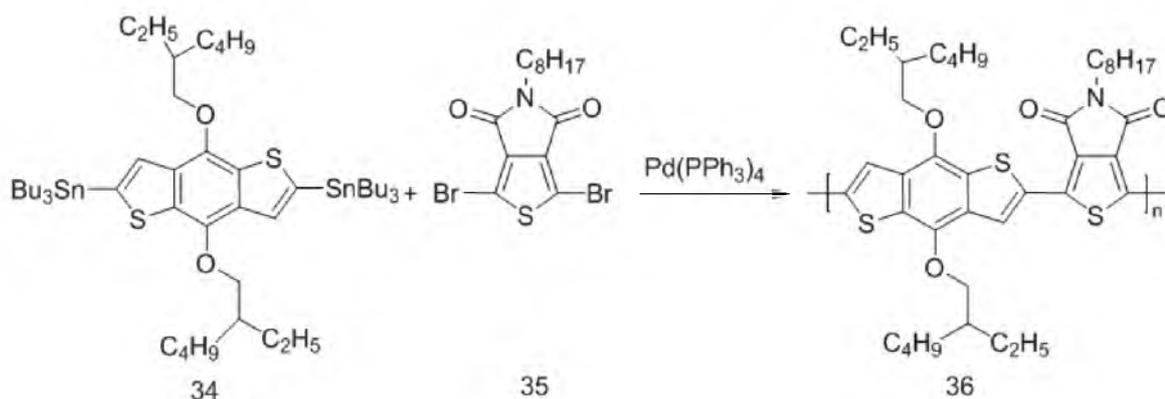


Рисунок 14 – Полимеры на основе производных 4,8-диалкоксибензо[1,2-*b*;4,5-*b'*]дитиофена.

Даже при наличии длинных боковых цепей в **34** и **35**, улучшающих растворимость, поликонденсация в условиях реакции Стилле привела к получению поли(4,8-ди(2-этилгексилокси)-2-(тиено[3,4-*c*]пиррол-4,6-дион)-бензо[1,2-*b*;4,5-*b'*]дитиофена) **36** с невысоким молекулярным весом порядка 13 кДа и оптической шириной запрещенной зоны 1,80 эВ. Фотовольтаические устройства, изготовленные на основе этого полимера с PC₇₁BM в соотношении 1:2, показали следующие характеристики: $I_{\text{кз}} = 9,81 \text{ mA/cm}^2$, $V_{\text{хх}} = 0,85 \text{ В}$, $\Phi\text{З} = 0,66$, что привело к КПД 5,5%. Авторы работы [60] сообщили о достижении КПД 6,8% при добавлении 1,8-дийодооктана в процессе обработки пленки полимера.

Исследователи [61] разработали различные сополимеры на основе алкокси БДТ типа **37**, которые привлекли большой интерес. Они использовали тиено[3,4-*b*]тиофен, а также другие сомономеры.

Производные тиенотиофенов уже применялись ранее для получения узкозонных материалов [62]. Первый тиено[3,4-*b*]тиофен **38**, разработанный для

фотовольтаических целей, содержал эфирные функции с длинной алкильной боковой цепью, которые предотвращали окисление основной цепи, а также приводили к получению более растворимых в органических растворителях полимеров **39** (рисунок 15).

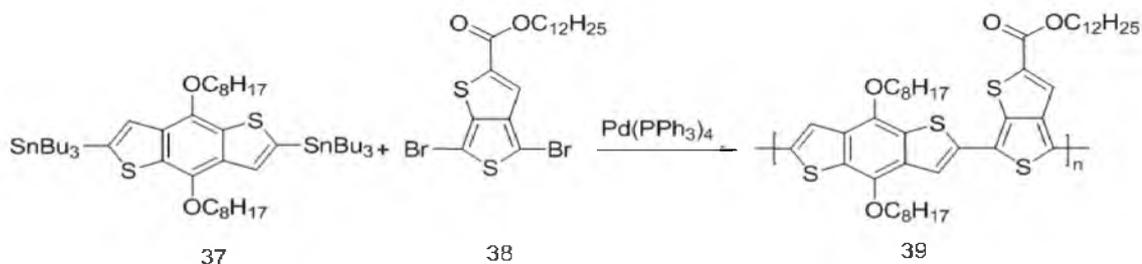


Рисунок 15 – Полимеры на основе производных 4,8-диалкоксибензо[1,2-*b*;4,5-*b'*]дитиофена.

Сополимер **39** с $M_n = 18$ кДа, оптической шириной запрещенной зоны 1,62 эВ и с КПД (5,6%), был получен в условиях реакции Стилле на основе бис-олопроизводного **37** и додецилового эфира тиено[3,4-*b*]тиофенкарбоновой кислоты **38** [63]. Дальнейшая оптимизация структуры этого класса полимеров была проведена Янгом и др. [64]. Были синтезированы полимеры **40**, **41**, **42**, **43**, имеющие структуру, аналогичную описанному выше материалу за исключением более короткой боковой цепи в фрагменте тиено[3,4-*b*]тиофена (рисунок 16).

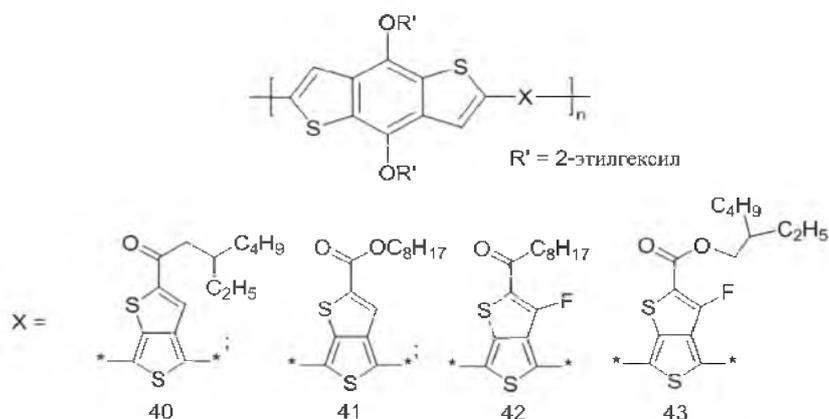


Рисунок 16 – Полимеры на основе производных 4,8-диалкоксибензо[1,2-*b*;4,5-*b'*]дитиофена.

Как отмечают авторы, это оказало влияние на ВЗМО уровень энергии полимера **41** (-5,01 эВ) и увеличение V_{xx} до 0,62 В. Однако КПД фотоэлемента составлял 5,2%, предположительно, из-за меньших значений J_{sc} и ФЭ.

В полимер **43** с целью понижения ВЗМО и НСМО уровней в свободное положение тиено[3,4-б]тиофена, был введен атом фтора [65]. Значение ширины запрещенной зоны этого полимера сохранилось прежним (1,6 эВ) и было близко к значениям для других аналогичных производных **39**, **40**, **41**, **42**. Подчеркнем, что лучшие устройства, изготовленные с полимером **43**, показали увеличение КПД до 7,4% по сравнению с нефторированным аналогом. Использование различных добавок, таких как 1,8-дийодооктан, по сообщениям авторов, приводило к увеличению КПД до 7,7% [66].

Два новых алкилзамещенных бензо[1,2-б:4,5-б']дитиофен и кетозамещенных тиено[3,4-б]тиофен сополимера были синтезированы и охарактеризованы. При этом выяснилось, что внедрение электроноакцепторного атома фтора в тиено[3,4-б]тиофен в положение С3 понижает уровень ВЗМО и, следовательно, повышает напряжение холостого хода от 0,78 до 0,86 В, что дополнительно свидетельствует о том, что введение атома фтора способно снизить НСМО этого класса полимеров без увеличения ширины запрещенной зоны [67].

Путем 3-х стадийного химического синтеза на основе бензо[1,2-б:4,5-б']дитиофен-4,8-диона **29** авторы [68] получили *бис*-олово производное **45** (рисунок 17).

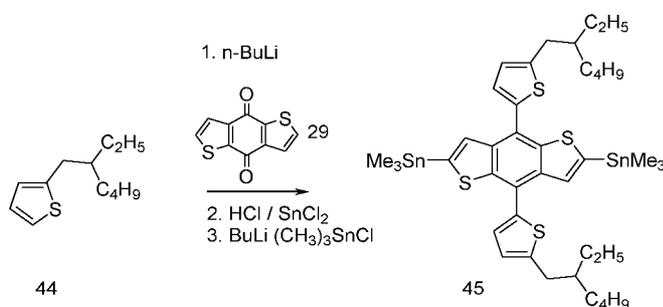


Рисунок 17 – Синтез (4,8-бис(5-(2-этилгексил)тиофен-2-ил)бензо[1,2-б:4,5-б']дитиофен-2,6-диил)бис(триметилстанана).

Замена этилоксигексенильных заместителей на 2-этилгексилтиенильные улучшила копланарность основной цепи полимера и несколько снизила уровень ВЗМО по сравнению с этилоксигексенильными заместителями, что привело к получению полимеров **46**, **47**, а также устройств на их основе с уровнями конверсии 4,16% и 6,43% соответственно [68]. В свою очередь, введение фтора (производное **48**) привело к росту фотоконверсии готовой ячейки до 9,35% (рисунок 18) [69]. Стоит отметить, что полимер **48** недавно стал коммерчески доступным и производится рядом химических фирм.

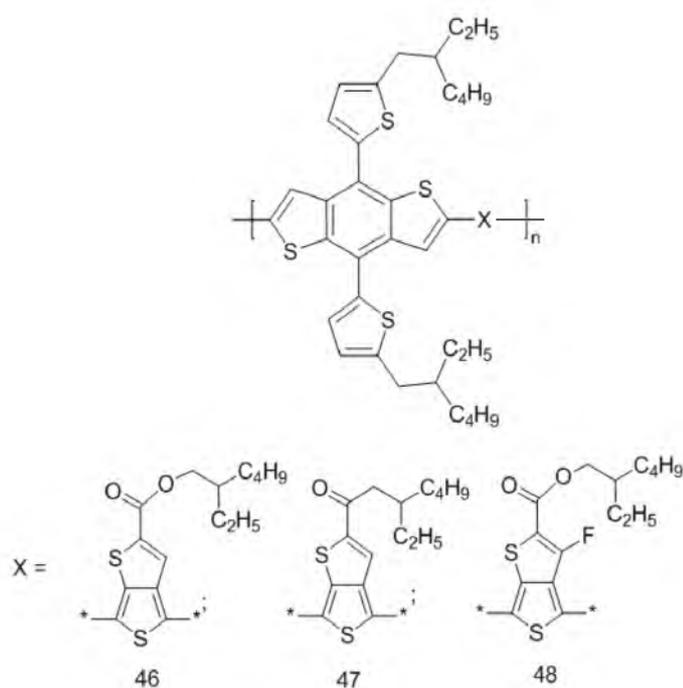


Рисунок 18 – Полимеры на основе производных (4,8-бис(5-(2-этилгексил)тиофен-2-ил)бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофен-2,6-диил)бис(триметилстанана).

Дальнейшая модификация экзотиенильных алкильных фрагментов заменой их на тиоалькильные при сохранении в качестве акцепторного фрагмента фторпроизводного тиенотиофена не привела к улучшению. Результатом стало полимерное производное **49**, ПСФ на основе которого показал КПД 8,4% [70]. Группа Ванга использовала дифтортриазольный акцептор в окружении тиофенов и синтезировала широкозонный полимер **50** (рисунок 19) с $E_{g, \text{opt}} = 1,90$ эВ и глубоким

уровнем ВЗМО = -5,73 эВ. Производительность ПСФ на основе **50**:PC₇₁BM равна 8,3% при V_{хх} = 0,83 В [71].

На данный момент, модификации бензо[1,2-*b*;4,5-*b'*]дитиофенового **24** ядра и оптимизация акцепторных фрагментов в полимере на его основе достигли максимального предела в 8-9% для готовых солнечных элементов [72–78].

Производные бензо[2,1-*b*;3,4-*b'*]дитиофена **21** являются логическим продолжением мостиковых дитиофенов и обладают привлекательными свойствами в качестве донорной структуры. Они имеют высокую степень сопряжения, обладают планарностью, что улучшает π - π взаимодействие между полимерными цепями в твердых полимерных пленках, что как следствие увеличивает подвижность носителей заряда.

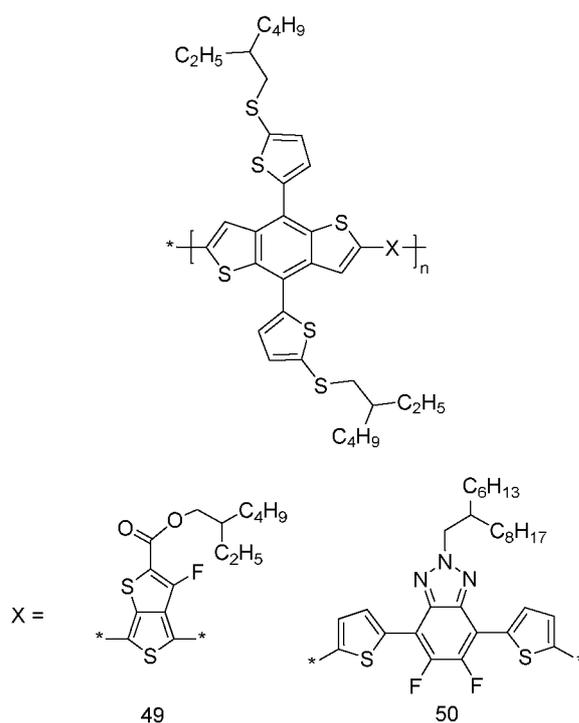


Рисунок 19 – Полимеры на основе производных 4,8-бис(5-((2-этилгексил)тио)тиофен-2-ил)бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофена.

Большое количество перспективных производных типа **51** (рисунок 20) "закрыто" японским патентом [79]. Стоит отметить, что бензо[2,1-b;3,4-b']дитиофен **21** содержит в молекуле два орто-положения 3 и 4 наиболее подходящих для модификации, причем как для обычной дериватизации, так и для аннелирования. Последнее приводит к построению полностью копланарных строительных блоков и предотвращает торсионное скручивание между соседними ароматическими единицами, приводя к уменьшению длины сопряжения и увеличению энергии реорганизации. Более жесткие сомомеры также могут увеличить персистентную длину полимера, что может привести к улучшению транспорта зарядов [80]. В связи с этим, следующим логичным продолжением является синтез производных нафтодитиофена, содержащих два тиафеновых кольца, конденсированных с нафталиновым фрагментом, и представляющих собой плоские структуры с π -сопряженной системой, способствующей сильному внутримолекулярному π -сопряжению и межмолекулярному π -стекингу.

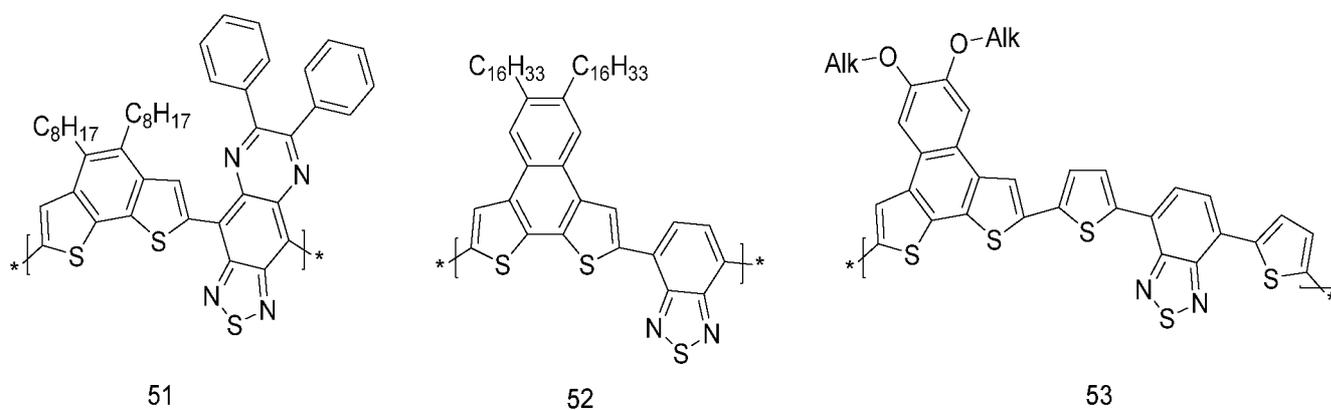


Рисунок 20 – Полимеры на основе производных бензо[2,1-b;3,4-b']дитиофена.

Производные НДТ с ярко выраженными слабодонорными свойствами в составе сопряженных Д-А сополимеров способствуют понижению уровня ВЗМО, что приводит к увеличению напряжения холостого хода и повышению КПД полимерного солнечного фотоэлемента. В работе [81] предложен нафтодитиофенсодержащий узкозонный полимер **52** (рисунок 21), близкий к

идеальному, с шириной запрещенной зоны 1,59 эВ и низколежащим ВЗМО (-5,35 эВ). На основе 5,6-диалкоксинафтодифениловых производных был синтезирован Д-А сополимер **53** с узкой шириной запрещенной зоны (1,6 эВ) и низко расположенным уровнем ВЗМО (-5,22 эВ) и на его основе созданы солнечные фотоэлементы с объемным гетеропереходом с эффективностью 5,36% [82]. Нафтодифениловый мономер является слабым донором, который в составе Д-А полимеров будет способствовать понижению уровня ВЗМО, увеличению напряжения холостого хода и повышению эффективности солнечного фотоэлемента. Использование стратегии «слабый донор и сильный акцептор» позволило сдвинуть максимум поглощения в пленках полимеров **51**, **52**, **53** на границу красной области спектра [79; 81; 82]. Следует отметить, что во всех известных случаях в положениях 5 и 6 НДТ использовали алкильные или алкоксильные группы.

1.3.5 Производные бензо[1,2,5]тиадиазола и пиразина

Для получения высокоэффективных узкозонных D-A полимеров выбор акцепторных единиц с соответствующими электроноакцепторными способностями критически важен. НСМО и ВЗМО уровни в таких полимерах в основном локализованы на акцепторе и доноре соответственно. В настоящее время известно довольно большое количество донорных структур, которые внесли значительный вклад в улучшение фотогальванических характеристик полимеров [83]. Успехи в разработке акцепторных структур более скромны - сошлемся лишь на несколько примеров их применения для улучшения фотоэлектрических характеристик полимеров: среди них 2,1,3-бензотиадиазол, хиноксалин, пирроло[3,4-с]пиррол-1,4-дион, тиено[3,4-с]пиррол-4,6-дион и изоиндиго[84-90]. Одним из самых привлекательных акцепторных фрагментов благодаря сильной электроноакцепторной способности и синтетической доступности на данный момент является 2,1,3-бензотиадиазол (БТ). Отметим, что он также содержит в молекуле два орто-положения, наиболее подходящих для модификации, причем как для обычной дериватизации, так и для аннелирования. На основе БТ был синтезирован широкий ряд донорно-акцепторных сополимеров **18, 19, 21, 33, 52** по реакции кросс-сочетания Сузуки или Стилле с шириной запрещенной зоны в пределах от 1,0 до 2,0 эВ и хорошими фотовольтаическими характеристиками (см выше).

Добавление двух тиофеновых фрагментов (спейсеров) между звеном БТ и другими сомономерами типа флуорена, карбазола или дибензосилола позволяет синтезировать копланарные сополимеры (рисунок 21). В частности, большое внимание исследователей привлек сополимер **57**, показавший КПД фотоэлемента 3,6% [91; 92]. Присоединение гептадеканильных боковых цепей к атому азота карбазола позволило получить высокомолекулярные и перерабатываемые поли(2,7-карбазолы) со среднечисловой молекулярной массой (M_n) 37 кДа, полидисперсностью 2,0 и оптической шириной запрещенной зоны 1,88 эВ, а также

с низколежащим уровнем энергии ВЗМО [93]. Было также установлено, что при смешивании вышеупомянутых полимеров с PC₇₁BM в соотношении 1:4 КПД устройств достигает 4,6% [94].

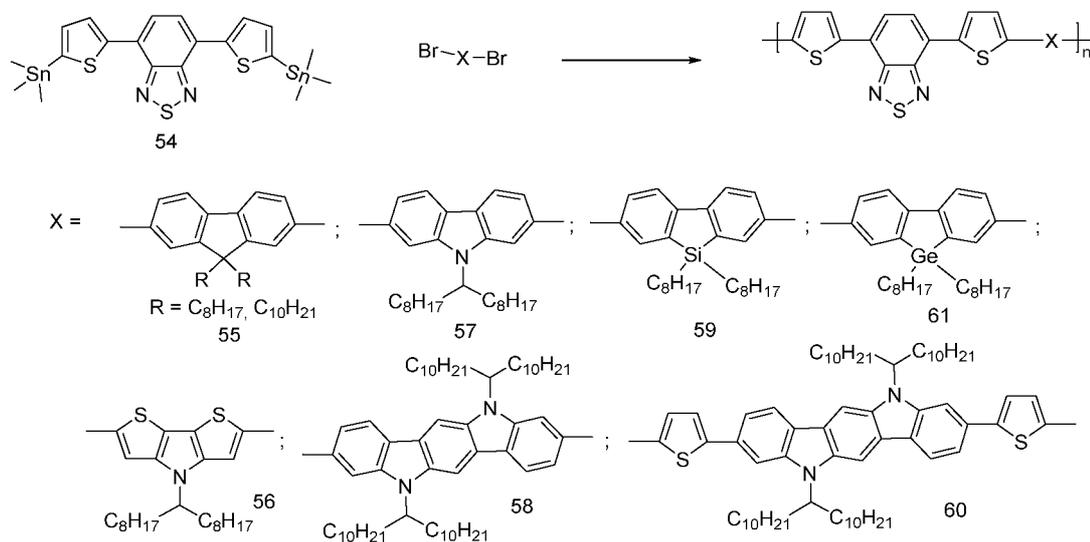


Рисунок 21 – Полимеры на основе производных 2,1,3-бензотиadiaзола.

Недавно Ченг с коллегами разработали новый бензотиadiaзолдитиенопиррольный **61** и хиноксалинодитиенопиррольный **62** акцепторные фрагменты (рисунок 22), имеющие полностью планарные жесткие аннелированные участки типа D-A-D, в которых положения 3 обоих внешних тиофеновых циклов (доноров) связаны ковалентно с положениями 5 и 6 центрального бензотиadiaзольного ядра (акцептора) при помощи мостиковых атомов азота [95]. Дииминобензотиadiaзольные **61** и дииминохиноксалиновые хромофорные **62** сегменты индуцируют внутримолекулярный перенос заряда при фотовозбуждении, что приводит к увеличению светопоглощения в УФ и видимой области. Полимеры на основе данных фрагментов получают широкозонными: ~ 2 эВ с КПД 3,1% и 3,4% для производных **61с** и **62с** соответственно [96].

внутримолекулярный перенос заряда может быть усилен: так, сополимер **63** продемонстрировал КПД 4,9% в составе ПСФ с использованием РС₇₁ВМ в качестве акцепторной фазы, при очень высоком напряжении холостого хода (более 1,0 В). Сжу с коллегами разработали дитиено[3,2-f:20,30-h]хиноксалиновый (QDT) структурный блок, содержащий два тиофеновых цикла, конденсированных с фрагментом хиноксалина; сополимер QDT с 4,7-ди(тиофен-2-ил)-2,1,3-бензотиадиазолом (DTBT) **64** (рисунок 24) обладает низко расположенным уровнем ВЗМО (-5,46 эВ) и узкой запрещенной зоной (1,70 эВ), что благоприятно для достижения высоких значений напряжения холостого хода (V_{xx}) и плотности тока короткого замыкания ($J_{кз}$); ПСФ на основе этого полимера показали величину КПД порядка 4,3% при $V_{xx} = 0,83$ В, $J_{кз} = 11,38$ мА/см² и фактора заполнения (Φ_3) = 45,6% [98].

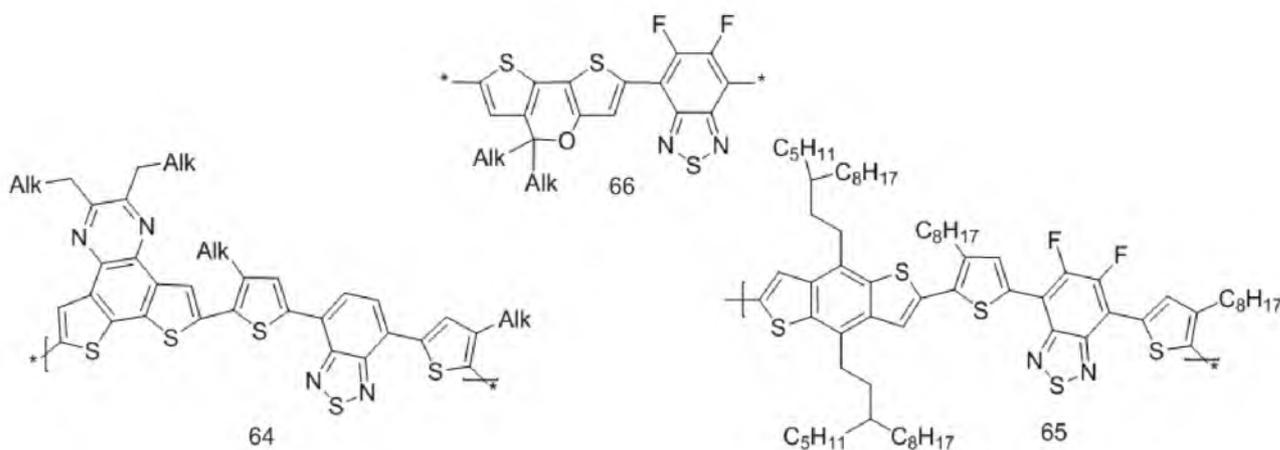


Рисунок 24 – Полимеры на основе производных 2,1,3-бензотиадиазола.

В сопряженные полимерные материалы были также введены другие производные бензотиадиазола с более сильными чем у БТ электроноакцепторными свойствами - такие как пиридилтиадиазолы (ПТ) и фторированные бензотиадиазолы (ФФБТ). Отметим в очередной раз хорошие результаты, которые проявили солнечные фотоэлементы на основе фторированных аналогов БДТ-ФБТА **65**: фуллереновые фотоэлементы на их основе обнаруживают $V_{xx} = 0,79$ В, ток короткого замыкания ($J_{кз}$) 12,45 мА/см² и фактор заполнения (Φ_3) 72,2%, что

повышает КПД до 7,1% [99]. Жао Ли и соавторами [100] на основе бензотиадиазола (ФБТ) синтезировали два новых узкозонных полимера, содержащих фторированный **65** и нефторированный бензотиадиазол (БТ) и электронодонорный бензо[1,2-б:4,5-б']дитиофен (БДТ). Обнаружено, что введение атома фтора значительно понижает ВЗМО уровень до -5,48 эВ по сравнению с нефторированным аналогом (-5,30 эВ), но не влияет на свойства УФ-поглощения полимера. Для фторированного производного КПД составляло 3,4% и было практически в два раза выше, чем для нефторированного бензотиадиазола. Наиболее удачным узкозонным ($E_g = 1,38$ эВ) полимером на основе дифторбензотиадиазола и дитиено[3,2-б:2',3'-d]пирана стал нерегиорегулярный полимер **66**, который показал эффективность фотоконверсии 8% при $V_{xx} = 0,7$ В [110].

Тиенопиразиновые производные являются несколько более слабыми акцепторными фрагментами полимеров по сравнению с бензотиадиазольными производными и менее изученными. Теоретические расчеты, сделанные еще в 1990 году, показали, что тиенопиразиновые полимеры обладают очень узкой запрещенной зоной – всего 0,7 eV [101]. Основным подходом к синтезу целевого блока является конденсация диаминотиофена **68** с соответствующим 1,2-дикетоном **70**, что позволяет гибко варьировать заместители на предпоследней стадии синтеза мономера. Первым синтез тиено[3,4-б]пиразиновой системы на примере 2,3-дифенилтиено[3,4-б]пиразина был осуществлен группой Имото в 1957 году [102], далее методы синтеза были оптимизированы Биндером [103] в 1981 г. и Олтуркиным в 1983 г. [104; 105], дальнейшее развитие упиралось в отсутствие коммерчески доступных дикетонов или препаративных методов их синтеза. Последнее обстоятельство было преодолено в 1995 году, когда группе Марчиза [106] удалось разработать способ получения дикетонов, включающий взаимодействие купратов из реактивов Гриньяра **69** с оксалил хлоридом. Он был впоследствии применен для синтеза широкой гаммы пиразинотиофенов **71 a-g**, реализованного группой Расмуссена в 2001 году с использованием коммерчески доступных реагентах [107; 108] (рисунок 25).

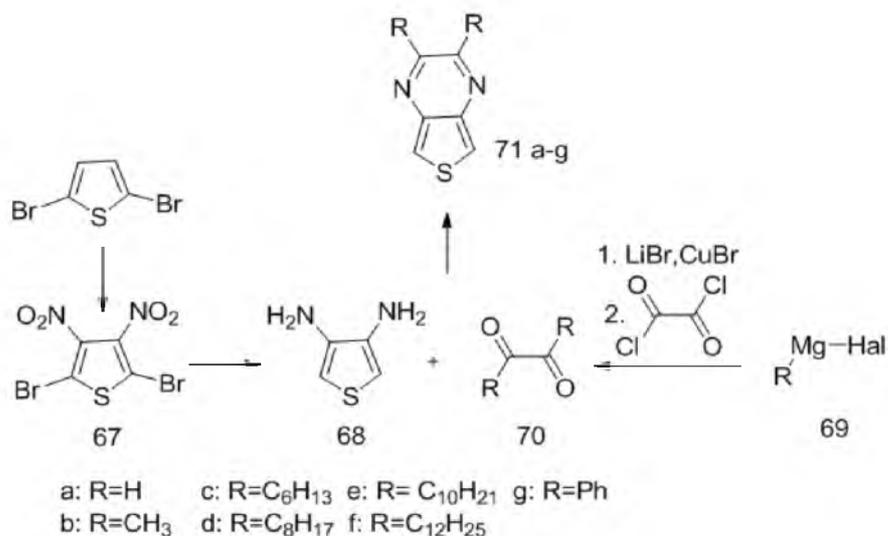


Рисунок 25 – Синтез производных тиено пиразина.

На основе данного мономера методом электрополимеризации был получен полимер **72** (рисунок 26), который показал ширину запрещенной зоны 0,77 eV [109], что наиболее близко к теоретическому значению.

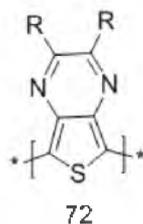


Рисунок 26 – Полимер на основе производного тиенопиразина.

Рисунок 27 демонстрирует возможности существенного расширения комбинаторики, связанного с развитием этого направления за счет введения двух дополнительных тиофеновых фрагментов в молекулу диаминотиофена **73** [111].

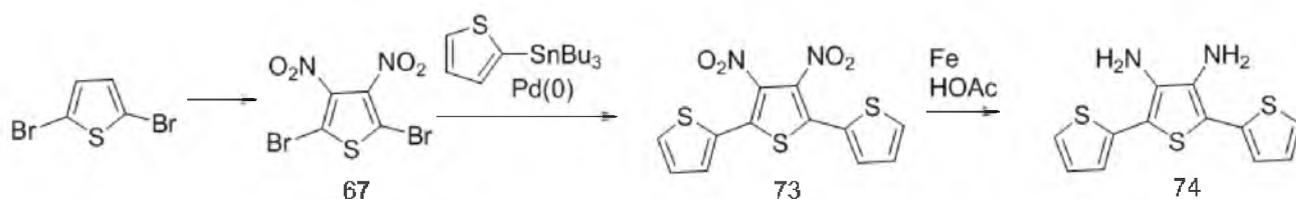


Рисунок 27 – Синтез [2,2':5',2''-тертиофен]-3',4'-диамина.

На основе новой мономерной единицы **73** были получены полимеры **75** и **76**, при этом наилучшие результаты показал (APFO-Green 5) **75** (рисунок 28) с алкоксильными заместителями (КДП 2,2%). Подобная низкая эффективность связана с высоким уровнем ВЗМО, что, соответственно, отражается на понижении уровня напряжения холостого хода; аналогичные результаты прослеживаются и в работах [111;112;113].

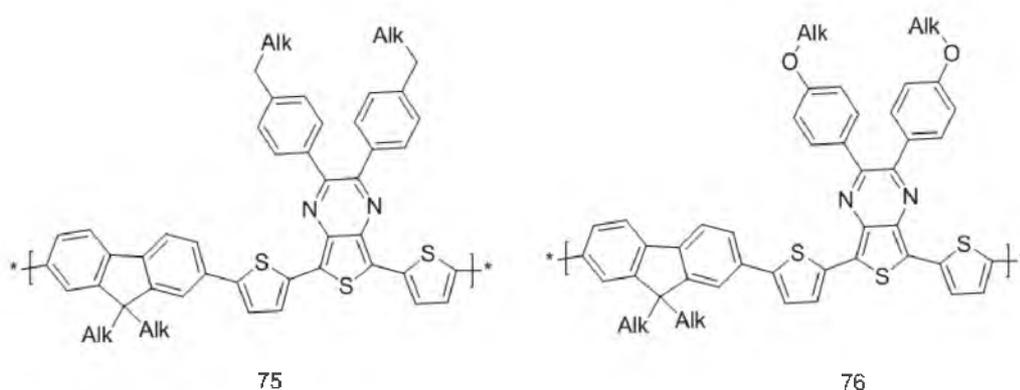


Рисунок 28 – Полимеры на основе производных тиенопиразина.

Основное достоинство полимеров на основе тиенопиразина – это широкий спектр поглощения от 500 нм до 1100 нм, затрагивающий область ближнего ИК из-за способности фрагмента тиенопиразина образовывать стабильную хиноидную структуру [114]. Такая особенность фрагмента тиенопиразина при рациональном дизайне позволяет получать полимеры с очень узкой запрещенной зоной и высоким КПД ПСФ на их основе.

Логичным продолжением работ по бензотиадиазолам и пиразинам стало объединение двух акцепторных фрагментов в одну молекулу, результатом чего стала разработка сильно электроноакцепторного тиадиазолхиноксалинового фрагмента. Синтез основного тиадиазолхиноксалинового блока **81** для получения полимеров осуществляется согласно рисунку 29 [115-119].

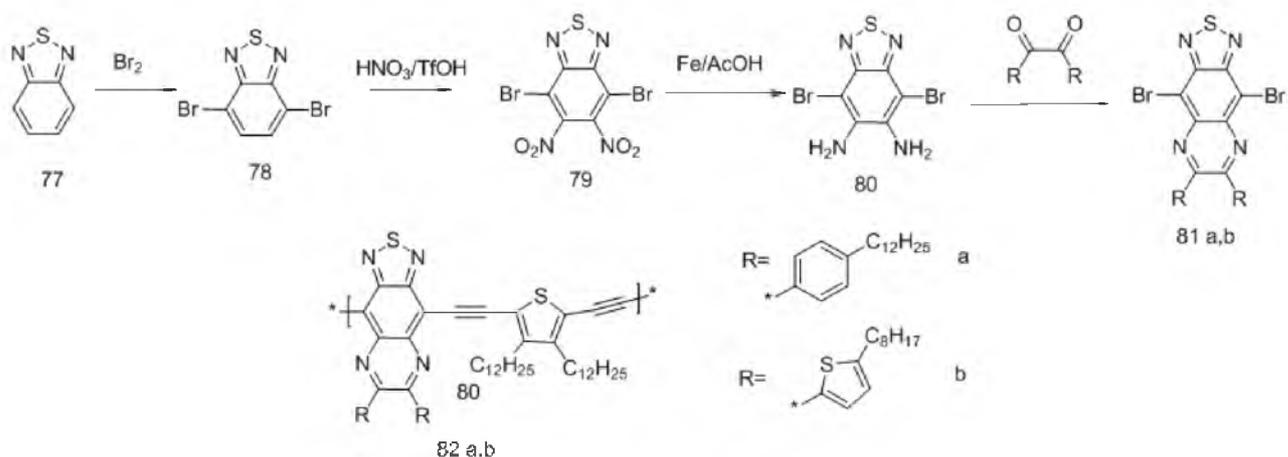


Рисунок 29 – Полимеры на основе производных тиадиазолхиноксалина.

Данный подход позволяет варьировать заместители при пиразиновом цикле на предпоследней стадии синтеза мономера. Полимеры производных ТДХ показали обещающие результаты в органических фотоэлементах и органических транзисторах [118; 119]. В этой работе ТДХ-группа была использована для построения двух Д-А сополимеров **82 a,b** (см. рисунок 29) для органических полевых транзисторов, что обеспечило большую подвижность зарядов ($>10^{-3}$ см²/В*с) и электрооптические свойства близкие к «идеальным» для фуллереновых фотоэлементов (ВЗМО $-5,50$ и $-5,40$ эВ, НСМО $-3,96$ и $-3,91$ эВ, а E_g 1.54 и 1.49 эВ. Дальнейшим усовершенствованием мономера стало введение двух дополнительных тиофеновых фрагментов (рисунок 30) в молекулу тиадиазолхиноксалина **85** [120-123]. Отличительной чертой полимеров на основе тиадиазолхиноксалина является поглощение на границе красной и ближней ИК-области. Наличие алкилтиофеновых фрагментов в молекуле ТДХ способствует хорошей растворимости в органических растворителях, что важно как на стадии получения полимера, так и на стадии изготовления солнечных фотоэлементов. Билдинг блок типа **85** стал очень популярным и на его основе было синтезировано большое количество узкозонных полимеров [124-129].

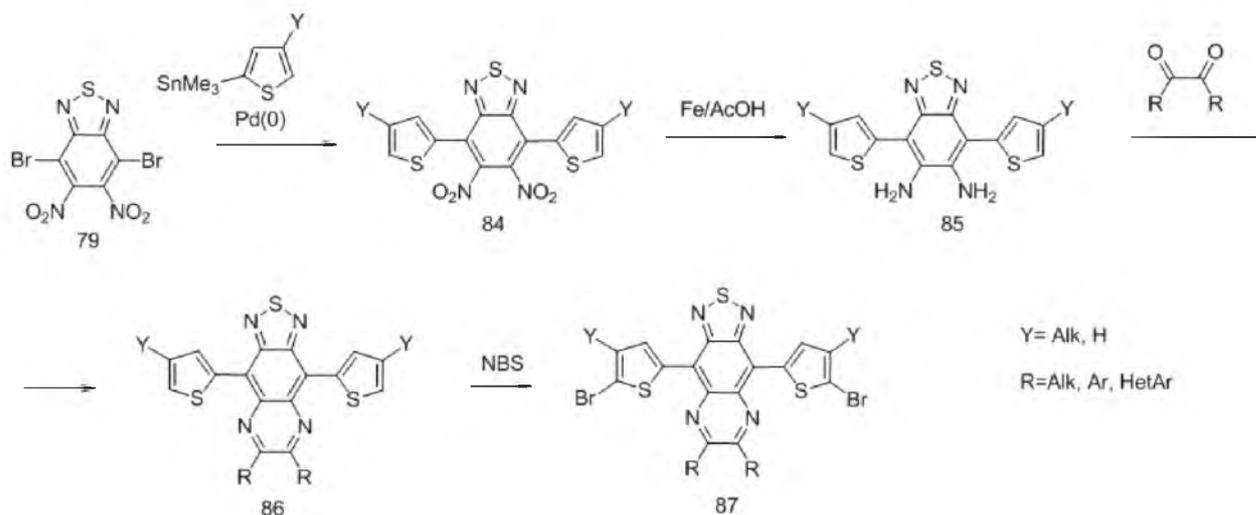


Рисунок 30 – Синтез производных тиадiazолхиноксалина.

Наиболее удачные узкозонные полимеры (рисунок 31) были получены группой Ю [130]. Лучшим среди них оказалось вещество **88**, показавшее эффективность фотоконверсии 3,58% с максимумом поглощения 940 нм.

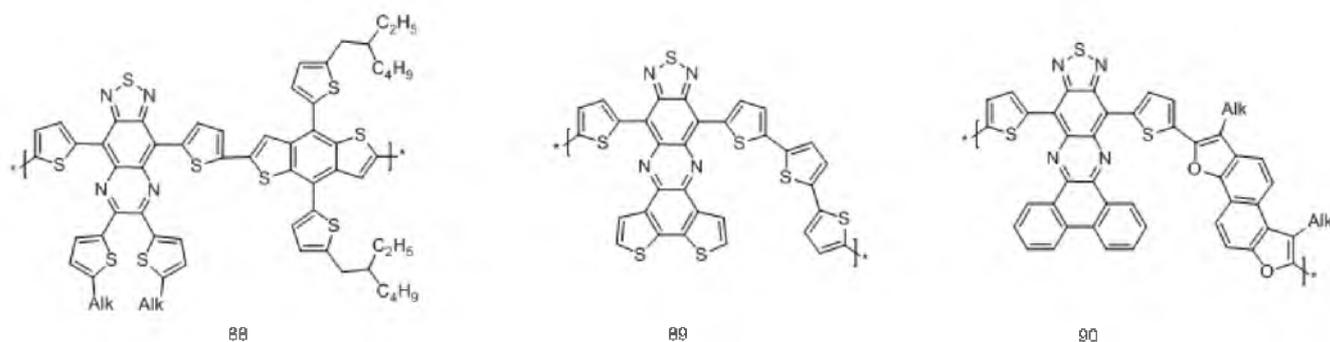


Рисунок 31 – Полимеры на основе производных тиадiazолхиноксалина.

Было получено несколько планарных аннелированных производных **89** и **90** на основе диамин **85**. Продукт **89** обладает высокой подвижностью зарядов и применяется для органических полевых транзисторов [131]. Производное **90** показало себя как узкозонный (1,2 эВ) полимер [132]. В целом полимеры на основе тиадiazолхиноксалина обладают хорошим переносом заряда и превосходной стабильностью на воздухе благодаря низко расположенному уровню ВЗМО. Сильные электроноакцепторные свойства тиадiazольной и хиноксалиновой групп позволяют регулировать ширину запрещенной зоны сополимера и расположение

ВЗМО и НСМО уровней. Кроме того, несложная модификация периферии тиadiaзольной и хиноксалиновой группы позволяет управлять растворимостью полимеров и упаковкой в твердом состоянии без нарушения π - π стекинга, необходимого для эффективного транспорта носителей заряда и межмолекулярных донорно-акцепторных взаимодействий. Таким образом, применение полимеров на основе производных ТДХ позволяет получать необходимые для «идеального» Д-А полимера свойства, такие как широкий оптический спектр поглощения, низко расположенный ВЗМО уровень, хорошая растворимость и эффективный перенос носителей заряда. Синтез новых ТДХ производных является весьма перспективным, но ограничивается наличием довольно скромного набора доступных 1,2-дикетонных с различными заместителями.

**

Резюмируя литературный обзор, можно сделать предположение, что для синтеза узкозонных полимеров наиболее целесообразно будет использовать мономеры с увеличенной площадью π -сопряжения на основе производных бездитиофена, тиadiaзолхиноксалина, тиенопиразина.

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1 Узкозонные π -сопряженные донорно-акцепторные полимеры

Выбор целевых мономеров был продиктован задачами диссертационного исследования, направленного на улучшение характеристик современных полимерных солнечных фотоэлементов, работающих в диапазоне ближнего ИК-спектра. Одним из подходов к построению узкозонных «идеальных полимеров» является разработка макромолекул со строгим чередованием донорных и акцепторных звеньев в основной цепи и наличием хиноидного характера π -сопряжения. На основании литературного обзора, приведенного в первой главе, можно сделать заключение, что солнечные фотоэлементы с объемным гетеропереходом на основе фуллерена, содержащие фторированные Д-А полимеры, показывают лучшие результаты, чем соответствующие

нефторированные производные. В связи с этим использование фтора в вышеуказанном подходе получения сопряженных «идеальных полимеров», заключающееся в сополимеризации слабого донора с сильным акцептором, может привести к синергизму оптоэлектронных характеристик в конечном материале. Кроме того, фторсодержащие органические молекулы обладают рядом уникальных особенностей, таких как высокая термическая и окислительная стабильности, повышенная устойчивость к деградации и гидрофобность. Более того, фтор является самым маленьким и наиболее электроотрицательным элементом и может быть введен в основную цепь полимера, не вызывая стерических препятствий, F...H/F...S взаимодействие могут внести существенный вклад в морфологию активного слоя и подавлять рекомбинацию зарядов, как следствие будет заметное улучшение J_{sc} , V_{oc} , ФЭ и КПД за счет уменьшения бимолекулярной рекомбинации экситонов, происходящей вследствие увеличения дипольного момента молекулы, что в свою очередь положительно сказывается на подавлении геминантной рекомбинации и как следствие приводит к высокопроизводительным устройствам [133].

Руководствуясь данными принципами дизайна полимерной молекулы, можно эффективно влиять на ширину запрещенной зоны и уровни НСМО и ВЗМО, эти важнейшие факторы являются определяющими при выборе материалов для солнечных фотоэлементов.

2.1.1 Синтез мономеров

2.1.1.1 Синтез производных бензо[2,1-b:3,4-b']дитиофена

Бензо[2,1-b:3,4-b']дитиофен представляет значительный интерес в качестве общего строительного блока в узкозонных сопряженных полимерах и обладает рядом достоинств. Во-первых, он имеет планарную структуру с большой системой π -сопряжения и легко образует π - π -стеки, что существенно улучшает мобильность носителей зарядов в конечных полимерах и позволяет рассчитывать, что полимеры на его основе будут иметь хорошую подвижность носителей заряда и другие, связанные с ней, привлекательные характеристики. Во-вторых, для бензо[2,1-b:3,4-

b']дитиофена, не имеющего заместителей в положениях, близких к сочленению мономерных звеньев, практически отсутствуют стерические напряжения между двумя соседними единицами в основной цепи - чрезвычайно важное обстоятельство, поскольку ширина запрещенной зоны сопряженных полимеров, как правило, очень чувствительна к стерическим препятствиям. Эти факторы делают его хорошим «строительным блоком» для создания новых сопряженных сополимеров и систематического исследования влияния различных конденсированных функциональных блоков на ширину запрещенной зоны и на уровни молекулярной энергии сопряженных полимеров. Аннелирование бензо[2,1-b:3,4-b']дитиофена в положения [3,4-b] введением дополнительного фрагмента тиазола **93** (рисунок 32) позволяет увеличить компланарность системы и за счет электроноакцепторного влияния тиазола несколько понизить донорные свойства бензо[2,1-b:3,4-b']дитиофена. Представлялось интересным изучить влияние фторалкильного заместителя в имидазольном фрагменте производного **94**. Для «настройки» электронно-донорной способности «слабодонорного» фрагмента нами предлагается исследовать «слабодонорные», карбазол производные **92**. Мы предполагаем, что соединения **92**, **93**, **94** будут иметь более низко лежащий уровень НОМО, чем у исходного бензо[2,1-b:3,4-b']дитиофена, следовательно, полимеры на основе данных мономеров должны проявить увеличенные значения напряжения холостого хода в готовых солнечных фотоэлементах.

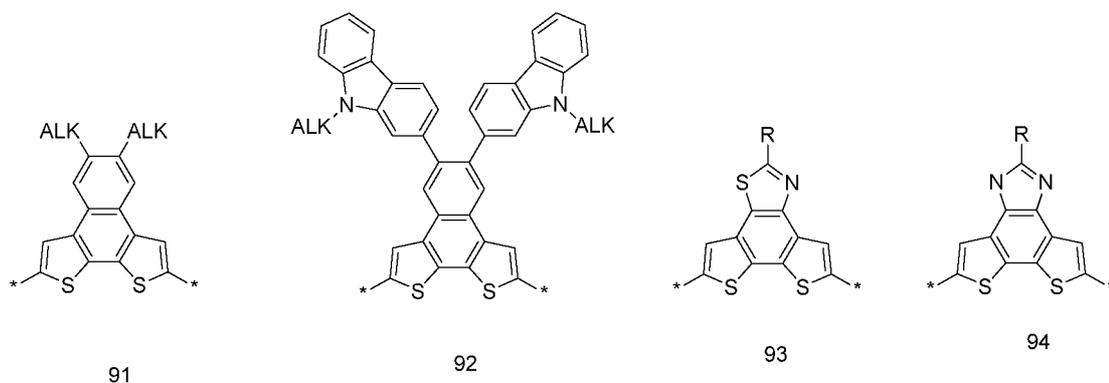


Рисунок 32 – Фрагменты полимера на основе производных бензо[2,1-b:3,4-b']дитиофена.

2.1.1.2 Синтез производных дитиено[3',2':3,4;2'',3'':5,6]бензо[1,2-d]тиазола

Ретросинтетический анализ бензодитиофеновой структуры предполагает несколько методов сборки данной гетероциклической системы (рисунок 33).

Производные дитиено[3',2':3,4;2'',3'':5,6]бензо[1,2-d]тиазола типа **94** ранее не были описаны в литературе. Поэтому нам пришлось разработать оригинальный подход для их синтеза. Для синтеза производных дитиено[3',2':3,4;2'',3'':5,6]бензо[1,2-d]тиазола нашей первоначальной стратегией был выбран путь (рисунок 34), начиная с коммерчески доступного 3-формилтиофена **95** с последующим формированием триарильной системы **99** и далее внутримолекулярной циклизации α -положений тиофеновых фрагментов.

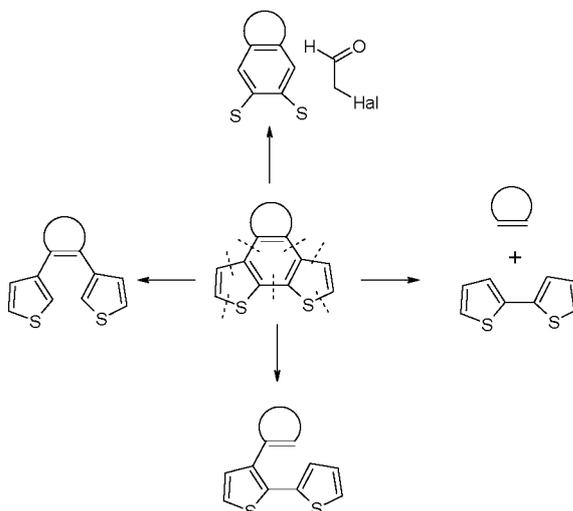


Рисунок 33 – Ретросинтетический анализ построения аннелированных производных бензо[2,1-b:3,4-b']дитиофена.

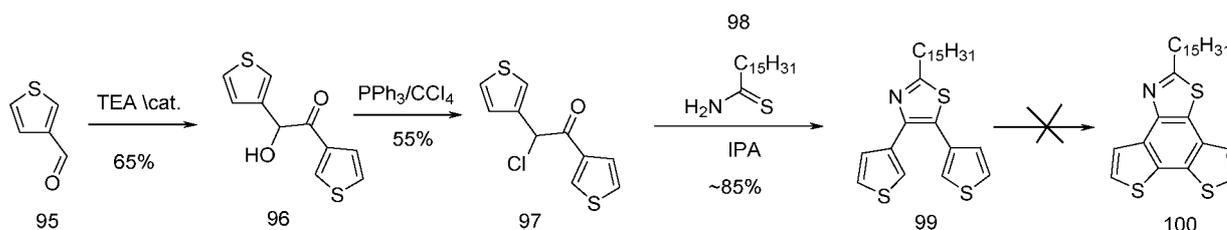


Рисунок 34 – Синтез дитиено[3',2':3,4;2'',3'':5,6]бензо[1,2-d]тиазола.

Первый вариант.

В ходе данного синтеза были оптимизированы пути получения промежуточного ацелоина **96**, произведена замена катализатора с цианистого калия на бензилтиазолий хлорид, что позволило существенно увеличить выход реакции с 8% до 50%. Оптимизирована стадия получения хлоркетона **97** из ацелоина **96**: система тионилхлорид/метилен заменена на более мягкую трифенилфосфин/четырёххлористый углерод, что позволило получить соединение **97** в чистом виде практически без посторонних примесей. Синтез тиазольного фрагмента осуществлялся по классической схеме взаимодействием хлоркетона **97** с тиамидом **98** в изопропиловом спирте при температуре 70 °С с выходом ~80%. Далее мы столкнулись с трудностью формирования планарной ароматической системы **100**. Для внутримолекулярной циклизации соединения **99** были испробованы практически все возможные системы для окислительной димеризации арильных систем, такие как FeCl₃/нитрометан/хлористый метилен, нитрат серебра/фторид калия/ацетат палладия, DDQ/трифторид бора, иодоний ацетат/трифторид бора, фотохимическое окисление I₂/O₂/толуол 365 нм [134, 135, 136], но ни одна из них не привела к желаемому результату, либо реакция не начиналась, либо получались полимероподобные вещества. Мы предположили, что реакция в данном случае не останавливается на внутримолекулярной циклизации и продолжается межмолекулярно с образованием полимеров, следовательно, нам нужно было блокировать сайты, которые способствуют дальнейшей полимеризации. Нами была разработана новая синтетическая схема (рисунок 35) с учетом данного предположения.

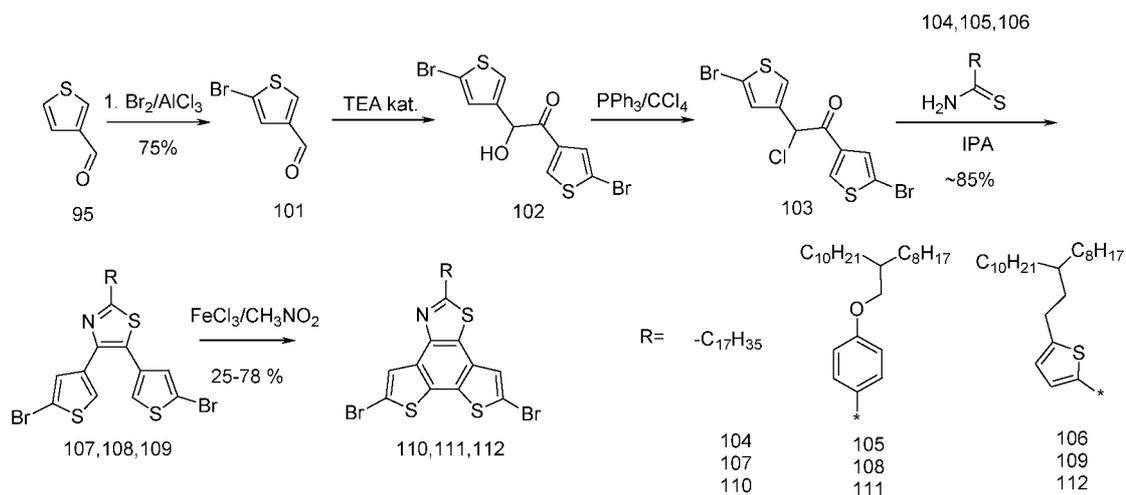


Рисунок 35 – Синтез дитиено[3',2':3,4;2'',3''':5,6]бензо[1,2-d]тиазола.

Второй вариант.

Для данной схемы в качестве исходного соединения мы получили 2-бром-4-формилтиофен **101**, и далее мы воспользовались ранее разработанным подходом к синтезу (аналогично рисунку 34). Ацилоин **102** был получен межмолекулярной конденсацией 2-бром-4-тиофенкарбальдегида в присутствии тиазолийхлорида, последующей обработкой системой трифенилфосфин/ CCl_4 был получен хлоркетон **103**, который при реакции с соответствующими тиоамидами **104,105,106** в изопропанолу приводил к получению тиазолобизтиофеновых производных **107,108,109**. Финальная циклизация удовлетворительно проходила в системе FeCl_3 /нитрометан/хлористый метилен по аналогии с [134]. На основе данной стратегии были получены соединения **110,111,112**. Рассмотрим характерные сигналы для дитиено[3',2':3,4;2'',3''':5,6]бензо[1,2-d]тиазола на примере производного **110**. Спектр ^1H ЯМР (рисунок 36) целевого мономера **110** показывает два синглета 7,99 м.д. и 7,46 м.д. из-за двух неэквивалентных протонов тиофеновой части; спектр также показывает триплет при 3,21 м.д., типичный для группы $-\text{CH}_2$, примыкающей к тиазольной части, и сигнал с 0,90 м.д. терминальной $-\text{CH}_3$ группы. Алифатическое и ароматическое соотношение интегральных интенсивностей согласуется с предлагаемой структурой. Спектр ^{13}C ЯМР соединения **110** показывает сигналы, связанные с одиннадцатью различными ароматическими

атомами углерода в диапазоне 113-175 м.д. и сигналы 17 различных алифатических атомов углерода в диапазоне 14-35 м.д.

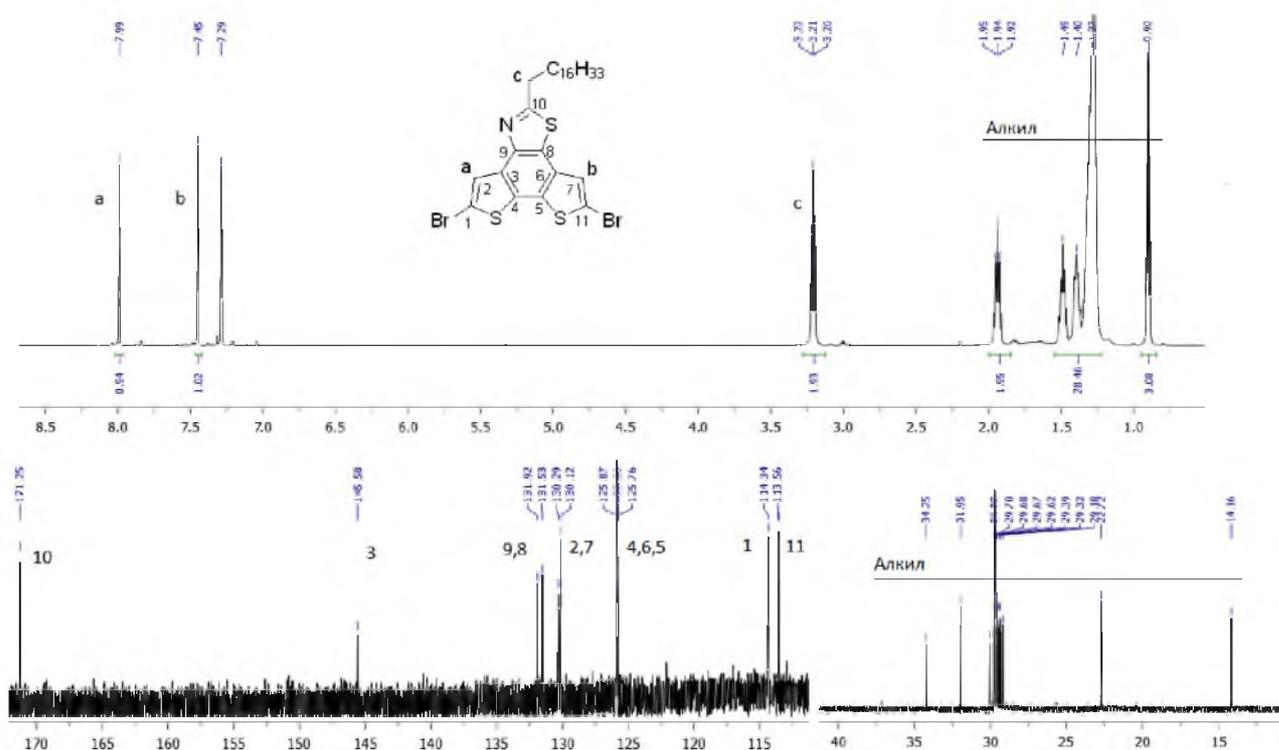


Рисунок 36 – ^1H и ^{13}C ЯМР производного 110.

Разнообразие тиазольных производных, получаемых согласно схеме на рисунке 37, определяется доступностью методов для получения тиамидов. Нами был предложен максимально удобный и универсальный метод получения тиамидов, основанный на известных и надежных синтетических подходах.

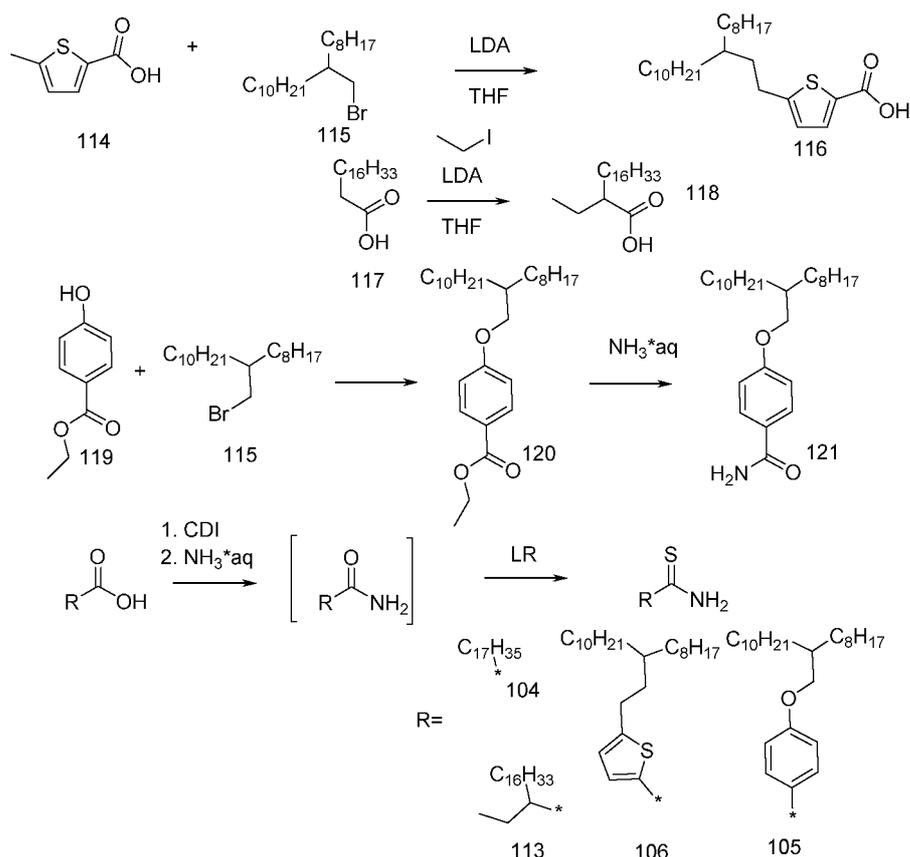


Рисунок 37 – Синтез тиаминов.

Исходным сырьем для получения тиаминов служили соответствующие карбоновые кислоты. Выбор карбоновой кислоты определялся присутствием в ее структуре алкильных заместителей. Это было необходимо для хорошей растворимости в органических растворителях будущей сопряженной ароматической системы (как мономера, так в особенности и полимера), причем разветвленные алкильные заместители способствуют еще большей солюбилизации молекулы, это связано с ослаблением π - π взаимодействия между сопряженными арильными цепочками за счет стерических факторов и специфического взаимодействия алкильных хвостов с растворителем. Сырьем для введения алкильных фрагментов служили карбоновые кислоты с наличием в молекуле кислого С-Н или О-Н фрагментами **114**, **117**, **119**. Основным способом для введения алкильного заместителя в С-Н фрагмент карбоновой кислоты мы выбрали генерацию дианиона с помощью амида лития и последующее взаимодействие с доступными алкил галогенидами. В случае π -гидрокибензойной кислоты

оптимальным было генерирование О аниона на сложнофирном производном **119** с последующим взаимодействием с алкил галогенидом и далее гидролиз сложного эфира **120**. Полученные карбоновые кислоты **116, 117, 118, 121** взаимодействием с КДИ переводились в имидазольные производные и последующей обработкой водным аммиаком превращались в амиды. Амиды карбоновых кислот вводились в реакцию с реагентом Лавессона для получения целевых тиамидов **104, 113, 105, 106**. Метод оказался хорошо масштабируемым и выходы практически не зависели от используемой карбоновой кислоты.

2.1.1.3 Синтез производных дитиено[3',2':3,4;2'',3'':5,6]бензо[1,2-d]имидазола

В основном атом фтора вводился непосредственно в ароматическую структуру мономера, но группой Кафлина исследовалось влияние введения фтора в периферические алкильные заместители [102]. Показано, что замена алкильной группы на перфторалкильную также положительно сказывается на свойствах конечного полимера. Для этого нами было разработано несколько более донорное, по сравнению с тиазольными мономерами, новое имидазольное производное **128**, содержащее фтор алкильный фрагмент. Для его получения используется другая стратегия, основанная на получении бензо[2,1-b:3,4-b']дитиофенового фрагмента **125** с последующим аннелированием положения [3,4-b']. Для этого исходят из хорошо известной стратегии для синтеза циклических 1,2-диононов [137], исходя из 2-бромтиофена **122**. Реакцией 2,7-дибромбензо[2,1-b:3,4-b']дитиофен-4,5-дионона **126**, фторальдегида **127** и формиата аммония в диоксане получают целевой мономер **128** 5,8-дибромо-2-(1,1,2,2,3,3,4,4-октафторбутил)-1Н-дитиено[3',2':3,4;2'',3'':5,6]бензо[1,2-d]имидазола (рисунок 38).

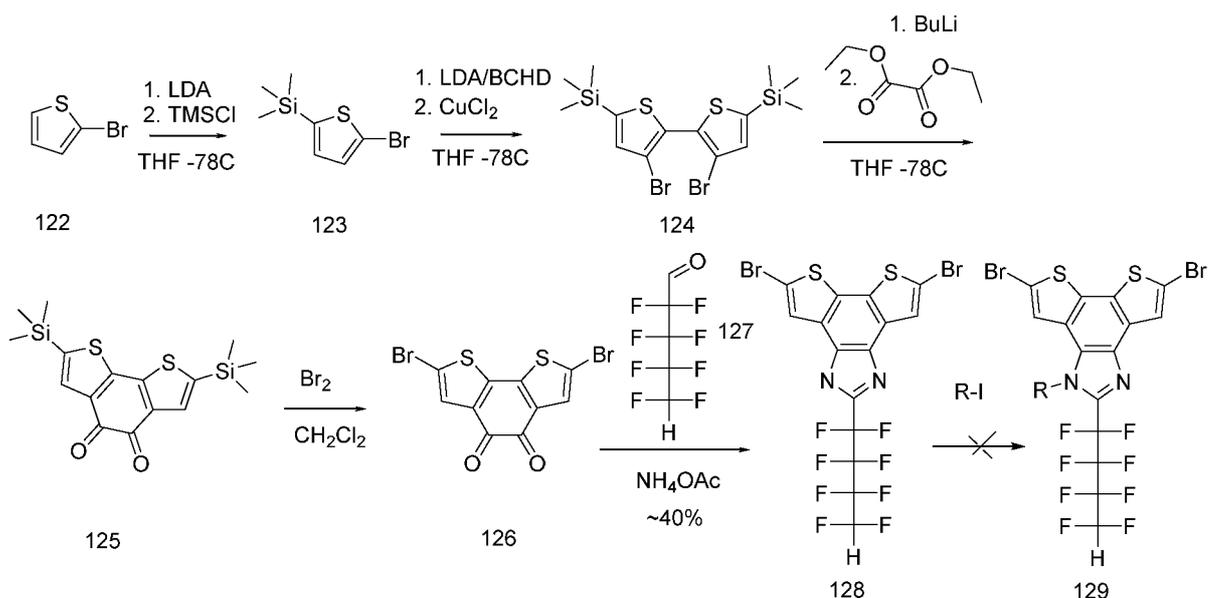


Рисунок 38 – Синтез 5,8-дигбро-2-(1,1,2,2,3,3,4,4-октафторбутил)-1H-дифтиено[3',2':3,4;2'',3'':5,6]бензо[1,2-d]имидазола.

Стоит отметить, что данный метод получения имидазольных производных хорошо работает только в случае ароматических альдегидов [139], но нам удалось немного расширить границы данной реакции использованием 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентанала. Для дальнейшего расширения числа производных **128** нами были предприняты попытки получить N-алкил производные **129**, но оказались неудачными. Был использован целый ряд оснований: основание Хюнига, K₂CO₃, Cs₂CO₃, NaNH₂, ЛДА. Вероятно, это может быть связано с дополнительными стерическими препятствиями за счет образования достаточно сильной внутримолекулярной водородной связи (H..F), которую можно наблюдать в спектрах ¹H ЯМР. На наличие водородной связи указывает несимметричность молекулы, так как протоны тиофенового фрагмента при 7,87 м.д. и 7,83 м.д. выходят в виде двух синглетов. Причем в работе [138] показано, что водородная связь (H..F) для 2-перфторпроизводных имидазола существует с образованием 7-ми членного цикла. Известно, что для аналогичных арил имидазольных производных в результате делокализации положения протона в имидазольном цикле (вследствие таутомерии) молекулы оказываются симметричными, а оба

тиофеновых цикла – равноценными. Это подтверждается отсутствием удвоения количества сигналов в ароматической области как в спектре ЯМР- ^1H , так и в спектре ЯМР- ^{13}C [139]. Для соединения **128** характерным щеплением в виде триплета триплетов с константами $J = 51,0; 5,5$ Гц выделяется протон **a** (рисунок 39) при октафтор пентильной группе. В целом алифатическое и ароматическое соотношение интегральных интенсивностей согласуется с предлагаемой структурой.

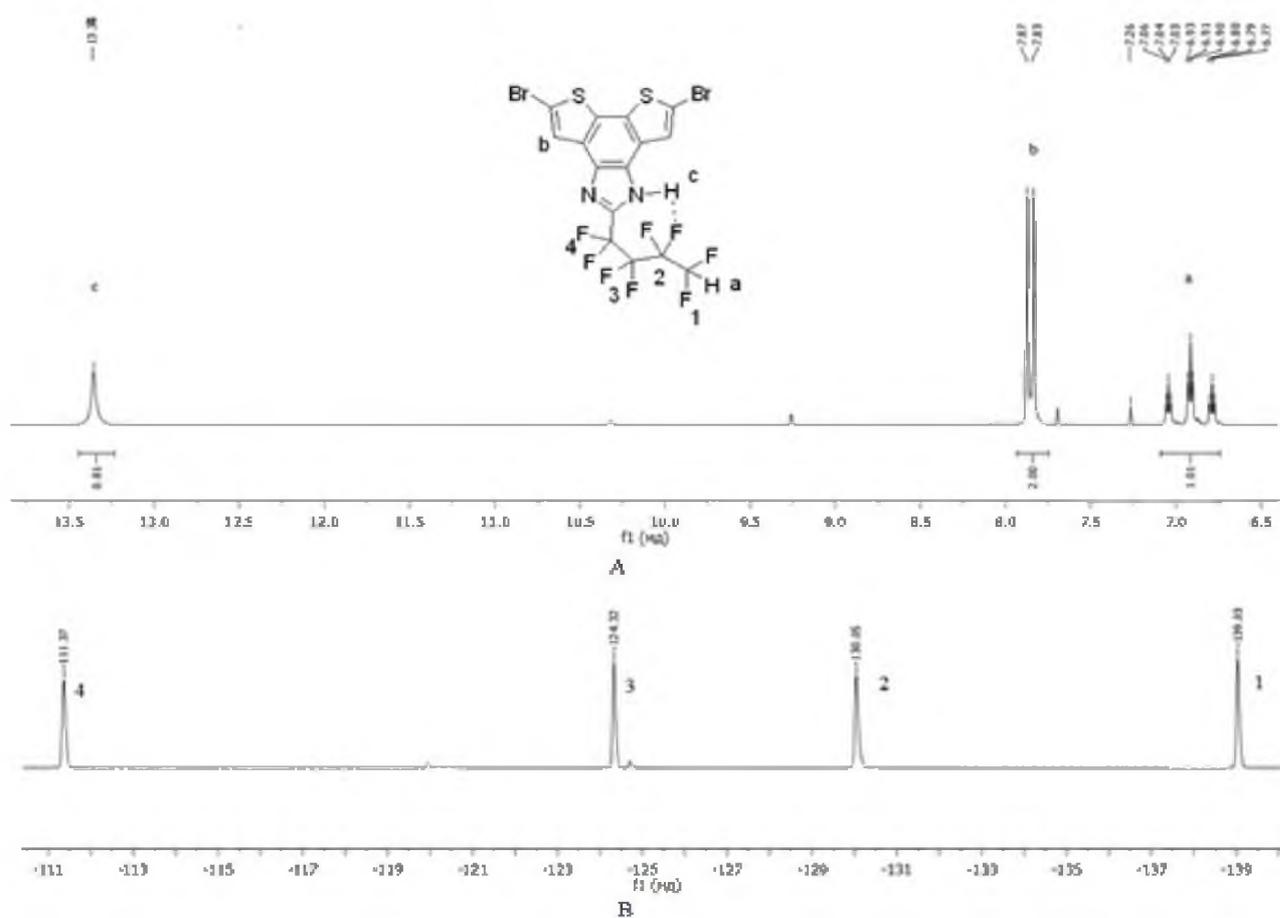


Рисунок 39 – ^1H и ^{19}F ЯМР производного **128**.

Спектр ЯМР- ^{13}C для молекулы **128** получается весьма сложным за счет несимметричной молекулы с удвоенным количеством сигналов, которые перекрываются с мультиплетными сигналами (C-F) октофтор бутильной группы. Спектр ^{19}F (Рис. 39) представлен четырьмя мультиплетами -111,35, -124,32, -130,05, -139,03 и соответствует четырем разным атомам фтора.

2.1.1.4 Синтез производных нафто[2,1-b:3,4-b']дитиофена

В данной работе мы разработали и осуществили синтез новых мономеров на основе нафто[2,1-b:3,4-b']дитиофена. Как было отмечено выше, соединения такого типа образуют высокоупорядоченные π -стекинг-структуры, что способствует повышению дырочной проводимости. Нафтодитиофеновый мономер является слабым донором, который в составе Д-А полимеров будет способствовать понижению уровня ВЗМО и увеличению напряжения холостого хода и как следствие повышению эффективности солнечного фотоэлемента. Следует отметить, что во всех известных случаях в положениях 5 и 6 нафто[2,1-b:3,4-b']дитиофена использовали алкильные или алкоксильные группы [140-143]. Использование же карбазольных фрагментов не было описано ранее. Полагают, что введение карбазольных фрагментов будет способствовать дополнительному сопряжению с фрагментом нафто[2,1-b:3,4-b']дитиофена, что приведет к уменьшению ширины запрещенной зоны и увеличению светопоглощения. Наличие N-H группы в карбазоле позволит ввести алкильные заместители, способствующие хорошей растворимости в органических растворителях и не создающие стерических затруднений в основной цепи полимера. Без особых синтетических затруднений в карбазол можно вводить электроноакцепторные фрагменты, например, фтор, что будет способствовать понижению уровня ВЗМО конечного полимера. В этой работе мы представили два различных пути синтеза 5,6-бискарбазольных производных нафто[2,1-b:3,4-b']. Первоначально синтез планировали и осуществляли в шесть стадий (рисунок 40), включающих взаимодействие 1,2-дибромо-4,5-диодбензола **131** с 9-(2-децилтетрадецил)-3-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан-2-ил)-9H-карбазолом **130** с образованием 1,2-бис(9-(2-децилтетрадецил)-9H-карбазол-3-ил)-4,5-дибромобензола **132**. Затем обработкой соединения **132** избытком тиофен-3-бороновой кислоты в условиях реакции Сузуки получили 1,2-бис(9-(2-децилтетрадецил)-9H-карбазол-3-ил)-4,5-бис-(тиофен-3-ил)-бензол **133**. На финальной стадии возникла проблема окислительной циклизации тиофеновых фрагментов хлорным железом, но сработал метод фотоокисления под действием УФ-света [135]. Выход продукта **134**

в результате фотореакции и после очистки колоночной хроматографией составил 90%, а общий выход по схеме – 11,4%.

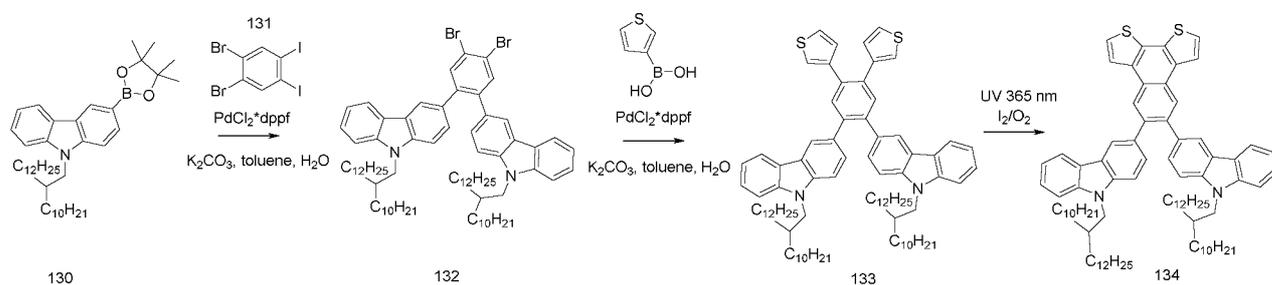


Рисунок 40 – Синтез нафтодитиофеновых производных. Вариант первый.

Путь синтеза по схеме, представленной на рисунке 40, позволяет вводить фрагменты в нафтодитиофен только на первых стадиях и оставляет некоторую неопределенность на стадии финальной окислительной циклизации тиофеновых фрагментов. В связи с этим нами впервые был разработан универсальный подход в получении 5,6 производных нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофена (рисунок 41). Он состоял из получения нового ключевого соединения **138** в пять стадий, включающих бромирование 1,2-диметоксибензола с образованием 1,2-дибром-4,5-диметоксибензола **135**, последующее взаимодействие с тиофен-3-борной кислотой дает 1,2-бис(тиофен-3-ил)-4,5-диметоксибензол **136** с выходом 85%. Окислительная циклизация разбавленного метиленового раствора 1,2-бис(тиофен-3-ил)-4,5-диметоксибензола концентрированным раствором безводного хлорида железа (III) в нитрометане дает хорошую воспроизводимость и выход 49% [134], последующая обработка VBr₃ последовательно приводит к образованию 5,6-дигидроксинафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофену **137** с выходом 98%. Затем **137** обработкой трифторметансульфангидридом в присутствии органических оснований превращают в ключевое бистрифлатное соединение **138** с выходом 72%. При взаимодействии **138** с пинаколборными эфирами **130** и **139** получают производные 5,6 нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофена **134** и **145** соответственно с выходами порядка 60%, стоит отметить, что физико-химические свойства

соединения **134**, полученного как по первому способу, так и по второму, полностью совпали.

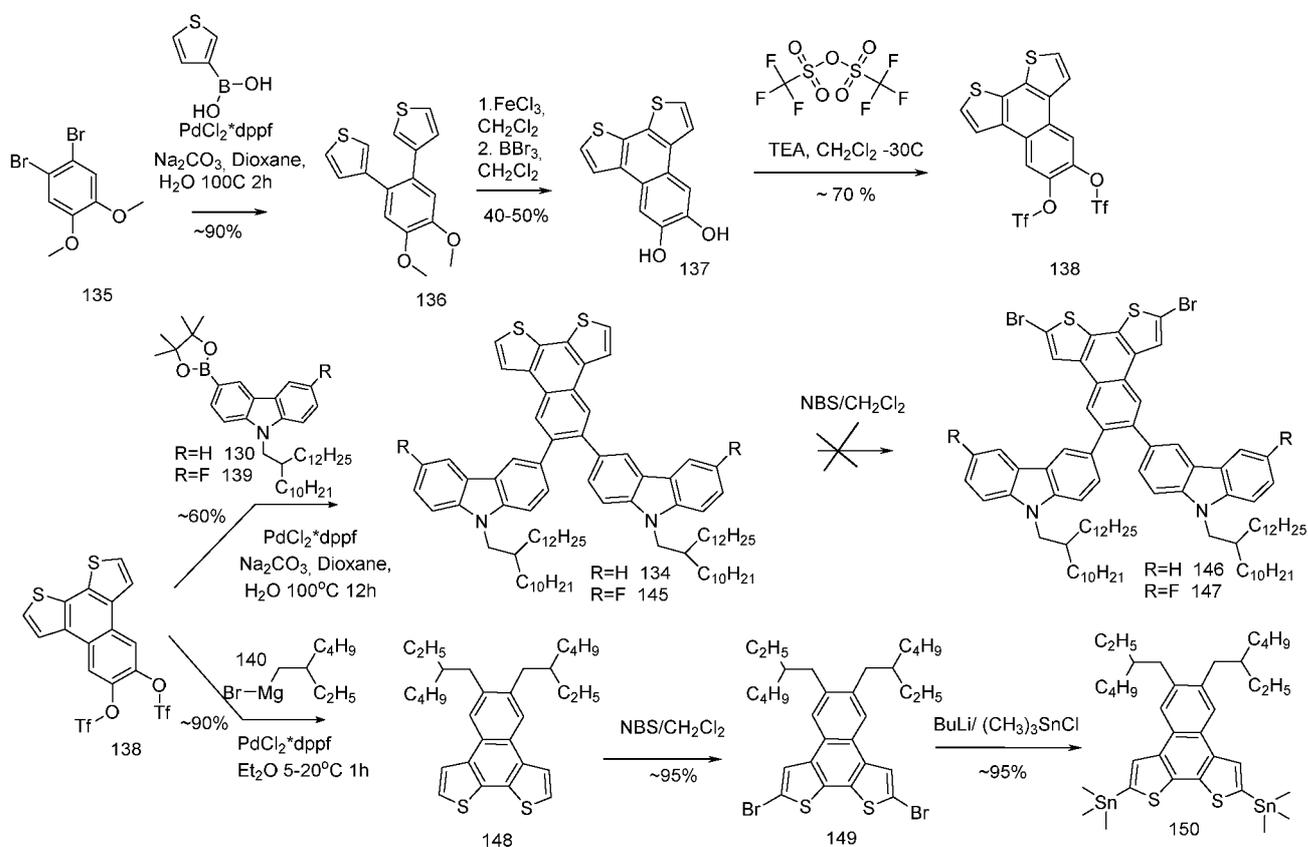


Рисунок 41 – Синтез нафтодитиофеновых производных. Вариант второй.

Состав и строение промежуточных соединений, а также целевых продуктов **134** и **145** подтверждены данными спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C. В частности, в ароматической области протонного спектра мономера **134** (рисунок 42) наблюдаются один синглетный, два триплетных и семь дублетных сигналов. Дублетный сигнал при 8,29 м.д. (д, J = 1,20 Гц) соответствует протонам. Сигнал при 7,27 м.д. (дд, J₁ = 8,45 Гц, J₂ = 1,36 Гц) относится к протону Hg. Последний соседствует с протоном Hf, сигнал которого проявляется при 7,14 м.д. в виде дублета с константой J = 8,49 Гц. Сигналы протонов Hb, Hc, Hd, He наблюдаются соответственно при 8,09 м.д. (д, J = 7,62 Гц), 7,23 м.д. (т, J = 7,56 Гц), 7,46 м.д. (т, J = 7,99 Гц) и 7,40 м.д. (д, J = 8,10 Гц). Два дублетных сигнала при 7,56 и 8,11 м.д. обладают константами спин-спинового взаимодействия, равными ~5,25 Гц, и могут

быть отнесены к протонам тиофеновых фрагментов Нi и Нj. Одиночный синглет при 8,59 м.д. соответствует протонам Нh нафтодителиофенового фрагмента. Протонный спектр **134** достаточно сложен, однако отношение величин интегральной интенсивности алифатической части к ароматической соответствует предлагаемой структуре.

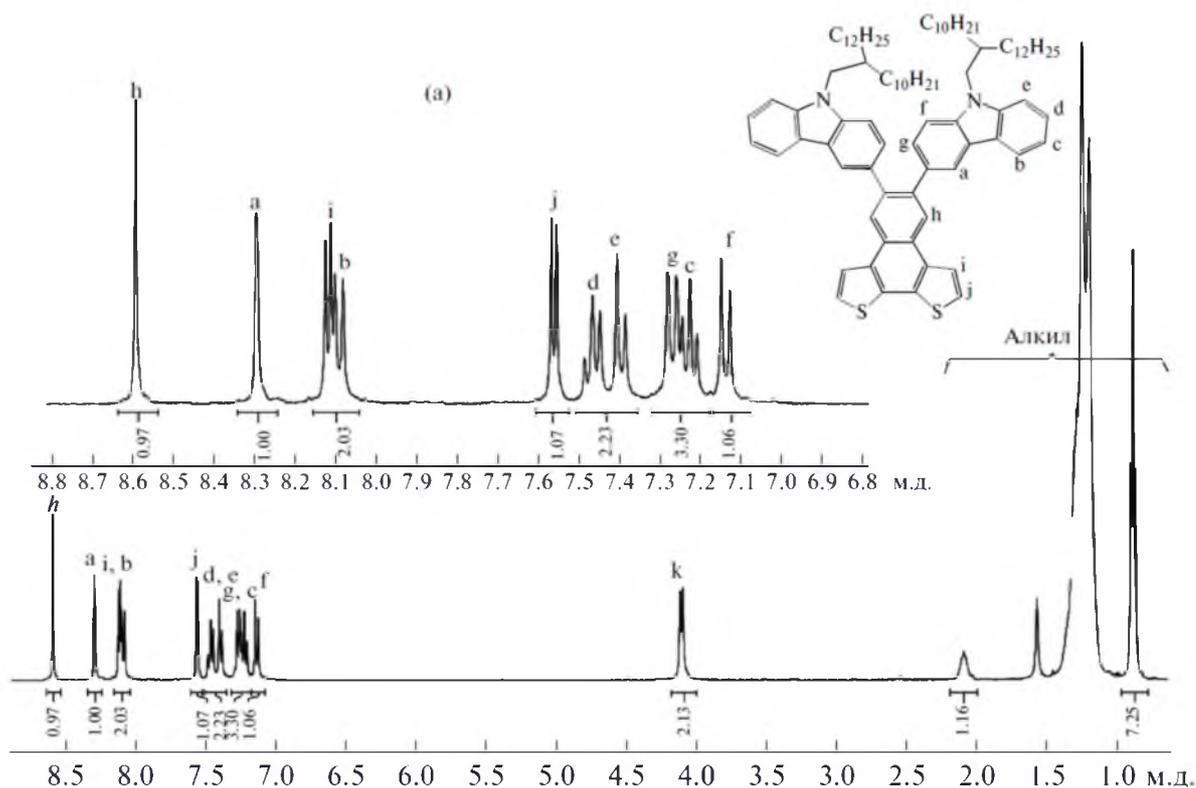


Рисунок 42 – ^1H ЯМР производного **134**.

В углеродном спектре **134** в ароматической области присутствуют 19 сигналов, девять из которых относятся к четвертичным атомам углерода. Сигналы в области 50–10 м.д. соответствуют алифатическим атомам углерода алкильных цепей (рисунок 43).

Максимумы спектров УФ-поглощения **134** в хлороформе проявляются при 310 и 360 нм с краем поглощения 380 нм. Оптическая ширина запрещенной зоны, соответствующая положению края спектра поглощения, равна 3,26 эВ. Спектр

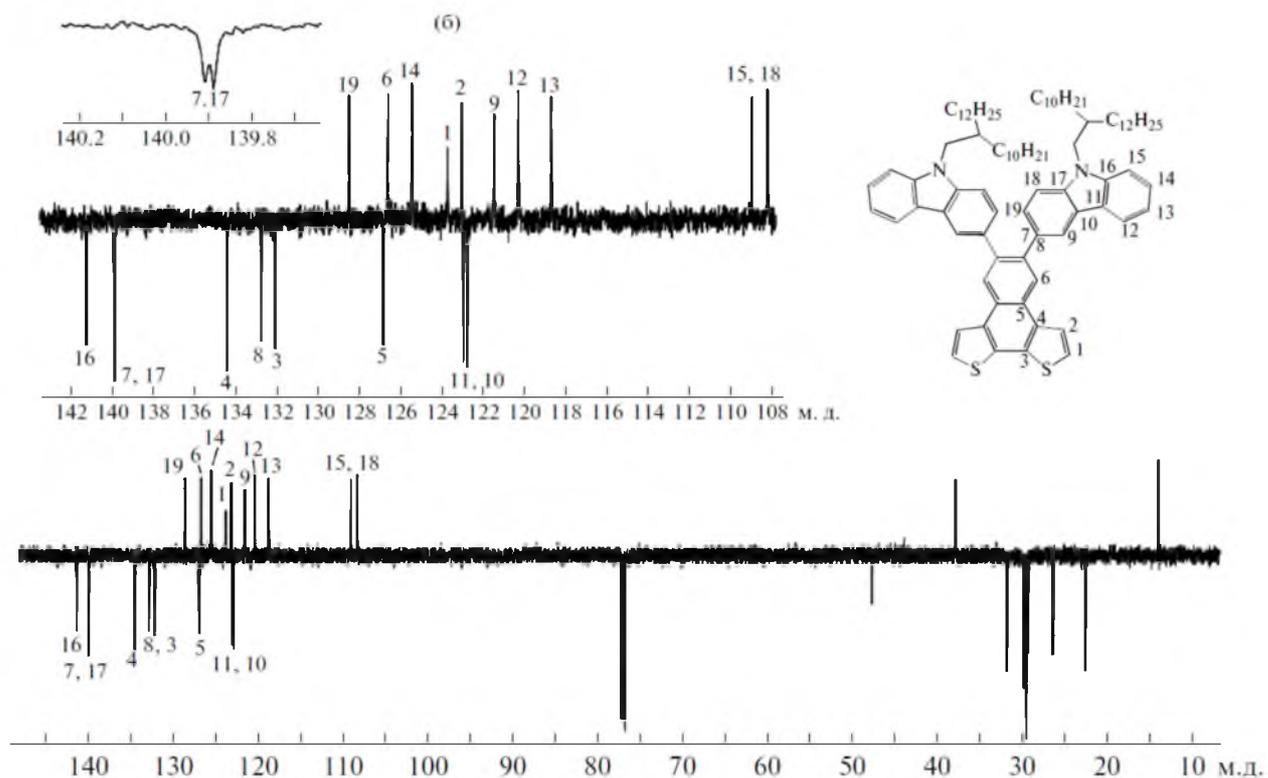


Рисунок 43 – ^{13}C ЯМР производного **134**.

поглощения **134** в пленках слегка сдвинут в красную область по сравнению с раствором. По-видимому, это связано с более упорядоченной структурой в твердом состоянии. Электрохимические свойства **134** исследовали с помощью циклической вольтамперометрии. На основе величин потенциала начала окисления и потенциала начала восстановления циклической вольтамперограммы были вычислены ВЗМО и НСМО уровни **134** равны $-5,57$ и $-3,88$ эВ соответственно. Соединение **134** обладает низколежащим уровнем ВЗМО, что позволяет достичь высокого напряжения холостого хода в полимерных солнечных фотоэлементах.

Для фторкарбазольного соединения **145** в ароматической области протонного спектра наблюдаются один синглетный, четыре дублетных сигнала, три дублет-дублетных и один триплетный (рисунок 44). Синглетный сигнал при 8,52 м.д. соответствует протонам нафталинового фрагмента молекулы. Дублетный сигнал при 8,03 м.д. (д, $J = 5,4$ Гц) и 7,51 м.д. (д, $J = 5,4$ Hz) соответствует протонам тиофенового фрагмента. Сигнал при 7,14 м.д. (д, $J = 8,6$ Гц) и с аналогичной ему

спин-спиновой константой сигнал 7,30 ppm (дд, $J_1 = 8,6$ Гц, $J_2 = 1,5$ Hz). По спектру видно, что эти два сигнала соответствуют ароматическим протонам Н (f) и Н (e) в орто-положении друг к другу, а последний связан с протоном Н (d) в мета-положении (соответствующий КССВ составляет 1,5 Гц). Дублет при 8,21 м.д. показывает аналогичное расщепление (1,4 Гц); следовательно, он соответствует протону Н (d). Триплет дублетов при 7,21 м.д. (тд, $J_1 = 8,9$ Гц, $J_2 = 2,5$ Гц) соответствует протонам Н (h) в орто-положении к атомам F и Н (g); дублетное расщепление ($J = 2,5$ Гц) взаимодействием с протонами с Н (i). При 7,7 м.д. (дд, $J_1 = 4,4$ Гц, $J_2 = 8,0$ Гц) соответствует протону Н (g) и частично перекрывается сигналом растворителя. Сигналы в алифатической области при 4,03 м.д. (д, $J = 7,3$ Гц, 2H) соответствуют протонам группы CH_2 , непосредственно связанной с атомом азота в карбазоле, сигналы при 2,08 м.д. (м, 1H) и 0,94 м.д. (т, 7,3 Гц) соответствуют алкильному фрагменту молекулы. Интегрированная интенсивность всех сигналов не противоречит предложенной структуре.

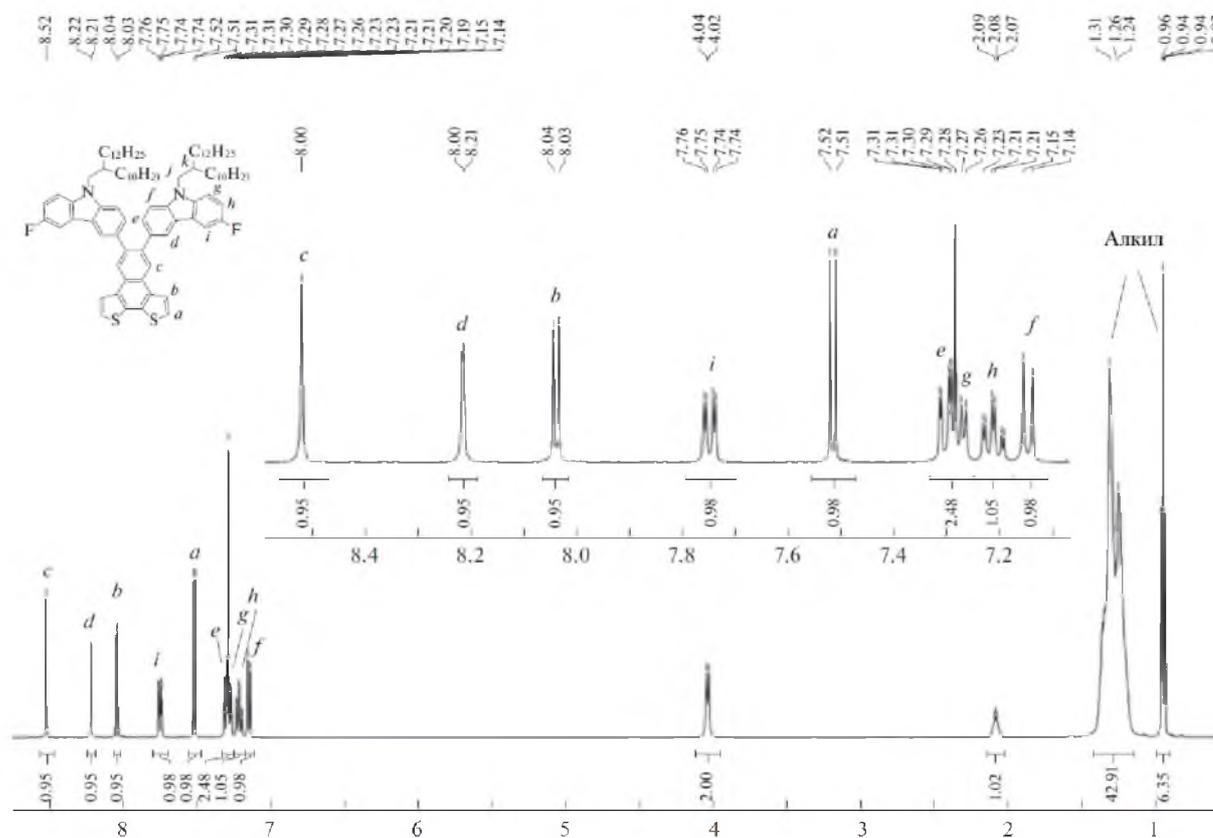


Рисунок 44 – ^1H ЯМР производного **145**.

В углеродном спектре фторкарбазольного производного **145** в ароматической области присутствуют 19 сигналов, девять из которых относятся к четвертичным атомам углерода. Сигналы в области 50–10 м.д. соответствуют алифатическим атомам углерода алкильных цепей (рисунок 45).

В спектре ^{19}F ЯМР для мономера **145** при -125,16 м.д. присутствует единственный сигнал, характерный для атома фтора при бензольном кольце. Оптические свойства фторкарбазольного производного **145** исследованы с помощью УФ и видимой спектроскопии. Максимумы спектров поглощения в хлороформе и пленках **145** проявляются при с 302, 362 нм и 302, 387 нм соответственно.

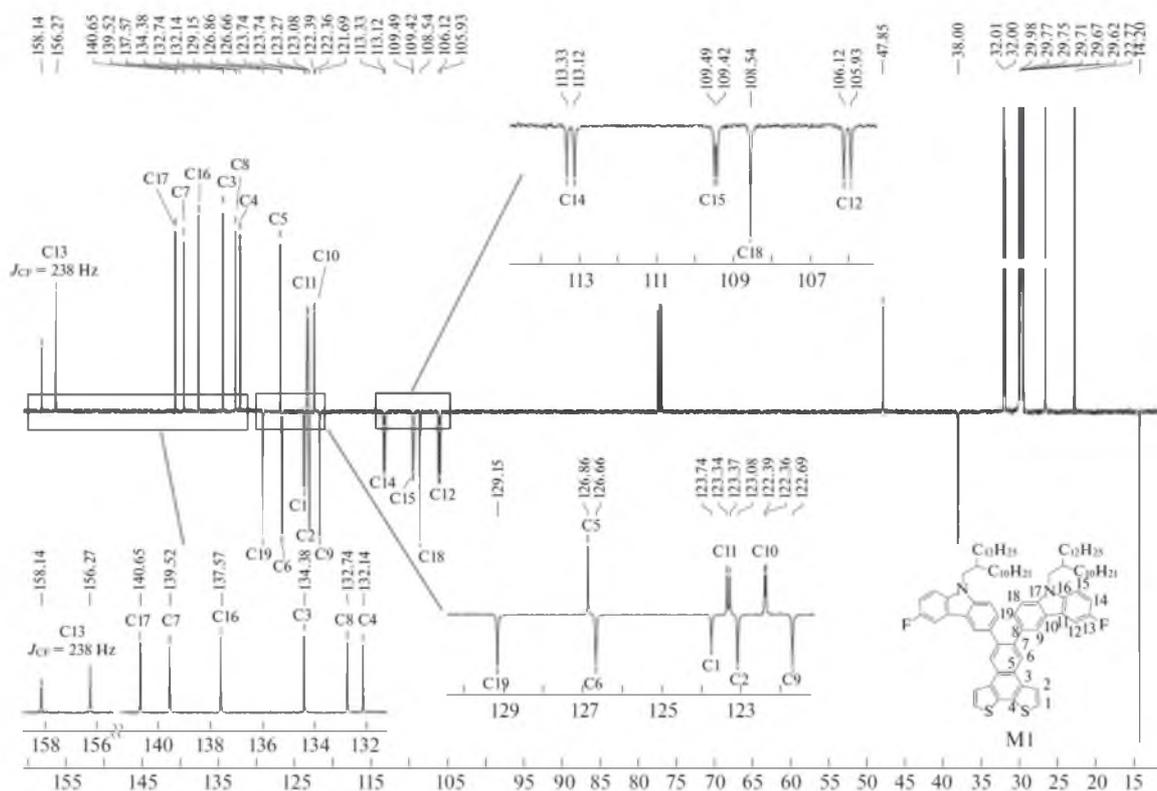


Рисунок 45 – ^{13}C ЯМР производного **145**.

Электрохимические свойства **145** были исследованы с помощью циклической вольтамперометрии. ВЗМО, НСМО и электрохимическая ширина

запрещенной зоны (Eg эВ) **145** равны $-5,64$; $-2,99$ эВ и $2,65$ эВ соответственно. Введение атома фтора в карбазольный фрагмент привело также к снижению уровня ВЗМО ($-5,64$ эВ) по сравнению с нефторированным аналогом **134** ($-5,57$ эВ).

Нам удалось показать универсальность подхода на основании схемы на рисунке 41 с применением бистрифлильного производного **138**, возможностью проведения реакции Кумады, и получить алкильное производное из этилгексилмагний бромидом **140** в присутствии катализатора $\text{PdCl}_2 \cdot \text{dppf}$. Реакция проходила при комнатной температуре с выходом 80% с получением производного **148**. Важно, что данный способ синтеза позволяет получить очень чистое 5,6-бисалкилнафтодифтиофеновое **148** производное по сравнению со старой литературной методологией, основанной на финальной окислительной циклизации тиофеновых фрагментов [140].

В случае алкильных заместителей в нафтодифтиофене **148** бромирование проходило в системе хлористый метилен NBS при комнатной температуре с получением исключительно целевого дибромидом **149**, который последовательной обработкой BuLi и триметилоловохлоридом приводил к целевому мономеру **150**. Но в случае карбазольных заместителей **134** и **145** в положениях 5,6-нафтодифтиофена бромирование проходило нерегиоселективно с получением смеси из нескольких продуктов дибромирования, и выделить из смеси чистый продукт не представлялось возможным по причине одинаковой хроматографической подвижности всех продуктов в смеси.

Необходимые для синтеза карбазольных производных **134** и **145**, пинаколовые эфиры карбазолборной и 5-фторкарбазолборной кислоты **130** и **139** были синтезированы согласно оптимизированным синтетическим методам (рисунок 46).

Исходными веществами в синтезе были 1Н-карбазол **155** и 5-фторкарбазол **154** (схема на рисунке 46). В случае 5-фторкарбазола нами был разработан оригинальный метод его синтеза, основанный на окислительной ароматизации тетрагидрофторкарбазола **152**. Данный подход выбирался согласно коммерческой

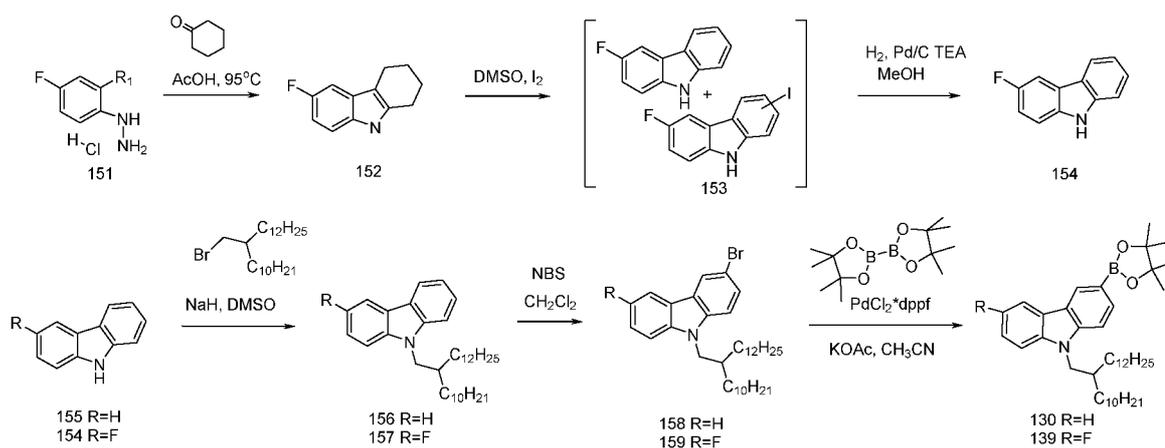


Рисунок 46 – Синтез карбазолбороновых кислот.

доступности реагентов и максимальной простоте синтеза. Исходными реагентами были парафторфенилгидразин гидрохлорид **151** и циклогексанон, из которых по реакции Фишера был получен 5-фтортетрагидрокарбазол **152**. Окисление тетрагидрокарбазолов в карбазолы по литературным источникам в основном предлагается с использованием DDQ [144; 145], но данный реагент в нашем случае приводил к целевым соединениям с крайне низким выходом ~2-3%. Для ароматизации N-незамещенных тетрагидрокарбазолов нами была опробована еще одна известная окислительная система ДМСО/ I_2 [146], и в нашем случае она хорошо сработала. Но было замечено, что независимо от содержания иода в окислительной системе всегда в качестве побочных продуктов образуется небольшое количество нежелательных региоизомерных иод производных **153**, а в случае существенного недостатка иода ароматизация не проходила полностью. Для удаления иод-производных нами было предложено каталитическое элиминирование ароматического галогена водородом в присутствии акцептора иодоводорода. Смесь продуктов реакции после окислительной ароматизации **153** помещали в автоклав и гидрировали с использованием катализатора 10% Pd/C при температуре 50⁰C в присутствии триэтиламина, с получением чистого 5-фторкарбазола **154** без примесей иод-производных. Предложенная схема синтеза фторкарбазола является оригинальной и не встречается в литературе. Алкилирование карбазолов **154**, **155** в системе NaH/DMSO октилдодецилбромидом

приводило к производным **156**, **157**. Алкил производные **156**, **157** бромировалось в системе N-БС хлористый метилен при комнатной температуре с получением соответствующих производных **158**, **159**. Взаимодействие карбазолбромидов **158**, **159** с пинаколдибораном в условиях реакции Мюры приводило к целевым пинколборным производным **130**, **139**, которые использовались для получения 5,6-нафтодителиофеновых производных **134** и **145**.

2.1.1.5 Синтез производных пиразина

В настоящее время наиболее перспективным направлением в создании новых мономеров является разработка высококонденсированных ароматических структур для введения их в сопряженную полимерную цепь. Разработано всего несколько новых акцепторных фрагментов, которые внесли значительный вклад в улучшение фотовольтаических характеристик. Наиболее часто используемыми акцепторными блоками для узкозонных полимеров являются производные тиенопиразина и тиадиазолхиноксалина, обладающие умеренным электронным сродством [147]. По сравнению с донорными фрагментами в разработке акцепторных структур достигнуты небольшие успехи. В данной работе нам представляется интересным исследовать новые планарные мономеры на основе фрагментов тиадиазола **160**, **161** и тиенопиразина **162**, **163** в качестве эффективных «сильноакцепторных» структур для узкозонных Д-А сополимеров (рисунок 47).

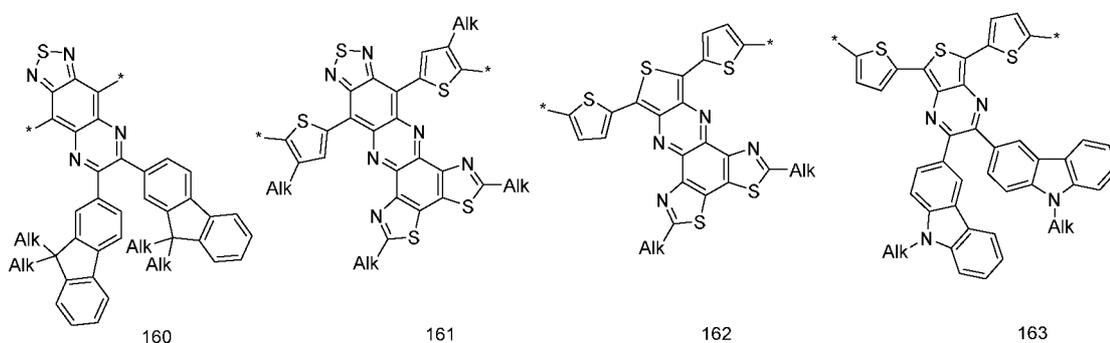


Рисунок 47 – Акцепторные фрагменты полимера.

Предложенные конденсированные тиадиазолхиноксалин **161** и тиенопиразин **162**, содержащие мономеры, обладают значительным преимуществом перед другими акцепторными структурами. Жесткая планарная структура приводит к сильному межмолекулярному взаимодействию между полимерными цепями в твердых полимерных пленках, улучшает подвижность носителей заряда и также приводит к увеличению поглощения света. Соединения, содержащие гетероциклический фрагмент типа **161** или **162**, не были обнаружены ни в химии высокомолекулярных соединений, ни в химии индивидуальных органических соединений, предлагаемая гетероциклическая структура является новой. Для производных **160**, **163** мы предполагаем выполнить тонкую настройку энергетических уровней введением арильных заместителей. Ключевой стадией в синтезе гетероциклического фрагмента акцепторных мономерных блоков в данной работе было выбрано построение пиразиновой системы. Как известно [147], наиболее удобным способом синтеза тиадиазолхиноксалиновых структур является взаимодействие 1,2-дикетонного и соответствующего α -диаминофрагмента (рисунок 48). Диамины **80** и **74** являются известными веществами, и синтез их подробно описан в литературе [147; 111;112;113].

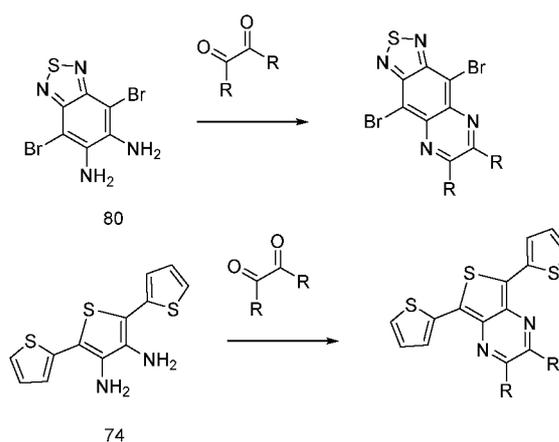


Рисунок 48 – Синтез пиразинового фрагмента.

Следовательно, нашей задачей становится разумный дизайн новых 1,2-дикетонов. Хотя 1,2-дикетоны широко применяют в тонком органическом синтезе для получения гетероциклических соединений, фармацевтических препаратов

различных классов [148], в качестве ингибиторов коррозии [149] и фоточувствительных веществ [150], имеется мало простых и эффективных способов получения 1,2-дикетонов [151; 152].

2.1.1.5.1 Синтез производных [1,2,5]тиадиазоло[3,4-g]хиноксалина

Одной из сформулированных нами задач было проследить зависимость от содержания фтора в молекуле готового полимера на положения уровней ВЗМО и НСМО. С синтетической точки зрения наиболее удобно ввести атом фтора в полимерную цепь можно посредством фторарильных фрагментов, находящихся в π -сопряжении с мономерным фрагментом. Для этого мы синтезировали серию тиadiaзолхиноксалиновых производных (рисунок 49) с разным содержанием атомов фтора в арильном заместителе конечного мономера: 0, 2, 4 атома фтора **180**, **181**, **182**. В качестве арильного фрагмента наиболее подходящим оказался флуорен, как наиболее изученный фрагмент в составе полупроводящих полимеров с низко расположенными уровнями ВЗМО.

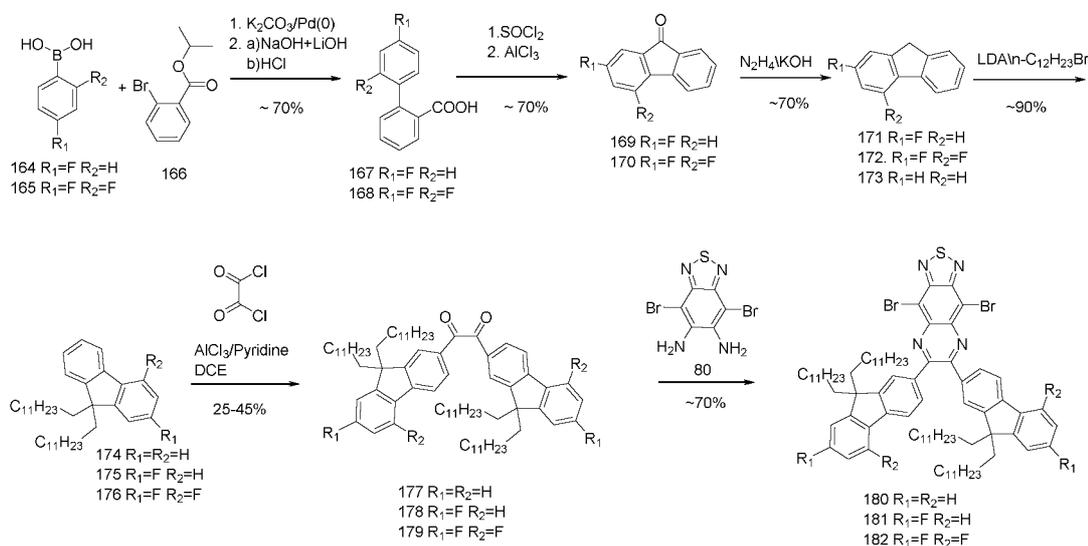


Рисунок 49 – Синтез производных [1,2,5]тиадиазоло[3,4-g]хиноксалина.

Основной отправной точкой в планирование синтеза фторпроизводных флуорена являлась коммерческая доступность реагентов и надежность синтетических методов. В нашем случае 4-фторфенилборная **164** и 2,4-

фенилборная кислота **165** оказались коммерчески доступными в необходимых количествах. Кросс-сочетание фторфенилборных кислот **164** и **165** и устойчивой к гидролизу о-бромизопропилбензойной кислоты **166** в условиях реакции Сузуки и последующим гидролизом сложного эфира приводит к производным бифенилкарбоновой кислоты **167** и **168**, дальнейшей обработкой хлористым тионом и последующей внутримолекулярной циклизацией по Фриделю-Крафтсу приводит к фторфлуоренонам **169** и **170**. Восстановление карбонильной группы флуоренов **169** и **170** в условиях реакции Вольфа-Кижнера приводило к образованию целевых фторфлуоренов **171** и **172**, противное производное **173** является продажным. Предложенная схема синтеза фторфлуоренов является оригинальной и не встречается в литературе. Далее флуорены обрабатывались литийдиизопропиламидом и додецилбромидом с получением диалкилфлуоренов **174**, **175**, **176**. Последующее прямое ацилирование флуоренов **174**, **175**, **176** оксалилхлоридом в присутствии хлорида алюминия и пиридина приводило к чистым целевым дикетонам **177**, **178**, **179** с выходами 24-45%. Строение целевых дикетонов **177**, **178**, **179** были однозначно подтверждены данными ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии. Рассмотрим более подробно характерные сигналы в ^1H и ^{13}C ЯМР спектрах на примере флуоренил 1,2-дикетона (рисунок 50).

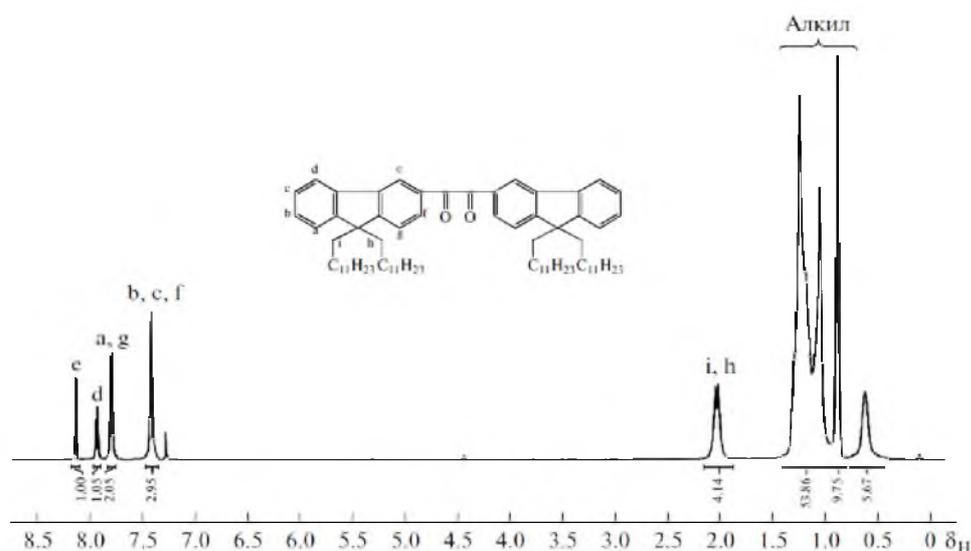


Рисунок 50 – ^1H ЯМР производного **177**.

В спектрах ^1H ЯМР соединения **177** слабопольной области при 8,10; 7,90; 7,76 и 7,45–7,35 м.д. присутствуют три дублета и один триплет, принадлежащие 14 различным ароматическим атомам водорода. В сильнопольной области при 2,00 м.д. обнаруживается сигнал, характерный для CH_2 групп, непосредственно примыкающих к флуореновому кольцу, а в интервале 1,17–0,60 м.д. проявляются сигналы, принадлежащие остальным атомам водорода алкильных цепей соединения **177**. Отношение величин интегральной интенсивности ароматической части к таковым алифатической части соответствует предполагаемой структуре.

В спектрах ^{13}C ЯМР соединения **177** в слабопольной области при 195,3 м.д. и в интервале 153–118 м.д. присутствуют 12 сигналов, принадлежащих 12 различным ароматическим атомам углерода, при 195,3 м.д. проявляется пик, характерный для $\text{C}=\text{O}$ группы соединения **4**. В сильнопольной области при 55,3 и 14,3 м.д. присутствуют сигналы, характерные для циклопентанового фрагмента флуорена и концевой CH_3 группы алкильной цепи. В пределах 40,4–22,8 м.д. обнаруживаются сигналы, относящиеся к остальным алифатическим атомам углерода, что еще раз подтверждает целевую структуру (рисунок 51).

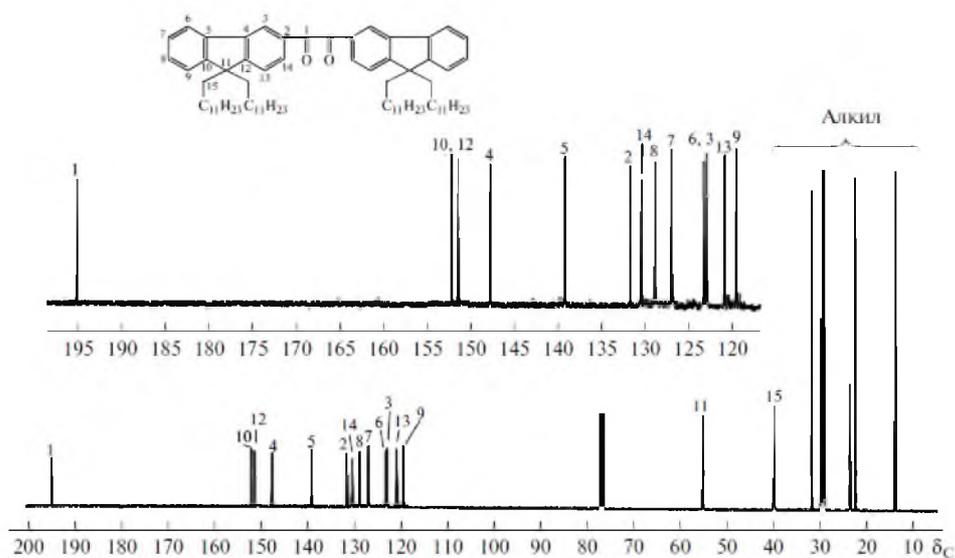


Рисунок 51 – ^{13}C ЯМР производного **177**.

Несмотря на невысокий выход (менее 50%), выходы по многостадийной цепочке получения 1,2-дикетонов согласно литературным методам оказываются несколько ниже, а суммарные затраты на синтез – выше. Стоит отметить, что применение оксалилхлорида для получения арилдикетонов, несмотря на свою простоту, в литературе упоминается только один раз группой М.М. Краюшкина [153]. Традиционно 1,2-дикетоны получают окислением бензоинов или гидроксibenзоинов в присутствии избыточного количества неорганических окислителей [154; 155]. В последнее время наиболее популярный способ синтеза α -дикетонов основан на прямом окислении интернальных алкинов, получаемых в четыре стадии из ароматических бромидов и арилацетиленов [156; 157]. В случае если доступны алкил или арилбромиды, есть универсальный метод получения дикетонов, который основан на реакции оксалил хлорида с медьорганическими соединениями, полученными из предварительно приготовленных реагентов Гриньяра, бромида меди (I) и бромида лития, метод является наиболее удобным и прямым способом получения симметричных производных α -дионов с достаточно хорошими выходами [158].

Финальной стадией схемы на рисунке 49 было формирование пиразинового цикла конденсацией диамина **80** с дикетонами **177**, **178**, **179**, это приводило к получению 3-х целевых мономеров **180**, **181**, **182** производных [1,2,5]тиадиазоло[3,4-g]хиноксалина с содержанием фтора 0, 2 и 4 атома соответственно. Полученные производные являются новыми, впервые синтезированными нами. Состав и строение целевых соединений **180**, **181**, **182** были подтверждены данными элементного анализа и спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{19}F .

Для примера рассмотрим спектр тетрафторпроизводного **182**. В спектрах ^1H ЯМР соединения **182** в слабopольной области при $\delta = 6.82$ (тд, $J = 9,4; 4,2$ Гц, 2H), 6,90 (дд, $J = 8,0; 2,0$ Гц, 2H), 7,85 (т, 6H) присутствуют триплет дублета, дублет дублета и один мультиплет соответственно, относящиеся к 10 ароматическим протонам. В сильнопольной области при $\delta = 1,88$ м.д. (т, $J = 8,19$ Гц, 8H) присутствует сигнал, относящийся к восьми протонам метиленовых групп,

непосредственно примыкающих к флуореновым фрагментам, а в интервале 1,40–0,60 м.д. проявляются сигналы, принадлежащие остальным 92 протонам алкильных заместителей (рисунок 51а).

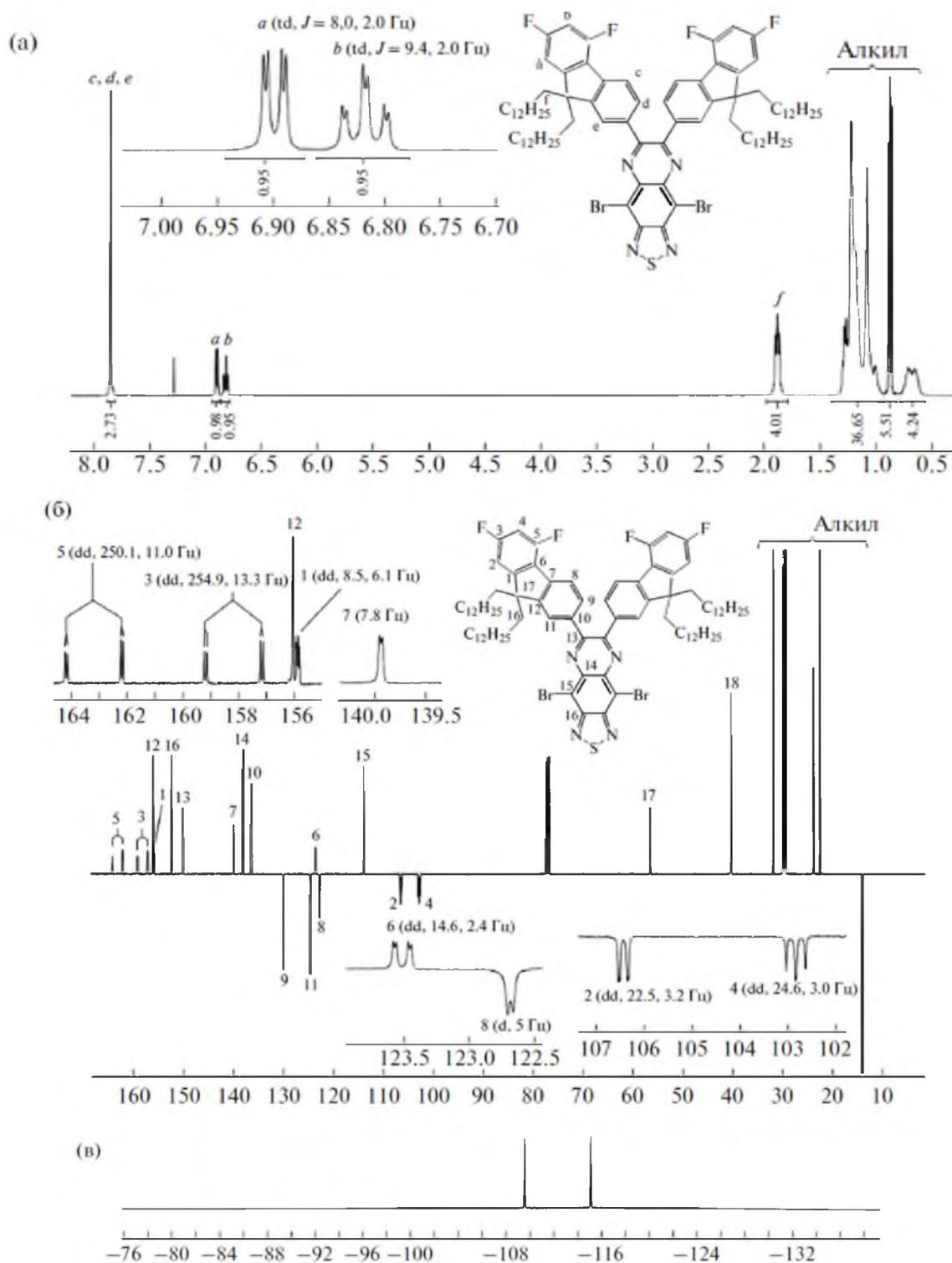


Рисунок 51 – (а) – ^1H ЯМР; (б) – ^{13}C ЯМР; (в) – ^{19}F ЯМР мономера **182**.

В спектрах ^{13}C ЯМР мономера **182** в слабопольной части в интервале 110–170 м.д. присутствуют 11 сигналов, принадлежащих 11 различным четвертичным ароматическим атомам углерода, причем сигналы атомов C5, C3 и C6 представляют собой дублеты дублетов с константами спин-спинового взаимодействия $J_{\text{C-F}} = 250,1, 11,0; 254,9, 13,3; 8,5, 6,1; 14,6, 2,4$ Гц соответственно. Сигнал атома C7 является дублетом с $J_{\text{C-F}} = 7,8$ Гц. В пределах 110–130 м.д. присутствуют пять сигналов, относящихся к пяти третичным ароматическим атомам углерода, причем сигналы атомов C2 и C4 представляют собой дублеты дублетов с $J_{\text{C-F}} = 22,5, 32; 24,6, 30$ Гц соответственно. Сигнал атома C8 является дублетом с $J_{\text{C-F}} = 5,0$ Гц. В сильнопольной области при 56,56 и 14,11 м.д. присутствуют характерные сигналы, относящиеся к атому углерода циклопентадиенового фрагмента флуорена и концевым CH_3 -группам алкильных заместителей соответственно. В пределах 41–22 м.д. обнаруживаются сигналы, относящиеся к остальным алифатическим атомам углерода, что еще раз подтверждает предлагаемую структуру (рисунок 51б).

В спектрах ^{19}F ЯМР при -109,56 и -115,08 м.д. для производного **182** присутствуют два сигнала, принадлежащие двум неэквивалентным атомам фтора в ароматическом фрагменте, что дополнительно подтверждает структуру фторированного мономера (рисунок 51в).

2.1.1.5.2 Синтез производных тиено[3,4-*b*]пиразина

Следующим пиразиновым мономером в данной работе мы синтезировали новое производное тиено[3,4-*b*]пиразина. Известно, что полимеры на основе тиенопиразиновой гетероциклической системы обладают высоким уровнем ВЗМО [111;112;113], поэтому мы решили понизить уровень ВЗМО введением в молекулу мономера двух атомов фтора посредством периферийных карбазольных заместителей (рисунок 52).

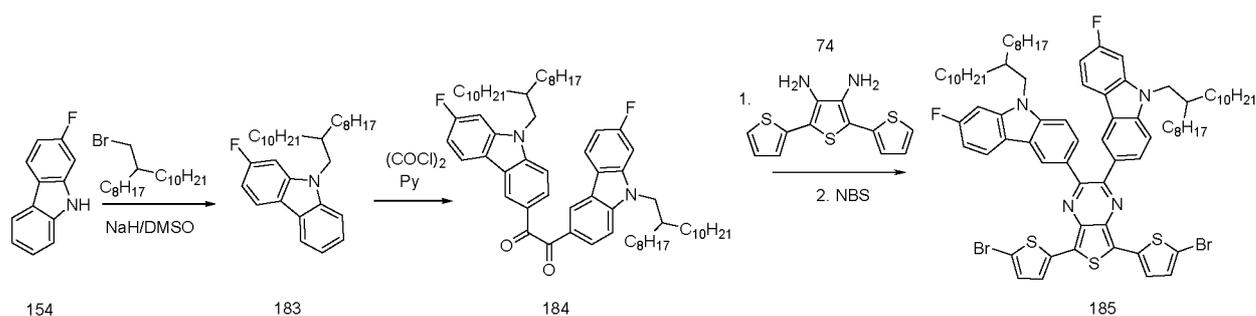
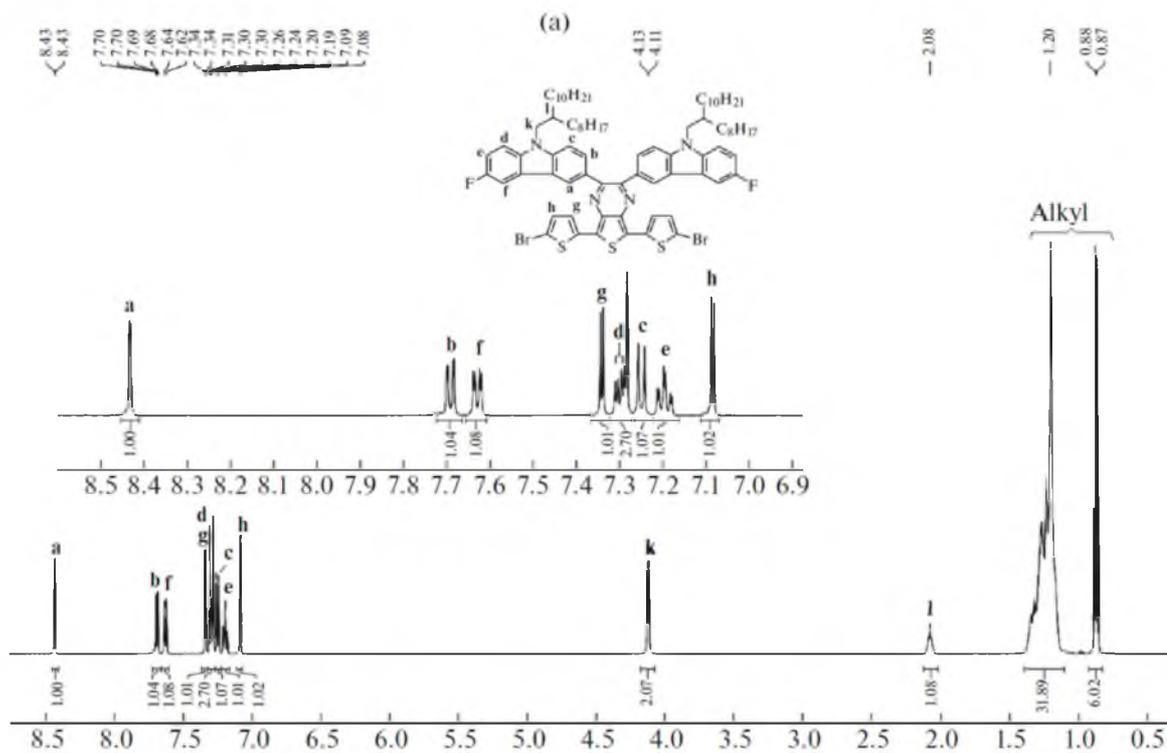


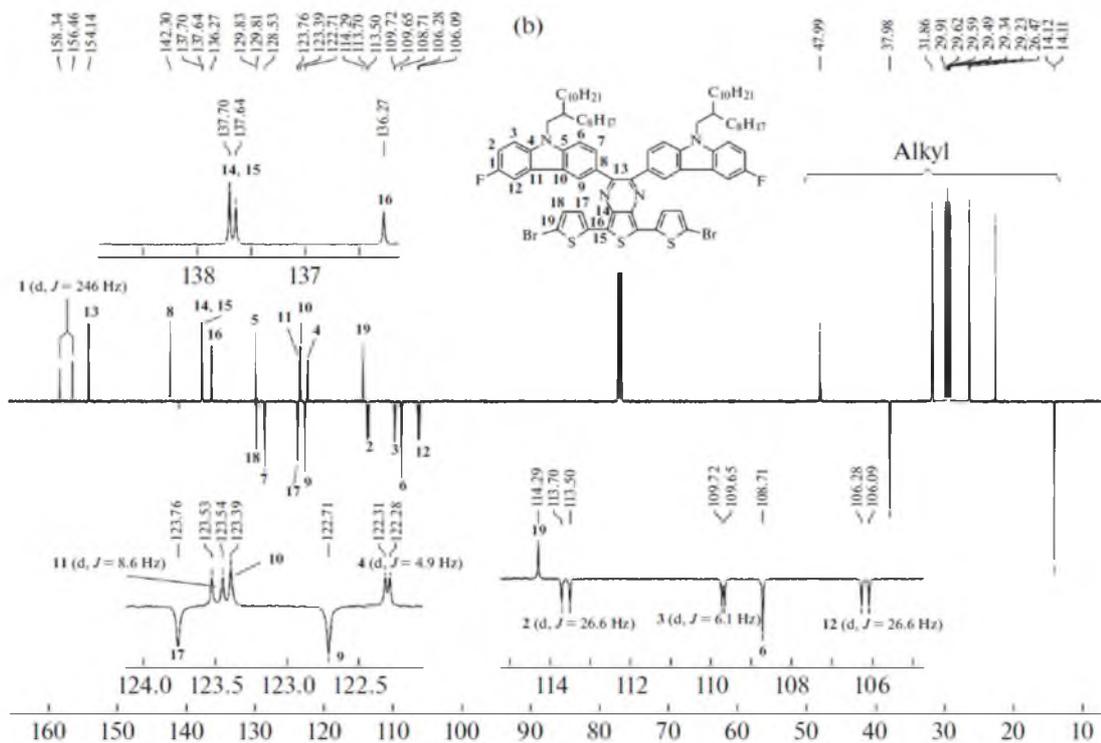
Рисунок 52 – Синтез производных тиено[3,4-*b*]пиразина.

Исходным соединением для синтеза служил 5-фторкарбазола **154** (стр. 59), который последовательной обработкой гидридом натрия и 9-(бромметил)нонадеканом переводили в алкильное производное карбазола **183**. Прямое ацилирование фторкарбазола **183** оксалилхлоридом в присутствии хлорида алюминия приводило к 1,2-дикетону **184**. Такой подход к синтезу осуществлен впервые и строение полученного 1,2-дикетоккарбазола **184** однозначно подтверждается спектральными исследованиями. Конденсация диаминового фрагмента **74** и 1,2-дикетонного фрагмента **184** с последующим бромированием *N*-бромсукцинимидом привела к финальному мономеру **185**. Строение полученного мономера **185** находится в полном соответствии со спектральными данными. Спектр ^1H ЯМР тиенопиразинового производного **185** (представлен на рисунке 53а) показывает восемь мультиплетных сигналов одинаковой интенсивности, связанных с протонами ароматических фрагментов. Сигналы $\delta = 8,43$ (д, $J = 1,61$ Hz), $7,70$ (дд, $J_1 = 8,24$ Гц, $J_2 = 1,70$ Hz), $7,62$ (дд, $J_1 = 8,68$ Гц, $J_2 = 2,51$ Hz), $7,30$ (дд, $J_1 = 9,72$ Гц, $J_2 = 4,13$ Hz), $7,25$ (д, $J = 8,65$ Hz), и $7,20$ (td, $J_1 = 8,93$ Гц, $J_2 = 2,51$ Hz) относятся к протонам карбазольного фрагмента, два дублета при $\delta = 7,34$ (д, $J = 3,76$ Hz) и $7,08$ (д, $J = 3,76$ Hz) соответствуют тиофеновому циклу. Сигнал протона метиленовой группы соответствует дублету при $\delta = 4,12$ ppm, другие сигналы в диапазоне $\delta = 2,10\text{--}0,75$ ppm соответствуют алкильным фрагментам. Интегральные интенсивности соответствуют структуре и показывают чистоту более 95%.

(a)



(б)

Рисунок 53 – (а) – ^1H ЯМР, (б) – ^{13}C ЯМР мономера **185**.

На спектре ^{13}C ЯМР (рисунок 53б) слабополярная часть включает 19 сигналов, которые соотносятся с числом ароматических атомов углерода в молекуле. Сигналы при $\delta = 157,40, 123,49, 122,29, 113,60, 109,68,$ и $106,2$ ppm соответствуют дублетам с константой J C-F равной 24,6, 8,6, 4,9, 26,6, 6,1, 26,6 Гц, это позволят соотносить эти сигналы к карбазольному фрагменту.

В целом, величины химических сдвигов и интегральной интенсивности всех сигналов в спектрах позволяют надежно идентифицировать полученное соединение и доказать его строение.

2.1.1.5.3 Синтез производных [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*i*]дитиазоло[4,5-*a*:5',4'-*c*]феназина и дитиазоло[4,5-*f*:5',4'-*h*]тиено[3,4-*b*]хиноксалина

Для проверки современных тенденций в дизайне мономеров, заключающемся в построении полициклических аннелированных акцепторных систем, нами были предложены две новые гетероциклические системы [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*i*]дитиазоло[4,5-*a*:5',4'-*c*]феназин и дитиазоло[4,5-*f*:5',4'-*h*]тиено[3,4-*b*]хиноксалин (рисунок 54).

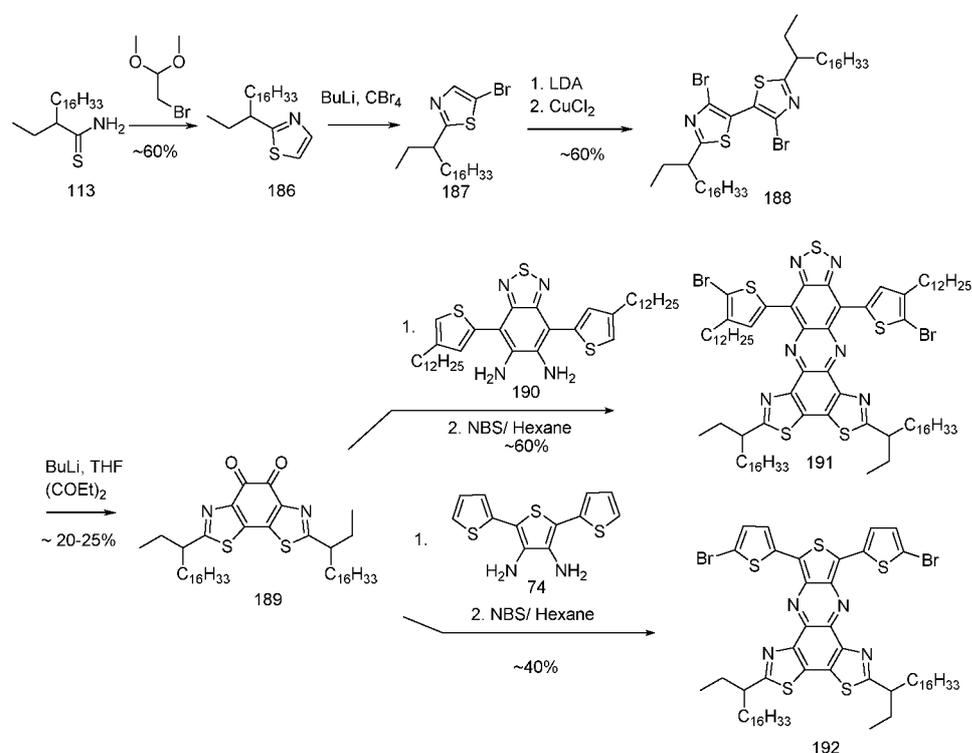


Рисунок 54 – Синтез производных [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*i*]дитиазоло[4,5-*a*:5',4'-*c*]феназина и дитиазоло[4,5-*f*:5',4'-*h*]тиено[3,4-*b*]хиноксалина.

Тиазол **186** был получен классической циклизацией тиоамида **113** (получение см. выше) при кипячении в диметоксиэтаноле с бромдиметилацеталем в присутствии каталитических количеств водной соляной кислоты.

Наличие вторичного атома углерода в акцильной цепи 2-алкил тиазола необходимо по двум причинам. Первая – это синтетическая, в случае простой алкильной группы метиленовый фрагмент 2-алкилтиазола может конкурировать с ощеплением протона из 5-го положения при взаимодействии с алкиллитиевыми производными. Второе – это требование дизайна молекулы, необходимость разветвления в алкильном заместителе для увеличения растворимости. Альтернативная стратегия синтеза на основе 2-литийтиазола с последующим взаимодействием с вторалкилгалогенидом не подходила по причине низкой электрофильности вторалкилгалогенидов и низкой стабильности 2-литий тиазола. Предложенная стратегия синтеза 2-изоалкилтиазолов является оригинальной и не встречается в литературе. Полученный 2-алкилтиазол **186** литиировали в 5-ое положение обработкой бутиллитием с последующим взаимодействием литиевого производного с тетрабромуглеродом, далее обработкой **187** литийдиизопропиламидом обменивали кислый протон в 4-ом положении тиазола на литий с последующей перегруппировкой (катализируемый основаниями «галогеновый танец» BCHD) в 2-алкил-4-бром-5-литий производное, которое окисляли безводным дихлоридом меди в димер **188**. Далее в дибромиде **188** обработкой н-бутиллитием обменивали бром с получением соответствующего дилитиевого производного, которое при взаимодействии с диэтилоксалатом приводило к целевому дикетону **189**. Далее дикетон **189** обработкой диамином **190** (соединение, описанное в литературе) [120-123] и последующим бромированием N-БС приводил к целевому пиразиновому мономеру **191**. Строение полученного мономера **191** находится в полном соответствии со спектральными данными. Спектр ^1H ЯМР пиразинового производного **191** представлен на рисунке 55а и показывает синглет $\delta = 8,89$, соответствующий двум протонам тиофеновых фрагментов, сигналы от алифатических атомов водорода при $\delta = 3,33$ (м, 2 H) соответствуют протонам в изоалкильном фрагменте, непосредственно связанным с

тиазольным фрагментом, 2,66 (м, 4H) метиленовый фрагмент непосредственно связан с тиофеновым циклом, и набор мультиплетов $\delta = 2,25-0,80$ соответствует оставшейся части алкильных групп. В целом, величины химических сдвигов и интегральной интенсивности всех сигналов не противоречат структуре **191**. В спектрах ^{13}C ЯМР соединения **191** в слабополюной области при 176,14 м.д. и в интервале 150,47–119,95 м.д. присутствуют 11 сигналов, принадлежащих 11 различным ароматическим атомам углерода, при 176,14 м.д. проявляется пик, характерный для S-C=N фрагмента тиазола. В сильнополюной области в пределах 46,34–11,91 м.д. обнаруживаются сигналы, относящиеся к алифатическим атомам углерода, что еще раз подтверждает целевую структуру. Предположительное детальное соотнесение сигналов спектра выполнено на рисунке 55б.

Следующее пиразиновое производное **192** было получено при взаимодействии дикетона **189** с диамином **74** и последующим бромированием NBS. ^1H ЯМР производного **192** представлен в ароматической области спектра двумя дублетными сигналами при δ 7,53 (д, 2H, $J = 3,74$ Гц) и 7,09 м.д. (д, 2H, $J = 3,79$ Гц), которые соответствуют двум соседним атомам водорода тиофеновых циклов. Также в спектре присутствуют сигналы от алифатических атомов водорода при $\delta = 3,39$ (м, 2 H), 1,96 (м, 10H), 1,25-1,50 (м, 60H), 1,10 (т, 6H, $J = 7,18$ Гц) и 0,89 м.д. (т, 6H, $J = 6,80$ Гц).

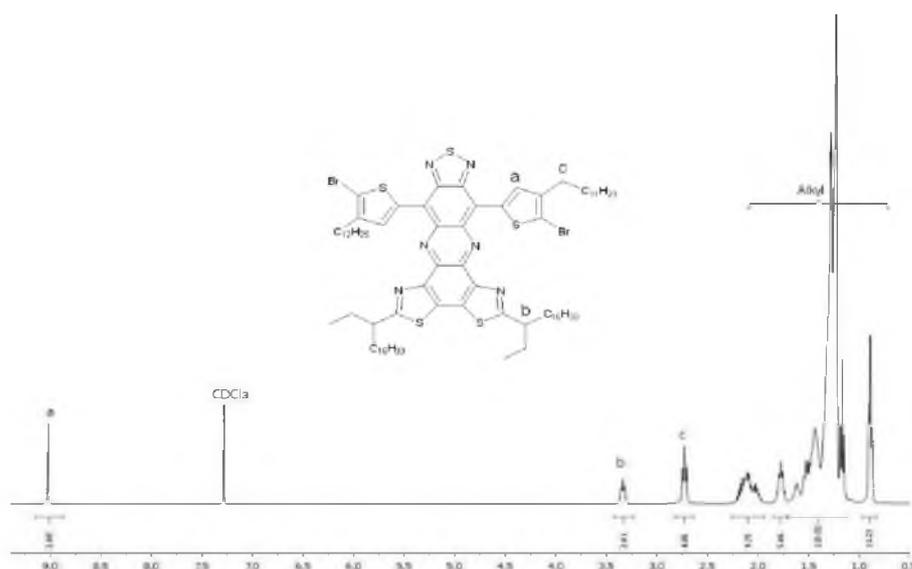


Рисунок 55а – ^1H ЯМР мономера **191**.

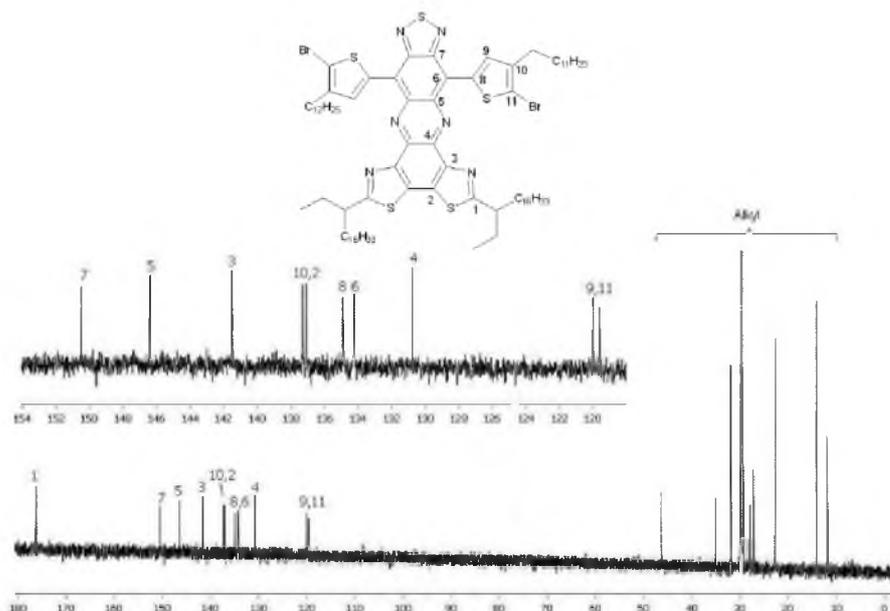


Рисунок 556 – ^{13}C ЯМР мономера **191**.

В целом, величины химических сдвигов и интегральной интенсивности всех сигналов в спектрах позволяют надежно идентифицировать полученное соединение и доказать его строение (рисунок 56). ^{13}C ЯМР дополнительно подтверждает целевую структуру **192** (см. экспериментальную часть).

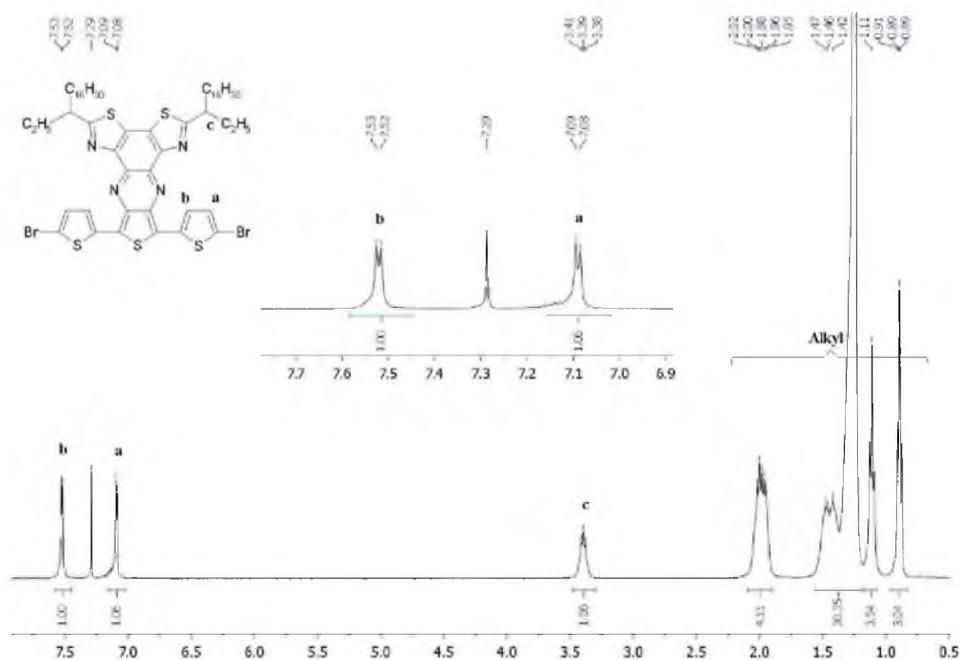


Рисунок 56 – ^1H ЯМР мономера **192**.

В УФ-спектре раствора мономера **192** наблюдаются полосы поглощения с максимумами 245, 284, 350 нм, соответствующие π - π^* -переходам, а также широкая полоса переноса заряда при 695 нм; наличие этой полосы характерно для тиенопиразинового фрагмента [109]. При переходе от раствора к твердому состоянию максимумы полос поглощения заметно уширяются, сдвигаются в длинноволновую область и проявляются при 251, 288, 354 и 710 нм соответственно; у полосы при 354 нм появляется дополнительное плечо при 390 нм. Край поглощения в твердой пленке соединения **192** находится приблизительно при 864 нм. С использованием формулы $E_g^{\text{опт}} = 1240/\lambda_{\text{кр}}$ была определена оптическая ширина запрещенной зоны, равная 1,44 эВ.

Электрохимические свойства **192** определены при помощи циклической вольтамперометрии. Энергии уровней ВЗМО, НСМО и электрохимическая ширина запрещенной зоны мономера **192** оказались равны -5,44, -3,12 и 2,32 эВ соответственно. Отметим, что электрохимическая ширина запрещенной зоны **192** заметно больше величины, определенной оптическими методами. При сравнении с аналогами [111; 112; 113] полученный мономер **192** обладает узкой запрещенной зоной и достаточно глубоко лежащей ВЗМО. Известно, что производные тиенопиразина обладают хорошо стабилизированной хиноидной резонансной формой, что способствует увеличению длины эффективного сопряжения при включении их в полимерную цепь. Кроме того, аннелированный тиофеновый цикл, очевидно, является донорной частью протяженной π -сопряженной системы, на которой локализована основная часть ВЗМО; в то же время основная часть НСМО локализована на акцепторной части молекулы, состоящей из хиноксалинового и двух конденсированных с ним тиазольных циклов. Благодаря этому, перенос заряда при фотовозбуждении становится возможным уже для мономера, что приводит к появлению широкой полосы переноса заряда в спектре поглощения. На интенсивность переноса заряда можно воздействовать, изменяя электронные свойства заместителей, присоединенных к акцепторной части мономера, а также изменяя природу конденсированных циклов. В частности, используя в случае мономера **192** в качестве дополнительных циклов тиазольные, мы стремились

усилить акцепторные свойства π -системы за счет введения дополнительных акцепторных C=N-фрагментов. Это должно повысить степень внутримолекулярного переноса заряда, что усилит светопоглощение, причем не только мономера **192**, но и будущих полимеров на его основе, а значит, позволит повысить величину тока короткого замыкания фотоэлементов на их основе. Таким образом, мономер **192** является перспективным структурным блоком полимеров для органической электроники.

2.1.2 Синтез и исследование фотовольтаических свойств донорно-акцепторных полимеров

Одним из ключевых факторов, ограничивающих величину КПД, является несоответствие между спектром поглощения активного слоя фотоэлемента и спектром солнечного излучения. В последнее время эффективность полимерного солнечного фотоэлемента была значительно улучшена уширением спектра поглощения путем подбора полимеров-доноров с соответствующими светопоглощающими характеристиками. Наиболее эффективные донорные полимеры с узкой запрещенной зоной E_g обладают полосой поглощения в диапазоне от 500 до 750 нм, которая перекрывает максимум интенсивности излучения солнечного спектра [159]. Тем не менее диапазон поглощения этих устройств, как правило, ограничен пределом около 800 нм, в то время как солнечный спектр простирается намного дальше в ближнюю инфракрасную область спектра, и значительная часть фотонов солнечного спектра остается неиспользованной, что предоставляет отличную возможность для дальнейшего улучшения производительности ПСФ. Важнейшей задачей является дизайн и синтез материалов с хорошим поглощением за пределами 800 нм, обладающих точно расположенными уровнями энергии и имеющих высокую эффективность преобразования энергии. В последнее время для полимеров, поглощающих в области ближнего ИК-диапазона, достигнут высокий КПД около 6% [160] и 10,6% для тандемных [161]. Эти недавние достижения в данной области вдохновили нас

на разработку новых полимеров с поглощением в ближней ИК-области для применения в полимерных солнечных фотоэлементах. С этой целью мы решили использовать производные тиадиазолохиноксалина в качестве основного акцепторного блока и широко известные электронодонорные сомомеры на основе производных бензодитиофена и силлодитиофена. Исследования взаимосвязи структуры полимеров на основе тиадиазолохиноксалин-содержащих акцепторных мономеров с различными донорными блоками и их физико-химических свойств помогут в некоторой степени понять принципы дизайна новых полимеров с ультрамалой шириной запрещенной зоны. Для более точного понимания принципов построения донорно-акцепторных полимеров нами также было синтезировано два широкозонных полимера. Для решения данной задачи на основе впервые синтезированных гетероароматических мономеров нами разработана серия новых сополимеров с хиноидным характером π -сопряжения и строгим чередованием донорно-акцепторных звеньев, полученных в условиях реакции кросс-сочетания Стилле. Палладий-катализируемая реакция поликонденсации Стилле была выбрана благодаря ряду преимуществ, таких как возможность ее применения даже при наличии значительных стерических препятствий в остатках исходных органилстаннанов и гетарилгалогенидов, широкая вариативность субстратов кросс-сочетания, гомогенность реакционной среды, позволяющая получать макромолекулярный продукт с высоким выходом и значительной молекулярной массой. Поликонденсацию проводили в атмосфере аргона в толуоле при 110 °С в течение 48-60 ч, используя тетраakis(трифенилфосфин)палладий в качестве катализатора. Соотношение реагентов донорного фрагмента 1,00 экв., акцепторного фрагмента 1,00 экв., катализатора 0,11 экв. Полученные полимеры очищали методом последовательной экстракцией метанолом, гексаном, хлороформом в аппарате Соксклета. Состав и строение полученных полимеров подтверждены данными спектроскопии ЯМР и элементным анализом.

2.1.2.1 Изучение влияния атомов фтора на фотовольтаические свойства полупроводящих полимеров ближнего ИК-спектра

Одной из сформулированных нами задач было проследить зависимость от содержания фтора в молекуле готового полимера на положения уровней ВЗМО, НСМО и ширины запрещенной зоны. Было показано, что введение атомов фтора в сопряженный полимер является важным подходом для улучшения фотовольтаических, физических и химических свойств сопряженных сополимеров донорно-акцепторного типа [65-71]. Как правило, присоединение атомов фтора к полимерным цепям можно рассматривать как эффективный способ уменьшения энергии уровня ВЗМО полимеров из-за сильной электроноакцепторной способности атомов фтора. В результате фторированные полимеры обладают более низкими уровнями энергии ВЗМО, обеспечивая более высокое напряжение холостого хода из-за его прямой зависимости от разности энергетических значений ВЗМО р-донора и НСМО n-акцептора фуллерена. В дополнение к снижению уровней ВЗМО Д-А полимеров, атомы фтора играют важную роль в увеличении J_{sc} и FF в ПСФ [162]. Было показано, что введение атомов фтора в электроноакцепторные фрагменты сопряженных сополимеров одновременно уменьшает энергии ВЗМО и НСМО без значительного влияния на оптическую запрещенную зону полимеров [163]. В целом, фторированные полимеры демонстрируют более высокие значения КПД в ПСФ по сравнению с их нефторированными аналогами. Данные улучшения характеристик можно объяснить эффектом значительной поляризации C-F связи за счет индуктивного эффекта атома фтора, что в итоге приводит к повышенной подвижности носителей заряда [164]. Кроме того, было обнаружено, что сильные взаимодействия F... N / F ... S и как следствие четко определенная фибриллярная структура фторсодержащих полимеров могут положительно влиять на морфологию активных слоев и уменьшать потери рекомбинации заряда, и как результат наблюдался рост тока короткого замыкания [165]. Для изучения влияния введения фтора в цепь полимера на его фотовольтаические и физические свойства нами было предложено и изготовлено три ключевых мономера: **180** – мономер сравнения, не содержащий

фтора; **181** – мономер, содержащий два атома фтора; и **182** – мономер, содержащий четыре атома фтора в акцепторном мономерном звене. Дизайн финального полимера был сделан по схеме сильный акцептор и донор. В качестве донорной части был выбран ряд известных мономеров **45**, **196**, **150**, **202**, **54** [166-171]. Выбором донорной и акцепторной единицы можно настраивать оптическое поглощение, уровни энергии, подвижность носителей и другие свойства Д-А сополимеров. Общий КПД ПСФ сильно зависит от способности активного слоя поглощать свет в широком диапазоне солнечного спектра. Для этого необходимо использовать активный слой, состоящий из донора и акцептора, который может поглощать фотоны в области длин волн от 300 до 1100 нм. Для разработки таких материалов в системах Д-А обычно используется сочетание сильного акцептора и слабого донора. Среди различных сильных акцепторных единиц тиадиазолохиноксалины обладают высоким сродством к электрону [172-175] и поэтому являются важным классом акцепторных структур для полимерных полупроводников, поглощающих свет в широком спектре длин волн.

2.1.2.1.1 Полимеры на основе производных 6,7-бис(9,9-дидодецил-9Н-флуорен-2-ил)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-g]хиноксалина и 4,8-бис(5-(2-этилгексил)тиофен-2-ил)бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофена

Полимеры **193**, **194**, **195** получены нами взаимодействием эквимольного количества дибромидов **180**, **181**, **182** с бис-станнильным производным бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофена **45** в условиях реакции Стилле с использованием $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ в качестве катализатора с хорошими выходами порядка 80% (рисунок 57). Состав и строение полимеров полностью подтверждены данными ЯМР и элементного анализа.

Для примера рассмотрим ^1H ЯМР спектр полимера **193**. В спектре ЯМР ^1H полимера **193** в области $\delta = 10 - 7$ м.д. присутствуют мультиплетные сигналы, соответствующие ароматическим протонам бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофена и протонам фенильных заместителей тиено[3,4-b]пиразинового фрагмента (рисунок 58), сигналы в области $\delta = 3,15-2,65$ и $2,08-0,75$ м.д. соответствуют протонам

алкильных заместителей звена полимера, интегральные интенсивности находятся в соответствии с числом ароматических и алифатических протонов. Аналогичная картина наблюдается ^1H ЯМР спектрах для производных **194**, **195**.

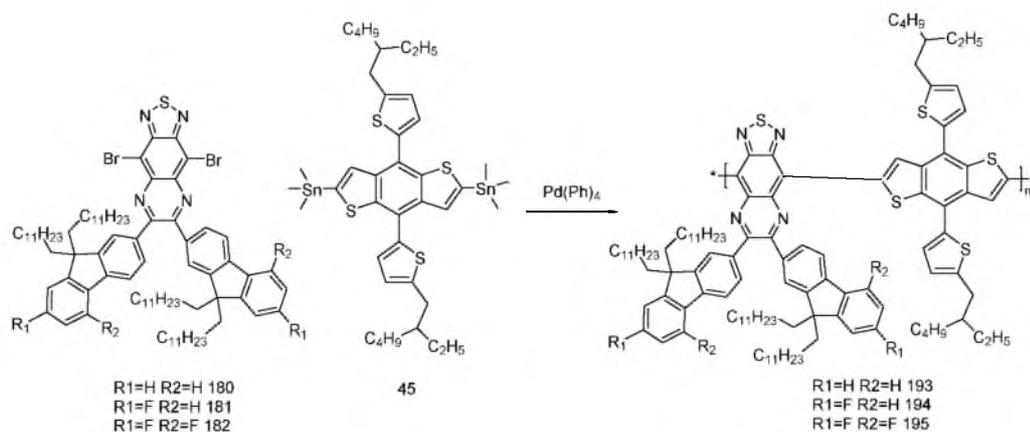


Рисунок 57 – Синтез полимеров **193**, **194**, **195**.

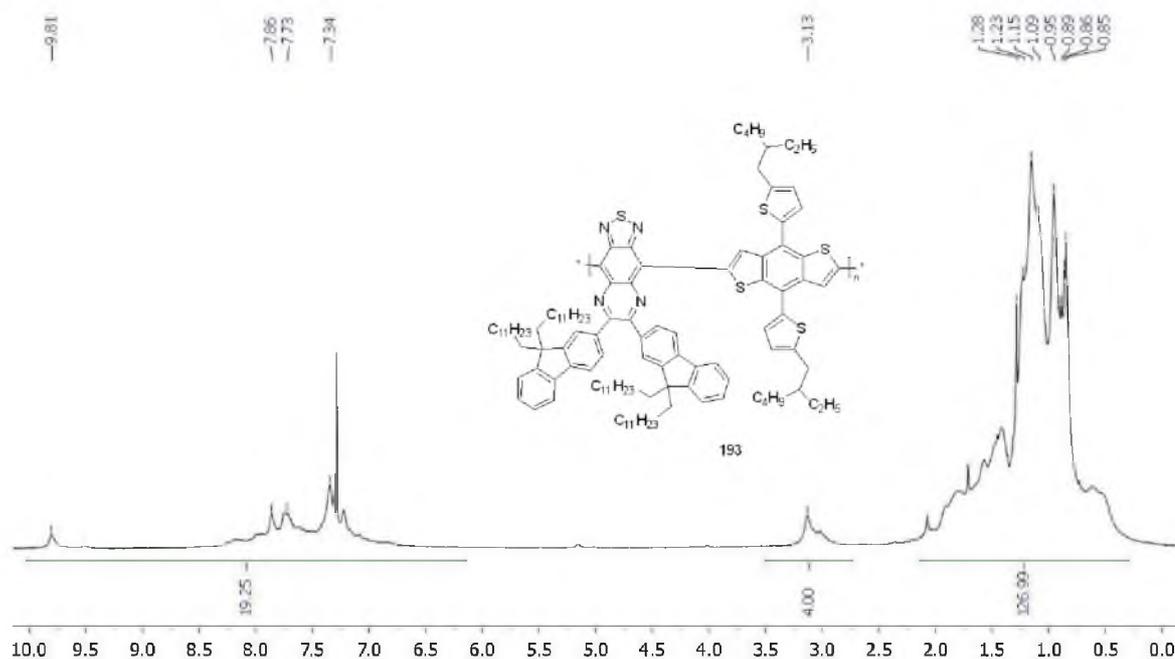


Рисунок 58 – ^1H ЯМР полимера **193**.

В спектре ^{19}F ЯМР для соединения **194** характерно наличие одного типа атома фтора при $\delta = 113,44$ м.д., а для соединения **195** – двух типов фтора при $\delta = 110,17$ и $115,34$ м.д. Среднюю молекулярную массу (M_n) и индекс полидисперсности

(PDI) измеряли с помощью гель-проникающей хроматографии (ГПХ) с использованием хлороформа в качестве элюента и полистирола в качестве внутренних стандартов, результаты представлены в таблице 1. Значения M_n **193**, **194**, **195** составляют 11900, 12000 и 17200, с полидисперсностью 3,02, 2,63 и 2,76 соответственно.

Таблица 1 – Свойства полимеров **193**, **194**, **195**.

Полимер	Выход	M_n	M_w	PDI	Td
193	81	11900	35900	3,02	365
194	78	12000	31500	2,63	390
195	71	17200	47500	2,76	410

Термический анализ сополимеров **193**, **194**, **195** определяли с помощью термогравиметрического анализа и показаны на рисунке 59, а данные суммированы в таблице выше.

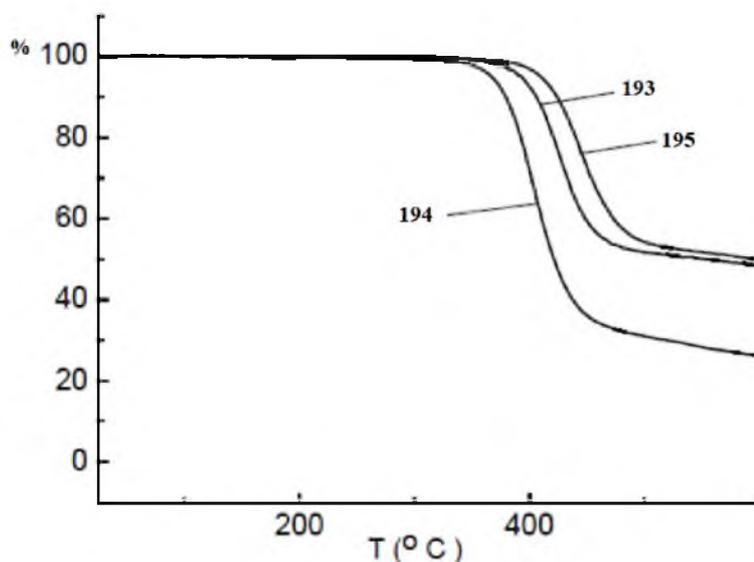


Рисунок 59 – Термический анализ сополимеров **193**, **194**, **195**.

Термогравиметрический анализ показывает, что начальная температура 5% потери веса (Td) **193**, **194**, **195** составляет 365 °C, 390 °C и 410 °C, соответственно и достаточно высока для применения в оптоэлектронных устройствах, таких как полимерные солнечные элементы, светоизлучающие устройства и полевые

транзисторы. Как можно заметить, введение атомов фтора оказывает значительное влияние на молекулярную массу и термическую стабильность сополимеров. Спектры оптического поглощения для полимеров в растворе хлороформа и тонких пленках показаны на рисунке 60, результаты сведены в таблицу 2.

Как показано на рисунке 60, все сополимеры демонстрируют сходные профили поглощения и имеют две основные характерные полосы поглощения. Полоса при 300-600 нм может быть отнесена к π - π^* -переходу, тогда как полоса при 600-1100 нм соответствует переносу внутримолекулярных зарядов между донорными и акцепторными единицами в полимере. Полосы поглощения твердых пленок сополимеров были сдвинуты в длинноволновую область, это может быть объяснено эффектами упаковки, которые приводят к планаризации полимерных цепей.

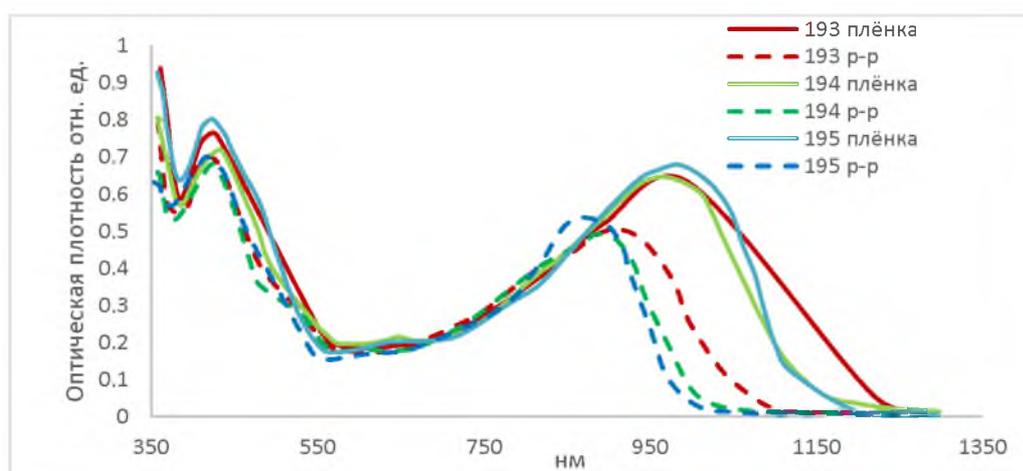


Рисунок 60 – Поглощение полимеров **193**, **194**, **195** в растворах и плёнках.

Таблица 2 – Оптические и электрохимические свойства полимеров **193**, **194**, **195**.

Полимер	P-p	Пленка	Eg опт eV	ВЗМО	НСМО	Eg э.-х. eV
193	300,414,912	300,419,992	1,04	-5,12	-3,75	1,37
194	318,425,884	318,438,976	1,09	-5,20	-3,76	1,44
195	319,419,872	319,419,965	1,14	-5,29	-3,78	1,51

Значения оптической запрещенной зоны (E_g опт.) **193**, **194**, **195** были рассчитаны как 1,01 эВ, 1,09 эВ и 1,14 эВ соответственно. Введение атома фтора в молекулу может вызывать образование агрегатов полимерных цепей за счет более сильного π - π -стекинга, это приводит к улучшению свойств переноса заряда. Поскольку эти сополимеры имеют сильное поглощение за пределами 700 нм, это делает их отличными кандидатами для использования в tandemных солнечных фотоэлементах. Циклическая вольтамперометрия была использована для изучения электрохимических свойств и определения уровней энергии ВЗМО и уровней энергии НСМО, полученные результаты суммированы в таблице выше.

Уровни энергии НОМО и LUMO полимеров рассчитывались по уравнениям: ВЗМО = $-e(E_{ox} + 4,40)$ (eV), НСМО = $-e(E_{red} + 4.40)$ (eV). Уровни энергии НСМО **193**, **194**, **195** составляют $-3,75$ эВ, $-3,76$ эВ и $-3,78$ эВ соответственно. Можно заметить, что на уровень энергии НСМО практически не влияло введение атомов фтора, а значения энергии НСМО для всех трех полимеров на $\sim 0,35$ эВ выше, чем уровень НСМО акцептора фуллерена PC71BM (4,1 эВ), это обеспечивало быстрый транспорт от полимерного p-донора к n-акцептору фуллерену в полимерных солнечных элементах [176]. Значение уровня энергии ВЗМО для полимера **193** получилось $-5,12$ эВ. После введения двух атомов фтора в флуореновые фрагменты энергия ВЗМО полимера **194** уменьшалась до $-5,20$ эВ. После введения четырех атомов фтора энергия ВЗМО у полимера **195** уменьшилась до $5,29$ эВ. Так как замещение атомами фтора флуореновых фрагментов в тиадиазолхиноксалине снижает энергию уровней ВЗМО сополимеров, то это приведет к росту значений напряжения холостого хода на основе этих фторосодержащих полимеров. Низко расположенный уровень ВЗМО хорошо способствует стабильности материалов в условиях окружающей среды. Следовательно, введение фтора является эффективным методом контроля уровней ВЗМО и НСМО. Значения запрещенной зоны **193**, **194**, **195** были рассчитаны из разности потенциалов окисления и восстановления и составили 1,38 эВ, 1,44 эВ и 1,51 эВ соответственно. Значения E_g электрохим. полимеров больше, чем их значения оптической запрещенной зоны при $QE = 0,32-0,46$ эВ. Это расхождение между значениями запрещенной зоны

оптического (E_g опт.) и электрохимического (E_g э.-х.) объясняется энергией связи экситона в сополимерах и/или межфазными барьерами для движения заряда [176]. Вольт-амперные характеристики полимерных солнечных фотоэлементов (ПСФ) на основе полимеров **193**, **194**, **195** показаны на рисунке 61 и сведены в таблицу 3.

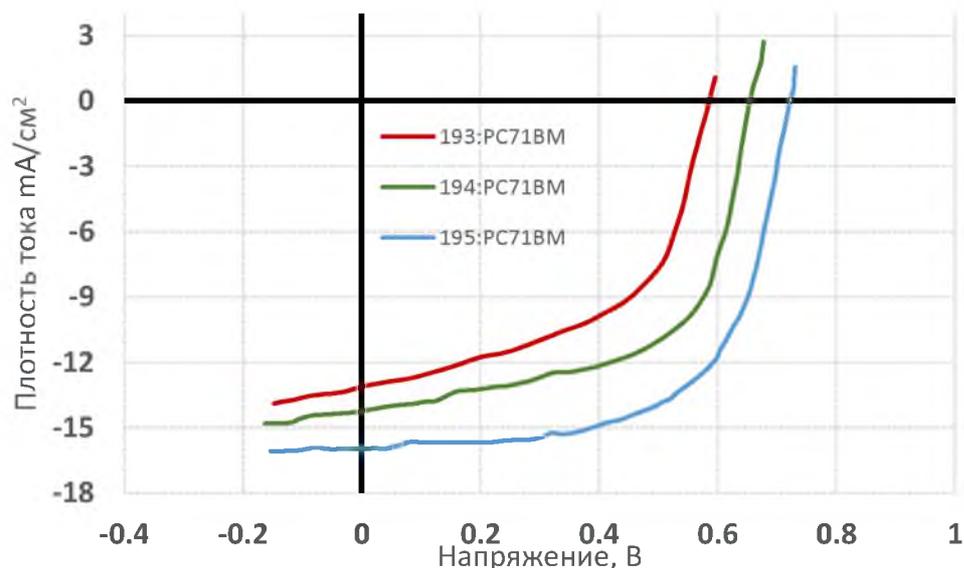


Рисунок 61 – Вольтамперные характеристики активных слоев фотоэлементов **193**: PC₇₁BM, **194**: PC₇₁BM, **195**: PC₇₁BM.

Таблица 3 – Вольтамперные характеристики активных слоев фотоэлементов **193**: PC₇₁BM, **194**: PC₇₁BM, **195**: PC₇₁BM.

Активный слой	Жкз (mA/с м ²)	V _{хх} (V)	ФЗ	КПД %	КПД % ср	Е потерь (eV)	Rs (Ом см ²)
193 : PC ₇₁ BM	13,16	0,58	0,66	5,04	4,95	0,43	17,45
194 : PC ₇₁ BM	14,23	0,65	0,69	6,38	6,31	0,44	12,76
195 : PC ₇₁ BM	15,96	0,69	0,74	8,15	8,03	0,45	8,35

Из таблицы 3 видно, что значения всех фотовольтаических параметров (ток короткого замыкания ($J_{кз}$), напряжение холостого хода ($V_{хх}$) и коэффициент заполнения (Φ_3)) выше для двух фторированных сополимеров. Более высокие значения $V_{хх}$ для фторированных сополимеров связаны с более глубокими уровнями ВЗМО этих сополимеров, поскольку $V_{хх}$ ПСФ напрямую связаны с разницей энергетического уровня НСМО акцептора и уровня энергии ВЗМО донора. Более высокие значения $J_{кз}$ на основе фторированных сополимеров связаны с более высоким коэффициентом поглощения активных слоев по сравнению с нефторированными аналогами, о чем свидетельствуют спектры поглощения активных слоев (рисунок 62). Следует также отметить, что потери энергии составляют всего 0,44 эВ, на данный момент это лучшее значение, зарегистрированное в литературе для узкозонных полупроводящих полимеров.

Как показано на рисунке 62, все ПСФ показали эффективность преобразования фотонов в ток (IPCE) в широком диапазоне от 350 нм до 1100 нм.

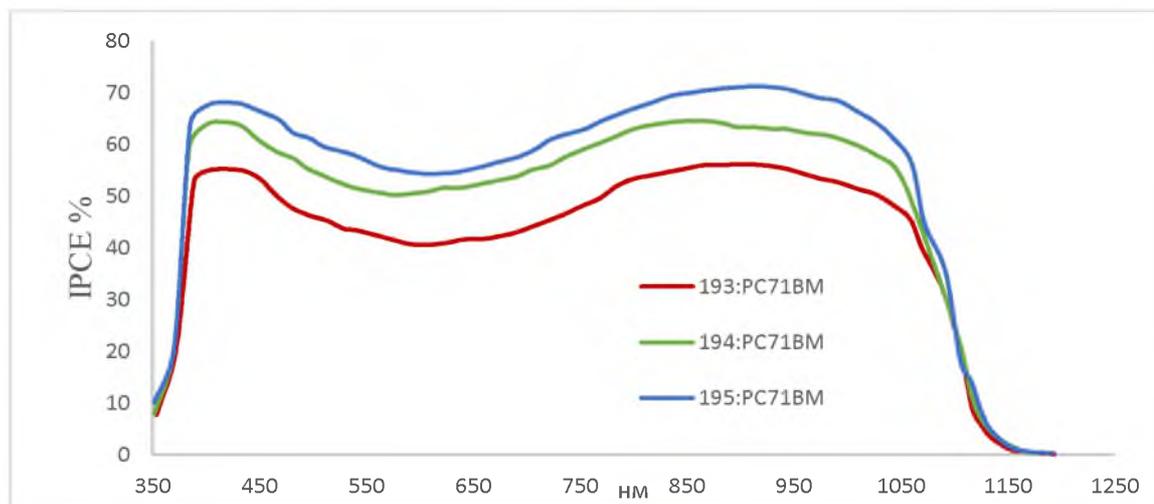


Рисунок 62 – IPCE спектр активных слоёв **193:PC₇₁BM**, **194:PC₇₁BM**, **195:PC₇₁BM**.

Исследование методом просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) показывает разную длину и форму нановолокон в сополимерах (рисунок 63). Изображения смеси **195: PC₇₁BM** показывает более четкие нанофибриллярные

области с высокой плотностью по сравнению с двумя другими (193, 194). Такая волокнистая структура является желательной, поскольку бинепрерывная взаимопроникающая сеть в пленке полимер-фуллерен ускоряет диссоциацию экситонов и перенос заряда и тем самым приводит к увеличению значений J_{sc} и ФЭ [176].

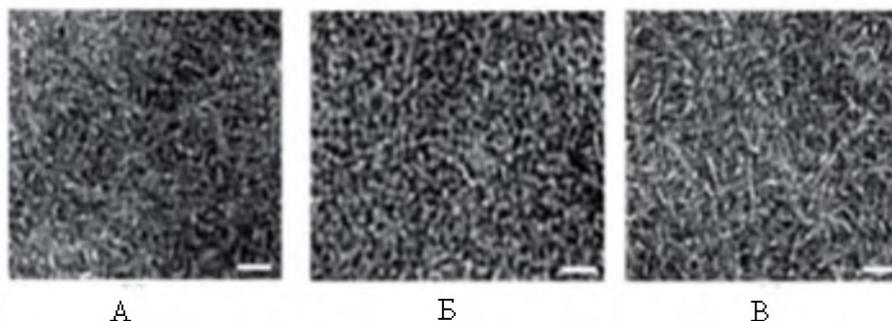


Рисунок 63 – ПЭМ микрофотографии: (А) – 193:PC₇₁BM, (Б) – 194:PC₇₁BM, (В) – 195:PC₇₁BM Шкала маркера 200 нм.

Мы синтезировали три донорно-акцепторных сополимера 193, 194, 195 с производным безодитиофена 45 и производными тиadiaзолохиноксалина, декорированным флуореном с различным числом атомов фтора (без фтора 180, дифтор 181, тетрафтор 182), и использовали эти сополимеры в качестве р-донора и PC₇₁BM в качестве n-акцептора для изготовления фотовольтаических устройств с объемным гетеропереходом. Оптимизированные устройства показали КПД 5,04%, 6,38% и 8,15% (без фтора 193, дифтор 194 и тетрафтор 195 соответственно). В данном примере однозначно показано положительное влияние атомов фтора на фотовольтаические и физические свойства донорно-акцепторных полимеров.

2.1.2.1.2 Полимеры на основе производных 6,7-бис(9,9-дидодецил-9H-флуорен-2-ил)-[1,2,5]тиadiaзоло[3,4-g]хиноксалина и 4,5-бис(2-этилгексил)бензо[2,1-b:3,4-b']дитиофена

Для более детального установления влияния атомов фтора в молекуле полимера на его свойства и с целью расширения полосы поглощения в оптическом диапазоне нами была синтезирована серия из трех полимеров, в которой был

использован мономерный фрагмент на основе относительно более донорного, по сравнению бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофеном. Дизайн полимера был выполнен по донорно-акцепторной схеме со строгим чередованием донорных и акцепторных единиц. В качестве акцепторных единиц выступили производные **180**, **181**, **182**.

Полимеры **197**, **198**, **199** получены нами взаимодействием эквимольного количества дибромидов **180**, **181**, **182** с бис-станнильным производным бензо[2,1-b:3,4-b']дитиофена **196** в условиях реакции Стилле с использованием $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ в качестве катализатора с хорошими выходами (рисунок 64).

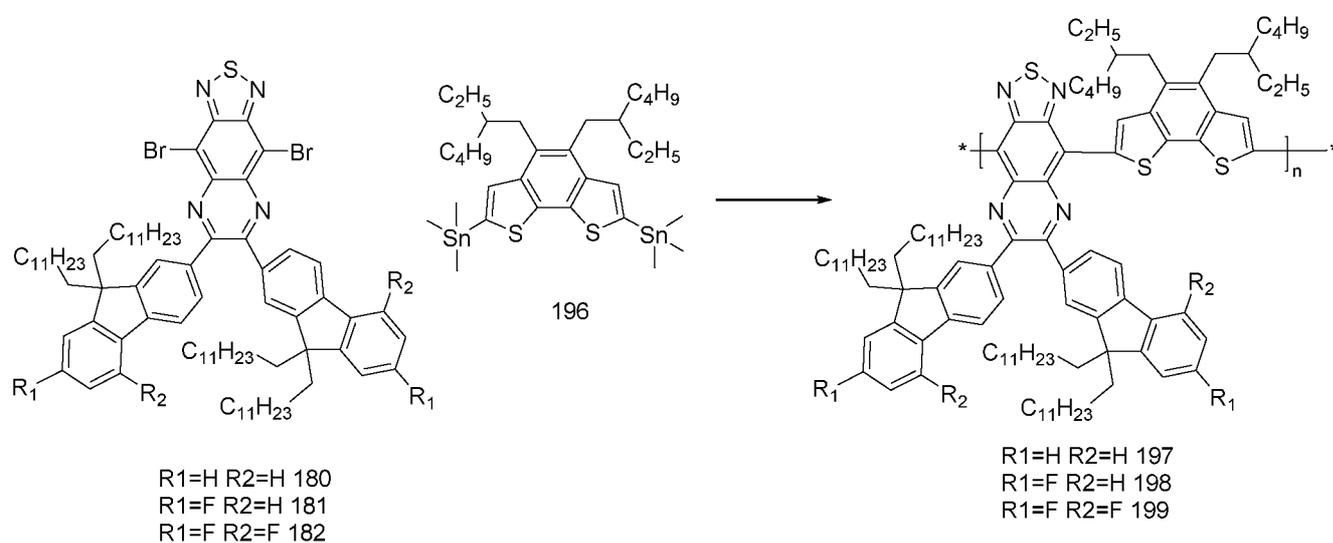


Рисунок 64 – Синтез полимеров **197**, **198**, **199**.

Состав и строение полимеров полностью подтверждены данными ЯМР и элементного анализа (см. таблицу 19). В спектре ^1H ЯМР полимера **197** в области $\delta = 9,60\text{--}7,30$ м.д. присутствуют мультиплетные сигналы, соответствующие ароматическим протонам бензодитиофена и флуореновых фрагментов. В интервале $\delta = 3,43$ м.д. находится широкий резонансный сигнал, отвечающий протонам групп CH_2 алкильного фрагмента непосредственно связанного с ароматическим ядром бензодитиофена, сигналы в области $\delta = 2,06\text{--}0,51$ м.д. соответствуют остальным протонам алкильных заместителей полимера. В спектре ЯМР ^1H полимера **198** в области $\delta = 9,56\text{--}7,01$ м.д. присутствуют мультиплетные

сигналы, соответствующие ароматическим протонам бензо[2,1-b:3,4-b']дитиофена и флуореновых заместителей тиено[3,4-b]пиразинового фрагмента. В районе $\delta = 3,43$ м.д. находится широкий резонансный сигнал, отвечающий протонам групп CH_2 алкильного фрагмента, непосредственно связанного с ароматическим ядром бензо[2,1-b:3,4-b']дитиофена, сигналы в области $\delta = 2,07-2,0$ м.д., $\delta = 1,72-0,63$ м. д. соответствуют остальным протонам алкильных заместителей полимера. В спектре ^1H ЯМР полимера **199** в области $\delta = 9,56-7,01$ м.д. присутствуют мультиплетные сигналы, соответствующие ароматическим протонам бензо[2,1-b:3,4-b']дитиофена и флуореновых заместителей тиено[3,4-b]пиразинового фрагмента. В интервале $\delta = 3.43$ м.д. находится широкий резонансный сигнал, отвечающий протонам групп CH_2 алкильного фрагмента, непосредственно связанного с ароматическим ядром бензо[2,1-b:3,4-b']дитиофена, сигналы в области $\delta = 2,07-2,0$ м. д., $\delta = 1,72-0,63$ м. д. соответствуют остальным протонам алкильных заместителей полимера. В спектре ^{19}F ЯМР наблюдается два неэквивалентных атома фтора при ароматическом фрагменте $\delta = -109,85, 115,16$ м.д. У полимеров **197, 198, 199** получилась довольно высокая M_n , благодаря чему достигается большая длина сопряжения, улучшается межмолекулярный перенос заряда и соответственно увеличивается эффективность ПСФ, стоит отметить, что полимер **199** получился с вдвое меньшей молекулярной массой относительно других.

Термическую стабильность полимеров исследовали с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Свойства полимеров **197, 198, 199**.

Полимер	Выход	M_n	M_w	PDI	Td
197	88	14200	24600	1,73	334
198	82	14100	26800	1,91	333
199	80	7790	17600	2,26	369

Температуры пятипроцентной потери массы полимеров находятся в пределах 334 °С, 333 °С и 369 °С соответственно. Таким образом, полимеры обладают высокой термостабильностью, что является важным для их применения в ПСФ и других оптоэлектронных устройствах.

Оптические свойства полимеров исследованы с помощью спектроскопии в УФ-, видимой и ближней ИК-областях. Результаты приведены в таблице 2, а соответствующие спектры поглощения в растворе хлороформа и тонких пленках и представлены на рисунке 65 и сведены в таблицу 5.

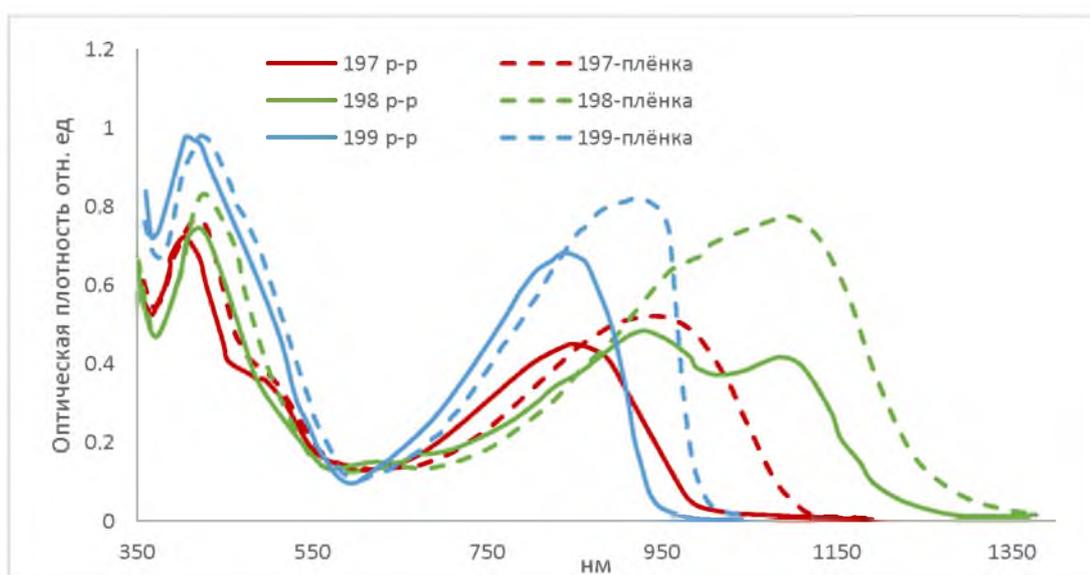


Рисунок 65 – Поглощение полимеров **197, 198, 199** в растворах и плёнках.

Таблица 5 – Оптические и электрохимические свойства полимеров **197, 198, 199**.

Полимер	Р-р	Пленка	Eg опт eV	ВЗМО	НСМО	Eg э.- х. eV
197	406,844	418, 956	1.24	-5,36	-3,84	1,52
198	313,419,932,1090	313,432,1100	0,98	-5,42	-3,90	1,52
199	400, 832	420, 934	1,29	-5,46	-3,78	1,59

Для данных полимеров **197**, **198**, **199** так же, как и для **193**, **194**, **195**, прослеживается зависимость уменьшения энергии уровня ВЗМО от количества атомов фтора в периферии флуореновых фрагментов. Так для полимера **199** ВЗМО составляет (-5,46 эВ), для **198** (-5,42 эВ) и для **197** (-5,36 эВ).

Уровни энергии НСМО для полимеров **197**, **198**, **199** получились: -3,84, -3,90, -3,78 эВ соответственно. Разница энергий НСМО полимеров **197**, **198**, **199** и PC₇₁BM находится в пределе ~0,3-0,4 эВ, это является оптимальной величиной для эффективной диссоциации экситонов. Как видно из таблицы 5, величины E_g э.-х. превышают величины E_g опт., это довольно часто наблюдаемое явление, оно возникает, по-видимому, из-за энергетического барьера между электродами и активным слоем [177].

Из таблицы 6 и рисунка 66 видно, что значения напряжения холостого хода (V_{хх}) для полимерных солнечных фотоэлементов на основе **197**:PC₇₁BM, **198**:PC₇₁BM, **199**:PC₇₁BM, то есть ток короткого замыкания выше для двух фторированных сополимеров. Более высокие значения V_{хх} для фторированных сополимеров связаны с более глубокими уровнями ВЗМО этих сополимеров, поскольку V_{хх} ПСФ напрямую связаны с разницей энергетического уровня НСМО акцептора и уровня энергии ВЗМО донора. Стоит отметить, что морфология активного слоя фотоэлемента на основе **198**:PC₇₁BM была не до конца оптимизирована, что отразилось на факторе заполнения и токе короткого замыкания.

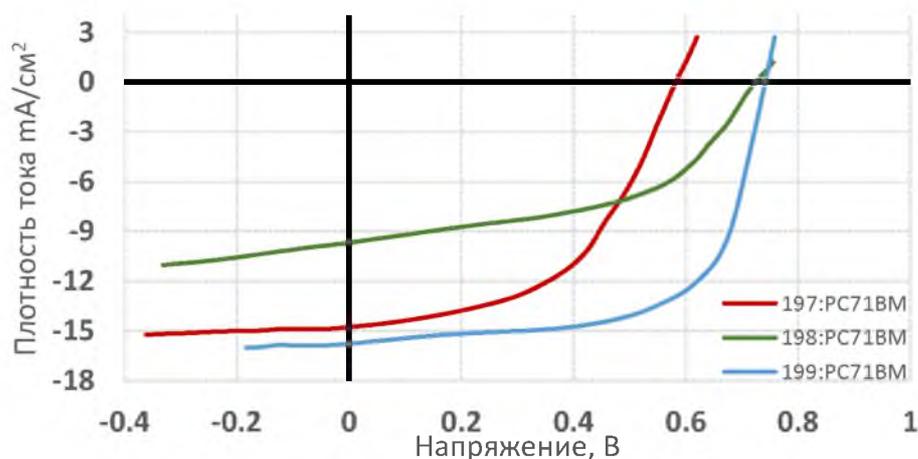


Рисунок 66 – Вольтамперные характеристики активных слоев фотоэлементов **197**:PC₇₁BM, **198**:PC₇₁BM, **199**:PC₇₁BM.

Таблица 6 – Вольтамперные характеристики активных слоев фотоэлементов **197**: PC₇₁BM, **198**: PC₇₁BM, **199**: PC₇₁BM.

Активный слой	Жкз(mA/cm ²)	V _{хх} (V)	ФЗ	КПД %
197 :PC ₇₁ BM	14,71	0,58	0,68	5,80
198 :PC ₇₁ BM	9,66	0,72	0,58	4,03
199 :PC ₇₁ BM	15,62	0,74	0,70	8,10

Исследование методом ПЭМ показывает разную длину и форму нановолокон в сополимерах (см. рисунок 67). Изображения смеси **199**: PC₇₁BM показывает более четкие нановолокнистые области с высокой плотностью, по сравнению с **197**: PC₇₁BM.

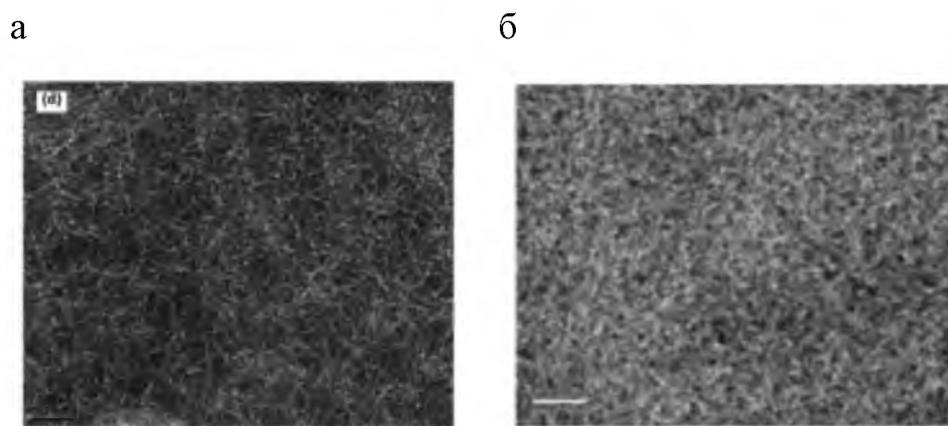


Рисунок 67 – а) ПЭМ **197**:PC₇₁BM Шкала 200 нм;

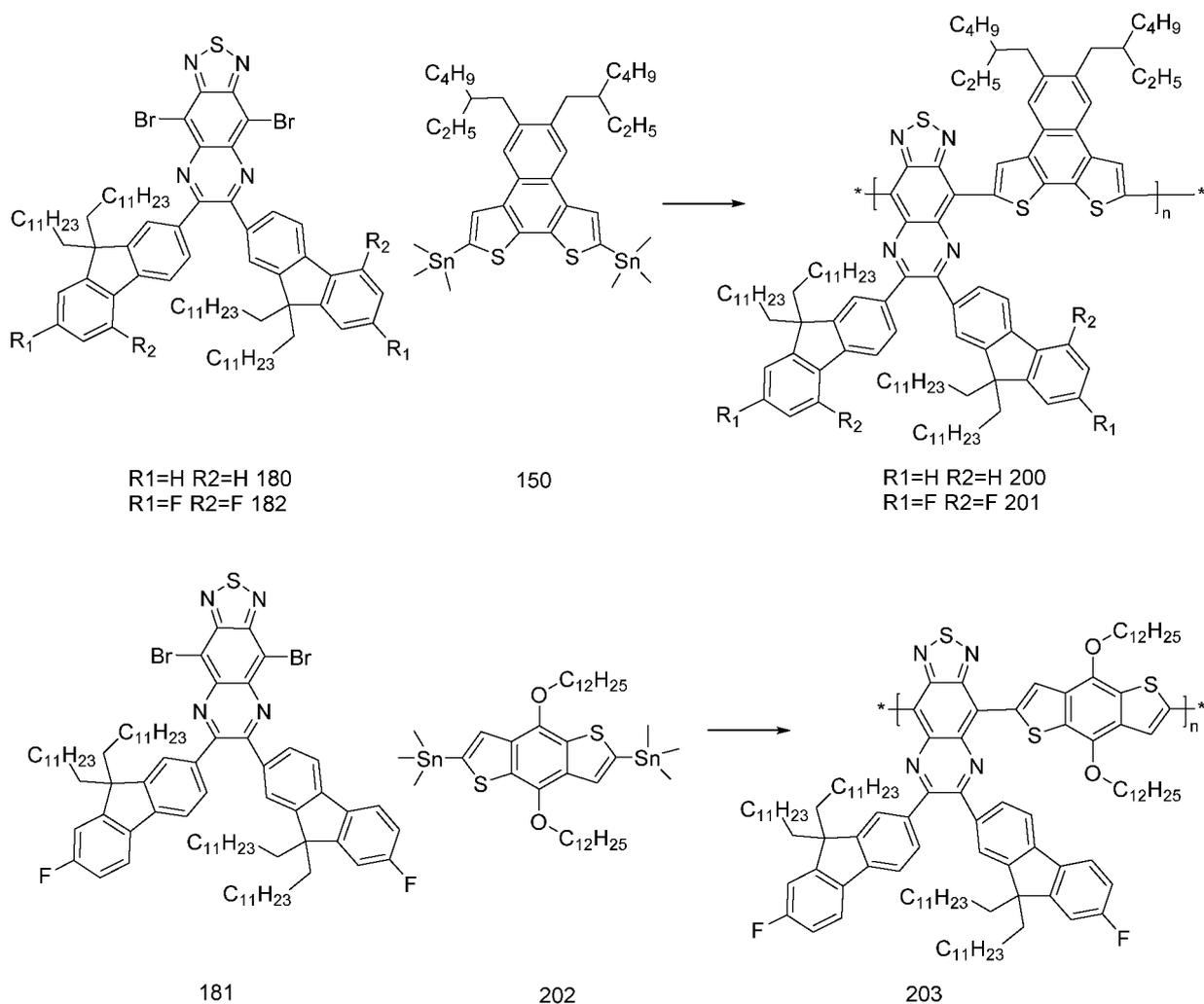
б) ПЭМ **199**:PC₇₁BM Шкала 100 нм

В данном примере мы синтезировали три донорно-акцепторных сополимера **197**, **198**, **199** с производным бензо[2,1-b:3,4-b']дитиофена **196** и производными тиадиазолохиноксалина декорированным флуореном с различным числом атомов фтора (без фтора **180**, дифтор **181**, тетрафтор **182**) и использовали эти сополимеры в качестве р-донора и PC₇₁BM в качестве п-акцептора для изготовления

фотовольтаических устройств с объемным гетеропереходом. Оптимизированные устройства показали КПД 5,80%, 4,03% и 8,10% (без фтора **197**, дифтор **198** и тетрафтор **199** соответственно). В данном примере также показано положительное влияние атомов фтора на фотовольтаические и физические свойства донорно-акцепторных полимеров.

2.1.2.1.3 Полимеры на основе производных 6,7-бис(9,9-дидодецил-9H-флуорен-2-ил)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-g]хиноксалина и 5,6-бис(2-этилгексил)нафто[2,1-b:3,4-b']дитиофена и производных 6,7-бис(9,9-дидодецил-9H-флуорен-2-ил)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-g]хиноксалина и 4,8-бис(додецилокси)бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофена

В дополнение к акцептору донор также важен для контроля уровней энергии и улучшения межмолекулярных взаимодействий. Нафто[2,1-b:3,4-b']дитиофен (НДТ) является примером гетероароматического кольца, состоит из двух тиофеновых единиц, аннелированных нафталиновым циклом, что позволяет получить планарную систему сопряжения, является, по сути, аннелированным производным бензо[2,1-b:3,4-b']дитиофена и позволяет оценить влияние дополнительного фенильного цикла в донорном фрагменте полимера. По литературным данным, большинство донорно-акцепторных сополимеров на основе НДТ показали умеренный КПД в пределах от 2% до 5% из-за ограниченного профиля поглощения, до 650 нм [178-180]. Также нам представлялось интересным посмотреть влияние периферических заместителей в бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофене и посмотреть, насколько изменятся свойства при замене алкитиофеновых фрагментов (как в мономере **45**) на алкокси фрагменты – мономер **202**. Синтез осуществляли согласно схеме на рисунке 68. В случае бистриметил оловянного НДТ донорного мономера **150** в качестве акцепторных фрагментов выступали бромиды **180** и **182**, которые в условиях реакции Стилле приводили к полимерам **200** и **201**. В случае бистриметил оловянного алкоксипроизводного бензо[2,1-b:3,4-b']дитиофена **202** в качестве акцепторного фрагмента выступил бромид **181** и в условиях реакции Стилле приводил к полимеру **203**.

Рисунок 68 – Синтез полимеров **200**, **201**, **203**.

Полимеры **200**, **201**, **203** получены нами взаимодействием эквимольного количества дибромидов с бис-станнильным соединениями в условиях реакции Стилле с использованием $Pd(Ph_3P)_4$ в качестве катализатора с хорошими выходами, данные представлены в таблице 7. Состав и строение полимеров полностью подтверждены данными 1H ЯМР и элементного анализа (см. таблицу 19). Например, в спектре ЯМР 1H полимера **200** в области $\delta = 7,2-10$ м.д. присутствуют мультиплетные сигналы, соответствующие ароматическим протонам нафтодифтитофена и флуореновых заместителей триадиазолхиноксалинового фрагмента (рисунок 69). В области $\delta = 3,0$ м.д. находится широкий резонансный сигнал, отвечающий протонам групп $-CH_2-$ алкильного фрагмента,

непосредственно связанного с ароматическим ядром НДТ, сигналы в области $\delta=2,1-1,7$ м.д., $\delta=1,72-0,63$ м.д. соответствуют остальным протонам алкильных заместителей полимера. Термическую стабильность полимеров исследовали с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), результаты которых приведены в таблице 7. Температуры пятипроцентной потери массы полимеров находятся в пределах 390 °С, 356 °С и 378 °С для **200**, **201**, **203** соответственно.

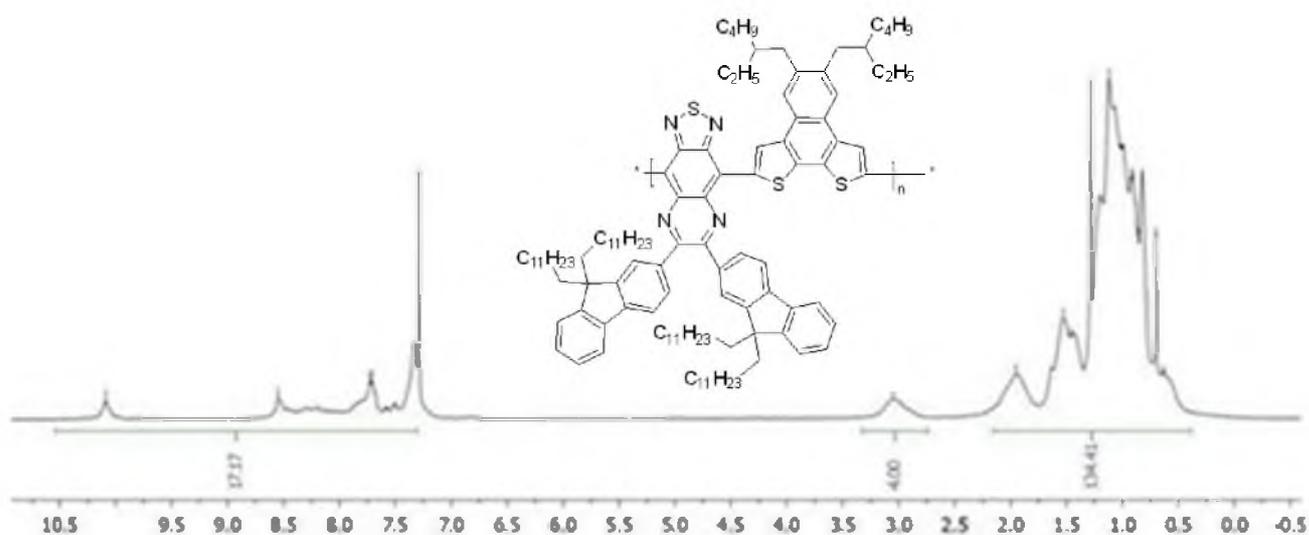


Рисунок 69 – ^1H ЯМР полимера **200**.

У полимеров получилась высокая M_n и высокая термостабильность, что позволяет применять данные материалы в ПСФ и других оптоэлектронных устройствах.

Таблица 7 – Свойства полимеров **200**, **201**, **203**.

Полимер	Выход	M_n	M_w	PDI	Td
200	80	15500	31000	2.00	390
201	83	17700	37200	2.1	356
203	87	19100	49000	2,6	378

Оптические спектры поглощения сополимеров в разбавленном растворе хлороформа и в тонких пленках показаны на рисунке 70, а их абсорбционные свойства приведены в таблице 8.

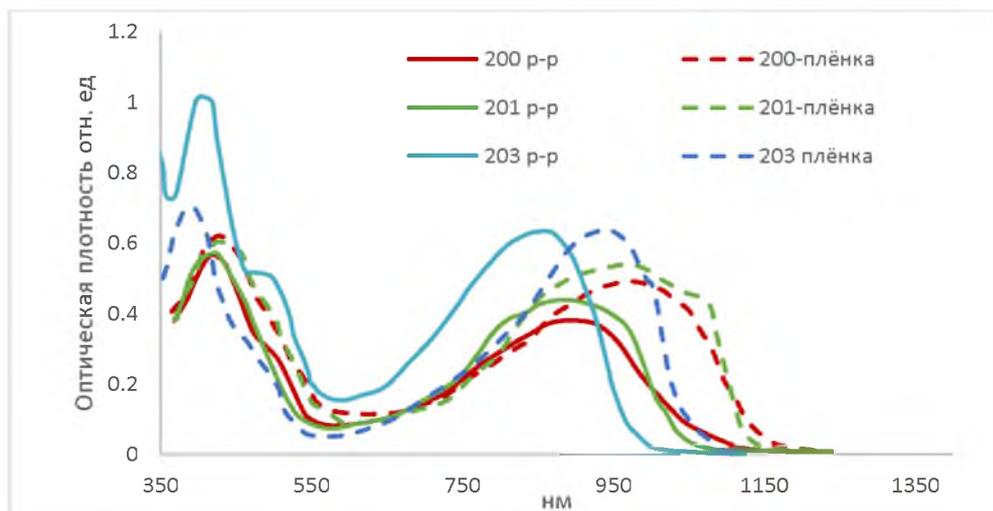


Рисунок 70 – Поглощение полимеров **200, 201, 203** в растворах и плёнках.

Уровни энергии НСМО и ВЗМО обоих сополимеров оценивали по циклической вольтамперометрии тонких пленок, значения сведены в таблицу 8.

Таблица 8 – Оптические и электрохимические свойства полимеров **200, 201, 203**.

Полимер	Р-р	Пленка	Eg опт eV	ВЗМО	НСМО	Eg э.-х. eV
200	425,898	437,870	1,04	-5,18	-3,72	1,46
201	419,874	437,972	1,10	-5,29	-3,74	1,55
203	313,407,858	313,413,939	1,14	-5,29	-3,83	1,46

Сополимеры демонстрируют сходные профили поглощения и имеют две основные характерные полосы поглощения. Полоса поглощения около 350-500 нм может быть отнесена к π - π^* -переходу [181], тогда как полоса поглощения в

диапазоне 600-1250 нм соответствует внутримолекулярному переносу заряда (ВМПЗ) внутри полимерной цепи между донорными акцепторными единицами [70]. Это характерно для большинства донорно-акцепторных сополимеров. Поглощение фторированных сополимеров слегка сдвинуто по сравнению с нефторированными в коротковолновую область. Подобные синие сдвиги наблюдались ранее для других фторированных сополимеров и были связаны с эффектами стерических препятствий, возникающих из-за включения атомов фтора. Более того, стягивание электронной плотности атомом фтора из-за сильной электроотрицательности ослабляет сопряжение в полимерной цепи и приводит к синему смещению полосы поглощения. Полоса поглощения, соответствующая ВМПЗ в тонкой пленке обоих сополимеров, значительно смещается в более длинную область длины волны по сравнению с их спектрами в растворе и может быть объяснена эффектами упаковки, которые приводят к планеризации полимерных цепей. Значения оптической запрещенной зоны (E_g опт) полимеров **200**, **201**, **203** были рассчитаны как 1.04, 1.10, 1.14 эВ соответственно.

Уровни энергии ВЗМО для полимеров получились одинаковыми и составили -5,18, -5,29, -5,29 эВ для **200**, **201**, **203**. Уровни НСМО получились -3,72, -3,74, -3,83 эВ для **200**, **201**, **203** соответственно. Ширина запрещенной зоны для данной серии полимеров оказалась в среднем 1,5 эВ. Полученные значения ВЗМО, НСМО и ширины запрещенной зоны для полимеров получились близко к идеальным для фуллереновых ПСФ. Солнечные элементы, изготовленные на основе данных полимеров, показали ожидаемо хорошие результаты. Основные фотовольтаические характеристики приведены в таблице 9, а соответствующие вольт-амперные характеристики представлены на рисунке 71. ПСФ на основе оптимизированного активного слоя **200**:PC₇₁BM показал КПД 5,44% с $V_{xx} = 0,61$ В, $J_{kz} = 14,17$ мА /см² и $\Phi_3 = 0,63$, для **203**:PC₇₁BM КПД 7,21% с $V_{xx} = 0,74$ В, $J_{kz} = 12,34$ мА /см² и $\Phi_3 = 0,68$. Наилучшие результаты показал активный слой на основе **201**:PC₇₁BM КПД 8,14 % с $V_{xx} = 0,70$ В, $J_{kz} = 16,15$ мА /см² и $\Phi_3 = 0,72$. Напряжение холостого хода для этих ПСФ устройств весьма высокое, что объясняется низко расположенным уровнем ВЗМО. Как можно заметить, фторированные

производные обладают значительно лучшими характеристиками, чем нефторированные.

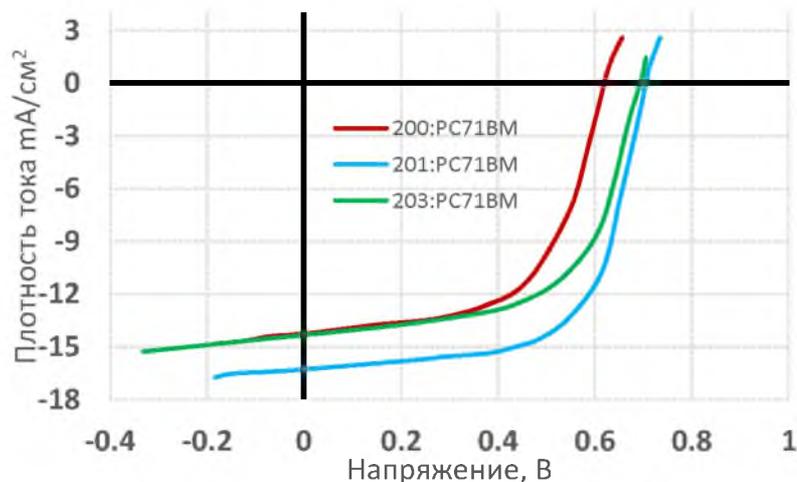


Рисунок 71 – Вольтамперные характеристики активных слоев фотоэлементов **197**: PC₇₁BM, **198**: PC₇₁BM, **199**: PC₇₁BM.

Таблица 9 – Вольтамперные характеристики активных слоев фотоэлементов **197**: PC₇₁BM, **198**: PC₇₁BM, **199**: PC₇₁BM.

Активный слой	Жкз (mA/cm ²)	V _{хх} (V)	ФЗ	КПД %	Rs(Ом см ²)
200 :PC ₇₁ BM	14,17	0,61	0,63	5,44	23,12
201 :PC ₇₁ BM	16,15	0,70	0,72	8,14	16,23
203 :PC ₇₁ BM	12,34	0,74	0,68	7,21	-

Как видно из изображений ПЭМ (рисунок 72), длина волокон в смесях различна. Темной области соответствует агрегация PC₇₁BM, светлой агрегаты полимера. Для **201**:PC₇₁BM активный слой представлен более широкими и четко различаемыми и бинепрерывными взаимопроникающими сетями по сравнению с **200**:PC₇₁BM. Чем значительнее выражено нанофазовое разделение, тем это более выгодно для диссоциации экситона и переноса заряда. Оптимальная наномасштабная морфология в тонкой пленке смеси способствует диффузии

экситонов с последующей их диссоциацией и переносу заряда к электродам и тем самым приводит к усилению J_{sc} и ФЭ и подавлению рекомбинации зарядов [182].

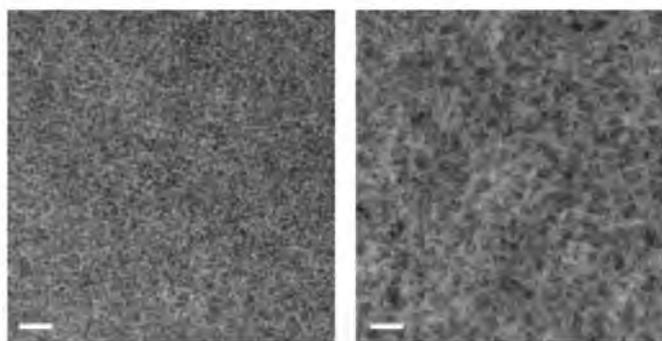


Рисунок 72 – ПЭМ **200:PC₇₁BM** **201:PC₇₁BM**. Шкала 100 нм.

Новые синтезированные нами сополимеры **200, 201, 203** обладают широким спектром поглощения в диапазоне 300–1100 нм и высокой температурной стабильностью. Исследования фотоэлементов на их основе позволили получить хорошие фотовольтаические характеристики. Данные свойства делают эти полимеры потенциально пригодными для разработки высокоэффективных моно- и мультипереходных солнечных фотоэлементов и подтверждают правильность выбранной нами стратегии в дизайне сополимеров.

2.1.2.1.4 Полимеры на основе производных 6,7-бис(9,9-дидодецил-9Н-флуорен-2-ил)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-g]хиноксалина и 4,7-ди(тиофен-2-ил)бензо[c][1,2,5]тиадиазола

На сегодня значительное повышение эффективности в основном было достигнуто за счет использования D-A-подхода со строгим чередованием электронодонорного и электроноакцепторного фрагментов в полимерной цепи, который является наиболее привлекательной и успешной стратегией для контроля расположения уровней энергии и величин оптической ширины запрещенной зоны сополимеров. Тем не менее такой путь все еще не предоставляет возможности для достижения оптимального положения энергетических уровней и широкого спектра поглощения солнечного излучения. Возможности улучшения эффективности ПСФ

путем простой модификации структур и комбинаций D и A единиц в составе D-A-сополимеров в настоящее время кажутся исчерпанными. Для преодоления этого ограничения предлагается более новый подход, заключающийся в разработке новых регулярных чередующихся полимеров структуры D-A1-D-A2. Многие важные для высокоэффективных электронодонорных полимеров свойства, такие как светопоглощение, расположение уровней ВЗМО/НСМО и растворимость, можно тщательно контролировать путем введения второго акцепторного компонента в донорно-акцепторные сополимеры. В отличие от обычных D-A-полимеров, содержащих только один электроноакцепторный сегмент в повторяющемся звене, наличие двух электроноакцепторных фрагментов с различной акцепторной способностью в чередующем сополимере структуры D-A1-D-A2 обуславливает более широкий спектр поглощения этого полимера. Для этого были разработаны и синтезированы три новых региорегулярных тиадиазолохиноксалин содержащих полимера со структурой типа -A1-D-A2-D-, производные **204**, **205**, **206** (рисунок 73).

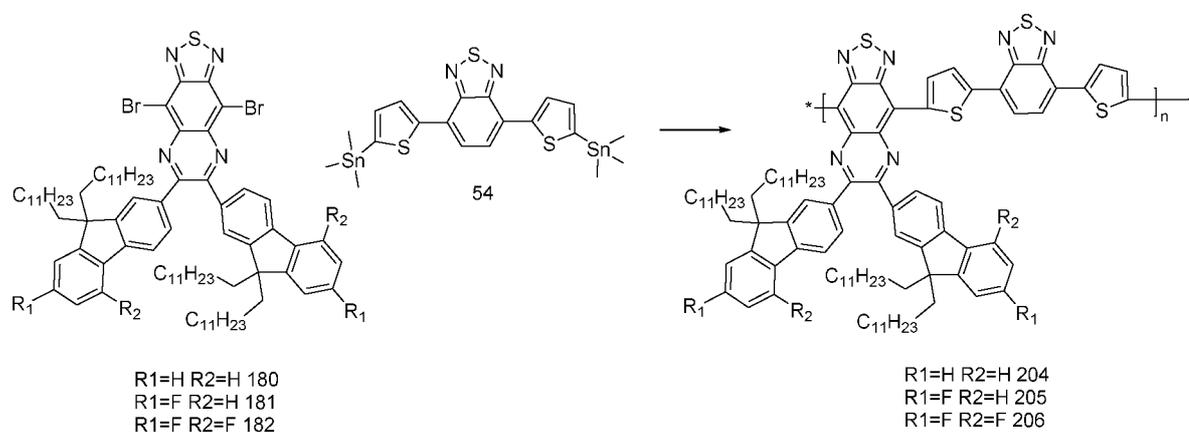


Рисунок 73 – Синтез полимеров **204**, **205**, **206**.

Полимеры **204**, **205**, **206** получены нами взаимодействием эквимольного количества дибромидов **180**, **181**, **182** с бис-станнильным соединением **54** в условиях реакции Стилле с использованием $Pd(Ph_3P)_4$ в качестве катализатора с хорошими выходами, данные представлены в таблице 10. Состав и строение полимеров полностью подтверждены данными 1H ЯМР и элементного анализа (см.

таблицу 19). Молекулярные массы (M_n и M_w) и полидисперсность (M_w/M_n) сополимеров были определены с помощью гелепроникающей хроматографии.

Таблиц 10 – Свойства полимеров **204, 205, 206**.

Полимер	Выход	M_n	M_w	PDI	T_d
204	71	14700	28300	1,93	336
205	75	18600	33700	1,81	347
206	70	9700	20400	2,10	360

У полимеров относительно высокая M_n , благодаря чему достигается большая длина сопряжения, улучшается межмолекулярный перенос заряда и, соответственно, увеличивается эффективность ПСФ. Термическую стабильность полимеров исследовали с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Температуры пятипроцентной потери массы полимеров находятся в пределах 336 °С, 347 °С и 360 °С для **204, 205, 206** соответственно. Таким образом, полимеры обладают высокой термостабильностью, что является важным для их применения в ПСФ и других оптоэлектронных устройствах. Оптические свойства полимеров исследованы с помощью спектроскопии в УФ-, видимой и ближней ИК-областях. Результаты приведены в табл. 11, а соответствующие спектры поглощения представлены на рисунке 74.

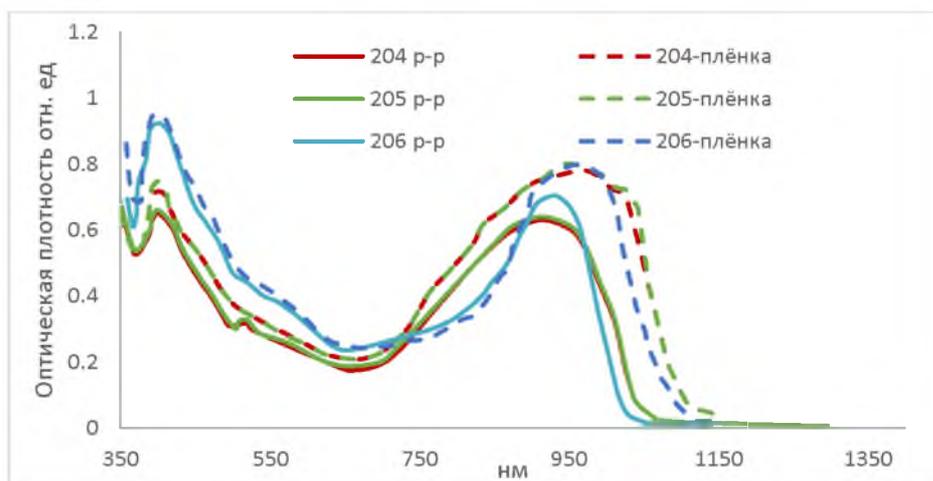


Рисунок 74 – Поглощение полимеров **204, 205, 206** в растворах и плёнках.

В растворах и пленках для всех полимеров наблюдаются две отчетливые полосы поглощения с максимумами около ~ 400 и ~ 1000 нм. Полосы поглощения при коротких длинах волн (300–500 нм) относятся к π - π^* -переходам в полимерной цепи, в то время как полосы в длинноволновой области (600–1100 нм) относятся к внутримолекулярному переносу заряда между донорным и акцепторным фрагментами. Оба полимера обнаруживают батохромный сдвиг спектров поглощения в пленках по сравнению с раствором, по-видимому, благодаря агрегации в твердом состоянии и π - π -стекингу. Значения оптической ширины запрещенной зоны, найденные по краю поглощения в пленках, равны 1,08, 1,11 эВ, 1,12 эВ для **204**, **205**, **206** соответственно. Широкий спектр поглощения и небольшая ширина запрещенной зоны для **204**, **205**, **206** обуславливают перспективность применения их в ПСФ. Электрохимические свойства полимеров были исследованы с помощью циклической вольт-амперометрии (CV). Результаты приведены в таблице 11.

Потенциалы начала окисления для **204**, **205**, **206** расположены при 1.11, 1.07, 1.04 эВ, а энергии их ВЗМО уровней равны -5.08 , -5.16 эВ, -5.25 соответственно. Прослеживается четкая зависимость, энергия уровня ВЗМО тетрафторированного полимера **206** (-5.25 эВ) ниже, чем для соответствующего дифторированного полимера **205** (-5.16 эВ), и ниже соответствующего нефторированного полимера **204** (-5.08 эВ).

Таблица 11 – Оптические и электрохимические свойства полимеров **204**, **205**, **206**.

Полимер	Р-р	Пленка	E_g опт eV	ВЗМО	НСМО	E_g э.-х. eV
204	313,400,904	313,400,952	1,08	-5,08	-3,81	1,27
205	313,400,908	313,398,946	1,11	-5,16	-3,80	1,36
206	390,924	390,957	1,12	-5,25	-3,88	1,42

Это связано с наличием электроноакцепторных атомов фтора в периферии хиноксалиновых фрагментов. Низкое расположение уровней ВЗМО этих полимеров способствует их химической стабильности и благоприятствует получению относительно высокого значения напряжения холостого хода ПСФ [24]. К тому же энергии НСМО полимеров **204**, **205**, **206** равны -3,81, -3,80, -3,88 эВ соответственно. Разность энергии НСМО полимеров и РСВМ составляет ~0,3 эВ, что достаточно для эффективной диссоциации экситонов. Как видно из таблицы 11, величины E_g э.-х. превышают величины E_g опт, по-видимому, из-за энергетического барьера между электродами и активным слоем [177]. На основе нанокompозитов (**204**, **205**, **206**): РС₇₁ВМ с оптимизированным соотношением полимер: РС₇₁ВМ (1 : 2) были сконструированы солнечные фотоэлементы с объемным гетеропереходом. Основные фотовольтаические характеристики приведены в таблице 12, а соответствующие вольт-амперные характеристики представлены на рисунке 75.

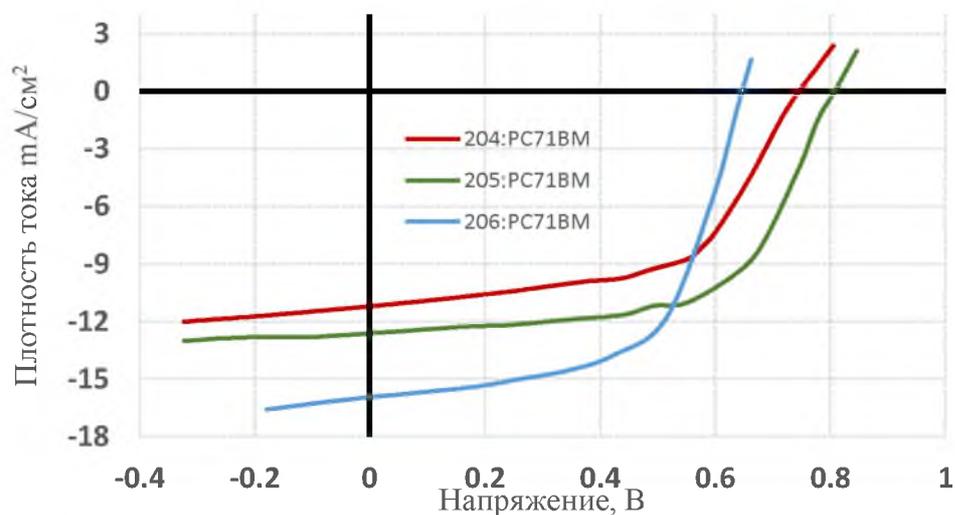


Рисунок 75 – Вольтамперные характеристики активных слоев фотоэлементов **204**: РС₇₁ВМ, **205**: РС₇₁ВМ, **206**: РС₇₁ВМ.

У ПСФ на основе полимера **204** продемонстрирована эффективность преобразования энергии 3,01% при плотности тока короткого замыкания $J_{кз} = 8,04$

мА см⁻², величине фактора заполнения $\Phi_3 = 0,53$ и напряжении холостого хода $V_{xx} = 0,71$ В. У ПСФ на основе полимера **205**, **206** КПД возрастает до 7,21% и 7,54% соответственно. В данном примере наличие атомов фтора в полимерах приводит к увеличению тока короткого замыкания и росту величины фактора заполнения, благодаря чему общая эффективность фотоэлемента растет, но при этом наблюдается незначительное падение напряжения холостого хода, хотя оно должно возрастать с понижением уровня ВЗМО. Объяснения наблюдаемого феномена для данной группы полимеров у нас пока нет.

Таблица 12 – Вольтамперные характеристики активных слоев фотоэлементов **204**: PC₇₁BM, **205**: PC₇₁BM, **206**: PC₇₁BM.

Активный	$J_{kz}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{xx}(\text{V})$	Φ_3	КПД %
204 :PC ₇₁ BM	10,86	0,80	0,66	5,30
205 :PC ₇₁ BM	12,34	0,74	0,68	7,21
206 :PC ₇₁ BM	16,12	0,65	0,72	7,54

Повышение величин Φ_3 и J_{kz} , по-видимому, вызвано улучшением морфологии пленок активных слоев, поскольку известно, что наличие атомов фтора приводит к увеличению числа внутри- и межмолекулярных контактов благодаря появлению специфических F...H, F...S-взаимодействий, что повышает упорядоченность и степень кристалличности полимера.

2.1.2.2 Полимеры ближнего ИК-спектра на основе производных 8,12-бис(4-додецилтиофен-2-ил)-2,5-ди(нонадекан-3-ил)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*i*]дитиазоло[4,5-*a*:5',4'-*c*]феназина и 4,8-бис(додецилокси)бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофена и 4,4-диоктил-4Н-силоло[3,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофена

В настоящее время одним из перспективных направлений в создании новых мономеров является разработка высококонденсированных ароматических структур для введения их в сопряженную полимерную цепь [133]. В частности, планарные конденсированные ароматические структуры, состоящие из нескольких

аннелированных между собой бензольных и/или тиофеновых циклов, успешно применяются в разработке полимеров для ПСФ и органических полевых транзисторов [134, 135]. Использование полностью копланарных строительных блоков предотвращает торсионное скручивание между соседними ароматическими единицами, которое потенциально приводит к уменьшению длины сопряжения и увеличению энергии реорганизации и как следствие приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны и к смещению спектра в длинноволновую область [135]. Обычно бензотиадиазольный фрагмент наиболее часто включается в структуру полимеров в окружении двух электронно-богатых тиофеновых циклов, т.е. в виде неаннелированного 4,7-ди(тиофен-2-ил)бензотиадиазола (DTBT) [134]. В данной серии полимеров мы решили придерживаться данного принципа построения и применили подход, заключающийся в разработке новых регулярных чередующихся полимеров структуры -D1-D2-A1-D2-. В качестве донорной части выбрали из известных подходящих по параметрам мономеров [166,169].

Синтез полимеров осуществлялся методом конденсации по реакции Стилле дибром производного **191** и алкокси производного бензодитиофена **202** (рисунок 76). Состав и строение полимеров полностью подтверждены данными ^1H ЯМР и элементного анализа (см. таблицу 19).

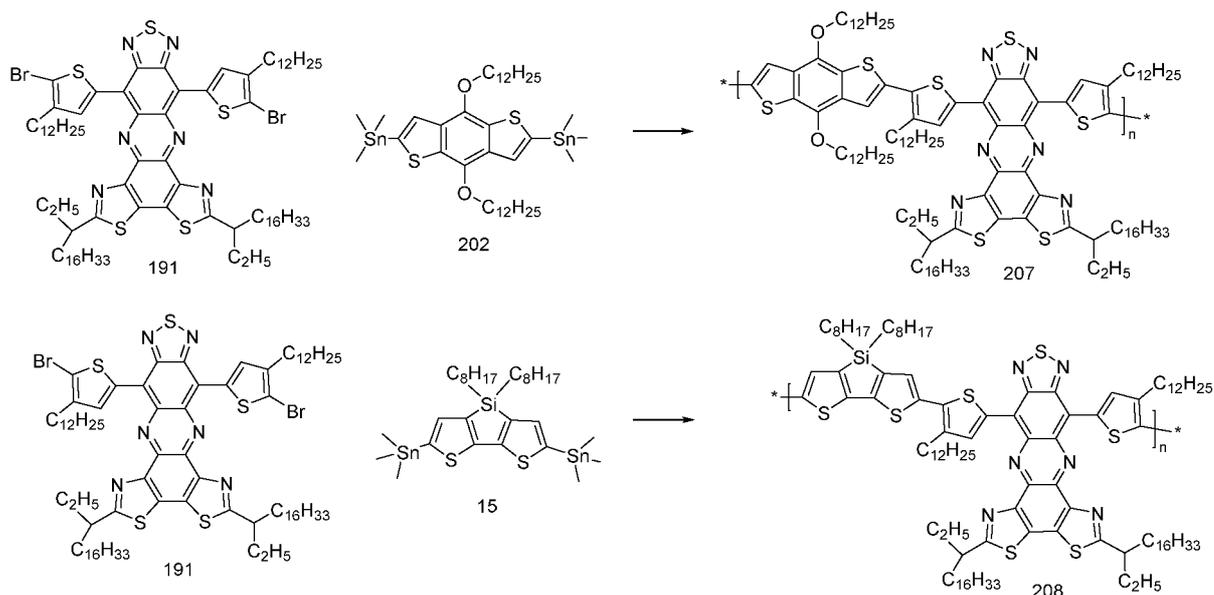


Рисунок 76 – Синтез полимеров **207**, **208**.

Полимер получился с выходом 81%. В спектре ЯМР ^1H полимера **207** в области $\delta = 9,50-7,75$ м. д. присутствуют мультиплетные сигналы, соответствующие ароматическим протонам тиофеновых фрагментов (рисунок 77). В интервале 4,43 находится резонансный сигнал, отвечающий протонам групп $-\text{O}-\text{CH}_2$ алкоксильного фрагмента. В интервале $\delta = 3,42-3,21$ м. д. находятся широкие резонансные сигналы, отвечающие протонам групп CH и CH_2 алкильных фрагментов, непосредственно связанных с ароматическим ядром, сигналы в области 2,25–0,70 соответствуют остальным протонам алкильных заместителей полимера.

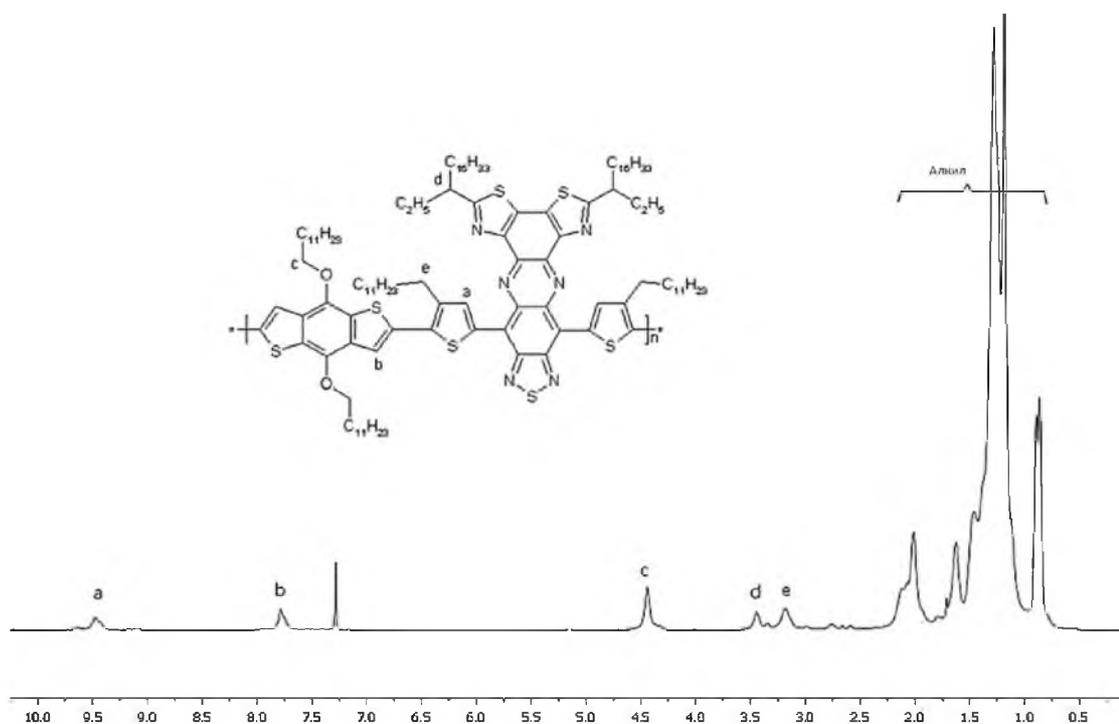


Рисунок 77 – ^1H ЯМР полимера **207**.

Полимер получился с выходом 66% из 2,6-бис(триметилстаннил) 4,4-диоктил-2,6-бис(триметилстаннил)-4Н-силоло[3,2-b:4,5-b']дитиофена **15** и дибромида **191**. В спектре ЯМР ^1H полимера **208** области $\delta = 9,38-7,50$ м.д. присутствуют мультиплетные сигналы, соответствующие ароматическим протонам тиофеновых фрагментов полимера. В интервале $\delta = 3,15$ м.д. находится

широкий резонансный сигнал, отвечающий протонам групп $-CH_2-$ алкильного фрагмента, непосредственно связанного с ароматическим ядром, сигналы в области $\delta = 2,25-0,70$ м.д. соответствуют остальным протонам алкильных заместителей полимера (рисунок 78).

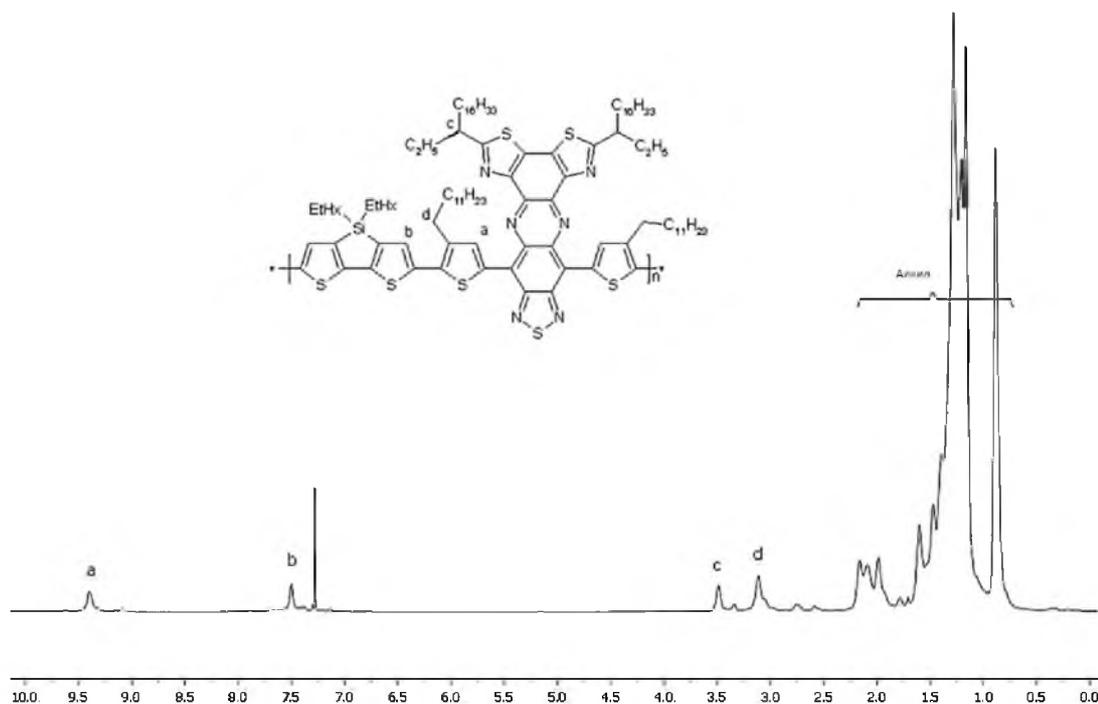


Рисунок 78 – 1H ЯМР полимера **208**.

Полимеры получились со средней M_n (таблица 13). Термическую стабильность полимеров исследовали с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), результаты которых приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Свойства полимеров **207, 208**.

Полимер	Выход	M_n	M_w	PDI	Td
207	81	10400	20200	1,94	335
208	66	8300	13000	1,57	408

Температуры пятипроцентной потери массы полимеров находятся в пределах 335°C, 408°C для **207** и **208** соответственно. Данные полимеры показали хорошую термостабильность, что является важным для их применения в ПСФ и других электронных устройствах. Оптические свойства полимеров исследованы с помощью спектроскопии в УФ-, видимой и ближней ИК-областях. Нормализованные спектры поглощения ультрафиолетового излучения полимеров в растворах хлороформа и в твердом состоянии представлены на рисунке 79, а соответствующие оптические свойства суммированы в таблице 14.

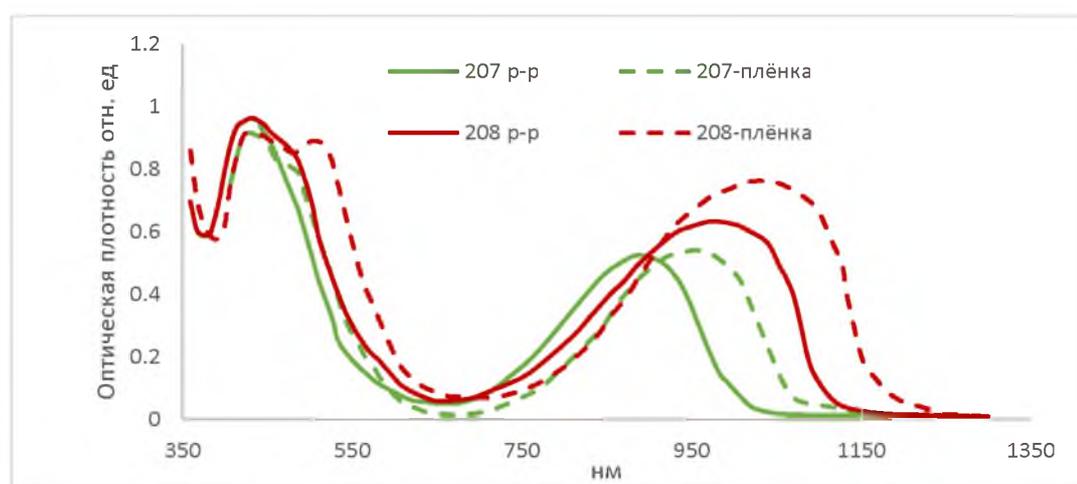


Рисунок 79 – Поглощение полимеров **207**, **208** в растворах и плёнках.

Обе пленки сополимера показывают две основные полосы поглощения в диапазонах длин волн 350-650 нм и 750-1300 нм. Поглощение в длинноволновой области спектра соответствует внутримолекулярному переносу заряда между донорной и акцепторной частями соответственно. Как видно из рисунка 79, пик поглощения, соответствующий полосе переноса заряда в тонких пленках для обоих сополимеров, сильно сдвинут в ближнюю ИК-область по сравнению с таковым в растворе, что указывает на сильное π - π -взаимодействие и агрегацию полимера в тонких пленках.

Полимеры на основе TDQ-BDT и TDQ-Si показывают хорошее поглощение в красной и ближней инфракрасной области. Однако оба полимера демонстрируют

слабое поглощение в области 590-700 нм, но это может быть скомпенсировано поглощением производного фуллерена $PC_{71}BM$ (350-750 нм) в готовом ПСФ или может использоваться для создания высокоэффективных tandemных солнечных фотоэлементов.

Таблица 14 – Оптические и электрохимические свойства полимеров **207**, **208**.

Полимер	P-p	Пленка	E_g опт eV	ВЗМО	НСМО	E_g э.-х. eV
207	332,429,886	345,439,952	1,16	-5,34	-3,88	1,46
208	358,432,964	358,439,1022	1,08	-5,34	-3,94	1,40

Уровни энергии НСМО и ВЗМО обоих сополимеров оценивали по циклической вольтамперометрии тонких пленок. Уровни НСМО и ВЗМО полимеров были рассчитаны на основе начала уровней окисления и восстановления соответственно. Уровни энергии ВЗМО для обоих полимеров (**207**, **208**) получились одинаковыми и составили -5,34 эВ, это значение максимально близко к идеальным значениям уровня ВЗМО для фуллеренового фотоэлемента. Вероятно, что уровни энергии ВЗМО двух полимеров получились одинаковыми вследствие наличия близких по свойствам донорных фрагментов. Уровни НСМО получились тоже достаточно близкие -3,88 эВ и -3,94 эВ для **207** и **208** соответственно, это составляет 0,32 и 0,26 эВ разницу между НСМО фуллерена (-4,2 эВ) соответственно. Значение, близкое к 0,30 эВ, принято считать минимальной движущей силой эффективного экситонного разделения в свободных носителях заряда [176]. Ширина запрещенной, зоны полученная электрохимическим путем, составляет 1,46 и 1,40 эВ для **207** и **208** соответственно, эти значения близки к идеальной запрещенной зоне для материалов p-доноров в фуллереновых фотоэлементах. Данное расхождение в величинах, получаемых при помощи оптических и электрохимических методов, обусловлено наличием конечной энергии связывания экситонов в полимерах и/или наличием энергетического

барьера на границе между полимерной пленкой и поверхностью электрода в процессе электрохимических измерений [177].

На рисунке 80 представлены вольт-амперные характеристики ПСФ на основе полимеров **207** и **208**, а данные сведены в таблицу 15. ПСФ на основе оптимизированного активного слоя **207:PC₇₁BM** показал КПД 7,27% с $V_{xx}=0,90$ В, $J_{kz}=12,62$ мА /см² и ФЗ= 0,64, что превосходит значения, полученные для ПСФ на основе **208:PC₇₁BM** КПД 6.68% с $V_{xx}=0,92$ В, $J_{kz}=11,72$ мА /см² и ФЗ 0,62. Напряжение холостого хода для обоих ПСФ устройств весьма высокое и практически одинаковое, это объясняется совпадающим низко расположенным уровнем ВЗМО. Значение V_{xx} солнечного элемента зависит от разности энергий между ВЗМО донора и НСМО акцептора [12].

Таблица 15 – Вольтамперные характеристики активных слоев фотоэлементов **207: PC₇₁BM**, **208: PC₇₁BM**.

Активный слой	J_{kz} (мА/см ²)	V_{xx} (V)	ФЗ	КПД %	R_s (Ом см ²)
207:PC₇₁BM	12,62	0,90	0,64	7,27	18
208:PC₇₁BM	11,72	0,92	0,62	6,68	23

Более высокий уровень фотоконверсии устройства на основе **207:PC₇₁BM** по сравнению с **208:PC₇₁BM** при одинаковых условиях обусловлен большим значением тока короткого замыкания J_{sc} и ФЗ.

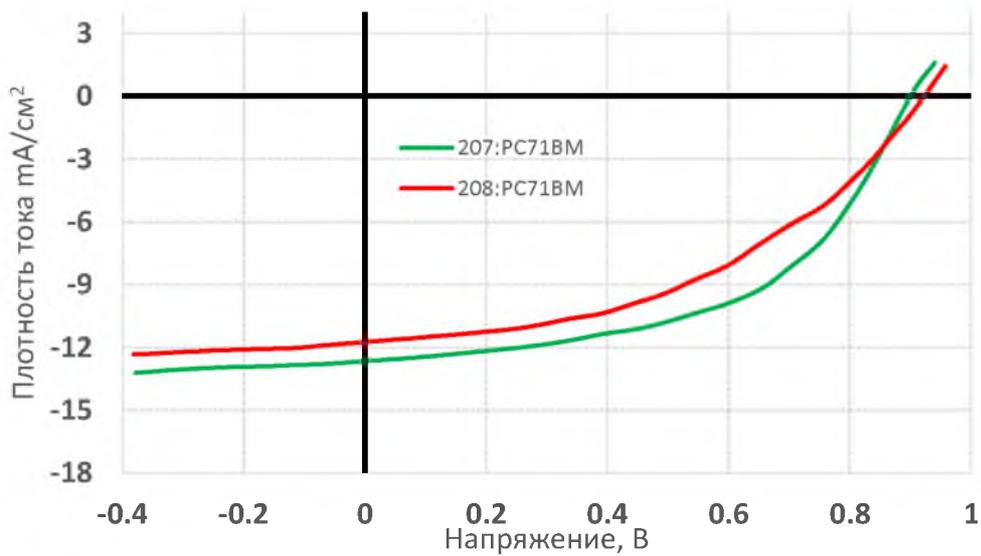


Рисунок 80 – Вольтамперные характеристики активных слоев фотоэлементов **207:PC₇₁BM**, **208:PC₇₁BM**.

Значения тока короткого замыкания также подтверждены спектрами IPCE (рисунок 81). Как показано на рисунке 87, эффективная работа устройств наблюдается в очень широком диапазоне длин волн от ближнего УФ до ближнего ИК, 350 до 1100 нм и от 350 до 1200 нм для **207:PC₇₁BM** и **208:PC₇₁BM** соответственно. Такой спектр поглощения соответствует как донору сополимера, так и фуллерену. Хотя спектр эффективности преобразования фотонов в ток (IPCE) шире для **208:PC₇₁BM**, чем для **207:PC₇₁BM**, но значения IPCE предыдущего устройства выше, чем значения IPCE последнего. Это означает, что больше экситонов генерируется в **208:PC₇₁BM**, чем **207:PC₇₁BM**, но скорость диссоциации экситона выше для **207:PC₇₁BM**, чем для **208:PC₇₁BM**. Скорость диссоциации экситона зависит от разницы НСМО между р-донором и п-акцептором и должна быть выше, чем энергии связи экситона (0,30 эВ) [176]. Поскольку разница НСМО для **208:PC₇₁BM** составляет около 0,26 эВ, то не все экситоны, генерируемые в этом слое, превращаются в свободные носители заряда вследствие небольшого недостатка движущей силы.

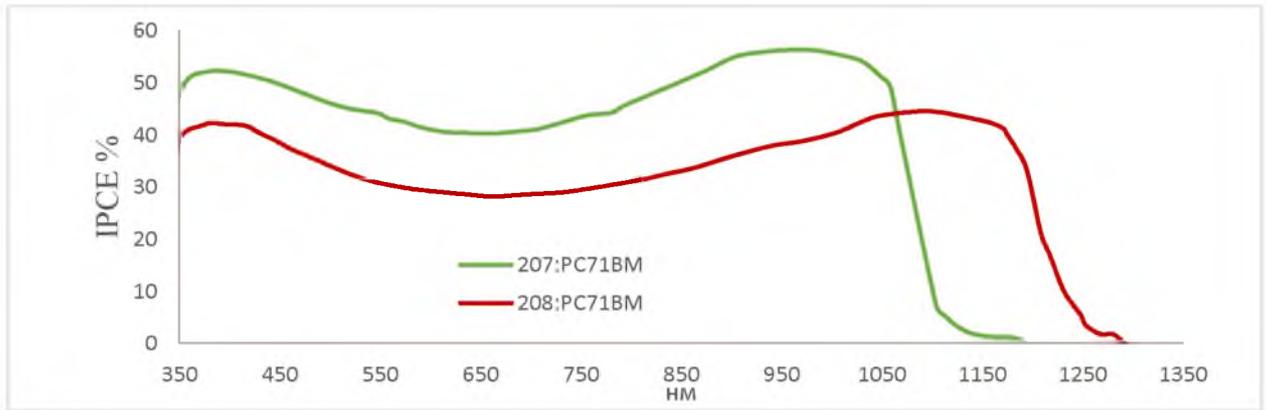


Рисунок 81 – IPCE спектр активных слоёв **207:PC₇₁BM**, **208:PC₇₁BM**.

Для высокоэффективных ПСФ требуется хорошее разделение фаз на наноразмерном уровне. Это обеспечивает не только большую межфазную область диссоциации экситонов, но также и непрерывный перколяционный путь для переноса электронов и дырок к соответствующим электродам. ПЭМ микроскопия является важным инструментом для получения информации о морфологии активных слоев. ПЭМ микрофотография активного показана на рисунке 82. Активный слой выглядит в виде сети темных и светлых областей. Темной области соответствует агрегация PC₇₁BM, поскольку ее упорядоченная структура дает относительно высокую плотность электронов по сравнению с агрегацией полимера. Чем значительнее выражено нанофазовое разделение, тем это более выгодно для диссоциации экситона и переноса заряда, что улучшает фотовольтаические характеристики ПСФ [182].

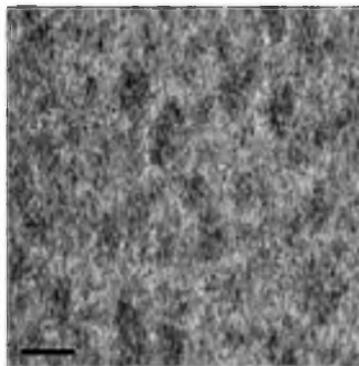


Рисунок 82 – ПЭМ активного слоя **207:PC₇₁BM**. Шкала 200 нм.

Новые синтезированные нами сополимеры обладают широким спектром поглощения в диапазоне 300–1200 нм, а предварительные исследования фотоэлементов на их основе позволили получить высокие фотовольтаические характеристики. Сравнительно невысокое поглощение в видимом диапазоне и интенсивное поглощение в ближней ИК-области делает полимеры потенциально пригодными для разработки высокоэффективных tandemных солнечных фотоэлементов.

2.1.2.3 Полимеры с поглощением в видимом диапазоне спектра

Еще одним способом повышения КПД солнечного фотоэлемента является создание tandemных мультипереходных устройств. Для работы в tandemных фотоэлементах, кроме основных высокоэффективных узкозонных элементов, работающих в красном и ближнем ИК-спектре, нужны солнечные элементы, компенсирующие недостаток поглощения в области 550-700 нм. С этой целью нами был осуществлен дизайн и последующий синтез широкозонных полимеров согласно двум подходам. Первый подход состоял в построении цепи по принципу слабый донор – слабый акцептор. Второй подход состоял в построении цепи по принципу слабый акцептор, донор – сильный акцептор, донор -A1-D-A2-D-.

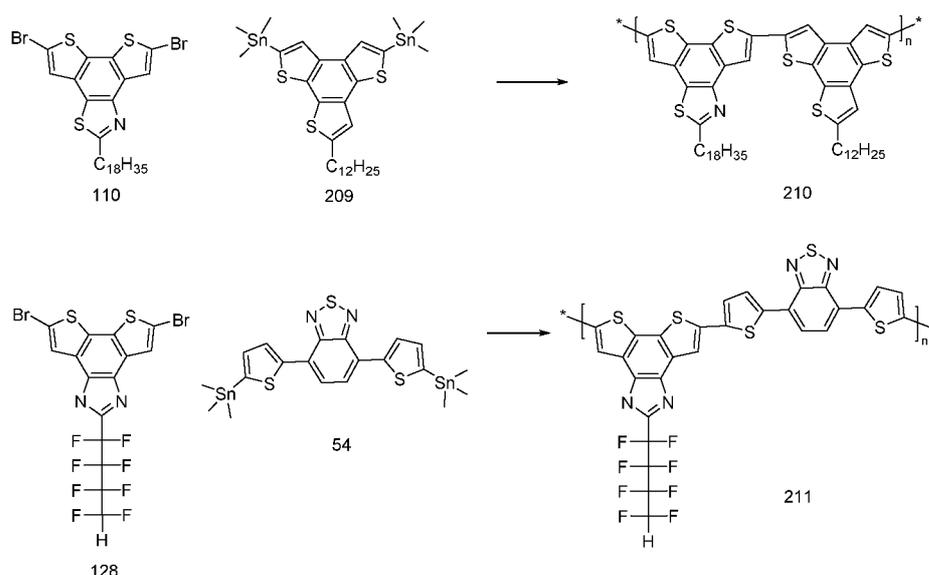


Рисунок 83 – Синтез полимеров 210, 211.

Полимеры **210** и **211** получены нами взаимодействием эквимольного количества дибромидов **110** и **128** с бис-станнильными соединениями **209** и **54** в условиях реакции Стилле с использованием $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ в качестве катализатора с хорошими выходами, данные представлены в таблице 16. Состав и строение полимеров полностью подтверждены данными ^1H ЯМР и элементного анализа (см. таблицу 19).

Таблица 16 – Свойства полимеров **210, 211**

Полимер	Выход	Mn	Mw	PDI	Td
210	74	14400	31500	2.19	298
211	75	12800	24800	1.94	384

Состав и строение сополимеров были подтверждены данными элементного состава и спектроскопии ^1H ЯМР. В спектре **210** присутствуют характерные сигналы, относящиеся к фрагментам тиофена $\delta = 8,96-7,34$ м.д., метиленовому фрагменту алкильной цепи тиазола при $\delta = 3,31$ м.д. и тиофена при $\delta = 2,12-2,0$ м.д., остальные сигналы алкильного фрагмента расположены в районе $\delta = 2,30-0,69$ м.д. Для **211** характерны два основных широких мультиплета, при $\delta = 7,74-7,30$ м.д. соответствует ароматическим протонам, а при $\delta = 7,10-6,89$ м.д. – алифатическому протону в фторалкильной цепи. Молекулярные массы (M_n и M_w) и полидисперсность (M_w/M_n) сополимеров были определены с помощью гельпроникающей хроматографии, данные сведены в таблицу 16. Оптические свойства полимеров исследованы с помощью УФ-, видимой спектроскопии и представлены на рисунке 84. В растворах и пленках для полимера **211** наблюдаются две отчетливые полосы поглощения с максимумами около 393 и 604 нм. Полосы поглощения при коротких длинах волн (до 500 нм) относятся к $\pi-\pi^*$ -переходам в полимерной цепи, в то время как полосы в длинноволновой области относятся к внутримолекулярному переносу заряда между донорным и акцепторным фрагментами. Как можно заметить, в спектре полимера **210**

присутствует только полоса, соответствующая π - π^* переходу при 422 нм и полностью отсутствует полоса внутримолекулярного переноса заряда. В пленке полимера **211** наблюдается заметный батохромный сдвиг, в то время как для полимера **210** батохромный сдвиг менее выражен. Значения оптической ширины запрещенной зоны, найденные по краю поглощения в пленках, равны 1,61 эВ, 2,31 эВ для **210** и **211** соответственно. Стоит отметить, что оптические свойства полимера **210** не являются приемлемыми для применения даже в tandemных солнечных фотоэлементах. Электрохимические свойства полимеров были исследованы с помощью циклической вольтамперометрии. Результаты приведены в таблице 17

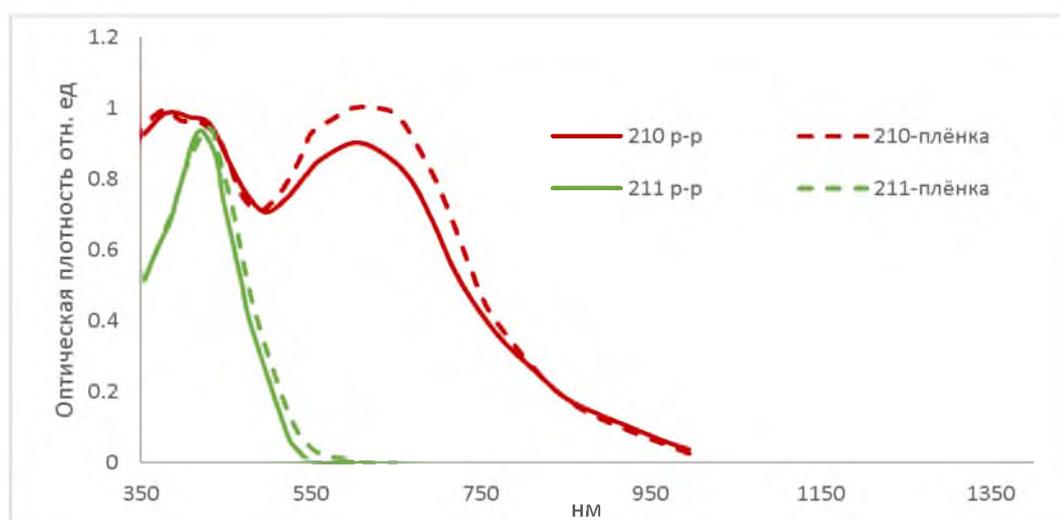


Рисунок 84 – Поглощение полимеров **210**, **211** в растворах и плёнках.

Таблица 17 – Оптические и электрохимические свойства полимеров **210**, **211**.

Полимер	Р-р	Пленка	E_g опт eV	ВЗМО	НСМО	E_g э.-х. eV
210	422	425	2,31	-5,11	-2,71	2,40
211	393,604	397,640	1,61	-5,24	-3,74	1,50

Как видно из таблицы 17, величины E_g э.-х. близки по значению E_g опт и составляют 2,40 и 1,50 для **210** и **211** соответственно. Энергии их ВЗМО уровней равны -5,11, -5,24 эВ для **210** и **211** соответственно. Энергии НСМО полимеров для **210** и **211** равны -2,71, -3,74 эВ соответственно. Следовательно, эффективность ПСФ на основе полимера **210** следует ожидать весьма низкую. Это хорошо согласуется с вольтамперными характеристиками для ПСФ с активным слоем **210:PC₇₁BM** (рисунок 85 и таблица 18). Данные показывают крайне низкую эффективность работы фотоэлемента, всего 0,04%. Для полимера с активным слоем **211:PC₇₁BM** эффективность преобразования на два порядка выше и составляет 4,51% при плотности тока короткого замыкания $J_{кз} = 9,82$ мА см², величине фактора заполнения $\Phi_3 = 0,58$ и напряжении холостого хода $V_{хх} = 0.8$ В.

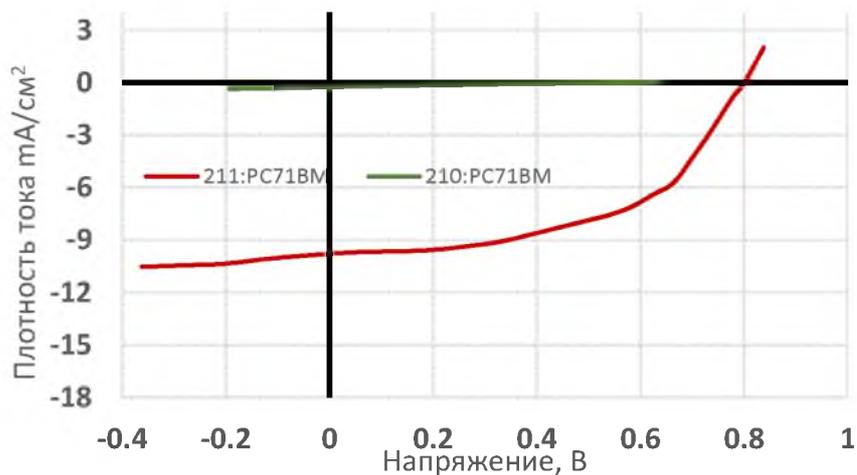


Рисунок 85 – Вольтамперные характеристики активных слоев фотоэлементов **210: PC₇₁BM**, **211: PC₇₁BM**.

Таблица 18 – Вольтамперные характеристики активных слоев фотоэлементов **210: PC₇₁BM**, **211: PC₇₁BM**.

Активный слой	$J_{кз}$ (мА/см ²)	$V_{хх}$ (V)	Φ_3	КПД %
210:PC₇₁BM	0,27	0,57	0,23	0,04
211:PC₇₁BM	9,82	0,80	0,58	4,55

Полупроводящий полимер **211** не подходит для применения в составе солнечных фотоэлементов, в то время как полимер **210** вполне подходит для применения в тандемных фотоэлементах и хорошо будет сочетаться с ПСФ с максимумом поглощения в красной и ближний ИК-области спектра. Например, подойдет ПСФ с КПД 8,3% на основе полимера **195**. Спектры поглощения полимера **211**, **195** и их расчетный результирующий спектр поглощения представлен на рисунке 86.

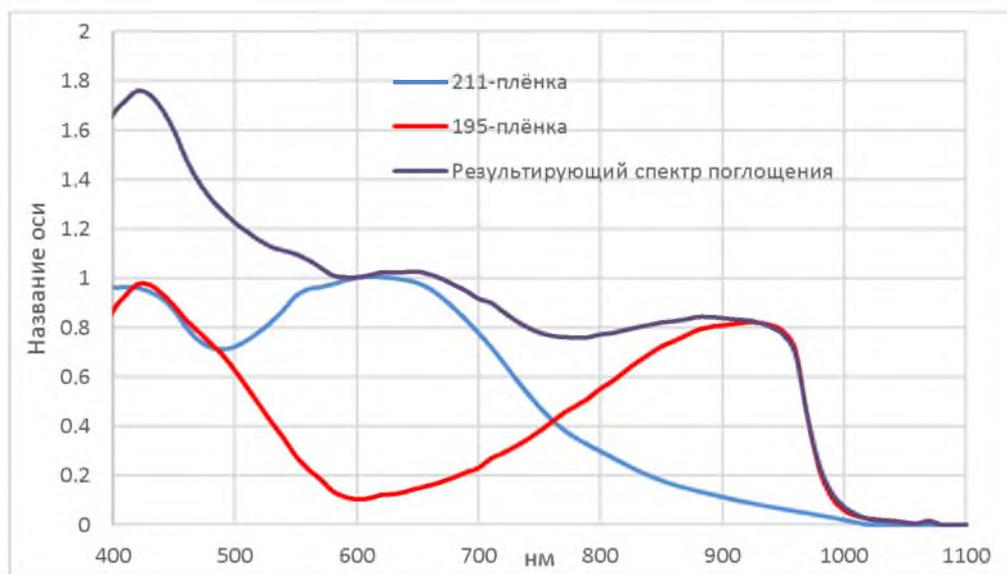


Рисунок 86 – Моделирование спектра поглощения для тандемного фотоэлемента.

Использование принципа слабый акцептор – слабый донор приводит к полимерам с большой шириной запрещенной зоны и спектром поглощения в ближней УФ-области спектра, такие полимеры не подходят для использования в ПСФ, но могут быть использованы в органических полевых транзисторах. Более рациональный дизайн построения полимерной цепи на основе двух разных акцепторов и донора типа -A1-D-A2-D- позволяет получать ширину запрещенной зоны в разумных пределах и подбирать необходимый спектр поглощения для построения тандемных ПСФ.

2.2 Выводы

Проведенное исследование показывает, что синтез полимеров на основе планарных мономеров со строгим чередованием донорных и акцепторных фрагментов, стабилизированным хиноидным характером π -сопряжения, приводит к получению макромолекул с узкой шириной запрещенной зоны, а введение в полимерную цепь атомов фтора дает возможность эффективно контролировать уровни ВЗМО и НСМО, а также значительно улучшает наноморфологию активного слоя ПСФ и, как следствие, увеличивает эффективность преобразования световой энергии. Введение длинных алкильных заместителей позволяет получить хорошую растворимость в органических растворителях и совместимость с фуллеренами, что дает возможность добиться оптимальной наноморфологии в донорно-акцепторном объемном гетеропереходе. Полученные результаты показывают перспективность разностороннего подхода для дизайна узкозонных сопряженных полимеров, применяемых в фотовольтаических устройствах.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Растворители и исходные соединения

Растворители использовались фирмы Panreac категории б/в или категории для ВЭЖХ без какой-либо очистки.

В работе также использованы следующие коммерчески доступные вещества без предварительной очистки: K_2CO_3 – марки «чда»; Na_2CO_3 – марки «ч»; $NaHCO_3$ – марки «ч»; Na_2SO_3 – марки «ч»; $Na_2S_2O_5$ – марки «ч»; $MgSO_4$ – марки «ч»; KOH – марки «ч»; $NaOH$ – марки «ч»; HCl – марки «ч»; $NaCl$ – марки «ч»; H_2SO_4 – марки «ч»; P_2O_5 – марки «чда»; $AlCl_3$ (Panreac); $PdCl_2*(dppf)$ (MyJoy China); 2-этилгексилбромид (Acros); о-фенилендиамин (Acros); 2-трибутилстаннилтиофен (FluoroChem); 2-бромтиофен (MyJoy China), 3-тиофенкарбоновая кислота (MyJoy China), 2-тиофенуксусная кислота (MyJoy China), 3-формилтиофен (MyJoy China), 2,2,3,3,4,4,5,5-октофторпентаналь (MyJoy China); реагент Лавессона (MyJoy China), 4-фторфенилбороновая кислота (FluoroChem); 2,4-дифторфенилбороновая кислота (FluoroChem); п-фторфенилгидразин (FluoroChem); бутиллитий 2.5 М в гексане (Acros); гексиллитий 2.3 М в гексане (Acros); третбутиллитий 1.7 М в гексане (Acros); пинаколдиборан (MyJoy China); триметилоловохлорид (MyJoy China); трифенилфосфин (MyJoy China); тиофен-3-бороновая кислота (MyJoy China); вератрол (MyJoy China); ангидридтрифторметансульфо кислоты (FluoroChem); циклогексанон (MyJoy China); олеиновая кислота (MyJoy China); стеариновая кислота (MyJoy China); оксалилхлорид (SigmaAldrich); диэтилоксалат (SigmaAldrich); ДИБАЛГ (Apollo); 5-метил-2-тиофенкарбоновая кислота (MyJoy China); силикагель 200-300 меш (MyJoy China).

3.2 Исследование индивидуальных соединений и полимеров

Спектры ЯМР 1H и ЯМР ^{13}C полученных соединений и полимеров регистрировали на спектрометре «Bruker Avance-400» с рабочими частотами 400,13

и 100,62 МГц соответственно (в качестве стандарта использовали остаточный сигнал дейтерированного растворителя). Спектры ЯМР ^{19}F снимали на приборе «Bruker AC-200» с рабочей частотой 188 МГц. CCl_3F использовали в качестве внутреннего стандарта.

Элементный анализ проводили на приборе «Vario Micro Cube Elementer» (CHNS), используя режим Graphite 120 s (автоматический), температура сжигания – 1150 °С, температура восстановления – 850 °С.

Динамику термических превращений отслеживали методом ТГА на приборе «Perkin Elmer TGA-7» при нагревании со скоростью 10 град/мин (на воздухе и в атмосфере аргона). Термомеханические кривые полимеров снимали на приборе «ТМА Q400 V7.4 Build 93» методом Ramp.

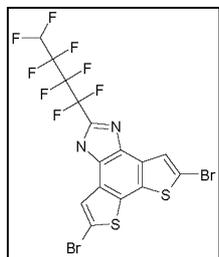
Спектры поглощения регистрировали с помощью спектрофотометра UV-Vis-NIR Shimadzu UV3600, диапазон приема 185-3300 нм (Shimadzu, Япония), а спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре модели «Hitachi 850».

Анализ ММР проводили методом ГПХ, используя жидкостной хроматограф фирмы «Bruker» марки LC21 с рефрактометрическим и УФ-детекторами. Условия хроматографирования: элюент – ТГФ, скорость потока 1 мл/мин, $\lambda=390$ нм. ММ рассчитывали по ПС-стандартам.

Измерения циклической вольтамперометрии проводили на потенциостате-гальваностате IPC PRO «Эконикс» по стандартной трехэлектродной схеме в атмосфере аргона. Рабочим образцом служили пленки исследуемых полимеров, нанесенные на поверхность стекла с покрытием ИТО. В качестве электрода сравнения использовали Ag/AgCl , противоэлектродом служил платиновый электрод. Скорость сканирования – 50 мВ/с. Пленки исследуемых полимеров получали центрифугированием. Подложкой служили стекла с покрытием ИТО (сопротивление – 6-15 Ом/см²). Раствор полимера (10 мг/мл в ДМФА) наносили на подложку, закрепленную на вращающейся (около 1000 об/мин) платформе. Толщина полученных пленок – около 100 нм.

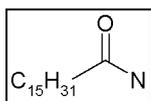
3.3 Синтез индивидуальных соединений

5,8-дибромо-2-(1,1,2,2,3,3,4,4-октафторбутил)-1*H*- дистиено[3',2':3,4;2'',3'':5,6]бенз[1,2-*d*]имидазол (128)



2,7-дибромбензо[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен-4,5-дион (126) 5 г (13,2 ммоль) растворяли в 250 мл смеси диоксан – уксусная кислота 50/50, важно было полностью растворить исходник (20 минут при 50⁰С). Затем добавляли раствор 3,3 г (14.5 ммоль) 2,2,3,3,4,4,5,5-октофторпентанала (127) и 10.2 г (132.0 ммоль) ацетата аммония в

100 мл уксусной кислоты за один прием и реакционную смесь доводили до кипения, примерно через 1 час смесь меняла цвет с темно-малинового на коричневый, и выделялся бесформенный осадок. Смесь охлаждали до комнатной температуры и отфильтровывали через целлит, полученный раствор упаривали, заливали водой и фильтровали, получали 2,7 г вещества серого цвета. Полученное соединение хроматографически чистили, элюент чистый хлороформ, собирали второе основное пятно ($R_f \sim 0.3$). Полученное после хроматографии вещество дополнительно кристаллизировали из 3 мл хлороформа, осадок отфильтровывали и промывали на фильтре метанолом. Получили белый порошок (0,97 г, 12.5%). Растворили ацетон, эфир. Слаборастворим в хлороформе. Не растворим в метаноле. ¹H ЯМР (400 МГц, Ацетон D6) δ 13.36 (с, 1H), 7.87 (с, 1H), 7.83 (с, 1H), 6.91 (tt, $J = 51.0, 5.5$ Гц, 1H). ¹³C ЯМР (101 МГц, Ацетон D6) δ 205.37, 205.17, 204.98, 137.36, 135.37, 130.64, 129.90, 128.91, 126.11, 125.97, 124.96, 124.57, 124.26, 123.72, 113.49, 112.90, 111.61, 110.68, 108.47, 108.18, 105.67. ЯМР ¹⁹F (Ацетон D6, 100 МГц, δ , ppm.): -111.35, -124.32, -130.05, -139.03. Найдено %: С 30.21; Н 0.64; N 4.48; Br 26.84. For C₁₅H₄Br₂N₂F₈S₂ Вычислено, %: С, 30.63; Н, 0.68; N, 4.76 ; Br, 27.17.

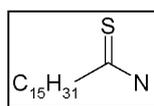


Амид пальмитиновой кислоты (98а)

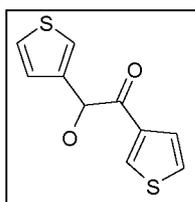
В высоком стакане на 3 литра с механической мешалкой в 500 мл ТГФ растворили пальмитиновую кислоту (103,0 г, 0,40 моль), затем порциями присыпали КДИ (82 г, 0,50 моль) с такой скоростью, чтобы пена не вылезала из

стакана. После прибавления всего КДИ реакционную смесь выдерживали при 50°C около 30 минут и охлаждали до комнатной температуры. Далее полученную смесь при механическом перемешивании прибавляли к 500 мл 30% водного раствора аммиака, охлажденному до -3°C. После добавления всей смеси (имидазолида пальмитиновой кислоты) полученную массу выдерживали при 20°C около 3-х часов, разбавляли водой в два раза и полученный осадок фильтровали, промывали несколько раз водой, сушили на фильтре, затем от остатков воды в лиофильной сушилке. Получили белые листочки (80 г, 78%) ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 0.9 (т, J=6.9 Гц, 3 H) 1.3 (м, 24 H) 1.8 (дт, J=14.2 Гц, J=7.5 Гц, 2 H) 2.7 (т, J=7.5 Hz 2 H) 6.9 (уш. с. 1 H) 7.7 (уш. с. 1 H)

Тиоамид пальмитиновой кислоты (98)



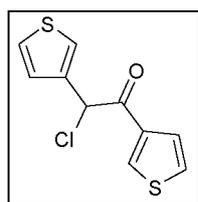
В колбу засыпали амид пальмитиновой кислоты (**98a**) (50,0 г, 0,20 моль), реагент Лавессона (47.2 г, 0.12 моль), 500 мл ТГФ и оставляли перемешиваться при 40°C на выходные, далее смесь разбавляли гексаном в 2,5 раза и всыпали в реакционную массу 40 г силикагеля, перемешивали около 30 минут и флешивали на большом фильтре примерно на килограмме силикагеля (выливали реакционную смесь сразу на силикагель, без предварительной обработки), элюировали смесью метилен/эфир 9/1, целевая фракция имела черную окраску (контроль по ТСХ, основное верхнее пятно в системе метилен/эфир 95/5), фракцию упаривали досуха и в колбу заливали 100 мл эфира, озвучивали в ультразвуковой бане (40 минут при 25C), фильтровали, осадок промывали 2-мя порциями по 30 мл эфира (осадок должен стать белоснежно-белым), подсушивали на воздухе и получали продукт очень высокого качества 19.8г (37%). ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 0.9 (т, J=6.8 Гц, 3 H) 1.3 (м, 28 H) 1.8 (дт, J=14.2, J=7.5 Гц, 2 H) 2.7 (т, J=7.5 Hz 2 H) 6.89 (уш. с. 1H) 7.53 (уш. с. 1H)



2-гидрокси-1,2-ди-3-тиенилэтанон (96)

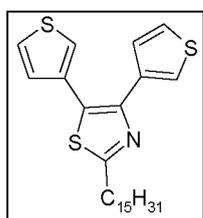
Тиофен-3-карбальдегид (200 г, 1,78 моль) приливали к смеси 100 мл воды и 500 мл спирта, раствор продували аргоном и прибавляли цианистый калий (29 г, 0,45 моль), нагревали реакционную массу до кипения, затем еще три раза прибавляли 29 г (0,45 моль) цианистого калия через

1 час, после добавления смесь 30 минут кипятили и дали охладиться до комнатной температуры, выливали в воду и экстрагировали эфиром. Органические растворители отгоняли на роторном испарителе, а остаток хроматографировали на силикагеле (1000 г) элюэнт хлороформ/этилацетат 4/1. Получили 47 г, выход 24%. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 4.38 (д, $J=5.91$ Гц, 1 Н) 5.86 (д, $J=5.91$ Гц, 1 Н) 7.01 (дд, $J=5.1, 1.1$ Гц, 1 Н) 7.30 (дд, $J=5.1, 2.7$ Гц, 2 Н) 7.34 (м, 1 Н) 7.53 (дд, $J=5.1$ $J=1.1$ 1 Н) 8.06 (дд, $J=2.7$ $J=1.1$ Н)



2-хлоро-1,2-ди-3-тиеноэтанон (97)

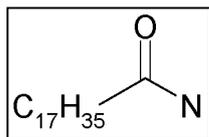
2-гидрокси-1,2-ди-3-тиенилэтанон (96) (5,4 г, 24,1 ммоль) растворяли в дихлорметане 25 и добавляли к раствору трифенилфосфина (12,7 г, 48,5 ммоль) в тетрахлоруглероде 50 мл. Реакционную массу оставляли перемешиваться на двое суток в темноте при комнатной температуре. Далее реакционную смесь заливали эфиром 100 мл и перемешивали. Декантировали с вязкого осадка, осадок еще раз промывали диэтиловым эфиром 100 мл. Полученные органические фракции упаривали на роторном испарителе при температуре бани не выше 45°C . Полученный остаток чистили колоночной хроматографией (наносили раствор в хлористом метиле), элюировали системой гексан/эфир 7/3, собирали основное пятно с R_f 0.2. Получили 2,4 г целевого соединения, выход 41%. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 6.17 (с, 1 Н) 7.21 (дд, $J=5.1, 1.1$ Гц, 1 Н) 7.35 (ddd, $J=11.8, 5.1, 3.1$ Гц, 2 Н) 7.44 (д, $J=1.8$ Гц, 1 Н) 7.58 (д, $J=6.5$ 1 Н) 8.15 (д, $J=1.8$ Гц, 1 Н)



2-пентадецил-4,5-ди-3-тиенил-1,3-тиазол (99)

В колбу помещали 2-хлоро-1,2-ди-3-тиеноэтанон (97) (11,1 г, 45,7 ммоль), тиоамид пальмитиновой кислоты (98) (14,9 г, 54,8 ммоль) и 20 мл изопропанола, продували аргоном, герметизировали и оставляли на ночь при 50°C . Ход реакции контролировали по ТСХ хлороформ/гексан 4/1, продукт шел выше исходного 2-хлоро-1,2-ди-3-тиеноэтанона. Полученная реакционная масса охлаждалась до комнатной температуры и оставлялась кристаллизоваться на 10 часов в холодильнике при $+4^\circ\text{C}$. Осадок фильтровали и затирали в метаноле, фильтровали, промывали водой,

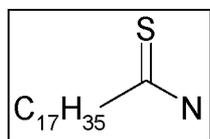
метанолом и сушили в лиофильной сушке ночь, затем хроматографировали на подушке силикагеля элюент хлороформ/гексан 4/1. Получили белый порошок 15,0 г, выход 71%. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 0.90 (т, $J=6.7$ Гц, 3 Н) 1.28 (м, 22 Н) 1.47 (м, 2 Н) 1.84 (дт, $J=15.0$ $J=7.5$ 2 Н) 3.01 (т, $J=7.5$ 2 Н) 7.06 (дд, $J=4.8$ $J=1.3$ 1 Н) 7.18 (дд, $J=5.1$, 1.1 Гц, 1 Н) 7.25 (дд, $J=4.8$ $J=2.7$ 1 Н) 7.30 (дд, $J=3.0$, 1.3 Гц, 1 Н) 7.34 (дд, $J=4.8$, 2.7 Гц, 1 Н) 7.49 (дд, $J=3.0$, 1.3 Гц, 1 Н)



Амид стеариновой кислоты (104a)

В высоком стакане на 3 литра с механической мешалкой в 500 мл ТГФ растворили стеариновую кислоту (114,0 г, 0,40 моль), затем порциями присыпали КДИ (82 г, 0,50 моль) с такой скоростью, чтобы пена не вылезала из стакана. После прибавления всего КДИ реакцию смесь выдерживали при 50°C около 30 минут и охлаждали до комнатной температуры. Далее полученную смесь при механическом перемешивании прибавляли к 500 мл 30% водного раствора аммиака, охлажденного до -3°C. После добавления всей смеси (имидазолида стеариновой кислоты) полученную массу выдерживали при 20°C около 3-х часов, разбавляли водой в два раза, и полученный осадок фильтровали, промывали несколько раз водой, сушили на фильтре, затем от остатков воды в лиофильной сушилке. Получили белые листочки (86 г, 76%) ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 0.9 (т, $J=6.9$ Гц, 3 Н) 1.3 (м, 28 Н) 1.8 (дт, $J=14.2$ Гц, $J=7.5$ Гц, 2 Н) 2.7 (т, $J=7.5$ Hz 2 Н) 6.9 (уш. с. 1 Н) 7.7 (уш. с. 1 Н)

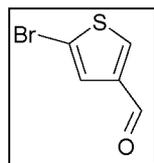
Тиоамид стеариновой кислоты (104)



В колбу засыпали амид олеиновой кислоты (104a) (50,0 г, 0,18 моль), реагент Лавессона (42,6 г, 0,11 моль), 500 мл ТГФ и оставили перемешиваться при 40°C на выходные, далее смесь разбавили гексаном в 2,5 раза и всыпали в реакцию массу 40 г силикагеля, перемешивали около 30 минут и флешивали на большом фильтре примерно на килограмме силикагеля (выливали реакцию смесь сразу на силикагель, без предварительной обработки), элюировали смесью метилен/эфир 9/1, целевая фракция имела черную окраску за счет сопутствующей примеси (контроль по ТСХ, основное верхнее пятно в системе метилен/эфир 95/5), фракцию упаривали досуха

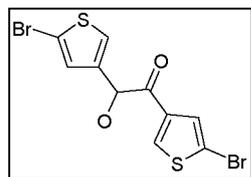
и в колбу заливали 100 мл эфира, озвучивали в ультразвуковой бане (40 минут при 25°C), фильтровали, осадок промывали 2-мя порциями по 30 мл эфира (осадок должен был стать белоснежно-белым), подсушивали на воздухе и получали продукт очень высокого качества 21,0 г (40%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 0.9 (т, $J=6.8$ Гц, 3 Н) 1.3 (м, 28 Н) 1.8 (дт, $J=14.2$, $J=7.5$ Гц, 2 Н) 2.7 (т, $J=7.5$ Hz 2 Н) 6.89 (уш. с. 1Н) 7.53 (уш. с. 1Н)

5-бромтиофен-3-карбальдегид (101)



В двухлитровую колбу помещали литр хлористого метилена, в который засыпали хлористый алюминий (94,2 г, 0,7 моль), затем при охлаждении реакционной массы до -5°C приливали по каплям 3-тиофенальдегид (35) (66,0 г, 0,6 моль) (температура не должна подниматься выше 20°C). Далее колбу нагревали до 30-35°C и начинали прикапывать бром (112,8 г, 0,7 моль) (реакция протекала спокойно), после добавления всего брома реакционную смесь выдерживали при 40°C ночь. Затем выливали в лед с соляной кислотой (10 мл на 1500 г льда). Органический слой отделяли, промывали водой, сушили сульфатом натрия, фильтровали через толстый слой силикагеля, упаривали и перегоняли в вакууме (0,5 мм рт ст ~60°C). Получили подвижную бесцветную жидкость 70,0 г, выход 62%. На воздухе альдегид быстро темнел (хранился при -20°C без видимых изменений год). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 9.77 (с, 1Н), 8.02 (с, 1Н), 7.49 (с, 1Н). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 183.59, 143.04, 137.87, 127.76, 115.08.

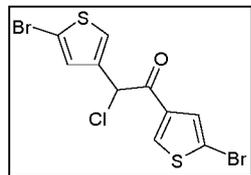
1,2-бис(5-бром-3-тиенил)-2-гидроксиэтанон (102)



В абсолютном этаноле 100 мл растворяли 5-бромтиофен-3-карбальдегид (101) (50,0 г, 300 ммоль) и 3-бензил-5-(2-гидроксиэтил)-4-метил-1,3-тиазол-3-ий хлорид (3,5 г, 13 ммоль), затем по каплям добавляли триэтиламин (7,9 г, 78 ммоль) и реакционную смесь выдерживали при 40°C сутки, выливали в воду и экстрагировали эфиром 3x200 мл, эфирные вытяжки промывали водой 3x100 мл и упаривали, остаток очищали на 50 см слое силикагеля (требуется около 500 г силикагеля). Система хлороформ/этилацетат 9/1. Получили масло, которое кристаллизуется, дополнительно перекристаллизовывали из чху, получили 24 г, выход 48%. ^1H ЯМР

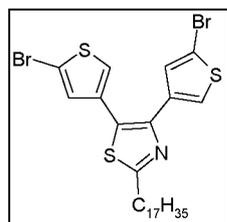
(400 МГц, CDCl₃) δ 4.19 (д, J=5.9 Гц, 1 H) 5.69 (д, J=5.6 Гц, 1 H) 6.96 (м, 1 H) 7.26 (м, 1 H) 7.48 (м, 1 H) 7.94 (м, 1 H) ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 190.80, 140.08, 137.98, 135.52, 129.54, 128.74, 125.68, 114.36, 114.18, 72.14.

1,2-бис(5-бromo-3-тиенил)-2-хлорэтанон (103)



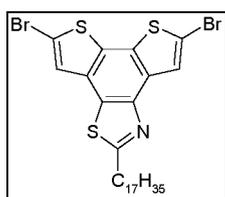
В атмосфере аргона в колбу помещали трифенилфосфин (31,2 г, 188,8 ммоль), абс тетрачлоруглерод 100 мл и 150 мл абс ТГФ перемешивают при комнатной температуре 1 час. Затем прибавили 1,2-бис(5-бром-3-тиенил)-2-гидроксиэтанон (**102**) (22,7 г, 59,4 ммоль), растворили в абс дихлорметане 50 мл. Реакционную массу оставили перемешиваться на трое суток в темноте и атмосфере аргона при температуре 40°C. Реакционную смесь упаривали досуха при температуре бани не выше 43°C, растворяли в минимальном количестве хлористого метилена и прибавляли эфир 200 мл, перемешивали, декантировали с вязкого осадка, осадок еще раз промывали диэтиловым эфиром 200 мл. Полученные органические фракции упаривали на роторном испарителе при температуре бани не выше 45°C. Полученный остаток чистили колоночной хроматографией (наносили раствор в хлористом метиле, элюировали системой гексан/эфир 7/3, собирали основное пятно. Получили 12 г целевого соединения, выход 50%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 8.06 (д, J = 1.4 Гц, 1H), 7.53 (д, J = 1.4 Гц, 1H), 7.33 (д, J = 0.9 Гц, 1H), 7.17 (д, J = 1.4 Гц, 1H), 5.96 (с, 1H). ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 183.97, 138.51, 136.09, 135.27, 129.88, 129.68, 126.51, 114.25, 114.18, 56.82.

2-пентадецил-4,5-ди-3-тиенил-1,3-тиазол (107)



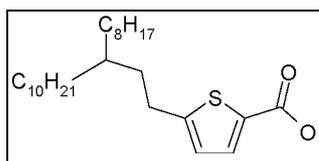
В колбу помещали 1,2-бис(5-бromo-3-тиенил)-2-хлорэтанон (**7**) (5.0 г, 12.4 ммоль), тиоамид стеариновой кислоты (**3**) (4,2 г, 14,8 ммоль) и 4 мл изопропанола, продували аргоном, герметизировали и оставляли на ночь при 50°C. Ход реакции контролировали по ТСХ хлороформ/гексан 4/1, продукт шел выше 1,2-бис(5-бromo-3-тиенил)-2-хлорэтанона (**103**). Полученная реакционная масса охлаждалась до комнатной температуры и оставлялась кристаллизоваться на 10 часов. Осадок фильтровали и затирали в метаноле, фильтровали, промыли водой, метанолом и сушили в

лиофильной сушке ночь, затем хроматографировали на подушке силикагеля элюент хлороформ/гексан 4/1. Получили белый порошок 6,6 г, выход 82%. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.37 (д, $J = 1.1$ Гц, 1H), 7.21 (д, $J = 1.1$ Гц, 2H), 7.04 (д, $J = 1.3$ Гц, 1H), 3.00 (т, $J = 7.7$ Гц, 2H), 1.91 – 1.75 (м, 2H), 1.51 – 1.41 (м, $J = 14.6, 7.0$ Гц, 2H), 1.40 – 1.19 (м, 26H), 0.90 (т, $J = 6.7$ Гц, 3H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 169.85, 144.56, 136.07, 132.20, 130.77, 130.24, 125.94, 125.51, 125.21, 113.30, 112.37, 33.47, 31.94, 30.00, 29.71, 29.67, 29.62, 29.49, 29.38, 29.30, 29.14, 22.71, 14.14.



5,8-дибромо-2-гептадецилбистиено[3,2-е:2',3'-g][1,3]бензотиазол (110)

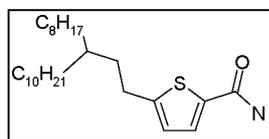
В 2-х горлую колбу (500 мл) загрузили 4,5-бис(5-бромотиофен-3-ил)-2-гептадецил-1,3-тиазол (**107**) (3,245 г; 5,031 ммоль), дихлорметан (200 мл, перегнан над P_2O_5), нитрометан (30 мл, перегнан над P_2O_5), далее при быстром перемешивании на магнитной мешалке прибавили хлорид железа (III) (1,635 г; 10,062 ммоль), после чего реакционную смесь перемешивали в течение ночи при комнатной температуре. На следующий день прибавили дополнительное количество FeCl_3 (3,27 г; 20,124 ммоль) и перемешивали еще 1 час при комнатной температуре. Реакционную смесь вылили в воду (200 мл), фильтровали от нерастворимого осадка через слой SiO_2 толщиной 1 см, далее слои разделяли, водный слой экстрагировали дихлорметаном (2×70 мл), объединенные органические слои высушивали над MgSO_4 , фильтровали через слой SiO_2 (1.5 см), фильтрат упаривали при 40°C , растворяли в кипящем ацетоне и охлаждали до -20°C . Выпавший осадок фильтровали и высушивали при 40°C в вакууме. Выход 886 мг (272%). ЯМР ^1H (600 МГц, CDCl_3 , δ м.д.): 7.96 (с, 1H), 7.43 (с, 1H), 3.17 (т, 2H), 1.90 (м, 2H), 1.24-1.58 (м, 28H), 0.86 (т, 3H). ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3 , δ м.д.): 171.25, 145.58, 131.92, 131.53, 130.29, 130.12, 125.87, 125.80, 114.34, 113.56, 34.25, 31.95, 30.03, 29.72, 29.70, 29.69, 29.67, 29.62, 29.49, 29.39, 29.32, 29.18, 22.72, 14.16. Элементный анализ: рассчитано для $\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{NS}_3\text{Br}_2$ (%): C – 52.25, H – 5.79, N – 2.18. Найдено (%): C – 52.43, H – 5.96, N – 2.18.



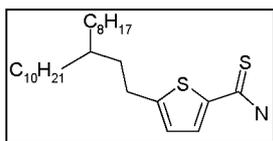
5-(3-октилтридецил)тиофен-2-карбоновая кислота (116)

В 300 мл раствора диизопропиламида лития в ТГФ (приготовленного из 2,5М бутиллития в гексане (0,16 моль, мл) и диизопропиламина (0,17 моль, 17,6 г)), при минус 40°С добавляли 5-метил-2-тиофенкарбоновую кислоту (0,07 моль, 10,0 г) в 50 мл ТГФ и поднимали температуру реакционной смеси до 0°С и выдерживали при данной температуре 1,5 часа, затем охлаждали до -40°С и прикапывали 9-бромометилнонадекан **2** (26,2 г, 0,072 моль), после прибавления температуру повышали до 0°С, выдерживали 2 часа, затем отогревали реакционную смесь до комнатной температуры и выдерживали 24 часа. Полученную смесь выливали в лед, подкисляли концентрированной соляной кислотой до pH=2, продукт экстрагировали смесью гексан/эфир 3:1. Растворители отгоняли и получали 27 г целевого продукта с выходом 97%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 0.90 (м, 6 H) 1.30 (м, 32 H) 1.7 (м, 2 H) 2.80 (м, 2 H) 6.81 (д, J=3.72 Гц, 1 H) 7.71 (д, J=3.72 Гц, 1 H).

5-(3-октилтридецил)тиофен-2-карбоксамид (105a)

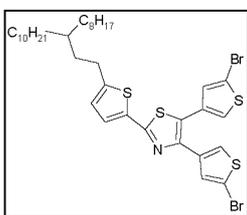


В высоком стакане на 1 литр с механической мешалкой в 200 мл ТГФ растворяли 5-(3-октилтридецил)тиофен-2-карбоновую кислоту (**116**) (27,0 г, 68 ммоль), затем порциями присыпали КДИ (13,4 г, 82 ммоль) с такой скоростью, чтобы пена не вылезала из стакана. После прибавления всего КДИ реакционную смесь выдерживали при 50°С около 2-х часов и охлаждали до комнатной температуры. Далее полученную смесь при механическом перемешивании прибавляли к 150 мл 30% водного раствора аммиака, охлажденному до -3°С. После добавления всей смеси полученную массу выдерживали при 10°С около 2 часов, отогревали до комнатной температуры, разбавляли водой в 4 раза, охлаждали до 0°С при перемешивании, выпавшее масло затиралось в осадок, который фильтровали, промывали несколько раз водой, сушили на фильтре, затем от остатков воды в лиофильной сушилке. Получили белые листочки 27,5 г, выход 95%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 0.90 (м, 6 H) 1.30 (м, 32 H) 1.65 (м, 2 H) 2.80 (м, 2 H) 5.9(с, 2H) 6.80 (д, J=3.51 Гц, 1 H) 7.41 (д, J=3.51 Гц, 1 H).



5-(3-октилтридецил)тиофен-2-тиокарбоксамид (105)

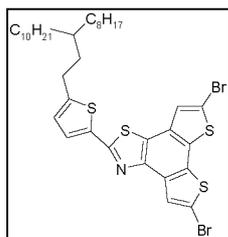
В колбу засыпали амид кислоты (**105a**) 27,0 г (64 ммоль), реагент Лавессона 25,8 г (64 ммоль), 200 мл ТГФ и оставляли перемешиваться при 40°C на выходные, далее смесь разбавляли гексаном в 2,5 раза и всыпали туда 23 г силикагеля, перемешивали около 30 минут и флешивали на большом фильтре примерно на 300 г силикагеля (выливали реакцию смесь на фильтр), элюировали смесью 40% гексан 60% метилен, фракции упаривали и получили 16,0 г воскообразной массы, выход 57% ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 0.90 (м, 6 H) 1.30 (м, 32 H) 1.65 (м, 2 H) 2.78 (м, 2 H) 6.79 (д, *J*=3.84 Гц, 2 H) 7.38 (м, *J*=3.84 Гц, 2 H) HRMS выч. C₂₆H₄₇NS₂ M+nNa 460.3042 получ. 460.3030



4,5-бис(5-бромтиофен-3-ил)-2-(5-(3-октилтридецил)тиофен-2-ил)тиазол (109)

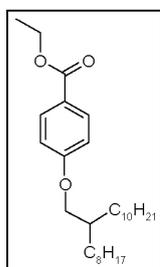
В колбу помещали 1,2-бис(5-бромо-3-тиенил)-2-хлорэтанон (**103**) (6.4 г, 16 ммоль), 5-(3-октилтридецил)тиофен-2-тиокарбоксамид (**105**) (7.0 г, 16 ммоль) и 5 мл изопропанола, продували аргоном, герметизировали и оставляли на ночь при 60°C. Ход реакции контролировали по ТСХ хлороформ гексан 4/1. Реакционную смесь выливали в воду и экстрагировали гексаном, остаток хроматографировали на 200 г силикагеля элюент хлороформ гексан 4/1. Получили масло 8,0 г, 64%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 0.90 (т, 6 H) 1.29 (м, 32 H) 1.69 (м, 2 H) 2.83 (м, 2 H) 6.77 (д, *J*=3.73 Гц, 1 H) 7.07 (д, *J*=1.53 Гц, 1 H) 7.26 (дд, *J*=3.29, 1.53 Гц, 2 H) 7.34 (д, *J*=3.73 Гц, 1 H) 7.41 (д, *J*=1.53 Гц, 1 H) HRMS выч. C₃₆H₄₉Br₂NS₄ M+H 784.1150, 786.1135 получ. 784.1168, 786.1147

5,8-дибромо-2-(5-(3-октилтридецил)тиофен-2-ил)дитиено[3',2':3,4;2'',3'':5,6]бенз[1,2-d]тиазол (112)



К раствору 4,5-бис(5-бромотиофен-3-ил)-2-[5-(3-октилтридецил)тиофен-2-ил]-1,3-тиазола (**109**) (3,00 г, 3,827 ммоль) в смеси CH₂Cl₂ (350 мл) и нитрометана (50 мл) прибавили безводный FeCl₃ (1,243 г, 7,654 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 3 часа при комнатной температуре, далее прибавили воду (200 мл), слои делили, водный слой экстрагировали CH₂Cl₂ (2 × 100 мл). Объединенные

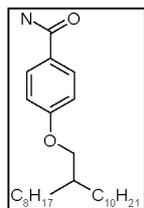
органические фазы промывали водой, сушили MgSO_4 , фильтровали и упаривали в вакууме. После хроматографической очистки получили 2,37 г (79.2%) целевого продукта. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.92 (м, 1H), 7.45 (м, 1H), 7.32 (д, $J = 4.1$ Гц, 1H), 6.82 (д, $J = 3.5$ Гц, 1H), 2.87 (т, 2H, $J = 4.0$ Hz), 1.73 (м, 3H), 1.31 (м, 38H), 0.91 (td, $J = 6.6, 3.6$ Гц, 6H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 160.37, 151.36, 146.10, 134.25, 132.07, 131.42, 130.35, 129.77, 128.26, 126.03, 125.58, 125.16, 124.92, 114.44, 113.51, 36.96, 35.61, 33.41, 31.95, 30.14, 29.74, 29.70, 29.40, 27.82, 26.60, 22.72, 14.15. Элементный анализ, рассчитано для $\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{Br}_2\text{NS}_4$ (%): C – 55.31, H – 6.06, N – 1.79, S – 16.40, Br – 20.44. Найдено (%): C – 55.43, H – 6.00, N – 1.69, S – 16.03, Br – 20.30.



Этил 4-((2-октилдодецил)окси)бензоат (120)

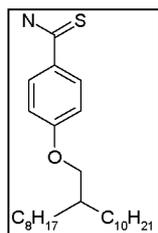
В колбу помещали этиловый эфир парагидроксибензойной кислоты (1) (10,0 г, 60 ммоль), 2-октилдодекан-1-ол (18,9 г, 63 ммоль), трифенилфосфин (19,7 г, 75 ммоль) и 200 мл ТГФ, после растворения всех компонентов смесь захлаживали до -45°C и прикапывали диизопропилазодикарбоксилат (16 г, 80 ммоль) и оставляли отогреться на охлаждающей бане до комнатной температуры на выходные, далее смесь разбавляли гексаном в 3 раза, выпавший осадок фильтровали, а полученный фильтрат после удаления растворителей хроматографировали на 300 г силикагеля, элюируя смесью 50% гексан 50% метилен, получили масло 16,0 г, выход 60% ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 0.89 (м, 6 H) 1.28 (м, 32 H) 1.80 (м, 1 H) 3.89 (д, $J = 5.59$ Гц, 2 H) 4.36 (q, $J = 7.13$ Гц, 2 H) 6.91 (д, $J = 8.88$ Гц, 2 H) 7.99 (д, $J = 8.88$ Гц, 2 H).

4-((2-октилдодецил)окси)бензамид (121)



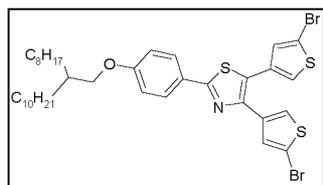
В автоклав на 250 мл помещали этил 4-((2-октилдодецил)окси)бензоат (3) (16.0 г, 36 ммоль), 150 мл конц. метанольного раствора аммиака. Полученную реакцию смесь выдерживали при 150°C 3 дня. Растворители отгоняли на вакууме, в остатке получали чистый карбоксамид 13,0 г, 87%. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 0.89 (м, 6 H) 1.28 (м, 32 H) 1.80 (м, 1 H) 3.89 (д, $J = 5.59$ Гц, 2 H) 5.95 (с, 2 H) 6.92 (д, $J = 8.77$ Гц, 2 H) 7.78 (д, $J = 8.77$ Гц, 2 H) ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 169.26, 162.59, 129.31, 124.89, 114.33,

71.13, 37.86, 31.92, 31.29, 30.00, 29.67, 29.64, 29.63, 29.58, 29.36, 29.33, 26.82, 22.69, 14.13.



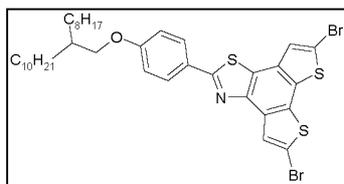
4-((2-октилдодецил)окси)бензтиоамид (105)

В колбу помещали 4-((2-октилдодецил)окси)бензамид (4) (13,0 г, 31 ммоль), реагент Лавессона (5) (13,8 г, 34 ммоль), ТГФ 200 мл и оставляли перемешиваться при 40°C на выходные, далее смесь разбавляли гексаном в 2,5 раза и всыпали туда 13 г силикагеля, перемешивали около 30 минут и флешивали на большом фильтре примерно на 300 г силикагеля (выливали реакцию смесь на фильтр), элюировали смесью 40% гексан 60% метилен, получили 3,9 г, выход 28% ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 0.89 (м, 6 H) 1.28 (м, 32 H) 1.80 (м, 1 H) 3.89 (д, J=5.59 Гц, 2 H) 5.95 (с, 2 H) 6.92 (д, J=8.75 Гц, 2 H) 7.78 (д, J=8.72 Гц, 2 H) HRMS выч. C₂₇H₄₇NOS M+nNa 456.3271 получ. 456.3262.



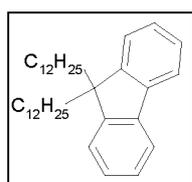
4,5-бис(5-бромтиофен-3-ил)-2-(4-((2-октилдодецил)окси)фенил)тиазол (108)

В колбу помещали 1,2-бис(5-бромо-3-тиенил)-2-хлорэтанон (103) (3,5 г, 8,7 ммоль), 4-((2-октилдодецил)окси)бензтиоамид (105) (3,86 г, 8,9 ммоль) и 5 мл изопропанола, продували аргоном, герметизировали и оставляли при 60°C на сутки. Ход реакции контролировали по ТСХ хлороформ гексан 4/1. Реакционную смесь выливали в воду и экстрагировали гексаном, остаток хроматографировали на 200 г силикагеля элюент хлороформ гексан 4\1. Получили масло 5,0 г, выход 73%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 0.90 (т, J=6.63 Гц, 6 H) 1.28 (с, 32 H) 1.82 (м, 1 H) 3.90 (д, J=5.59 Гц, 2 H) 6.96 (д, J=8.77 Гц, 2 H) 7.09 (д, J=1.53 Гц, 1 H) 7.26 (д, J=1.64 Гц, 1 H) 7.30 (д, J=1.53 Гц, 1 H) 7.43 (д, J=1.43 Гц, 1 H) 7.90 (д, J=8.66 Гц, 2 H) HRMS выч. C₃₇H₄₉Br₂NOS₃ M+nH 780.1398, 782.1376 получ. 780.1393, 782.1378



5,8-дибром-2-(4-((2-октилдодецил)окси)фенил)дитиено[3',2':3,4;2'',3'':5,6]бенз[1,2-d]тиазол (111)

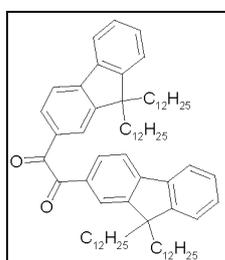
К раствору 4,5-бис(5-бромтиофен-3-ил)-2-(4-((2-октилдодецил)окси)фенил)тиазола (**108**) (1,413 г, 1,812 ммоль) в смеси дихлорметан (75 мл) нитрометан (25 мл) прибавили безводный хлорид железа (588 мг, 3,624 ммоль), перемешивали при комнатной температуре в течение ночи. Далее с интервалом 2-2,5 часа прибавили еще 5 порций по 300 мг хлорида железа до полной выработки исходного вещества (по ТСХ). Реакционную смесь вылили в воду (200 мл), слои разделили, органическую фазу фильтровали на фильтре Шотта через слой SiO₂ (3 см), фильтр промывали дихлорметаном до выхода продукта и упаривали на роторном испарителе досуха. К маслообразному остатку прибавили ацетон и еще раз упарили. Полученный твердый остаток промыли холодным ацетоном и высушили при комнатной температуре в вакууме. Выход 0,811 г (57%). Продукт дополнительно очищали колоночной хроматографией (d = 20 мм, L = 50 см, SiO₂ - гексан), элюент – гексан-хлороформ = 100:20. Загрязненные фракции отбросили, чистую фракцию упаривали и высушивали. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.89 (д, J = 8.6 Гц, 2H), 7.78 (с, 1H), 7.16 (с, 1H), 6.94 (д, J = 8.7 Гц, 2H), 3.93 (д, J = 5.6 Гц, 2H), 1.85 (м, 1H), 1.59 – 1.11 (м, 36H), 0.93 (м, 6H). ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 166.36, 161.66, 146.31, 131.70, 131.38, 129.90, 129.70, 128.70, 125.86, 125.77, 125.52, 125.02, 114.81, 114.19, 113.30, 71.17, 37.98, 31.97, 31.38, 30.10, 29.75, 29.72, 29.68, 29.42, 26.93, 22.74, 14.18. Элементный анализ, рассчитано для C₃₇H₄₇Br₂NOS₃ (%): С – 57.14, Н – 6.09, N – 1.80, S – 12.37, Br – 20.55. Найдено (%): С – 55.22, Н – 6.23, N – 1.75, S – 12.34, Br – 20.55.



9,9-дидодецил-9H-флуорен (174)

В токе аргона колбу помещали 9H-флуорен (**173**) (30,0 г, 180 ммоль), тетрагидрофуран 200 мл, реакционную смесь охлаждали до -60°C и прикапывали 2М раствор лития диизопропиламида (400 ммоль) в ТГФ/Гептан/Этилбензол (Aldrich), выдерживали 20 минут и прикапывали 1-бромододекан (94,5 г, 380 ммоль) в 60 мл тетрагидрофурана. Затем реакционной

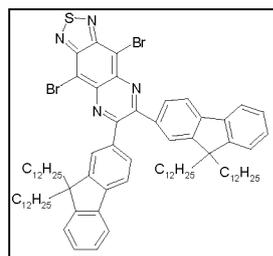
смеси дали медленно отогреться до комнатной температуры и оставляли перемешиваться на ночь, полученную реакционную смесь выливали в насыщенный раствор хлористого аммония и экстрагировали гексаном 2x200 мл, органическую фазу несколько раз промывали водой, сушили сульфатом натрия и упаривали в вакууме. Полученный остаток очищали на флешхроматографии (Biotage SP1) элюэнт градиент 100% гексан до 70% гексан 30% хлористый метилен. Получили масло 85 г, выход 94%. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 7.74–7.67, (м, 2H), 7.37–7.27 (м, 6H), 2.01–1.91 (м, 4H), 1.35–0.99 (м, 40H), 0.88 (т, $J = 6.8$ Гц, 6H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3 , δ , ppm): 150.8, 141.3, 127.1, 126.8, 123.0, 119.8, 77.5, 77.2, 76.8, 55.1, 40.5, 32.1, 30.2, 29.8, 29.7, 29.5, 29.4, 23.9, 22.8, 14.3.



1,2-бис(9,9-дидодецил-9H-флуорен-2-ил)этан-1,2-дион (177)

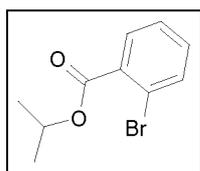
В трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную небольшой механической мешалкой, термометром и капельной воронкой помещали (11,0 г, 82 ммоль) хлорида алюминия и 20 мл абсолютного 1,2-дихлорэтана. К полученной суспензии, охлажденной до -30°C (при меньшей температуре замерзает дихлорэтан), по каплям добавляли раствор оксалилхлорида (3,14 г, 25 ммоль) в 5 мл абсолютного 1,2-дихлорэтана, перемешивали 5 мин., затем при интенсивном перемешивании вливали за раз раствор 9,9-дидодецил-9H-флуорена (**174**) (20 г, 41 ммоль) в сухого пиридина (3.26 г, 41 ммоль) и 20 мл абсолютного 1,2-дихлорэтана (температура поднималась почти до 0°C), ждали, пока температура упадет до -10°C , охлаждающую баню убрали и дали смеси отогреться до $+5^\circ\text{C}$, выдерживали при этой температуре около часа и выливали в 100 г колотого льда и экстрагировали 3x100 мл хлористым метиленом. Органический экстракт промывали водой, высушивали над сульфатом натрия, органические растворители удаляли в вакууме. Остаток очищали флешхроматографией (Biotage SP1) с градиентным элюированием 100% гексан до 80% гексан 20% этилацетат. Получили 10,3 г, выход 24 % вязкого желтого масла. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.09 (с, 2H), 7.89 (дд, $J = 7.9$, 1.1 Гц, 2H), 7.76 (д, $J = 7.8$ Гц, 4H), 7.44–7.33 (м, 6H), 2.08–1.94 (м, 8H), 1.32–1.00 (м, 80H), 0.87 (т, $J = 6.8$ Гц, 12H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3 , δ , ppm): 195.3,

152.5, 151.7, 148.0, 139.5, 132.0, 130.7, 129.2, 127.3, 123.6, 123.3, 121.2, 119.9, 77.5, 77.2, 76.8, 55.6, 40.3, 32.1, 30.1, 29.8, 29.7, 29.5, 29.4, 24.0, 22.8, 14.3.



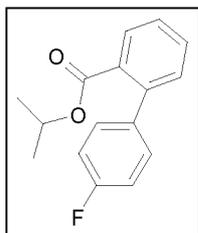
4,9-дибром-6,7-бис(9,9-дидодецил -9Н-флуорен-3-ил)[1,2,5]тиадиазоло [3,4-г] хиноксалин (180)

В стеклянную бомбу поместили 1,2-бис (9,9-дидодецил -9Н-флуорен-2-ил) этан-1,2-дион (**177**) (7,00 г, 6,6 ммоль) 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазол-5,6-диамина (**80**) (2,56 г, 7,9 ммоль) уксусную кислоту 100 мл, диоксан 60 мл. Продували реакционную массу аргоном и помещали при перемешивании на силиконовую баню при температуре 125°C на ночь. Полученную реакционную массу упаривали, а остаток очищали на флешхроматографии (Biotage SP1) элюэнт градиент 100% гексан до 70% гексан 30% хлористый метилен. Получили очень вязкое малиновое масло 7,1 г, выход 80%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.89-7.81 (м, 4H), 7.73-7.65 (м, 4H), 7.37–7.30 (м, 6H), 1.94-1.80 (м, 8H), 1.32–1.00 (м, 80H), 0.87 (т, J = 6.8 Гц, 12H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃, δ ppm): 156.43, 152.34, 151.56, 150.85, 143.60, 140.01, 136.13, 136.40, 129.46, 128.03, 126.96, 125.02, 122.15, 120.48, 119.62, 113.67, 55.20, 40.25, 31.92, 30.00, 29.68, 29.69, 29.47, 29.36, 24.00, 22.60, 14.11 Вычислено, %: C₈₂H₁₁₄Br₂N₄S: C, 73.08; H, 8.53; N, 4.16; S, 2.38; Br, 11.86. Найдено, %: C, 73.00; H, 8.44; N, 4.14; S, 2.17; Br, 11.65.



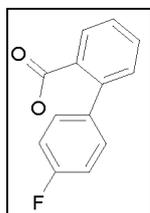
Изопропил-2-бромбензоат (166)

В колбу загрузили 2-бромбензойной кислоты (150 г, 746 ммоль) пропан-2-ола (896 г, 15 моль) и, поддерживая температуру реакционной смеси 0-5°C, прикапывали тионилдихлорида (177 г, 1,5 моль), далее смесь оставляли отогреться и перемешиваться на ночь, затем растворители удаляли в вакууме, а темный остаток пропускали через подушку силикагеля. Получилось желтое масло 175 г, выход 96 %. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.75 (дд, J = 7.5, 1.9 Гц, 1H), 7.65 (дд, J = 7.8, 1.2 Гц, 1H), 7.37 (td, J = 7.5, 1.2 Гц, 1H), 7.32 (td, J = 7.5, 1.9 Гц, 1H), 5.30 (дт, J = 12.5, 6.3 Гц, 1H), 1.41 (д, J = 6.3 Гц, 6H). ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 165.92, 134.18, 133.12, 132.22, 130.99, 127.12, 121.35, 69.47, 21.84.



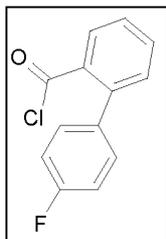
Изопропиловый эфир фторбифенил-4'-2-карбоновой кислоты (167a)

В токе аргона в колбу поместили изопропил-2-бромбензоат (166) (16,5 г, 68 ммоль) (4-фторфенил) бороновую кислоту (10.6 г, 76 ммоль), диоксан 100 мл и раствор карбоната натрия (16.5 г, 155 ммоль) в воде мл, продули аргон 20 минут, добавили $\text{PdCl}_2 \cdot \text{dppf}$ (1.2 г, ммоль), выдержали при 90°C и перемешивании 8 часов. Далее реакционную смесь разбавили эфиром мл, органический слой отделили, промыли водой 2x100 мл и упаривали в вакууме, остаток хроматографировали на флешхроматографии (Biotage SP1) элюент хлороформ. Получили 15 г, выход 86 %. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.84 (дд, $J = 7.6, 1.2$ Гц, 1H), 7.52 (дд, $J = 7.6, 1.2$ Гц, 1H), 7.44 (td, $J = 7.6, 1.2$ Гц, 1H), 7.38 – 7.25 (м, 3H), 7.17 – 7.06 (м, 2H), 5.13 – 4.92 (м, 1H), 1.08 (д, $J = 6.3$ Гц, 6H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 168.17, 163.51, 161.07, 141.22, 137.63, 131.79, 131.02, 130.64, 130.12, 130.04, 129.74, 127.33, 115.00, 114.79, 68.63, 67.11, 21.43. ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -115.72.

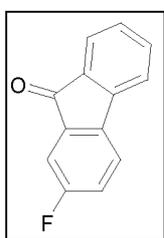


Фторбифенил-4'-2-карбоновая кислота (167)

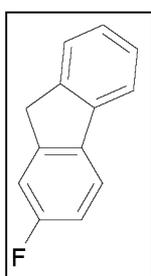
В колбу помещали гидроксид лития (5,6 г, 232 ммоль) гидроксид калия (13,0 г, 232 ммоль) воды 100 мл тетрагидрофурана 50 мл изопропилового эфира фторбифенил-4'-2-карбоновой кислоты (167a) (15,0 г, 58 ммоль) и выдерживали при интенсивном кипении 4 часа. Органические растворители отгоняли в вакууме, а остаток при интенсивном перемешивании подкисляли конц. соляной кислотой до pH~2. Реакционную смесь выдерживали при перемешивании 2 часа для формирования осадка и отфильтровывали, осадок промывали водой 3x150 мл и сушили в вакууме, получили 12,0 г, выход 95%. ^1H ЯМР (400 МГц, DMSO) δ 12.83 (с, 1H), 7.76 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.63 – 7.53 (м, 1H), 7.47 (д, $J = 7.5$ Гц, 1H), 7.42 – 7.31 (м, 3H), 7.23 (т, $J = 8.8$ Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, DMSO) δ 169.87, 163.30, 160.88, 140.52, 137.75, 137.72, 132.57, 131.44, 131.00, 130.76, 130.68, 129.70, 127.88, 115.47, 115.25. ^{19}F ЯМР (376 МГц, DMSO) δ -115.80.

Фторбифенил-4'-2-карбонил хлорид (167b)

В колбу помещали фторбифенил 4'-2-карбоновую (4) кислоту (12,0 г, 55 ммоль), хлороформ 100 мл, тионилхлорид (19,8 г, 166 ммоль), перемешивали 5 минут, добавляли 2 капли диметилформамида и нагревали до кипения и кипятили 4 часа. Реакционную массу упаривали, получали темное масло 13,0 г, выход 99%. Использовали в следующей стадии без дополнительной чистки. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.15 (м, 2 Н) 7.32 (м, 2 Н) 7.40 (дд, $J=7.58$, 0.86 Гц, 1 Н) 7.53 (м, 1 Н) 7.64 (td, $J=7.52$, 1.22 Гц, 1 Н) 8.06 (дд, $J=7.89$, 0.92 Гц, 1 Н)

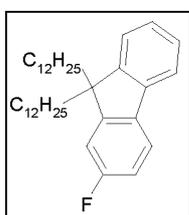
**2-фтор-9H-флуорен-9-он (169)**

В колбу добавляли фторбифенил-4'-2-карбонил хлорид (**167b**) (13,0 г, 55 ммоль), метилен хлорид 200 мл, охлаждали до -5°C и порциями при перемешивании вносили хлористый алюминий (8,9 г, 67 ммоль), перемешивали 2 часа при комнатной температуре и затем еще 3 часа при 40°C . Реакционную массу выливали в подкисленный лед с водой, экстрагировали метиленом, органическую фазу отделяли, сушили сульфатом натрия и упаривали в вакууме, остаток очищали флешхроматографией (Biotage SP1) элюэнт хлороформ/гексан 4/1. Получили желтые кристаллы 9,6 г, выход 87%. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.17 (м, 1 Н) 7.28 (м, 1 Н) 7.34 (дд, $J=7.27$, 2.38 Гц, 1 Н) 7.49 (м, 3 Н) 7.66 (д, $J=7.21$ Гц, 1 Н) ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 192.48, 164.78, 162.30, 143.89, 140.16, 136.34, 135.05, 134.31, 128.74, 124.59, 121.64, 121.56, 120.95, 120.72, 120.12, 112.04, 111.80. ^{19}F ЯМР (471 МГц, CDCl_3) δ -111.68.

**2-фтор-9H-флуорен (171)**

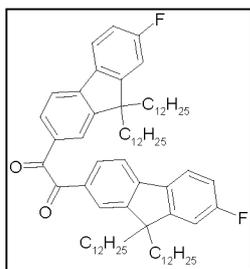
В колбу помещали 2-фтор-9H-флуорен-9-он (**169**) (30 г, 151 ммоль), диэтиленгликоль 600 мл, гидрат гидразина (38 г, 757 ммоль), перемешивали 10 минут при комнатной температуре, затем выдерживали при 80°C 2 часа и затем еще 1 час при температуре кипения, охлаждали до комнатной температуры и приливали за раз раствор гидроксида калия (43 г, 757 ммоль) в воде 70 мл, реакционную массу кипятили 2,5 часа, продукт частично возгонялся и оседал в виде игл на холодных частях прибора

и в холодильнике (следить, может забить холодильник). Далее смесь охлаждали до комнатной температуры и выливали при перемешивании в ледяную воду 1 литр, перемешивали 20 минут и полученный осадок фильтровали. Получили 27,7 г, выход 99% вещества, не требующего какой-либо очистки. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 3.90 (с, 2 H) 7.11 (м, 1 H) 7.30 (м, 2 H) 7.41 (т, $J=7.46$ Гц, 1 H) 7.56 (д, $J=7.46$ Гц, 1 H) 7.74 (м, 2 H) ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 163.61, 161.18, 145.35, 145.26, 143.00, 142.99, 140.89, 137.75, 137.73, 126.92, 126.41, 125.01, 120.76, 120.67, 119.57, 114.05, 113.82, 112.43, 112.21, 37.00, 36.98. ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -115.77



9,9-дидодецил-2-фтор-9H-флуорен (175)

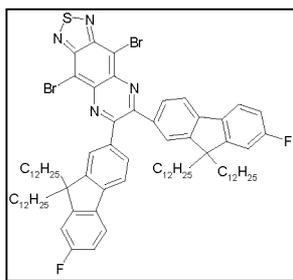
В токе аргона колбу помещали 2-фтор-9H-флуорен (**171**) (29,0 г, 158 ммоль), тетрагидрофуран 150 мл, реакционную смесь охлаждали до -60°C и прикапывали 2М раствор лития диизопропиламида (346 ммоль) в ТГФ/Гептан/Этилбензол (Aldrich), выдерживали 20 минут и прикапывали 1-бромододекан (86 г, 346 ммоль) в 60 мл тетрагидрофурана. Затем реакционной смеси дали медленно отогреться до комнатной температуры и оставляли перемешиваться на ночь, полученную реакционную смесь выливали в насыщенный раствор хлористого аммония и экстрагировали гексаном 2x200 мл, органическую фазу несколько раз промывали водой, сушили сульфатом натрия и упаривали в вакууме. Полученный остаток очищали на флешхроматографии (Biotage SP1) элюэнт градиент 100% гексан до 70% гексан 30% хлористый метилен. Получили масло 78 г, выход 95%. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 0.63 (с, 4 H) 0.89 (м, 6 H) 0.98-1.34 (м, 40 H) 1.95 (м, 4 H) 7.04 (м, 2 H) 7.32 (м, 4 H) 7.64 (м, 2 H) ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , δ ppm): 164.00, 161.56, 153.16, 150.46, 140.27, 137.07, 126.84, 126.68, 122.80, 120.62, 120.53, 119.32, 113.88, 113.66, 110.27, 110.05, 55.26, 40.37, 31.92, 29.98, 29.61, 29.55, 29.34, 29.26, 23.68, 22.69, 14.13. ^{19}F ЯМР (282 МГц, CDCl_3 , δ ppm): -115.08 (s).



1,2-бис(9,9-дидодецил-7-фтор-9H-флуорен-2-ил)этан-1,2-дион (178)

В трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную магнитной мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещали (10,4 г, 78 ммоль) хлорида алюминия и 20 мл абсолютного 1,2-дихлорэтана. К полученной суспензии, охлажденной до -30°C (при меньшей температуре замерзал дихлорэтан), по каплям добавляли раствор оксалилхлорида (2,64 г, 21 ммоль) в 5 мл абсолютного 1,2-дихлорэтана, перемешивали 5 минут, затем при интенсивном перемешивании вливали за раз раствор 9,9-дидодецил-2-фтор-9H-флуорена (175) (18 г, 35 ммоль) в сухого пиридина (2,74 г, 35 ммоль) и 17 мл абсолютного 1,2-дихлорэтана (температура поднималась почти до 0°C), ждали, пока температура упадет до -5°C , охлаждающую баню убирали и давали смеси отогреться до 10°C , выдерживали при этой температуре около часа и выливали в 100 г колотого льда и экстрагировали 3x100 мл хлористым метиленом. Органический экстракт промывали водой, высушивали над сульфатом натрия, органические растворители удаляли в вакууме. Остаток очищали флешхроматографией (Biotage SP1) с градиентным элюированием 100% гексан до 80% гексан 20% этилацетат. Получили 7,2 г, выход 38 % вязкого желтого масла. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ ppm): 0.61 (с, 8H), 0.88 (м, 12H), 0.98-1.35 (м, 80H), 2.00 (м, 8H), 7.09 (м, 4H), 7.72 (м, 4H), 7.90 (д, $J=7.95$ Гц, 2H), 8.08 (с, 2H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , δ ppm): 194.97, 164.91, 162.94, 155.05, 154.99, 151.40, 146.99, 135.39, 131.53, 130.81, 123.34, 122.41, 122.34, 119.46, 114.74, 114.56, 110.64, 110.46, 55.73, 55.72, 40.11, 31.92, 29.90, 29.62, 29.56, 29.35, 29.29, 23.78, 22.70, 14.13. ^{19}F ЯМР (282 МГц, CDCl_3 , δ ppm): -111.25 (s).

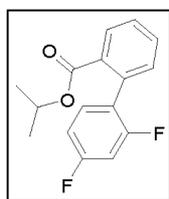
4,9-дибром-6,7-бис(9,9-дидодецил-7-фтор-9H-флуорен-3-ил)[1,2,5]тиадиазоло [3,4-g] хиноксалин (181)



В стеклянную бомбу помещали 1,2-бис (9,9-дидодецил-7-фтор-9Н-флуорен-2-ил) (**178**) (6,35 г, 58 ммоль) этан-1,2-дион 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазол-5,6-диамина (**80**) (2,45 г, 7,6 ммоль) уксусную кислоту 100 мл, диоксан 60 мл. Продували

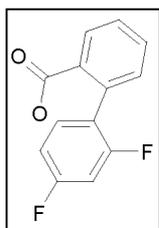
реакционную массу аргоном и помещали при перемешивании на силиконовую баню при температуре 125°C на ночь. Полученную реакционную массу упаривали, а остаток очищали на флешхроматографии (Biotage SP1) элюэнт градиент 100% гексан до 70% гексан 30% хлористый метилен. Получили очень вязкое малиновое масло, 7,0 г, выход 67%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, δ ppm): 0.66 (м, 8H), 0.87 (м, 12H), 1.02 (с, 8H), 0.98-1.35 (м, 80H), 1.86 (т, J=8.19 Гц, 8H), 7.05 (м, 4H), 7.64 (м, 4H), 7.83 (д, J=8.44 Гц, 4H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃, δ ppm): 164.35, 162.39, 156.25, 154.16, 154.10, 152.36, 150.65, 142.77, 138.10, 136.20, 135.96, 129.62, 124.93, 121.60, 121.53, 119.35, 114.38, 114.20, 113.73, 110.45, 110.27, 55.46, 55.45, 40.23, 31.91, 29.70, 29.68, 29.66, 29.64, 29.36, 23.94, 22.68, 14.11. ¹⁹F ЯМР (282 МГц, CDCl₃, δ ppm): -112.94 (s).

Изопропиловый эфир 2',4'-дифторбифенил-2-карбоновой кислоты (**168a**)



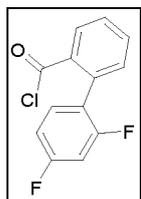
В токе аргона в колбу помещали изопропиловый 2-бромбензоат (2) (15,0 г, 62 ммоль) (2,4-дифторфенил) бороновую кислоту (12,6 г, 80 ммоль), диоксан 120 мл и раствор карбоната натрия (5,0 г, 142 ммоль) в воде 80 мл, продували аргон 20 минут, добавляли PdCl₂*dppf (1.5 г) и

выдерживали при 90°C и перемешивании 8 часов. Далее реакционную смесь разбавляли эфиром 200 мл, органический слой отделяли, промывали водой 2x100 мл и упаривали в вакууме, остаток хроматографировали на флешхроматографии (Biotage SP1) элюэнт хлороформ. Получили 15 г, выход 88% ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 8.00 (дд, J = 7.8, 1.2 Гц, 1H), 7.58 (td, J = 7.5, 1.4 Гц, 1H), 7.49 (td, J = 7.6, 1.3 Гц, 1H), 7.37 – 7.23 (м, 2H), 7.01 – 6.84 (м, 2H), 5.18 – 4.98 (м, 1H), 1.15 (д, J = 6.3 Гц, 6H). ¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃) δ -111.49, -111.73.



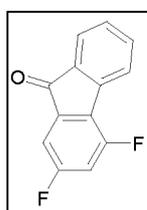
2', 4'-дифторбифенил-2-карбоновая кислота (168)

В колбу помещали гидроксид лития (15,2 г, 635 ммоль) гидроксид калия (35,6 г, 635 ммоль) воды 150 мл, тетрагидрофурана 100 мл, изопропиловый эфир 2', 4'-дифторбифенил-2-карбоновой кислоты (168a) (41 г, 159 ммоль) и выдерживали при интенсивном кипении 4 часа. Органические растворители отгоняли в вакууме, а остаток при интенсивном перемешивании подкисляли конц. соляной кислотой до pH ~2. Реакционную смесь выдерживали при перемешивании 2 часа для формирования осадка. Отфильтровывали осадок, промывали водой 3x150 мл и сушили в вакууме, получили 33,0 г, выход 96 %. ¹H ЯМР (400 МГц, DMSO) δ 8.44 – 8.28 (м, 2H), 8.20 (д, J = 7.9 Гц, 1H), 7.99 – 7.87 (м, 1H), 7.65 (т, J = 7.6 Гц, 1H), 7.35 (дд, J = 9.5, 2.5 Гц, 1H), 7.26 (td, J = 8.7, 2.6 Гц, 1H). ¹³C ЯМР (101 МГц, DMSO) δ 164.50, 162.03, 160.44, 152.16, 152.03, 135.90, 134.26, 130.18, 129.58, 126.19, 126.09, 123.00, 120.31, 115.07, 112.89, 112.67, 105.18, 104.93. ¹⁹F ЯМР (282 МГц, CDCl₃) δ -109.17, -109.25



2',4'-дифторбифенил-2-карбонил хлорид (168b)

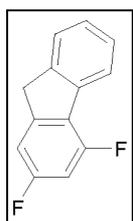
В колбу помещали 2',4'-дифторбифенил-2-карбоновую кислоту (168) (25,0 г, 106 ммоль), хлороформ 200 мл, тионилхлорид (38,0 г, 320 ммоль), перемешивали 5 минут, добавляли 2 капли диметилформаида, нагревали до кипения и кипятили 4 часа. Реакционную массу упаривали, получили темное масло 27,0 г, выход 100 %. Использовали в следующей стадии без дополнительной очистки. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 6.90 (м, 1 H) 6.98 (м, 1 H) 7.27 (м, 1 H) 7.38 (д, J=7.70 Гц, 1 H) 7.57 (м, 1 H) 7.69 (м, 1 H) 8.21 (д, J=7.95 Гц, 1 H)



2,4-дифтор-9H-флуорен-9-он (170)

В колбу добавляли 2',4'-дифторбифенил-2-карбонил хлорид (168b) (27,0 г, 107 ммоль) метилен хлорид 350 мл, охлаждали до -5°C и порциями при перемешивании вносили хлористый алюминий (17,1 г, 128 ммоль), далее перемешивали 2 часа при комнатной температуре и затем еще 3 часа при 40°C. Реакционную массу выливали в подкисленный лед с водой, экстрагировали метиленом, органическую фазу отделяли, сушили сульфатом натрия и упаривали в вакууме, остаток очищали флешхроматографией (Biotage

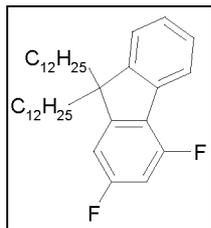
SP1) элюэнт хлороформ/гексан 4/1. Получили желтые кристаллы 22 г, выход 95%. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) 6.92 (м, 1 H) 7.19 (дд, $J=6.60$, 1.96 Гц, 1 H) 7.29 (м, 1 H) 7.51 (td, $J=7.52$, 0.98 Гц, 1 H) 7.65 (дд, $J=16.63$, 7.46 Гц, 2 H) ^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ 191.20, 164.60, 164.52, 162.58, 162.50, 158.55, 158.46, 156.51, 156.42, 141.15, 137.71, 137.66, 137.64, 137.60, 135.67, 135.46, 133.73, 133.71, 128.91, 126.21, 126.19, 126.09, 126.07, 124.83, 123.70, 123.67, 123.67, 110.08, 109.89, 109.87, 109.68, 108.47, 108.45, 108.29, 108.26. ^{19}F ЯМР (471 МГц, CDCl_3) δ -107.32, -107.33, -107.35, -107.37, -115.11, -115.13, -115.15.



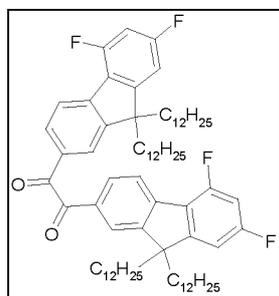
2,4-дифтор-9H-флуорен (172)

В колбу помещали 2,4-дифтор-9H-флуорен-9-он (15) (23 г, 106 ммоль), диэтиленгликоль 600 мл, гидрат гидразина (26,6 г, 532 ммоль), перемешивали 10 минут при комнатной температуре, затем выдерживали при 80°C 2 часа и затем еще 1 час при температуре кипения, охлаждали до комнатной температуры и приливали за раз раствор гидроксида калия (29,8 г, 532 ммоль) в воде мл и реакционную массу кипятили 2,5 часа, немного вещества возгонялось и оседало в виде игл на холодных частях прибора и в холодильнике (ЯМР спектр показывал, что вещество не является целевым продуктом). Далее смесь охлаждали до комнатной температуры и выливали при перемешивании в ледяную воду, перемешивали 20 минут и полученный осадок фильтровали. Полученный сырой продукт (содержал близкоидущую примесь) очищали флешхроматографией (Biotage SP1) градиентное элюирование с гексан/хлороформ 90/10 до гексан/хлороформ 50/50, отбирали наиболее чистые по ЯМР фракции. Получили 16,4 г, выход 76%. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 3.93 (с, 2 H) 6.85 (м, 1 H) 7.07 (д, $J=7.95$ Гц, 1 H) 7.33 (т, $J=7.40$ Гц, 1 H) 7.42 (т, $J=7.46$ Гц, 1 H) 7.54 (д, $J=7.46$ Гц, 1 H) 7.93 (д, $J=7.58$ Гц, 1 H) ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 163.40, 163.29, 160.94, 160.84, 159.19, 159.06, 156.69, 156.56, 147.12, 147.05, 146.95, 142.24, 142.22, 138.20, 138.17, 127.24, 126.63, 125.24, 125.09, 124.64, 122.95, 122.89, 108.41, 108.37, 108.18, 108.14, 102.71, 102.47, 102.44, 102.20, 37.70. ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -112.68, -112.69, -116.90, -116.91.

9,9-дидодецил-2,4-дифтор-9H-флуорен (176)



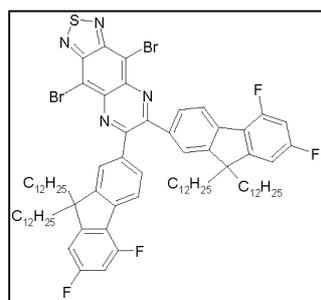
В токе аргона колбу помещали 2,4-дифтор-9H-флуорен (**172**) (16,4 г, 81 ммоль) тетрагидрофуран 200 мл, реакционную смесь охлаждали до -60°C и прикапывали 2М раствор лития диизопропиламида (178 ммоль) в ТГФ/Гептан/Этилбензол (Aldrich), выдерживали 20 минут и прикапывали 1-бромододекан (44,4 г, 178 ммоль) в 50 мл тетрагидрофурана. Затем реакционной смеси дали медленно отогреться до комнатной температуры и оставили перемешиваться на ночь, полученную реакционную смесь выливали в насыщенный раствор хлористого аммония и экстрагировали гексаном 2x200 мл, органическую фазу несколько раз промывали водой, сушили сульфатом натрия и упаривали в вакууме. Полученный остаток очищали на флешхроматографии (Biotage SP1) элюэнт градиент 100% гексан до 70% гексан 30% хлористый метилен. Получили масло, которое через 3 недели кристаллизовалось, 42 г, выход 96 %. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 0.61 (с, 4 H) 0.88 (д, $J=6.48$ Гц, 8 H) 0.98-1.34 (м, 40 H) 1.94 (м, 4 H) 6.79 (м, 1 H) 6.87 (д, $J=7.82$ Гц, 1 H) 7.30 (д, $J=19.07$ Гц, 3 H) 7.85 (д, $J=6.60$ Гц, 1 H) ^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ 163.53, 163.45, 161.56, 161.48, 158.85, 158.74, 156.84, 156.73, 155.24, 155.18, 155.12, 149.78, 149.77, 137.63, 137.61, 127.21, 126.94, 124.40, 124.31, 122.79, 122.75, 122.51, 106.25, 106.22, 106.07, 106.04, 102.60, 102.41, 102.20, 56.41, 40.50, 33.97, 32.89, 31.94, 29.93, 29.67, 29.63, 29.57, 29.55, 29.49, 29.39, 29.36, 29.26, 28.82, 28.23, 23.65, 22.71, 14.13. ^{19}F ЯМР (471 МГц, CDCl_3) δ -111.77, -111.79, -111.81, -111.82, -116.82, -116.83, -116.85.



1,2-бис(9,9-дидодецил-5,7-дифтор-9H-флуорен-3-ил)этан-1,2-дион (179)

В трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную магнитной мешалкой, термометром и капельной воронкой поместили (10,46 г, 79 ммоль) хлорида алюминия и 35 мл абсолютного 1,2-дихлорэтана. К полученной суспензии, охлажденной до -30°C (при меньшей температуре замерзает дихлорэтан), по каплям добавили раствор оксалилхлорида (2,65 г, 21 ммоль) в 5 мл абсолютного 1,2-дихлорэтана, перемешивали 5 минут, затем при интенсивном перемешивании вливали за раз раствор 9,9-дидодецил-2,4-

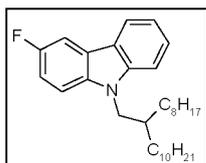
дифтор-9H-флуорена (**176**) (18,8 г, 35 ммоль) в сухого пиридина (2,76 г, 35 ммоль) и 30 мл абсолютного 1,2-дихлорэтана (температура поднималась почти до 0°C), после добавления охлаждающую баню заменяли на баню с температурой 10°C, выдерживали 30 минут и затем дали смеси отогреться до 15°C, выдерживали при этой температуре около 30 минут, выливали в 100 г колотого льда и экстрагировали 3x100 мл хлористым метиленом. Органический экстракт промывали водой, высушивали над сульфатом натрия, органические растворители удаляли в вакууме. Остаток очищали флешхроматографией (Biotage SP1) с градиентным элюированием 100% гексан до 80% гексан 20% этилацетат, отсекали первую и последнюю фракции. Получили 8,8 г, выход 44 % вязкого желтого масла. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 0.60 (м, 8 H) 0.88 (м, 13 H) 0.98-1.35 (м, 80 H) 2.00 (м, 8 H) 6.83 (td, *J*=9.32, 1.77 Гц, 2 H) 6.93 (дд, *J*=8.01, 1.90 Гц, 2 H) 7.92 (м, 4 H) 8.07 (с, 2 H) ¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ 194.78, 164.87, 164.79, 162.87, 162.79, 159.71, 159.61, 157.68, 157.57, 156.70, 156.65, 150.80, 144.13, 131.55, 131.05, 123.12, 122.99, 122.90, 122.79, 122.75, 106.68, 106.50, 103.23, 103.02, 102.83, 56.81, 40.23, 31.91, 31.60, 29.83, 29.61, 29.54, 29.34, 29.26, 23.74, 22.69, 14.11. ¹⁹F ЯМР (471 МГц, CDCl₃) δ -107.72, -107.74, -107.75, -107.77, -114.26, -114.28, -114.29.



4,9-дибром-6,7-бис(9,9-дидодецил-5,7-дифтор-9H-флуорен-3-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-g] хиноксалин (**182**)

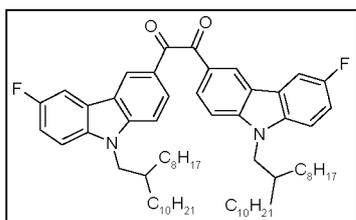
В стеклянную бомбу помещали 1,2-бис(9,9-дидодецил-5,7-дифтор-9H-флуорен-3-ил)этан-1,2-дион (**179**) (8,83 г, 7,8 ммоль), 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазол-5,6-диамина (10) (3,14 г, 9.7 ммоль) уксусную кислоту 100 мл диоксан 60 мл. Продували реакционную массу аргоном и помещали при перемешивании на силиконовую баню при температуре 125°C на ночь. Полученную реакционную массу упаривали, а остаток очищали на флешхроматографии (Biotage SP1) элюент градиент 100% гексан до 70% гексан 30% хлористый метилен, отсекали первую и последнюю фракции. Получили очень вязкое малиновое масло, 8.0 г, выход 58 %. ¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ 7.88 – 7.81 (м, 6H), 6.90 (дд, *J* = 8.0, 2.0 Гц, 2H), 6.82 (td, *J* = 9.4, 2.0 Гц, 2H), 1.98 – 1.79 (м, 8H), 1.40 – 0.94 (м, 80H), 0.93 – 0.82 (м, 12H), 0.79 – 0.56 (м,

8H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ 164.22, 164.14, 162.23, 162.15, 159.24, 159.14, 157.22, 157.12, 156.05, 155.94, 155.89, 155.87, 155.82, 152.36, 150.06, 139.95, 139.92, 138.01, 136.38, 129.89, 124.59, 123.58, 123.56, 123.46, 123.44, 122.70, 122.66, 113.87, 106.54, 106.36, 103.03, 102.84, 102.63, 56.55, 40.34, 32.06, 31.92, 29.92, 29.68, 29.64, 29.63, 29.38, 29.36, 29.20, 23.91, 22.69, 14.12. ^{19}F ЯМР (471 МГц, CDCl_3) δ -109.56, -115.08.



3-фтор-9-(2-октилдодецил)-9H-карбазол (183)

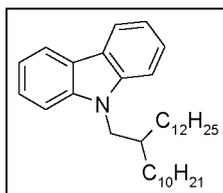
3-фтор-9H-карбазол (**154**) (14,0 г, 76 ммоль) растворили в 150 мл ДМСО и затем порциями прибавили 60% гидрид натрия в минеральном масле (4,5 г, 113 ммоль), перемешивали при комнатной температуре 30 минут и затем медленно прикапывали 9-(бромметил)нонадекан (40 г, 95 ммоль) и оставляли перемешиваться на ночь при комнатной температуре. Далее смесь выливали в воду и экстрагировали гексаном (2x200 мл), растворитель отгоняли, полученное масло хроматографировали на силикагеле (300 г) элюент чистый гексан. Получили бесцветное масло 30,1 г, выход 76 %. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.05 (д, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.76 (дд, $J = 8.9, 2.5$ Гц, 1H), 7.48 (td, $J = 8.0, 0.8$ Гц, 1H), 7.39 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.31 (дд, $J = 8.9, 4.2$ Гц, 1H), 7.26 – 7.16 (м, 2H), 4.15 (д, $J = 7.4$ Гц, 2H), 2.11 (м, 1H), 1.46 – 1.14 (м, 32H), 0.91 (т, $J = 6.7$ Гц, 6H). ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -125.60.



Бис[6-фтор-9-(2-октилдодецил)-9H-карбазол-3-ил]этан-1,2-дион (184)

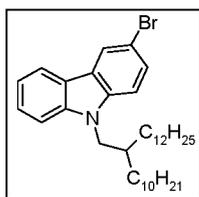
В трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную магнитной мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещали (10,46 г, 79 ммоль) хлорида алюминия и 35 мл абсолютного 1,2-дихлорэтана. К полученной суспензии, охлажденной до -30°C (при меньшей температуре замерзал дихлорэтан), по каплям добавляли раствор оксалилхлорида (2,65 г, 21 ммоль) в 5 мл абсолютного 1,2-дихлорэтана, перемешивали 5 минут, затем при интенсивном перемешивании вливали за раз раствор 3-фтор-9-(2-октилдодецил)-9H-карбазол (**183**) (18.2 г, 35 ммоль) в сухого пиридина (2,76 г, 35 ммоль) и 30 мл абсолютного 1,2-дихлорэтана (температура поднималась почти до

0°C), после добавления охлаждающую баню смеси отогреться до 15°C, выдерживали при этой температуре около 30 минут, выливали в 100 г колотого льда и экстрагировали 3x100 мл хлористым метиленом. Органический экстракт промывали водой, высушивали над сульфатом натрия, органические растворители удаляли в вакууме. Остаток очищали флешхроматографией (Biotage SP1) с градиентным элюированием 100% гексан до 80% гексан 20% этилацетат, отсекали первую и последнюю фракции. Получили 11,1 г, выход 57 % вязкого желтого масла. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.75 (с, 2H), 8.25 (дд, $J = 8.7, 1.3$ Гц, 2H), 7.77 (дд, $J = 8.5, 2.4$ Гц, 2H), 7.46 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H), 7.36 (дд, $J = 8.9, 4.0$ Гц, 2H), 7.29 – 7.20 (м, 2H), 4.19 (д, $J = 7.3$ Гц, 4H), 2.18 – 2.04 (м, 2H), 1.47 – 1.13 (м, 64H), 0.96 – 0.82 (м, 12H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 155.99, 141.73, 137.30, 126.10, 123.17, 122.30, 120.49, 118.62, 113.35, 113.10, 109.44, 109.35, 109.23, 106.01, 105.78, 47.95, 37.96, 31.93, 29.92, 29.66, 29.59, 29.53, 29.37, 29.33, 26.59, 22.70, 14.12. ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -122.88.



9-(2-октилдодецил)-9- $\{\text{H}\}$ -карбазол (130a)

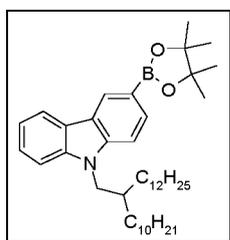
Карбазол (14.6 г, 87 ммоль) растворили в 150 мл ДМСО и затем порциями прибавили 60% гидрид натрия в минеральном масле (4,63 г, 116 ммоль), перемешивали при комнатной температуре 30 минут и затем медленно прикапывали 11-(бромметил)трикозан (35 г, 97 ммоль) и оставляли перемешиваться на ночь при комнатной температуре. Далее смесь выливали в воду и экстрагировали гексаном (2x200 мл), растворитель отгоняли, полученное масло хроматографировали на силикагеле (300 г) элюент чистый гексан. Получили 40 г бесцветного масла, выход 92 %. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 0.90 (т, $J=6.85$ Гц, 6 H) 1.18-1.40 (м, 40 H) 2.15 (м, 1 H) 4.17 (д, $J=7.45$ Гц, 2 H) 7.24 (м, 2 H) 7.40 (д, $J=8.11$ Гц, 2 H) 7.47 (td, $J=7.59, 1.15$ Гц, 2 H) 8.11 (д, $J=7.78$ Гц, 2 H)



3-бromo-9-(2-октилдодецил)-9H-карбазол (130b)

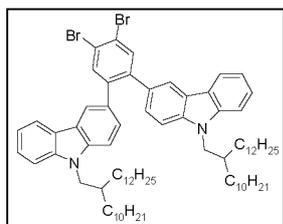
N-Бромсукцинамид (10,5 г, 59 ммоль) добавили при перемешивании в 200 мл хлористого метилена, а затем прибавили раствор 9-(2-октилдодецил)-9H-карбазола (130a) (26,5 г, 59 ммоль) в 50 мл хлористого метилена и оставили перемешиваться при комнатной

температуре на 2 дня (степень прохождения реакции контролируют по ЯМР). Полученную реакционную массу упаривали, в остаток добавили 200 мл воды и 300 мл гексана, органический слой отделили, остаток хроматографировали на препаративном хроматографе Biotage SP1 на силикагеле, элюент градиент с 100% гексан до 88 % гексан 12% хлористый метилен, отбирали наиболее чистые по ЯМР фракции. Получили 20 г (выход 64 %) светлого масла (продукт получился с ~5 % примесью дибромида, это не сильно мешало его использованию в следующей стадии). ^1H ЯМР (400 МГц, Ацетон D6) δ 0.90 (т, $J=6.85$ Гц, 6 Н) 1.18-1.40 (м, 40 Н) 2.17 (м, 1 Н) 4.30 (д, $J=7.56$ Гц, 2 Н) 7.24 (м, 0.77 Н) 7.54 (м, 4.31 Н) 8.18 (д, $J=7.89$ Гц, 0.75 Н) 8.31 (д, $J=1.86$ Гц, 0.76 Н) 8.38 (м, 0.55 Н)



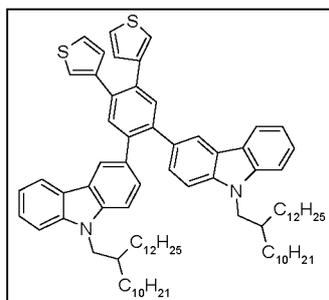
9-(2-октилдодецил)-3-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан-2-ил)-9H-карбазол (130)

В колбу поместили 3-бromo-9-(2-октилдодецил)-9H-карбазол (**130b**) (62,2 г, 118 ммоль), пинаколдиборан (34,5 г, 136 ммоль), ацетат калия безв. (98,1 г, 354 ммоль), ацетонитрил 250 мл и продували аргоном 30 минут, затем вносили $\text{PdCl}_2 \cdot \text{dppf}$ (6 г) и кипятили в атмосфере аргона 20 часов, затем выливали в воду, экстрагировали смесью гексан/этилацетат 80/20 (2x250 мл), органическую фазу фильтровали через целлит, растворители удаляли в вакууме, а остаток хроматографировали на препаративном хроматографе Biotage SP1 силикагель, элюент градиент гексан/хлороформ 90:10 до гекса/хлороформ 80:20, затем изократика гексан/хлороформ 80:20, отбирали фракции, содержащие минимальное количество близкородственной примеси (контроль по ЯМР). Получили масло 28.1 г (41 %). ^1H ЯМР (400 МГц, Ацетон D6) δ 0.89 (т, $J=6.91$ Гц, 6 Н) 1.20-1.35 (м, 35 Н) 1.30-1.46 (м, 17 Н) 2.20 (м, 1 Н) 4.33 (д, $J=7.56$ Гц, 2 Н) 7.25 (т, $J=7.45$ Гц, 1 Н) 7.47 (т, $J=7.67$ Гц, 1 Н) 7.55 (с, 2 Н) 7.86 (д, $J=8.22$ Гц, 1 Н) 8.23 (д, $J=7.67$ Гц, 1 Н) 8.55 (с, 1 Н). ^{13}C ЯМР (151 МГц, Ацетон D6) δ 205.37, 205.24, 143.01, 140.97, 131.99, 127.32, 125.66, 122.86, 122.36, 120.19, 119.21, 109.39, 108.63, 83.28, 47.25, 37.49, 31.77, 31.76, 31.69, 31.58, 31.42, 29.69, 29.49, 29.46, 29.43, 29.39, 29.37, 29.35, 29.24, 29.22, 29.17, 29.09, 28.96, 28.83, 28.71, 28.58, 26.28, 24.42, 22.46, 22.41, 13.51, 13.48 (ацетон перекрывается нужными сигналами).



3,3'-(4,5-дибромо-1,2-фенилен)бис(9-(2-октилдодецил)-9H-карбазол) (132)

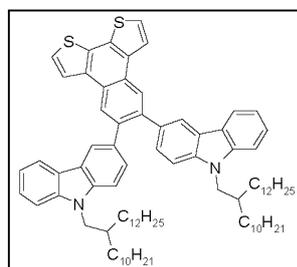
В колбу поместили 9-(2-октилдодецил)-3-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан-2-ил)-9H-карбазол (**130**) (23,5 г, 41 ммоль), 1,2-дибромо-4,5-диодбензол (**131**) (9,5 г, 19 ммоль), добавили толуол 200 мл и раствор карбоната натрия (10,3 г, 98 ммоль) в 80 мл воды. Реакционную смесь продували аргоном 30 минут, вносили PdCl₂*dppf (1,5 г) и кипятили в атмосфере аргона 20 часов, отделили органическую фазу, разбавили в три раза хлористым метиленом, фильтровали через целлит, упаривали в вакууме. Остаток хроматографировали на препаративном хроматографе Biotage SP1 на силикагеле градиент с гексан/(хлористый метилен:ацетон 90:10) 99:1 до гексан/(хлористый метилен:ацетон 90:10) 88:12, затем гексан/(хлористый метилен:ацетон 90:10) 88:12, отбирали фракции, содержащие минимальное количество близкородственной примеси (контроль по ЯМР). Получили светлое густое масло 15,5 г (68 %). ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 0.90 (м, 12 H) 1.08-1.40 (м, 80 H) 2.04 (м, 1 H) 4.06 (д, J=7.34 Гц, 4 H) 7.07 (с, 4 H) 7.19 (т, J=7.34 Гц, 2 H) 7.36 (д, J=8.11 Гц, 2 H) 7.42 (т, J=7.23 Гц, 2 H) 7.86 (с, 1 H) 8.00 (д, J=7.56 Гц, 1 H) 8.03 (с, 1 H).



3,3'-(4,5-ди-3-тиенил-1,2-фенилен) бис(9-(2-октилдодецил)-9H-карбазол) (133)

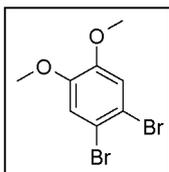
В колбу поместили 3,3'-(4,5-дибромо-1,2-фенилен)бис(9-(2-октилдодецил)-9H-карбазол) (**5**) (15,5 г, 13,7 ммоль), 3-тиофенборную кислоту (4,38 г, 34,3 ммоль), добавили диоксан 200 мл и раствор карбоната калия (18,9 г, 137 ммоль) в 200 мл воды. Реакционную смесь продували аргоном 30 минут и добавили PdCl₂*dppf (3 г). Кипятили в атмосфере аргона 20 часов, органическую фазу разбавляли в 3 раза гексаном, отделяли от неорганической и фильтровали через целлит, растворители упаривали в вакууме. Полученное масло хроматографировали на препаративном хроматографе Biotage SP1 на силикагеле, элюент градиент гексан/хлороформ 90:10 до гексан/хлороформ 85:15, затем изократика гексан/хлороформ 82:18, отбирали фракции, не содержащие примеси (контроль по ЯМР). Получили густое светлое

масло 12,0 г, выход 77 %. ^1H ЯМР (400 МГц, Ацетон D6) δ 0.86 (м, 12 H) 1.08-1.40 (м, 80 H) 2.08 (м, 1 H) 4.15 (д, $J=7.34$ Гц, 4 H) 6.93 (д, $J=6.94$ Гц, 2 H) 7.11-7.18 (м, 6 H) 7.33-7.43 (м, 6 H) 7.47 (м, 2 H) 7.70 (с, 2 H) 8.05 (д, $J=7.78$ Гц, 2 H) 8.23 (с, 2 H) ^{13}C ЯМР (151 МГц, Ацетон D6) δ 205.40, 205.27, 205.14, 142.01, 141.15, 140.50, 139.73, 133.86, 132.97, 132.12, 128.91, 128.13, 125.52, 124.98, 122.88, 122.86, 122.83, 121.13, 120.23, 118.72, 109.27, 108.42, 47.20, 37.55, 31.79, 31.78, 31.73, 31.55, 31.53, 29.72, 29.68, 29.53, 29.51, 29.48, 29.41, 29.38, 29.35, 29.31, 29.28, 29.22, 29.09, 28.96, 28.83, 28.71, 28.58, 26.24, 26.22, 22.48, 22.44, 13.54 (часть сигналов попало под ацетон).



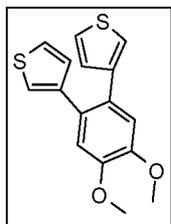
5,6-бис(9-(2-децилтетрадецил)-9H-карбазол-3-ил)нафто[2,1-b:3,4-b']дитиофен (134)

В колбу поместили 3,3'-(4,5-ди-3-тиенил-1,2-фенилен) бис(9-(2-октилдодецил)-9H-карбазол) (**133**) (2,2 г, 10,5 ммоль), толуол 350 мл, иод металлический 800 мг, включили непрерывную аэрацию толуольного раствора аквариумным компрессором и в течение суток облучали ртутной лампой высокого давления мощностью 350 Вт. Далее смесь обесцвечивали насыщенным водным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, органический слой упаривали, а остаток хроматографировали на препаративном хроматографе Biotage SP1 силикагель (фракция 20 мл), элюент градиент гексан/хлороформ 90:10 до гексан/хлороформ 85:15, затем изократика гексан/хлороформ 82:18, отбирали фракции по ЯМР. Получили вязкое желтоватое масло 2 г, выход 90 %. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 0.90 (т, $J=6.79$ Гц, 12 H) 1.12-1.40 (м, 80 H) 2.10 (м, 2 H) 4.10 (д, $J=7.34$ Гц, 4 H) 7.14 (д, $J=8.56$ Гц, 2 H) 7.20-7.30 (м, 5 H) 7.39 (д, $J=8.19$ Гц, 2 H) 7.47 (т, $J=7.64$ Гц, 2 H) 7.55 (д, $J=5.26$ Гц, 2 H) 8.10 (м, 4 H) 8.29 (м, 2 H) 8.59 (с, 2 H) ^{13}C ЯМР (151 МГц, CDCl_3) δ 141.25, 139.91, 139.89, 134.44, 132.78, 132.10, 128.53, 126.88, 126.65, 125.48, 123.75, 123.08, 123.00, 122.79, 121.50, 120.34, 118.73, 109.02, 108.27, 47.80, 37.99, 31.93, 31.88, 29.95, 29.68, 29.63, 29.60, 29.57, 29.38, 29.34, 26.54, 22.70, 14.11.



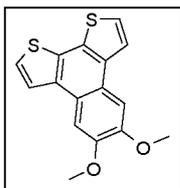
3,4 - дибромвератрол (135)

Вератрол (157 г, 1.14 моль) растворяли в 600 мл четыреххлористого углерода и при интенсивном механическом перемешивании охлаждали до $\sim 3^{\circ}\text{C}$. Затем прибавляли по каплям бром (381,4 г, 2,38 моль), после прибавления всего брома реакцию смесь оставляли перемешиваться на сутки при комнатной температуре. Далее в реакцию смесь добавляли раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (30 г в 250 мл воды) и перемешивали 40 минут. Органический слой отделяли, подсушивали сульфатом натрия и упаривали на роторе. Остаток перекристаллизовывали из гексана (~ 800 мл). Получили крупные белые кристаллы 310 г, выход 92 %. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 3.85 (с, 6 H) 7.05 (с, 2 H) ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 148.87, 115.89, 114.77, 56.28.



3,3'-(4,5-диметокси-1,2-фенилен)дитиофен (136)

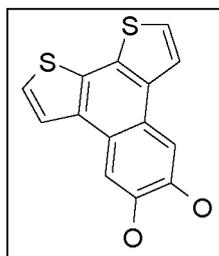
В колбу поместили 3-тиофенборную кислоту (18,6 г, 145 ммоль), 3,4-дибромвератрол (135) (20 г, 67,6 ммоль), диоксан 250 мл и раствор карбоната натрия (57,3 г, 540 ммоль) в 200 мл воды. Реакционную смесь продували аргоном 30 минут, добавили $\text{PdCl}_2 \cdot \text{dppf}$ (3 г) и кипятили в атмосфере аргона 20 часов. Реакционную массу разбавили 250 мл гексана и отделяли органическую фазу, фильтровали через целлит, растворители упаривали в вакууме. Остаток растворяли в метиле и пропускали через подушку силикагеля (элюент хлористый метилен), органические растворители отгоняли и получали белый порошок 17,3 г, выход 84,7 %. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 3.95 (с, 6 H) 6.81 (дд, $J=4.89, 1.22$ Гц, 2 H) 6.98 (с, 2 H) 7.05 (дд, $J=3.00, 1.28$ Гц, 2 H) 7.19 (дд, $J=4.95, 3.00$ Гц, 2 H) ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 148.18, 141.96, 129.08, 127.91, 124.69, 122.43, 113.20, 56.08.



5,6-диметоксинафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]бистиофен (137а)

3,3'-(4,5-диметокси-1,2-фенилен)дитиофен (136) (8,0 г, 26.5 ммоль), растворяли в хлористом метиле 2000 мл и при интенсивном механическом перемешивании и сильном токе аргона за раз приливали раствор безводного хлорного железа (III) (9 г, 55,7 ммоль) в нитрометане 60 мл. Перемешивали 8 минут и прибавляли 100 г силикагеля,

перемешивали 1 минуту и приливали суспензию цинковой пыли (6 г, 92 ммоль) в 60 мл метанола, перемешивали 2 минуты и реакционную массу фильтровали через небольшой слой целлита (1 см) на фильтре большого диаметра. Остаток упаривали и хроматографировали на короткой колонке с силикагелем (гексан:дихлорметан 3:1), растворители упаривали и получали белый порошок 3.9 г, выход 49 %. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 4.09 (с, 6 H) 7.47 (д, $J=5.38$ Гц, 2 H) 7.63 (с, 2 H) 7.85 (д, $J=5.38$ Гц, 2 H) ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 148.63, 133.76, 130.49, 123.49, 122.50, 122.42, 104.57, 55.95.



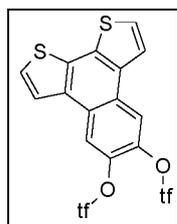
нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]бистиофен-5,6-диол (**137**)

5,6-диметоксинафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]бистиофен (**137a**) (6.3 г, 21.0 ммоль) растворяли в дихлорметане 100 мл. В слабом токе аргона охлаждали до -60°C и прибавляли трехбромистый бор (26,3 г, 105 ммоль), далее реакционной смеси дали медленно отогреться до

комнатной температуры и оставляли перемешиваться на сутки. Реакционную массу вылили в колотый лед 150 г и добавили диоксан 120 мл. Органическую фазу отделили, сушили сульфатом натрия и фильтровали через небольшой слой силикагеля (элюэнт дихлорметан:диоксан 1:1). Органические растворители отгоняли в вакууме, зеленоватый порошок подсушивали на лиофильной сушке при комнатной температуре сутки, получили 5,7 г, выход 99 %. Вещество быстро окислялось на воздухе и в растворе DMSO. ^1H ЯМР (400 МГц, Methanol- D_4) δ 4.85 (с, 2 H) 7.54 (д, $J=5.38$ Гц, 2 H) 7.73 (с, 2 H) 7.87 (д, $J=5.38$ Гц, 2 H).

Нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]бистиен-5,6-диил бис(трифторометансульфонат) (**138**)

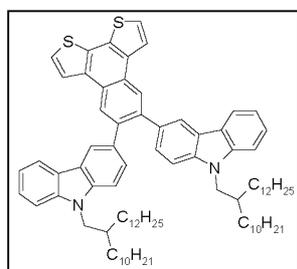
Нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]бистиофен-5,6-диол (**137**) (5,7 г 20,9 ммоль) в слабом токе



аргона и при нагревании до 45°C растворяли в смеси пиридин 16 мл и диоксан 30 мл и затем охлаждали до -10°C , затем по каплям прибавляли трифторметансульфангидрид (17,7 г, 62.7 ммоль), после прибавления дали реакционной смеси медленно отогреться до

комнатной температуры и прибавили по каплям вторую порцию трифторметансульфангидрида (5,9 г, 20.9 ммоль), затем оставили перемешиваться на 12 часов (контролируют по ТСХ). Полученную реакционную смесь упаривали в

вакууме, остаток растворяли в хлористом метиле и хроматографировали на короткой колонке на 200 г силикагеля, элюент хлористый метилен. Растворители отгоняли в вакууме и получили желтый порошок 8,1 г, выход 72%. Вещество с микропримесями (пиридин, остатки трифторметансульфо кислоты) хранится около недели при комнатной температуре. Чистое может храниться при комнатной температуре более года. Наиболее чистое вещество получается, если использовать в качестве основания триэтиламина, выход аналогичный. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.62 (д, $J=5.38$ Гц, 2 Н) 7.90 (д, $J=5.38$ Гц, 2 Н) 8.38 (с, 2 Н) ^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ 151.92, 138.66, 134.18, 131.32, 129.89, 125.25, 123.47, 118.52(q, 320Hz C-F). ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -74.20.



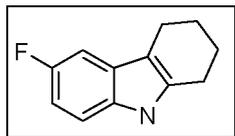
5,6-бис(9-(2-децилтетрадецил)-9H-карбазол-3-ил)нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен (134)

В колбу поместили 9-(2-октилдодецил)-3-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан-2-yl)-9H-карбазол (**130**) (7,1 г, 12,4 ммоль),

нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]бистиен-5,6-диил

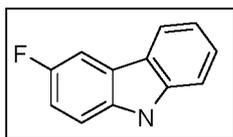
бис(трифторметансульфонат) (**138**) (2,9 г, 5,4 ммоль), диоксан 100 мл и раствор карбоната натрия (4,0 г, 37,8 ммоль) в 30 мл воды. Реакционную смесь продували аргоном 30 минут и добавили $\text{PdCl}_2 \cdot \text{dppf}$ (500 мг). Затем кипятили в атмосфере аргона 20 часов. Реакционную массу разбавили 200 мл гексана и отделили органическую фазу, которую фильтровали через целлит, органические растворители упаривали в вакууме. Остаток хроматографировали на препаративном хроматографе Biotage SP1 силикагель (фракция 20 мл), элюент градиент гексан/хлороформ 90:10 до гексан/хлороформ 85:15, затем изократика гексан/хлороформ 82:18, отбирали фракции, не содержащие примеси (контроль по ЯМР). Получили вязкое светлое масло 4 г, выход 60%. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 0.90 (т, $J=6.79$ Гц, 12 Н) 1.12-1.40 (м, 80 Н) 2.10 (м, 2 Н) 4.10 (д, $J=7.34$ Гц, 4 Н) 7.14 (д, $J=8.56$ Гц, 2 Н) 7.20-7.30 (м, 5 Н) 7.39 (д, $J=8.19$ Гц, 2 Н) 7.47 (т, $J=7.64$ Гц, 2 Н) 7.55 (д, $J=5.26$ Гц, 2 Н) 8.10 (м, 4 Н) 8.29 (м, 2 Н) 8.59 (с, 2 Н) ^{13}C ЯМР (151 МГц, CDCl_3) δ 141.25, 139.91, 139.89, 134.44, 132.78, 132.10, 128.53, 126.88, 126.65,

125.48, 123.75, 123.08, 123.00, 122.79, 121.50, 120.34, 118.73, 109.02, 108.27, 47.80, 37.99, 31.93, 31.88, 29.95, 29.68, 29.63, 29.60, 29.57, 29.38, 29.34, 26.54, 22.70, 14.11.



6-фторо-2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазол (152)

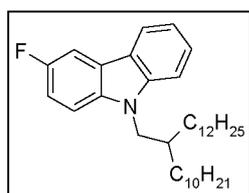
В 600 мл уксусной кислоты суспендировали при слабом кипении в токе аргона пара-фторфенилгидразин гидрохлорид (151) (50 г, 307 ммоль), к слабокипящей реакционной смеси медленно по каплям прибавили циклогексанон (33,2 г, 338 ммоль) (смесь начинала кипеть более интенсивно), после добавления всего циклогексанона смесь кипятили 2 часа и оставляли охладиться до комнатной температуры, затем при перемешивании вливали 700 мл воды, образовывался объемный осадок. Осадок фильтровали тщательно, отжимали и промывали двумя порциями воды по 700 мл, каждый раз тщательно отжимая, сушили на воздухе до постоянной массы. Получился светло-бежевый порошок 49 г, выход 84%. ¹H ЯМР (400 МГц, DMSO) δ 10.70 (с, 1H), 7.21 (дд, J = 9.1, 4.6 Гц, 1H), 7.05 (дд, J = 10.0, 2.5 Гц, 1H), 6.79 (td, J = 9.1, 2.5 Гц, 1H), 2.69 (т, J = 5.5 Гц, 2H), 2.57 (т, J = 5.5 Гц, 2H), 1.88 – 1.72 (м, 4H). ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 158.95, 156.63, 136.20, 132.08, 128.20, 110.77, 110.67, 108.96, 108.70, 103.01, 102.77, 23.33, 23.20, 23.11, 20.86. ¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃) δ -125.42.



3-фтор-9H-карбазол (154)

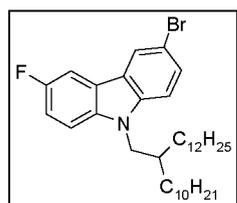
В 150 мл ДМСО растворили 6-фторо-2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазол (152) (38 г, 201 ммоль), затем прибавили иод (12,7 г, 50 ммоль) и выдерживали при температуре бани 115°C, после примерно 20 минут от начала реакции выделились вода и диметилсульфид, далее температуру бани повышали до 130°C и оставляли на ночь. Далее все выливали в холодный насыщ. раствор Na₂S₂O₅, перемешивали 20 минут, помещали на ультразвуковую баню на 20 минут, выпавший осадок фильтровали. Полученный остаток растворяли в хлористом метиле и пропускали через подушку с силикагелем для избавления от смолистых продуктов. Получили смесь в основном целевой фторкарбазол, моно иод фтор карбазолы и полиод фтор производные ~ 90\7\3, которые по ТСХ и на колонке практически не делимы. Полученную смесь помещали в автоклав, добавляли триэтиламин (20,0 г, 200 ммоль), 10% палладий на угле 5 г и

гидрировали при давлении 20 Атм и температуре 60°C 5 часов, далее автоклав охлаждали, отфильтровывали от катализатора, упаривали в 3 раза и заливали остаток водой, полученный осадок фильтровали. Получили 30 г (выход 80 %) светло-бежевого порошка. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 9.91 (с, 1H), 7.85 (д, J = 7.8 Гц, 1H), 7.55 (д, J = 9.1 Гц, 1H), 7.36 – 7.19 (м, 3H), 7.08 – 6.91 (м, 2H). ¹³C ЯМР (101 МГц, DMSO) δ 158.07, 155.76, 141.30, 136.70, 126.58, 123.41, 123.31, 122.70, 122.66, 121.09, 118.92, 113.75, 113.49, 112.29, 112.19, 111.69, 106.28, 106.05. ¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃) δ -124.41.



9-(2-децилтетрадецил)-3-фторо-9H-карбазол (157)

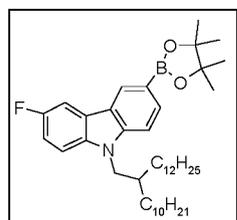
3-фтор-9H-карбазол (154) (14,0 г, 76 ммоль) растворили в 150 мл ДМСО и затем порциями прибавили 60% гидрид натрия в минеральном масле (4,5 г, 113 ммоль), перемешивали при комнатной температуре 30 минут и затем медленно прикапывали 11-(бромметил)трикозан (41 г, 98 ммоль), оставляли перемешиваться на ночь при комнатной температуре. Далее смесь выливали в воду и экстрагировали гексаном (2x200 мл), растворитель отгоняли, полученное масло хроматографировали на силикагеле (300 г) элюент чистый гексан. Получили 25,8 г (выход 65 %) бесцветного масла. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 8.05 (д, J = 7.8 Гц, 1H), 7.76 (дд, J = 8.9, 2.5 Гц, 1H), 7.48 (td, J = 8.0, 0.8 Гц, 1H), 7.39 (д, J = 8.0 Гц, 1H), 7.31 (дд, J = 8.9, 4.2 Гц, 1H), 7.26 – 7.16 (м, 2H), 4.15 (д, J = 7.4 Гц, 2H), 2.11 (дт, J = 11.6, 5.8 Гц, 1H), 1.48 – 1.15 (м, 40H), 0.91 (т, J = 6.8 Гц, 6H). ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 155.99, 141.73, 137.30, 126.10, 123.17, 122.30, 120.49, 118.62, 113.35, 113.10, 109.44, 109.35, 109.23, 106.01, 105.78, 47.95, 37.96, 31.93, 29.92, 29.66, 29.59, 29.53, 29.37, 29.33, 26.59, 22.70, 14.12. ¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃) δ -125.58.



3-бromo-9-(2-децилтетрадецил)-6-фторо-9H-карбазол (159)

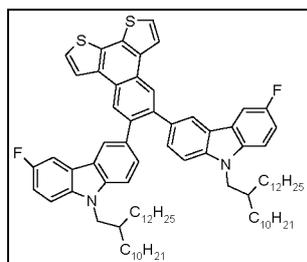
N-Бромсукцинамид (9,5 г, 53 ммоль) добавили при перемешивании в 200 мл хлористого метилена, а затем прибавили раствор 9-(2-децилтетрадецил)-3-фторо-9H-карбазол (157) (23,3 г, 45 ммоль) в 50 мл хлористого метилена и оставили перемешиваться при комнатной температуре на 4-5 дней (степень прохождения реакции контролируют по ЯМР). Полученную

реакционную массу упаривали, в остаток добавляли 200 мл воды и 300 мл гексана, органический слой отделяли, остаток хроматографировали на препаративном хроматографе Biotage SP1 на силикагеле, элюент градиент с 100% гексан до 95 % гексан 5% хлористый метилен. Получили 22,6 г, выход 84 % светлого масла ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.15 (с, 1H), 7.70 (дд, $J = 8.7, 2.1$ Гц, 1H), 7.55 (д, $J = 8.7$ Гц, 1H), 7.35 – 7.19 (м, 3H), 4.11 (д, $J = 7.4$ Гц, 2H), 2.08 (с, 1H), 1.50 – 1.11 (м, 40H), 0.92 (т, $J = 6.8$ Гц, 6H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 158.43, 156.09, 140.29, 137.52, 128.78, 123.99, 123.20, 122.08, 121.99, 114.28, 114.03, 111.37, 110.68, 109.82, 109.73, 106.18, 105.94, 48.05, 37.91, 31.96, 31.94, 31.89, 29.89, 29.68, 29.59, 29.52, 29.39, 29.35, 26.56, 22.72, 14.15. ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -124.64.



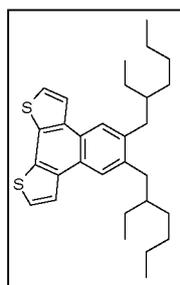
9-(2- децилтетрадецил)-3-фторо-6-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан-2-ил)-9H-карбазол (139)

В колбу поместили 3-бromo-9-(2-децилтетрадецил)-6-фторо-9H-карбазол (**157**) (10,2 г, 17 ммоль), пинаколдиборан (8,6 г, 34 ммоль), ацетат калия безв. (5,1 г, 52 ммоль), диоксан 100 мл, продували аргоном 30 минут, затем внесли $\text{PdCl}_2 \cdot \text{dppf}$ (1 г) и кипятили в атмосфере аргона 5 часов. Далее реакцию смесь еще горячей (около 50°C) выливали в 500 мл гексана и полученную суспензию фильтровали через 5 см слой силикагеля, который промывали 800 мл смеси 20% EtOAc 80% Hex . Растворители упаривали, а остаток хроматографировали на препаративном хроматографе Biotage SP1 силикагель, элюент гексан (примеси), градиент 0-3% гексан/этилацетат (примеси), 3-5% гексан/этилацетат (продукт), отсекали крайние фракции. Получили 6,4 г светлого масла с выходом 58%. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.58 – 8.52 (м, 1H), 7.93 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 7.79 (дд, $J = 8.8, 2.4$ Гц, 1H), 7.37 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 7.30 (дд, $J = 8.8, 4.2$ Гц, 1H), 7.19 (td, $J = 8.8, 2.4$ Гц, 1H), 4.15 (д, $J = 7.5$ Гц, 2H), 2.18 – 2.03 (м, 1H), 1.42 (с, 12H), 1.38 – 1.12 (м, 40H), 0.90 (т, $J = 6.9$ Гц, 6H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 158.61, 156.27, 143.85, 137.31, 132.52, 128.01, 123.58, 123.49, 122.12, 122.08, 113.37, 113.11, 109.53, 109.44, 108.63, 106.33, 106.09, 83.62, 47.94, 37.88, 31.95, 31.92, 31.87, 29.90, 29.66, 29.59, 29.54, 29.38, 29.34, 26.56, 24.94, 22.71, 14.14. ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -124.86.



5,6-бис(9-(2-децилтетрадецил)-6-фтор-9Н-карбазол-3-ил)нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен (145)

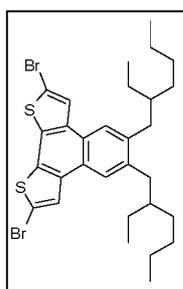
В колбу поместили 9-(2-децилтетрадецил)-3-фторо-6-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан-2-ил)-9Н-карбазол (**157**) (3,72 г, 5,7 ммоль), нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]бистиен-5,6-диил бис(трифторометансульфонат) (**138**) (1,39 г, 2,6 ммоль), диоксан 50 мл толуол 25 мл и раствор карбоната натрия (1,1 г, 10,4 ммоль) в 15 мл воды. Реакционную смесь продували аргоном 30 минут и добавляли PdCl₂*dppf (500 мг). Затем кипятили в атмосфере аргона 20 часов. Реакционную массу разбавили 200 мл гексана и отделили органическую фазу, которую фильтровали через целлит, органические растворители упаривали в вакууме. Остаток хроматографировали на препаративном хроматографе Biotage SP1 силикагель, элюент градиент гексан/хлороформ 95:5 до гексан/хлороформ 90:10 (примеси), затем изократика гексан/хлороформ 87:13 (продукт), фракции продукта контролировали на содержание примесей (контроль по ЯМР). Получили вязкое светлое масло 4,5 г, выход 61 %. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 8.55 (с, 2H), 8.19 (с, 2H), 8.09 (д, *J* = 5.4 Гц, 2H), 7.71 (дд, *J* = 8.5, 2.4 Гц, 2H), 7.55 (д, *J* = 5.4 Гц, 2H), 7.29 (д, *J* = 8.5 Гц, 4H), 7.23 – 7.08 (м, 4H), 4.07 (д, *J* = 7.3 Гц, 4H), 2.12 – 1.98 (м, 2H), 1.39 – 1.10 (м, 80H), 0.88 (т, *J* = 6.8 Гц, 12H). ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 158.34, 156.01, 140.63, 139.52, 137.56, 134.35, 132.68, 132.17, 129.08, 126.88, 126.66, 123.83, 123.05, 122.30, 121.67, 113.36, 113.10, 109.42, 108.53, 106.12, 105.89, 47.89, 37.98, 31.95, 31.82, 29.93, 29.70, 29.65, 29.61, 29.56, 29.40, 29.36, 26.51, 22.72, 14.15. ¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃) δ - 125.30.



5,6-бис(2-этилгексил)нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен (148)

Реактив Гриньяра делали в эфире в 100 мл колбе, магниевый порошок перед реакцией активировали DIBALH (~0.5 мл). Реакцию проводили на ультразвуковой бане в слабом токе аргона. 3-(бромметил)гептан (**1**) (6,25 г, 32,4 ммоль) прикапывали к суспензии магниевого порошка (0,81 г, 33,2 ммоль) в 25 мл абс эфира, поддерживая температуру, близкую к слабому кипению эфира. Завершали реакцию выдерживанием в ультразвуковой

бане при температуре 30-35°C 40 минут. Получился темный раствор с небольшим осадком избыточного магния, ему дали отстояться, далее с помощью шприца аккуратно отбирали жидкость, осадок оставляли. В другой колбе на 250 мл с септой готовили суспензию, нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]бистиен-5,6-диил бис(трифторометансульфонат) (**138**) (4,32 г, 8,1 ммоль) и PdCl₂*dppf (0,58 г, 0,8 ммоль) в 120 мл эфира, смесь продували током аргона 10 минут и затем в слабом токе аргона охлаждали до -40°C и за раз из шприца вливали реактив Гриньяра, перемешивали 5 минут, убрали охлаждающую баню и дали отогреться реакционной массе до комнатной температуры. Осадок менял цвет на желтый, затем начинал постепенно растворяться, далее раствор начинал чернеть (30-40 минут) и еще через 20-30 минут выпадал черный осадок, проба из реакционной массы показывала отсутствие исходного трифлата. С осадка декантацией сливали продукт и эфирный раствор выливали в этилацетат (нейтрализовали остаток Гриньяра), полученный раствор упаривали и хроматографировали на короткой колонке элюент гексан/хлористый метилен 98/2. Получили 3,3 г, выход 88 % (выход на исходный трифлат). Масло медленно превращалось в светло-желтую воскообразную субстанцию при сушке на глубоком вакууме. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 8.10 (с, 2H), 7.99 (д, *J* = 5.3 Гц, 2H), 7.50 (д, *J* = 5.3 Гц, 2H), 2.91 – 2.71 (м, 4H), 1.80 – 1.70 (м, 2H), 1.47 – 1.25 (м, 16H), 1.00 – 0.84 (м, 12H). ¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃) δ 8.11 (с, 1H), 8.00 (д, *J* = 5.3 Гц, 1H), 7.51 (д, *J* = 5.3 Гц, 1H), 2.92 – 2.70 (м, 2H), 1.81 – 1.69 (м, 1H), 1.49 – 1.23 (м, 8H), 0.93 (дт, *J* = 14.0, 7.2 Гц, 6H). ¹³C ЯМР (151 МГц, CDCl₃) δ 138.66, 134.17, 131.31, 125.88, 125.26, 123.48, 122.78, 40.65, 37.70, 32.54, 28.94, 28.91, 25.66, 23.15, 14.20, 11.01, 10.98.



2,9-дибромо-5,6-бис(2-этилгексил)нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен

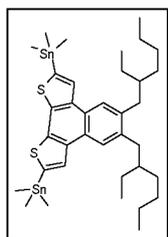
(**149**)

5,6-бис(2-этилгексил)нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен (**148**) (2.3 г, 4.4 ммоль) растворяли в метиле и присыпали N-бромсукцинимид (4,0 г, 9,7 ммоль) при комнатной температуре (при нагреве получались

побочные продукты бромирования), затем оставляли перемешиваться на неделю, контроль ТСХ элюент чистый гексан, верхнее пятно – продукт, ниже –

монобромид, еще ниже – исходник. Если взять один эквивалент N-бромсукцинимиды, то, возможно, выделить монобромпроизводное. Реакционную массу выливали в воду, добавляли 150 мл гексана. Органический слой упаривали и перекристаллизовывали из ацетона (~10-15 мл), полученный остаток пропускали через подушку силикагеля и сушили в глубоком вакууме не менее суток, получали желтый твердый порошок 2,6 г, выход 94%. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.91 (с, 2H), 7.88 (с, 2H), 2.86 – 2.71 (м, 4H), 1.79 – 1.67 (м, 2H), 1.49 – 1.23 (м, 16H), 1.02 – 0.85 (м, 12H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, CDCl_3) δ 139.39, 133.96, 131.06, 125.58, 125.05, 124.81, 112.13, 40.64, 37.72, 32.58, 28.99, 28.96, 25.64, 23.17, 14.21, 10.99, 10.96.

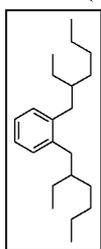
(5,6-бис(2-этилгексил)нафто[2,1-b:3,4-b']дитиофен-2,9-диил)бис(триметилстаннан) (150)



В колбе на 250 мл исходный 2,9-дибромо-5,6-бис(2-этилгексил)нафто[2,1-b:3,4-b']дитиофен (**149**) (4,0 г, 5,9 ммоль) вместе с магнитным якорьком выдерживали в глубоком вакууме 24 часа, затем прямо в эту же колбу отгоняли ТГФ над ЛАГ в слабом токе сухого аргона (приблизительно 100 мл), колбу закрывали септой и создавали внутри колбы небольшое избыточное давление аргона. Реакционную колбу охлаждали в бане сухой лед ацетон 40 минут, затем из шприца порциями по 1 мл в 1 минуту прибавляли 2,3 молярный раствор гексиллития (~6,5 мл) (1,35 г, 14,7 ммоль) в гексане, ближе к концу прибавления выпадал густой желтый осадок. Смесь выдерживали 1 час при температуре охлаждающей бани и затем из шприца за раз прибавляли раствор свежеперегнанного в вакууме триметилоловахлорида (3,05 г, 15,3 ммоль) в 5 мл абс. гексана, выдерживали 30 минут, затем баню убрали и еще 2 часа выдерживали при комнатной температуре. Затем охлаждали до 0°C 200 мл воды, а реакционную массу охлаждали до -8°C и выливали за раз в холодную воду, гексиллития интенсивно перемешивали 3-4 минуты, добавляли 150 мл диэтилового эфира, интенсивно перемешивали 1 минуту, отделяли водный слой (имел щелочную реакцию) в органический, добавляли 100 мл холодной воды 10°C и 100 мл гексана, интенсивно перемешивали 20 секунд, водный слой отделяли, органический слой затем еще 3 раза промывали водой комнатной температуры по

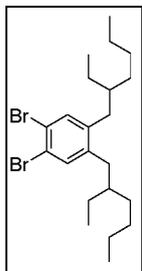
150 мл. Органический слой подсушивали сульфатом натрия примерно 2-3 минуты и упаривали на роторном испарителе при температуре бани 45°C, получили желтое подвижное масло, в котором примерно 25% по массе различных трудно летучих примесей, далее его перенесли в колбу на 25 мл, отгонку вели в глубоком вакууме при температуре бани около 70°C, через час температуру бани повышали до 80°C и выдерживали еще около 1 часа, исходное подвижное масло заметно густело и при температуре бани менее 45°C не промешивалось магнитной мешалкой, далее нагрев бани отключали и давали системе охладиться до комнатной температуры без отключения вакуума. Получился темно-желтый стекловидный продукт 4,75 г, выход 95 %. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 8.12 (с, 2H), 8.05 – 7.97 (м, 2H), 2.87 – 2.75 (м, 4H), 1.81 – 1.68 (м, 2H), 1.46 – 1.26 (м, 16H), 0.98 – 0.85 (м, 12H), 0.60 – 0.41 (м, 18H). ¹³C ЯМР (151 МГц, CDCl₃) δ 138.24, 136.82, 136.20, 135.02, 130.51, 125.70, 125.31, 77.26, 77.05, 76.84, 40.69, 37.78, 32.51, 28.91, 28.88, 25.79, 23.19, 14.25, 11.12, 11.09, -8.05.

1,2-бис(2-этилгексил)бензол (литературный метод)



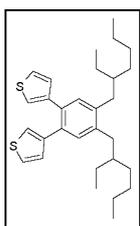
В колбу добавили магниевый порошок (8,1 г, 332 ммоль), 500 мл абс. диэтилового эфира, для активации добавили 5 мл 25% DiBALH, перемешивали в слабом токе аргона 30 минут, далее реакционную смесь помещали на ультразвуковую баню и прикапывали 3-(бромметил)гептан (1) (62,5 г, 324 ммоль), прикапывали к суспензии в 200 мл абс эфира, поддерживая температуру, близкую к слабому кипению эфира. Завершали реакцию выдерживанием в ультразвуковой бане при температуре 30-35°C 40 минут. Получили темный раствор с небольшим осадком избыточного магния, ему дали отстояться. Полученный раствор с помощью тонкой канюли передавливали в охлажденный до -40°C раствор 1,2 дибромбензола (31 г, 130 ммоль) и PdCl₂*dppf (2,0 г, 2,8 ммоль) в 400 мл эфира, далее смесь оставляли медленно отогреться на бане до комнатной температуры, перемешивали при комнатной температуре до выпадения черного осадка. Реакционную массу декантировали с осадка, осадок еще раз взмучивали с 200 мл эфира абс и объединенные эфирные вытяжки выливали в 500 мл холодного (-10°C) (нейтрализовал остаток Гриньяра),

полученный раствор упаривали и хроматографировали на короткой колонке элюент гексан/хлористый метилен 98/2. Остаток перегоняли на глубоком вакууме (160С @ 0,5 мм.рт.ст). Получили 28,1 г, 70% (выход на исходный 1,2-дибромбензол) подвижное масло. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.13 (с, 4H), 2.64 – 2.47 (м, 4H), 1.60 (дт, $J = 11.9, 6.2$ Гц, 2H), 1.42 – 1.20 (м, 16H), 0.90 (т, $J = 7.4$ Гц, 12H).



1,2-дибром-4,5-бис(2-этилгексил)бензол. (литературный метод)

В колбу поместили 1,2-бис(2-этилгексил)бензол (28,0 г, 93 ммоль) 120 мл хлористого метилена, I_2 кат. (300 мг), охладили до 5°C и прибавили из капельной воронки бром (30,0 г, 188 ммоль), полученную реакцию смесь медленно отогрели до комнатной температуры и перемешивали еще 18 часов. Реакционную массу вылили в насыщ. раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, перемешивали до полного обесцвечивания. Органическую фазу 3 раза промывали водой по 200 мл, упаривали на роторном испарителе и хроматографировали на препаративном хроматографе Biotage: силикагель элюент гексан/хлористый метилен 98/2. Самые чистые фракции объединяли (контроль по ^1H ЯМР). Вещество получилось технического качества (~80-85% по ^1H ЯМР), полностью отделить от примесей изомерных бромидов не представлялось возможным. Получили 26 г, выход 61%. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.35 (с, 2H), 2.60 – 2.37 (м, 4H), 1.58 – 1.45 (м, 2H), 1.39 – 1.14 (м, 16H), 0.98 – 0.79 (м, 12H).

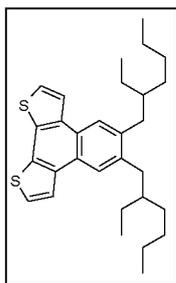


3,3'-(4,5-бис(2-этилгексил)-1,2-фенилен)дитиофен (литературный метод)

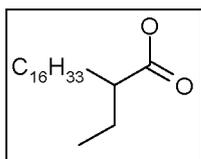
В колбу поместили карбонат натрия (7,4 г, 70 ммоль), 80 мл воды, 80 мл диоксана, перемешивали в токе аргона 15 минут и прибавляли 3-тиофенбоную кислоту (5,2 г, 41 ммоль) и 1,2-дибром-4,5-бис(2-этилгексил)бензол (8,0 г, 17 ммоль) и через 5 минут добавляли $\text{PdCl}_2 \cdot \text{dppf}$ (0,58 г, 0,8 ммоль). Реакционную массу нагревали до 98°C и выдерживали в слабом токе аргона и при интенсивном перемешивании 10 часов. Полученную реакцию смесь разбавляли 200 мл гексана, отделяли водную фазу, а органическую промывали три раза водой по 200 мл и упаривали на роторном испарителе. Остаток хроматографировали на препаративном хроматографе Biotage: силикагель элюент

гексан/хлористый метилен 98/2. Самые чистые фракции объединяли (контроль по ^1H ЯМР). Вещество получилось технического качества (~85-90% по ^1H ЯМР), отделить от близкородственных примесей не представлялось возможным, получили 4 г, выход 50% ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.40 (д, $J = 1.3$ Гц, 2H), 7.37 (д, $J = 2.6$ Гц, 3H), 7.23 – 7.17 (м, 28H), 7.05 (дд, $J = 2.8, 1.0$ Гц, 14H), 6.83 (дд, $J = 4.9, 1.0$ Гц, 14H), 2.69 – 2.52 (м, 30H), 1.64 (д, $J = 5.7$ Гц, 15H), 1.37 (ddd, $J = 16.7, 10.3, 5.4$ Гц, 16H), 0.98 – 0.87 (м, 12H).

5,6-бис(2-этилгексил)нафто[2,1-b:3,4-b']дитиофен (литературный метод)



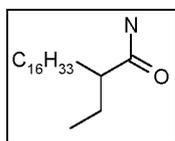
В колбу поместили 3,3'-(4,5-бис(2-этилгексил)-1,2-фенилен)дитиофен (2,0 г, 4,3 ммоль) 800 мл хлористого метилена и продували реакционную смесь сильным током аргона 5 минут, затем при интенсивном перемешивании и токе аргона прибавили раствор безв. хлорного железа (1,4 г, 8.6 ммоль) в 15 мл нитрометана. Через 10 минут после добавления хлорного железа реакцию контролировали по ТСХ (ставили через каждую минуту). После исчезновения исходного, реакцию останавливали добавлением 100 мл метанола и 3 г цинковой пыли. Реакционную массу фильтровали через подушку силикагеля и упаривали. Остаток хроматографировали на препаративном хроматографе Biotage: силикагель элюент гексан/хлористый метилен 98/2. Самые чистые фракции объединяли (контроль по ^1H ЯМР). Вещество получилось плохого качества (< 80% по ^1H ЯМР), отделить от близкородственных примесей не представлялось возможным, получили 0.3 г, выход 15% Спектр приведен для основного вещества в смеси. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.10 (с, 2H), 7.99 (д, $J = 5.3$ Гц, 2H), 7.50 (д, $J = 5.3$ Гц, 2H), 2.91 – 2.71 (м, 4H), 1.80 – 1.70 (м, 2H), 1.47 – 1.25 (м, 16H), 1.00 – 0.84 (м, 12H).



2-этилстеариновая кислота (118)

В атмосфере аргона в колбу наливали 120 мл абсолютного тетрагидрофурана, диизопропил амина (42.7 г, 0.42 моль), тетраметиленамина (6.1 г, моль) перемешивали в токе аргона 40 минут, охлаждали до -50°C и приливали из капельной воронки 2.5 М бутиллитий в гексане (156 мл, 0.39 моль), температура поднималась до -20°C , при этой температуре

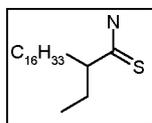
выдерживали 40 минут, захлаживали до -30°C и прибавляли раствор стеариновой кислоты (**1**) (50 г, 0,17 моль) в 150 мл ТГФ, температура поднималась до -10°C , далее убрали баню, дали смеси отогреться до комнатной температуры, выдерживали 1 час и затем выдерживали при $+50^{\circ}\text{C}$ один час, получился прозрачный раствор. Затем смесь охлаждали до -20°C и приливали иодистый этил (32,9 г, 0,21 моль) и отогревали медленно до $+20^{\circ}\text{C}$, выдерживали 3 часа, затем при $+50^{\circ}\text{C}$ 30 часов. Охлаждали до комнатной температуры, выливали в смесь 1000 мл воды, 100 мл конц. HCl, 800 мл гексана, органический слой отделяли и промывали 4 раза водой по 500 мл. Далее в полученный раствор в гексане засыпали 20 г силикагеля и перемешивали 30 минут, фильтровали, упаривали, получили светло-желтое масло, которое медленно кристаллизовывалось в воскообразные кристаллы (**2**) 55 г (выход 100%). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 0.92 (м, 6 Н) 1.30 (м, 28 Н) 1.57 (м, 4 Н) 2.33 (м, 1 Н) ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 183.35, 47.18, 31.96, 31.77, 29.73, 29.70, 29.64, 29.60, 29.50, 29.40, 27.37, 25.17, 22.71, 14.11, 11.74. ^{13}C ЯМР (151 МГц, CDCl_3) δ 183.05, 47.14, 31.95, 31.78, 29.72, 29.70, 29.69, 29.67, 29.63, 29.60, 29.49, 29.39, 29.10, 27.38, 25.19, 22.72, 14.14, 11.78.



Амид 2-этилстеариновой кислоты (**113a**)

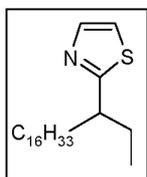
2-этилстеариновую кислоту (**118**) (55 г, 176 ммоль) растворили в примерно 150 мл ТГФ и поместили в колбу на два литра, в стакане на 150 мл готовили суспензию из карбонилдиимидазола (34,2 г, 211 ммоль) и 100 мл ТГФ, при интенсивном перемешивании приливали струйно в раствор кислоты (реакция имела индукционный период, после которого интенсивно выделялся углекислый газ). Далее раствор выдерживали при температуре $+50^{\circ}\text{C}$ около одного часа и охлаждали до комнатной температуры. Затем полученный раствор приливали к 400 мл раствора водного аммиака охлажденного до -1°C , смешанного с 200 мл охлажденного THF (-5°C) в стакане на 2 литра, оставляли перемешиваться на ночь при комнатной температуре. Выпавший осадок фильтровали (получался очень мелкий), подсушивали на фильтре и при кипячении растворяли в 900 мл метилена и 50 мл изопропанола (растворялся очень медленно), отбирали пипеткой верхний водный слой и ставили кристаллизоваться в холодильник на 2 часа,

полученный осадок фильтровали, сушили на фильтре, получился белый чешуйчатый порошок 38,3 г (выход 70%). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 0.92 (м, 6 Н) 1.30 (м, 28 Н) 1.61 (м, 4 Н) 2.38 (м, 1 Н)



Тиоамид 2-этилстеариновой кислоты (113)

В колбу на 1 литр поместилит амид α -этилстеариновой кислоты (113а) (38,3 г, 123 ммоль), реагент Лавессона (54,7 г, 135 ммоль), 250 мл ТГФ и выдерживали при температуре $+42^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона 40 часов. Полученную реакционную массу упаривали досуха, растворяли в 200 хлороформа, органический слой промывали водой (3x300 мл), сушили сульфатом натрия, растворитель упаривали в вакууме, остаток очищали колоночной хроматографией на 400 г силикагеля, элюент чистый хлороформ. Полученный после упаривания растворителей остаток перекристаллизовывали из гексана, получали 25,1 г (62%) бежевые пластинки. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 0.91 (м, 6 Н) 1.26 (м, 28 Н) 1.67 (м, 4 Н) 2.42 (м, 1 Н) 6.97 (уш. с. 1 Н) 7.68 (уш. с. 1 Н).

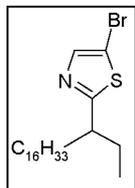


2-(1-этилгептадецил)-1,3-тиазол (186)

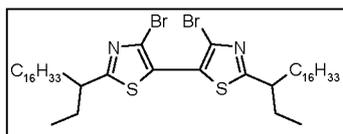
В 200 мл диметокси этиленгликоля растворяли тиоамид α -этилстеариновой кислоты (113) (25,0 г, 76 ммоль), добавляли бромдиэтилацеталь (20,3 г, 103 ммоль), четыре капли конц. водной соляной кислоты и выдерживали 5 часов при температуре $+83^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона (прохождение реакции контролировали по ТСХ до исчезновения пятна тиоамида, элюэнт хлороформ). Далее реакционную массу упаривали и добавляли 250 мл гексана и 50 мл конц. HCl в этилацетате, выпавший осадок фильтровали. Полученный осадок растворяли в ТГФ и прибавляли триэтиламин (10,0 г, 100 ммоль), перемешивали 20 минут, разбавляли в 3 раза гексаном и фильтровали через сантиметровый слой силикагеля, полученный маточный раствор упаривали. Остаток после упаривания в вакууме органических растворителей флешхроматографировали на силикагеле (200 г) в системе метилен:гексан 1:1. Получилось светлое масло со слабым неприятным запахом 20,0 г (выход 75%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 0.88 (м, 6 Н) 1.26 (м, 28 Н) 1.75 (м, 4 Н) 3.03 (м, 1 Н) 7.21

(д, $J=3.40$ Гц, 1 Н) 7.70 (д, $J=3.40$ Гц, 1 Н) ^{13}C ЯМР (151 МГц, CDCl_3) δ 176.34, 141.65, 117.53, 45.86, 36.22, 31.94, 29.71, 29.68, 29.64, 29.58, 29.53, 29.48, 29.39, 27.30, 22.71, 14.15, 11.80.

5-бromo-2-(1-этилгептадецил)-1,3-тиазол (187)

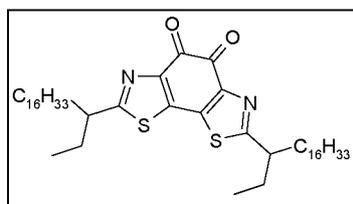


В токе сухого аргона (100 мл /мин) в колбе на 500 мл с механической мешалкой растворяли исходный 2-(1-этилгептадецил)-1,3-тиазол (**186**) (20,0 г, 57 ммоль) в 250 мл ТГФ (свежеперегнанного над ЛАГ), затем охлаждали на бане гексан/ацетон жидкий азот до -85°C (часть исходного соединения при этом выпадало в виде осадка) и начинали прикапывать третбутил литий 1,6 М раствор в пентане (50 мл, 79 ммоль)*, через некоторое время смесь становилась как тесто (крае вязкая), и перемешивание было затруднительным (периодически колбу встряхивали вручную). После добавления всего третбутиллития реакционную массу периодически (раз в 20 минут) сильно встряхивали и так продолжали 2,5 часа. Затем готовили раствор тетрабромуглерода (24,6 г, 74 ммоль) в 150 мл ТГФ (свежеперегнанного над ЛАГ) и, выдерживая температуру реакционной смеси около -80°C , прикапывали. Первоначально очень густая смесь постепенно становилась более жидкой и начинала нормально перемешиваться мешалкой, под конец прибавления получался черный раствор, его выдерживали при температуре -60°C 30 минут и вынимали из бани, оставляли отогреться до комнатной температуры. Затем реакционную массу сразу наносили на подушку с силикагелем (300 г) и элюировали хлороформом, растворители отгоняли в вакууме, а остаток дополнительно хроматографировали (400 г силикагеля, элюэнт хлороформ/гексан 80/20), растворители отгоняли, а остаток выдерживали в вакууме 0,1 мм. рт. ст. ночь (для удаления остаточных растворителей и влаги), получили темное масло (**6**) 20,0 г (выход 82%). Можно с таким же успехом использовать 2.5М бутиллития 1.12 eq, на выход не влияет. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) ppm 0.89 (т, $J=7.02$ Гц, 6 Н) 1.27 (с, 28 Н) 1.76 (м, 4 Н) 2.94 (м, 1 Н) 7.56 (с, 1 Н) ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 177.97, 142.97, 106.96, 46.66, 36.24, 31.94, 29.71, 29.67, 29.63, 29.59, 29.54, 29.45, 29.38, 27.22, 22.71, 14.15, 11.73



Получение 4,4'-дибромо-2,2'-бис(1-этилгептадецил)-5,5'-би-1,3-тиазол (188)

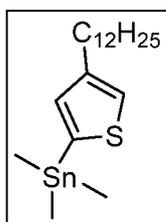
В токе сухого аргона (100 мл /мин) в колбу на 500 мл с механической мешалкой налили 100 мл абсолютного тетрагидрофурана, диизопропиламина (5,6 г, 56 ммоль), охладили до -50°C и прилили из капельной воронки 2.5 М бутиллитий в гексане (22 мл, 55 ммоль), температура поднялась до -20°C , при этой температуре выдерживали 40 минут, захолаживали до -80°C и прибавляли по каплям раствор 5-бромо-2-(1-этилгептадецил)-1,3-тиазола (187) (19,6 г, 46 ммоль) в 120 мл ТГФ (свежеперегнанного над ЛАГ), после прибавления оставляли перемешиваться при температуре -75°C 1,5 часа, затем реакционную смесь охлаждали до -85°C и всыпали за раз безводную двухлористую медь (8 г, 56 ммоль), получился темный раствор, его выдерживали при температуре -60°C 30 минут и вынимали из бани отогреваться до комнатной температуры. Затем реакционную массу разбавляли в 2 раза гексаном и наносили на подушку с силикагелем (350 г), элюировали гексан/хлороформ 90/10, растворители отгоняли в вакууме, а остаток дополнительно хроматографировали (300 г силикагеля, элюэнт гексан/хлороформ 90/10), растворители отгоняли, а полученный продукт выдерживали в вакууме 0,1 мм. рт. ст. ночь (для удаления остаточных растворителей и влаги), получили желтоватое масло (7), которое кристаллизировалось 17,7 г (выход 91 %). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 0.91 (дт, $J=17.84, 7.14$ Гц, 12 Н) 1.26 (м, 56 Н) 1.78 (м, 8 Н) 2.96 (dq, $J=7.18, 6.96$ Гц, 2 Н) HRMS. Вычислено: $\text{C}_{44}\text{H}_{78}\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}_2^+\text{H}$ 857.4046/859.4029/861.4007. Найдено: 857.4031/859.4016/861.4014



2,7-ди(1-этилгептадецил)[1,3]тиазоло[4,5-g][1,3]бензотиазол-4,5-дион (189)

В токе сухого аргона (100 мл/мин) в колбу на 500 мл с механической мешалкой налили раствор 4,4'-дибромо-2,2'-бис(1-этилгептадецил)-5,5'-би-1,3-тиазола (188) (17,7 г, 21 ммоль) в 200 мл абсолютного тетрагидрофурана (свежеперегнанного над ЛАГ), охладили до -85°C (исходное вещество частично выпадало) и прикапывали из капельной воронки 1,6

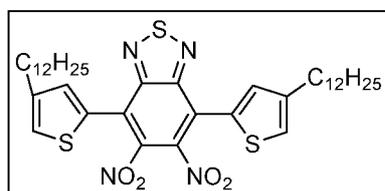
М третбутиллитий в пентане (85 мл, 136 ммоль), при температуре -80°C выдерживали два часа (желтый осадок переходил в красную суспензию). Затем реакционную смесь охлаждали до -85°C и вливали за раз раствор диэтилоксалата (11 г, 76 ммоль) в 35 мл гексана, получался темный раствор, его выдерживали при температуре -60°C 30 минут и вынимали из бани отогреваться до комнатной температуры. Затем реакционную массу при интенсивном перемешивании выливали в холодный ($+2^{\circ}\text{C}$) раствор дигидрофосфата натрия (20 г, 170 ммоль) в 200 мл воды, перемешивали 10 минут, получилась зеленая двухфазная система. Далее смесь при перемешивании по каплям подкисляли соляной кислотой (разбавленной 1 к 4), по мере подкисления органический слой приобретал красный цвет (pH \sim 3-4). Далее в смесь дополнительно вливали 200 мл гексана и 60 мл эфира. Водный слой отделяли, а органический промывали 4x200 мл водой. Органические растворители отгоняли в вакууме, а остаток хроматографировали на силикагеле (600 г), градиентно элюируя 0-2500 мл гексан/метилен 100:0 – 95:5, 2500-5000 мл гексан/метилен 95:5 – 80:20, собирали только насыщенно-красные фракции, остальные отбрасывали. Полученные фракции упаривали, а остаток кипятили с 15-ти кратным объемом метанола, затем в горячем виде помещали на ультразвуковую баню для кристаллизации. Получился темно-малиновый порошок (**8**) 5.6 г (выход 37%). Можно с таким же успехом использовать 2.5М бутиллития 2.2 eq, на выход не влияет. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 0.91 (дт, $J=17.18, 7.08$ Гц, 12 H) 1.25 (м, 56 H) 1.81 (м, 8 H) 3.09 (м, 2 H) ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 178.01, 171.98, 146.73, 137.92, 46.70, 36.05, 31.93, 29.69, 29.66, 29.62, 29.57, 29.49, 29.43, 29.37, 27.30, 22.70, 14.14, 11.78. HRMS Calc. for $\text{C}_{46}\text{H}_{78}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2+\text{H}$ 755.5577. Найдено: 755.5572



2-(Триметилстаннил)-4-додecilтиофен

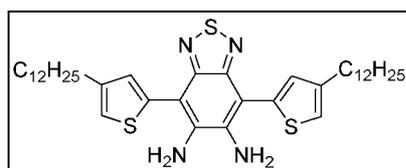
К охлажденному до -70°C раствору 3-додecilтиофена (16,156 г, 64 ммоль) в ТГФ (520 мл) по каплям прибавили раствор LDA (получен прибавлением $n\text{-BuLi}$ (50 мл, 80 ммоль, 1.6 М в гексане) к раствору диизопропиламина (11.21 мл, 80 ммоль) в ТГФ (100 мл)) с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше -45°C . После окончания прибавления реакционную смесь отогрели до 0°C (в течение 30-40 минут), после чего снова

охладили до -50°C и по каплям прибавили раствор Me_3SnCl (80 мл, 80 ммоль, 1М в гексане). После отогревания до комнатной температуры реакционную смесь перемешивали 3 часа, затем прибавили воду (400 мл), слои делили, водный слой экстрагировали гексаном, объединенные органические фазы промыли водой, сушили MgSO_4 , фильтровали и упаривали на роторном испарителе. Полученный продукт использовали без дополнительной очистки. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ м.д.): 7.25 (с, 1H), 7.06 (с, 1H), 2.7 (т, 2H), 1.67 (м, 2H), 1.50-1.25 (м, 18H), 0.94 (т, 3H), 0.41 (м, 9H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , δ м.д.): 144.63, 137.24, 125.68, 119.77, 31.98, 30.80, 30.62, 30.33, 30.03, 29.73-29.41 (уш), 22.75, 14.18.



**4,7-Бис(4-додецилтиофен-2-ил)-
динитробензо[с][1,2,5]тиадиазол**

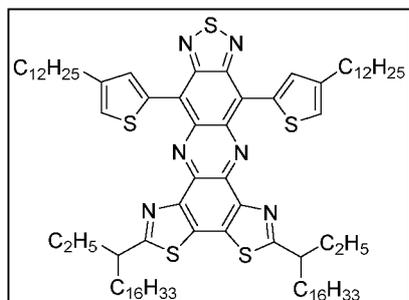
Раствор 4,7-дибromo-5,6-динитробензо[с]тиадиазола (4) (9,88 г, 25,73 ммоль), 2-(триметилстаннил)-4-додецилтиофена (3) (35.165 г, 84.68 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1,5 г, 0,96 ммоль) в ТГФ (600 мл) кипятили под аргоном 20 часов. После остывания реакционную смесь упаривали и высушивали на роторном испарителе. Далее растворяли при нагревании в гексане и пропускали через слой SiO_2 2 см, смывали смесью гексан-хлороформ = 100:10. Полученный раствор концентрировали и охлаждали до -15°C , выпавшее вещество отфильтровывали, промывали холодным гексаном и высушивали. Получено 13,43 г (выход 72%) целевого продукта. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ м.д.): 7.35 (с, 4H), 2.69 (т, 4H), 1.68 (м, 4H), 1.50-1.20 (м, 36H), 0.91 (т, 6H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , δ м.д.): 152.19, 144.41, 141.65, 132.17, 129.20, 126.41, 121.39, 31.94, 30.35, 30.26, 29.68, 29.66, 29.60, 29.45, 29.37, 29.24, 22.71, 14.13.



**4,7-Бис(4-додецилтиофен-2-ил)-
бензо[с][1,2,5]тиадиазол-5,6-диамин (190).**

Суспензию 4,7-бис(4-додецилтиофен-2-ил)-5,6-динитробензо[с][1,2,5]тиадиазола (5) (13,43 г, 18,47 ммоль) и порошкообразного железа (12,41 г, 222 ммоль) в уксусной кислоте (350 мл) нагревали при 75°C в течение 5 часов. После остывания реакционной смеси ее вылили в раствор 345 г KOH в 3,5 л воды, смесь экстрагировали диэтиловым эфиром, сушили MgSO_4 ,

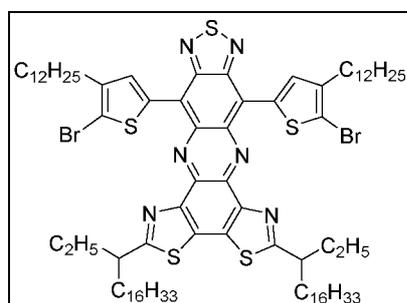
фильтровали и упаривали. Согласно данным ТСХ и ЯМР ¹H, продукт не требует дальнейшей очистки. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, δ м.д.): 7.19 (с, 2H), 7.12 (с, 2H), 2.69 (т, 4H), 1.68 (м, 4H), 1.50-1.20 (м, 36H), 0.91 (т, 6H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃, δ м.д.): 152.19, 144.41, 141.65, 132.17, 129.20, 126.41, 121.39, 32.00, 30.63, 30.48, 29.77, 29.74, 29.58, 29.56, 29.44, 22.77, 14.21.



8,12-бис(4,5-дидодецилтиофен-2-ил)-2,5-ди(нонадекан-3-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*i*]бис[1,3]тиазоло[4,5-*a*:5',4'-*c*]феназин (191а).

Раствор 4,7-Бис(4-додецилтиофен-2-ил)-бензо[*c*][1,2,5]тиадиазол-5,6-диамина (190) (2,14 г, 3,21

ммоль) и 2,7-ди(1-этилгептадецил)[1,3]тиазоло[4,5-*g*][1,3]бензотиазол-4,5-диона (189) (2,42 г, 3,21 ммоль) в смеси AcOH (150 мл) и диоксана (150 мл) нагревали при 65°C в течение ночи. Прибавляли воду (500 мл), осадок фильтровали, промывали водой, метанолом, высушивали в вакууме и очищали колоночной хроматографией на силикагеле (гексан-хлороформ = 1:1). Выход 3,64 г (выход 82%) темно-зеленого вещества. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, δ м.д.): 9.26 (с, 2H), 7.40 (с, 2H), 3.35 (м, 2H), 2.85 (м, 4H), 2.2-1.75 (м, 12H), 1.6-1.25 (м, 98H), 0.9 (м, 12H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃, δ м.д.): 176.44, 151.34, 146.76, 143.32, 138.09, 137.21, 136.00, 135.65, 130.69, 127.67, 121.15, 46.74, 35.66, 31.94, 31.92, 30.78, 29.76-29.56, 29.38, 29.36, 29.06, 27.40, 22.69, 14.12, 11.97.

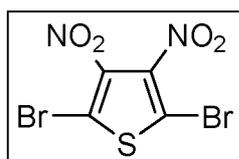


8,12-бис(5-бромо-4-додецилтиофен-2-ил)-2,5-ди(нонадекан-3-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*i*]бис[1,3]тиазоло[4,5-*a*:5',4'-*c*]феназин (191)

К раствору 8,12-бис(4,5-дидодецилтиофен-2-ил)-2,5-ди(нонадекан-3-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*i*]бис[1,3]тиазоло[4,5-*a*:5',4'-*c*]феназина (191а) (3,40 г,

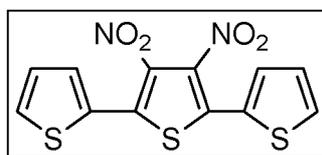
2.45 ммоль) в ТГФ (800 мл) порциями прибавили N-БС (1,0 г, 5,58 ммоль), полученный раствор перемешивали при комнатной температуре 2 часа. Реакционную смесь упаривали, остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (гексан-толуол = 6:1). Получили 3.0 г (78%). ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃,

δ м.д.): 8.89 (с, 2H), 3.33 (м, 2H), 2.66 (м, 4H), 2.25-1.90 (м, 8H), 1.8-1.1 (м, 102H), 0.9 (м, 12H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , δ м.д.): 176.14, 150.47, 146.39, 141.50, 137.29, 137.20, 134.89, 134.24, 130.77, 120.01, 119.95, 46.34, 35.07, 31.95, 31.93, 29.99, 29.85-29.66, 29.51, 29.40, 29.37, 28.03, 27.29, 22.70, 14.12, 11.91. Найдено (%): С – 65.49, Н – 8.40, N – 5.35. Рассчитано для $\text{C}_{84}\text{H}_{130}\text{Br}_2\text{N}_6\text{S}_5$ (%): С – 65.34, Н – 8.49, N – 5.44. Вычислено, %: $\text{C}_{84}\text{H}_{130}\text{Br}_2\text{N}_6\text{S}_5$: С, 65.34; Н, 8.49; N, 5.44. Найдено, %: С, 65.49; Н, 8.40; N, 5.35.



2, 5-Дибромо-3,4-динитротииофен (67).

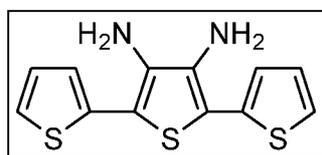
В колбе на 250 мл смешали концентрированную серную кислоту (40 мл) и дымящую серную кислоту (120 мл, олеум), после чего колбу охладили до 0...-5°C при перемешивании механической мешалкой. Далее при помощи капельной воронки прибавили дибромотиофен (39,23 г, 0,162 моль) с такой скоростью, чтобы температура внутри смеси не превышала 20°C. После этого по каплям прибавляли дымящую азотную кислоту (28 мл) с такой скоростью, чтобы температура не превышала 20°C. После окончания прибавления смесь перемешивали в течение 3 часов при комнатной температуре и выливали на лед (1 кг). После расплавления льда твердый осадок бледно-желтого цвета отфильтровали, промыли водой и высушивали. Для окончательной очистки продукт перекристаллизовывали из MeOH и высушивали при 60°C. Выход 41.65 г (77%). ЯМР ^{13}C (150 МГц, CDCl_3 , δ м.д.): 113.0, 141.2 (уш.с).



3,4-Динитро-2,5-бис(тхиофен-2-ил)тхиофен (73).

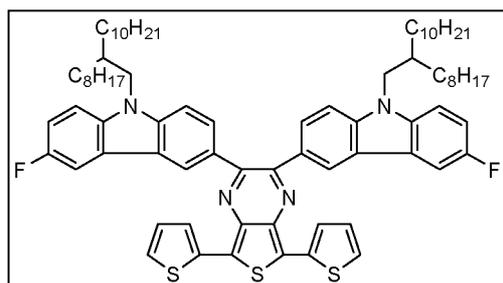
В 3-х горлую колбу (1 л) поместили 2,5-дибромо-3,4-динитротииофен (20,693 г, 62,342 ммоль), 2-трибутилстанилтхиофен (51,181 г, 0,137 моль) и сухой толуол (520 мл), через полученный раствор продували ток аргона 40 минут при помощи тefлонового капилляра. Далее прибавили к смеси $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (700 мг) и продувание аргоном продолжали еще 30 минут. Далее нагревали при перемешивании реакционную смесь при 90°C в течение 120 часов. После остывания реакционную смесь упаривали на роторном испарителе при 45°C, полужидкий остаток суспендировали в петролейном эфире (200-250 мл), отстаивали в течение 1 часа и фильтровали под

вакуумом. Вещество на фильтре промывали петролейным эфиром и высушивали при 60°C. Выход оранжево-коричневого продукта 19.191 г (91%). ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃, δ м.д.): 7.64 (д, 2H), 7.57 (д, 2H), 7.20 (т, 2H). ЯМР ¹³C (150 МГц, CDCl₃, δ м.д.): 136.00, 133.90, 131.31, 131.21, 128.45, 128.05.



3,4-Диамино-2,5-бис(тиофен-2-ил)тиофен (74).

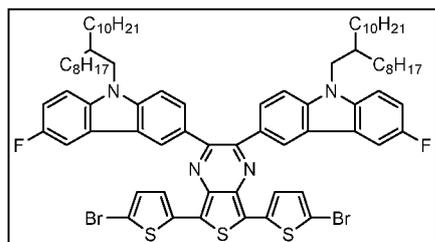
Исходное динитросоединение (5 г, 14,776 ммоль) суспендировали в смеси этанола (60 мл, абсолютный) и концентрированной HCl (120 мл), далее при перемешивании прилили раствор SnCl₂ (80 г, 0.421 моль) в 120 мл этанола, полученную смесь нагревали на предварительно разогретой до 30°C масляной бане в течение 20 часов при перемешивании на магнитной мешалке. После этого смесь остудили до комнатной температуры и вылили в холодный раствор NaOH (120 г в 400 мл воды), перемешали, прибавили толуол (200 мл) и фильтровали через слой целита (2-3 см), фильтр промывали толуолом. Слои делили, водный слой экстрагировали толуолом (1×100 мл), объединенные органические слои без высушивания упаривали на роторном испарителе. Твердый остаток растворили в этаноле (при 70°C) и охладили в морозилке (объем раствора 100 мл) в течение нескольких часов. После фильтрования, промывки холодным этанолом и сушки при 35°C получили 3 г (73%) целевого диамина, который сразу использовали в следующих опытах



2,3-Бис[6-фторо-9-(2-октилдодецил)-9H-карбазол-3-ил]-3,3'-[5,7-ди(тиофен-2-ил)тиено[3,4-*b*]пирозин (192а)

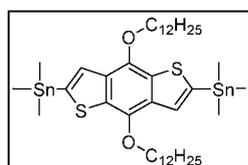
Полученный на предыдущей стадии 3,4-диамино-2,5-бис(тиофен-2-ил)тиофен (3,000 г, 10,813 ммоль) и бис[6-фторо-9-(2-октилдодецил)-9H-карбазол-3-ил]этан-1,2-дион (9,02 г, 9,153 ммоль) растворили в сухом толуоле (200 мл) и прибавили безводную AcOH (100 мл). Полученный раствор нагревали в атмосфере аргона в течение 60 часов. После остывания растворителя упарили в вакууме, остаток высушивали при 50-60°C, далее экстрагировали петролейным эфиром, экстракты выливали на колонку (d=3 см, L=50 см, SiO₂-петролейный эфир), элюент – петролейный эфир-

хлороформ=4:1. Чистоту собираемых фракций контролировали по ТСХ. После упаривания и высушивания получено 9,5 г (84.5%) целевого производного тиенопиразина. ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ м.д.): 8.54 (д, 1H), 7.73 (дд, 1H), 7.69 (уш. Т, 1H), 7.66 (уш. Т, 1H), 7.45 (дд, 1H), 7.27-7.35 (м, 1H+ CDCl_3), 7.15-7.25 (м, 3H), 4.12 (д, 2H), 2.08 (м, 1H), 1.2 (м, 31H), 0.88 (м, 6H). ЯМР ^{19}F (100 МГц, CDCl_3 , δ м.д.): 124.77 (с).



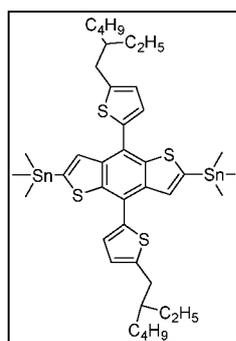
2,3-Бис[6-фторо-9-(2-октилдодецил)-9H-карбазол-3-ил]-3,3'-[5,7-ди(5-бромотиофен-2-ил)тиено[3,4-*b*]пиразин (192).

Раствор исходного производного тиенопиразина (8,838 г, 7,198 ммоль) в петролейном эфире (750 мл) поместили в 3-горлую колбу (1000 мл), охладили до 0...-5°C и продували аргоном при перемешивании в течение 20 минут. Далее небольшими порциями прибавляли NBS (2,562 г, 14,40 ммоль) при хорошем перемешивании. После окончания прибавления реакционную смесь отогревали до комнатной температуры и перемешивали в течение 48 часов. Реакционную смесь упаривали в вакууме, остаток очищали колоночной хроматографией с использованием в качестве элюента смеси петролейного эфира и хлороформа. Получено 5,13 г (50,1 %) целевого продукта. ЯМР ^1H (600 МГц, CDCl_3 , δ м.д.): 8.43 (д, 1H), 7.70 (дд, 1H), 7.62 (дд, 1H), 7.34 (д, 1H), 7.33-7.28 (м, 1H+ CDCl_3), 7.25 (д, 1H), 7.20 (тд, 1H), 7.08 (д, 1H), 4.12 (д, 2H), 2.08 (м, 1H), 1.20 (м, 32H), 0.87 (м, 6H). ЯМР ^{19}F (100 МГц, CDCl_3 , δ м.д.): 124.55.



2,6-Бис-триметилстаннил-4,8-дидодецилоксибензо[1,2-*b*;4,5-*b'*]дитиофен (202)

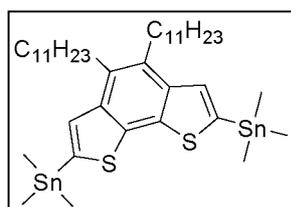
Синтезировали по аналогии с [166]. Выход 7,1 г (90 %). $T_{\text{пл}} = 48-50^\circ\text{C}$. ЯМР- ^1H (CDCl_3 , 400 МГц, δ , м. д.): 7.50 (т, $J = 14.1$ Гц, 2H), 4.29 (т, $J = 6.5$ Гц, 4H), 1.88 (м, 4H), 1.60-1.53 (м, 4H), 1.40-1.24 (м, 32H), 0.88 (т, $J = 6.8$ Гц, 6H), 0.44 (т, $J = 27.7$ Гц, 18H). Найдено, %: С 53.98; Н 8.03; S 7.24. Для $\text{C}_{40}\text{H}_{70}\text{O}_2\text{S}_2\text{Sn}_2$ вычислено, %: С 54.31; Н 7.98; S 7.25.



(4,8-бис(5-(2-этилгексил)тиофен-2-ил)бензо[1,2-*b*;4,5-*b'*]дитиофен-2,6-диил) бис(триметилстанан) (45).

Синтезировали по методике [167]. Выход 5,3 г (96 %). ЯМР-¹H (CDCl₃, 400 МГц, δ, м. д.): 7.68 (с, 2 H), 7.31 (д, 2 H), 6.90 (д, 2 H), 2.87 (д, 4 H), 1.73 (м, 2H), 1.53–1.35 (м, 16 H), 0.95 (м, 12 H), 0.39 (с, 18 H). ЯМР-¹³C (CDCl₃, 100 МГц, δ, м. д.): 145.40, 143.28, 142.25,

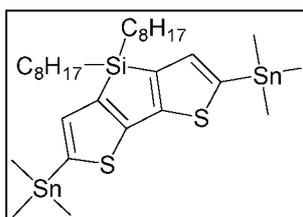
138.00, 137.33, 131.19, 127.54, 125.31, 122.41, 41.58, 34.26, 32.52, 28.98, 25.81, 23.05, 15.43, 10.99, 8.33.



(4,5-диундецилбензо[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен-2,7-диил)бис(триметилстанан) (196)

Синтезировали по методике [168]. Выход 9,3 г (98 %). ЯМР-¹H (CDCl₃, 400 МГц, δ, м. д.): 7.52 (с, 2H), 3.03 (м, 4H), 1.71-1.34

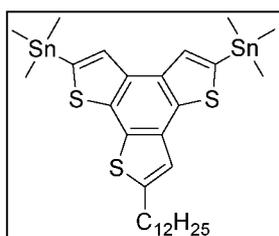
(м, 30H), 0.90 (т, 6 H), 0.36 (т, 18H).



4,4-диоктил-2,6-бис(триметилстаннил)-4H-силоло[3,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофен (15)

Синтезировали по методике [169]. Выход 5,6 г (98 %). ЯМР-¹H (CDCl₃, 400 МГц, δ, м. д.): δ 7.08 (с, 2H), 1.45-1.38 (м, 4H),

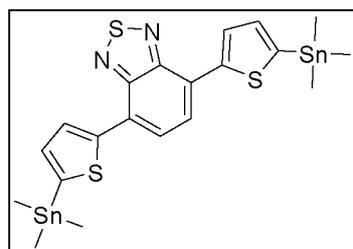
1.33-1.19 (м, 20H), 0.90-0.85 (м, 10H), 0.38 (с, 18H).



(2-додецилбензо[1,2-*b*:3,4-*b'*:6,5-*b''*]тритиофен-5,8-диил) бис(триметилстанан) (209)

Синтезировали по методике [170]. Выход 5,2 г (90 %). ЯМР-¹H (CDCl₃, 400 МГц, δ, м. д.): 7.87 (с, 1H); 7.86 (с, 1H); 7.31 (с, 1H);

2.99 (т, 2H); 1.62 (м, 2H); 1.50-1.20 (м, 18H); 0.90 (т, 3H); 0.50 (с, 18H). Найдено, %: С 48.40, Н 6.18, S 12.53; for C₃₀H₄₆S₃Sn₂. Вычислено, %: С 48.68, Н 6.26, S 12.99.



4,7-бис(5-(триметилстаннил)тиофен-2-ил)бензо[*c*][1,2,5]тиадиазол (54)

Синтезировали по методике [171]. Выход 10,1 г (89 %). T_{пл} = 48-50°C. ЯМР-¹H (CDCl₃, 400 МГц, δ, м. д.): 2.78 (т, 2H, J=7.44 Гц), 1.76 (м, 2H), 1.39 (м, 6H), 0.91 (т, 3H, 3J=6.66 Гц)

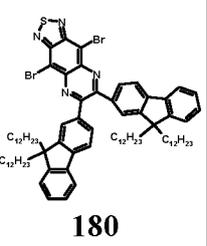
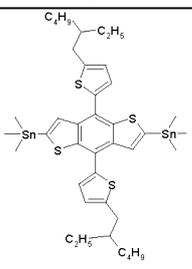
ЯМР- ^{13}C (CDCl_3 , 100 МГц, δ , м. д.): 136.00, 134.40, 109.44, 31.54, 28.95, 28.07, 22.55, 14.23.

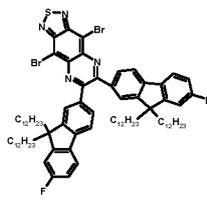
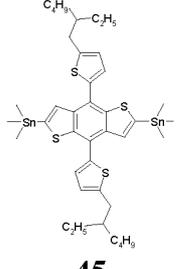
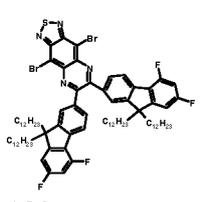
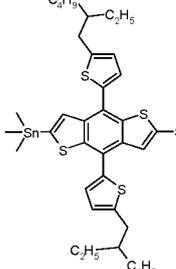
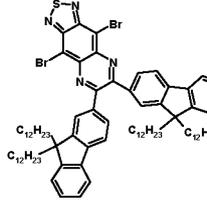
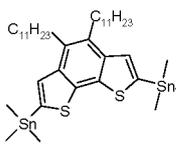
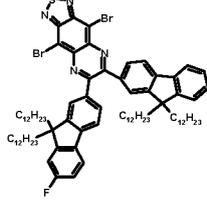
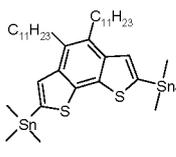
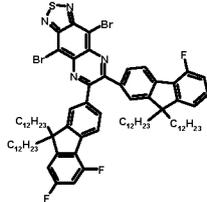
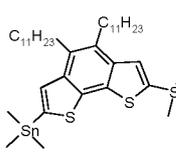
3.4. Синтез полимеров

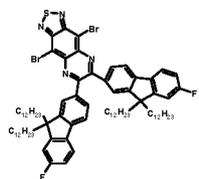
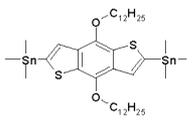
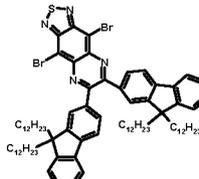
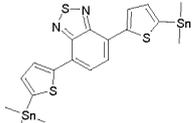
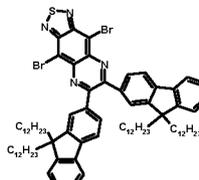
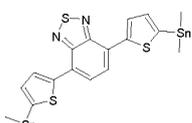
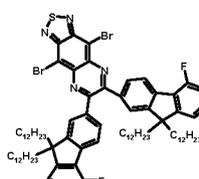
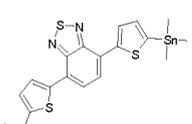
Стандартная методика синтеза донорно-акцепторных полимеров

В трехгорлую колбу емкостью 25 мл, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, помещали в токе аргона 0,5 моль арилдибромида, 0,5 ммоль бис-оловянного производного и добавляли 15 мл сухого толуола и 2 мл сухого ДМФА. Смесь продували аргоном 15 минут, затем прибавляли катализатор 0,065 г (0,056 ммоль) $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$, Реакционную массу перемешивали при 110°C в течение 52 ч в атмосфере аргона, после чего добавляли 0,02 г 2-бромтиофена и через 2 часа 0,02 г 2-(трибутилстаннил)тиофена и продолжали перемешивание в течение 5 ч. Затем смесь охлаждали до комнатной температуры, продукт высаживали в 200 мл метанола и отфильтровывали. Полимер растворяли в хлороформе и переосаждали в метаноле, после чего очищали экстракцией метанолом, гексаном от низкомолекулярных примесей, затем целевой продукт экстрагировали хлороформом в аппарате Сокслета. Из хлороформенного экстракта переосаждали метанолом и высушивали в вакууме. Исходные соединения, выходы и данные анализов приведены в таблице 19.

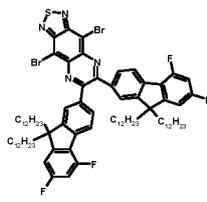
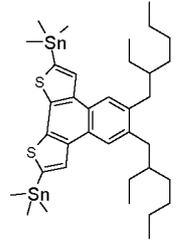
Таблица 19 – ^1H ЯМР и элементный анализ для полимеров.

Поли- мер	Дибром производное	Бисоловянное производное	Mn	Выход	Элементный анализ	ЯМР
1	2	3	4	5	6	7
193	 180	 45	11900	81	Выч. $(\text{C}_{116}\text{H}_{154}\text{N}_4\text{S}_5)_n$, %: C, 78.95; H, 8.80; N, 3.17; S, 9.08. Получ., %: C, 78.56; H, 8.56; N, 3.00; S, 8.68.	^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 10.00-6.800(br, 20H, Ar), 3.12 (br, 4H, CH_2 -Ar), 0.25-2.12 (br, 130H, Alk)

194	 <p style="text-align: center;">181</p>	 <p style="text-align: center;">45</p>	12000	78	<p>Выч. (C₁₁₆H₁₅₂F₂N₄S₅)_n, %: C, 77.37; H, 8.51; N, 3.11; F, 2.11; S, 8.90. Полу ч., %: C, 77.06; H, 8.37; N, 2.98; F, 1.84; S, 8.63.</p>	¹ H ЯМР (400 МГц, CDCl ₃) δ: 10.20-6.80 (br, 18H, Ar), 3.13 (br, 4H, CH ₂ -Ar), 2.25-0.25 (br, 128 H). ¹⁹ F ЯМР (CDCl ₃) δ: - 113.44 (s).
195	 <p style="text-align: center;">182</p>	 <p style="text-align: center;">45</p>	17200	71	<p>Выч. (C₁₁₆H₁₅₀F₄N₄S₅)_n, %: C, 75.85; H, 8.23; N, 3.05; F, 4.14, S, 8.73. Получ., %: C, 75.46; H, 8.17; N, 2.85; F, 3.84, S, 8.43.</p>	¹ H ЯМР (400 МГц, CDCl ₃) δ: 10.10-6.50 (br, 16H, Ar), 3.13 (br, 4H, CH ₂ -Ar), 0.25-2.25 (br, 1126 H). ¹⁹ F ЯМР (CDCl ₃) δ: - 110.17 (s), 115.34 (s).
197	 <p style="text-align: center;">180</p>	 <p style="text-align: center;">196</p>	14200	88	<p>Выч. (C₁₁₄H₁₆₂N₄S₃)_n, %: C, 81.27; H, 9.69; N, 3.33; S, 5.71. Получ., %: C, 80.96; H, 9.48; N, 2.85; S, 5.41. 1H</p>	¹ H ЯМР (400 МГц, CDCl ₃) δ: 9.60-7.30 (m, 16H), 3.43 (c, 8H), 2.06- 0.51 (m, 138H).
198	 <p style="text-align: center;">181</p>	 <p style="text-align: center;">196</p>	19100	87	<p>Выч. (C₁₁₄H₁₆₀F₂N₄S₃)_n: C, 79.60; H, 9.37; N, 3.26; F, 2.21; S, 5.59; Найдено, %: C, 79.04; H, 9.02; N, 2.89; S, 5.11.</p>	¹ H ЯМР (400 МГц, CDCl ₃) δ: 9.56-7.01 (br, 14H, ArH), 3.43 (br, 4H, CH ₂ - Ar), 2.07-2.0 (br, 8H, CH ₂ - Ar), 1.72-0.63 (br, 138H, CH ₃ , CH ₂).
199	 <p style="text-align: center;">182</p>	 <p style="text-align: center;">196</p>	17600	80	<p>Выч. (C₁₁₄H₁₅₈F₄N₄S₃)_n % C, 77.94; H, 9.07; F, 4.33; N, 3.19; S, 5.48. Получ., %: C, 77.53; H, 8.91; F, 4.12; N, 3.08; S, 5.34</p>	¹ H ЯМР (400 МГц, CDCl ₃) δ: 9.56-7.01 (br, 12H, ArH), 3.43 (br, 4H, CH ₂ - Ar), 2.07-2.0 (br, 8H, CH ₂ - Ar), 1.72-0.63 (br, 138H, CH ₃ , CH ₂).

						CH ₃ ,CH ₂). ¹⁹ F ЯМР (CDCl ₃) δ:- 109.85 (s), 115.16 (s).
203	 <p style="text-align: center;">181</p>	 <p style="text-align: center;">202</p>	14100	82	<p>Выч. (C₁₁₆H₁₆₄F₂ N₄S₃O₂)_n C, 78.24; H, 9.28; N, 3.15; F, 2.13; S, 5.40. Получ., %: C, 77.81; H, 9.00; N, 2.84; F, 1.83; S, 5.02.</p>	¹ H ЯМР (400 МГц, CDCl ₃) δ: 9.71-7.08 (br, 14H, ArH), 4.72 (br, 4H, CH ₂ - O-Ar) 2.24- 2.07 (br, 8H, CH ₂ -Ar), 1.82-0.70 (br, 138H, CH ₃ , C H ₂).
204	 <p style="text-align: center;">180</p>	 <p style="text-align: center;">54</p>	14700	71	<p>Выч. (C₉₆H₁₂₀ N₆S₄)_n C, 77.58; H, 8.14; N, 5.65; S, 8.63. Получ., %: C, 77.19; H, 8.18; N, 5.34; S, 8.19.</p>	¹ H ЯМР (400 МГц, CDCl ₃) δ: 8.00-7.40 (br, 20H, ArH), 2.20- 1.95 (br, 8H, CH ₂), 1.90-0.70 (br, 92H, CH ₃ , CH 2)
205	 <p style="text-align: center;">181</p>	 <p style="text-align: center;">54</p>	18600	75	<p>Выч. (C₁₂₀H₁₁₈F₂N₆S₄)_n Calc: C, 75.73; H, 7.81; N, 5.52; S, 8.42; Найдено, %: C, 75.44; H, 7.69; N, 5.12; S, 8.01.</p>	¹ H ЯМР (400 МГц, CDCl ₃) δ: 7.80-7.40 (br, 18H, ArH), 2.25- 1.90 (br, 8H, CH ₂), 1.90-0.70 (br, 92H, CH ₃ , CH 2)
206	 <p style="text-align: center;">182</p>	 <p style="text-align: center;">54</p>	9700	70	<p>Выч. (C₁₂₀H₁₁₆F₄N₆S₄)_n % C, 74.00; H, 7.50; F, 4.88; N, 5.3 9; S, 8.23 Получ., %: C, 73.81; H, 7.24; F, 4.64; N, 5.1 3; S, 8.14</p>	¹ H ЯМР (400 МГц, CDCl ₃) δ: 7.80-7.40 (br, 16H, ArH), 2.25- 1.90 (br, 8H, CH ₂), 1.90-0.70 (br, 92H, CH ₃ , CH 2)

207	<p style="text-align: center;">191</p>	<p style="text-align: center;">202</p>	10400	81	<p style="text-align: center;">Выч. (C₁₁₈H₁₈₂N₆S₇)_n, %: C, 74.23; H, 9.60; N, 4.40; S, 11.76. Получ., %: C, 73.86; H, 9.28; N, 3.95; S, 11.21.</p>	¹ H ЯМР (400 МГц, CDCl ₃) δ: 9.50 (с, 2H), 7.75 (с, 2H), 4.43 (м, 4H), 3.42 (м, 2H), 3.21 (м, 4H), 2.25– 0.70 (м, 168H). Mn = 10
208	<p style="text-align: center;">191</p>	<p style="text-align: center;">15</p>	8300	66	<p style="text-align: center;">Выч. (C₁₀₈H₁₆₆N₆S₇Si) n, %: C 72.02; H, 9.30; N, 4.67; S, 12.46; Si, 1.56. Получ., %: C, 71.53; H, 9.18; N, 4.24; S, 12.04.</p>	¹ H ЯМР (400 МГц, CDCl ₃) δ: 9.38 (с, 2H), 7.50 (с, 2H), 3.50 (м, 2H), 3.15 (м, 4H), 2.25– 0.70 (м, 156H)
210	<p style="text-align: center;">110</p>	<p style="text-align: center;">209</p>	14400	74	<p style="text-align: center;">Выч. (C₅₃H₆₇NS₆)_n %: C, 69.92; H, 7.42; N, 1.54; S, 21.13 Получ., %: C, 69.79; H, 7.34; N, 1.28; S, 20.48</p>	¹ H ЯМР (400 МГц, CDCl ₃) δ: 8.96–7.34 (br, 5H, ArH), 3.31 (br, 2H, CH ₂ - Ar), 2.12–2.0 (br, 2H, CH ₂ - Ar), 2.30–0. 69 (br, 58H, CH ₃ , CH ₂).
211	<p style="text-align: center;">128</p>	<p style="text-align: center;">54</p>	12800	75	<p style="text-align: center;">Выч. (C₂₉H₁₀N₄S₅F₈)_n %, C 47.93; H, 1.39; N, 7.71; S, 22.06; F, 20.91 Найдено, %: C, 47.98; H, 1.27; N, 7.64; S, 22.36; F, 20.41.</p>	¹ H ЯМР (400 МГц, CDCl ₃) δ: 7.74–7.30 (6H, Ar), 7.10–6.89 (2H, alk).
200	<p style="text-align: center;">180</p>	<p style="text-align: center;">150</p>	15500	80	<p style="text-align: center;">Выч. (C₁₁₂H₁₅₂N₄S₃)_n, %: C, 81.50; H, 9.28; N, 3.39; S, 5.83. Получ., %: C, 81.02; H, 9.08; N, 3.11; S, 5.38.</p>	¹ H ЯМР (400 МГц, CDCl ₃) δ: 10.50–7.30 (br, 18H), 3.12 (br, 4H), 0.25–2.50 (br, 130 H)

201	 <p style="text-align: center;">182</p>	 <p style="text-align: center;">150</p>	17700	83	<p style="text-align: center;">Выч. (C₁₁₂H₁₄₈F₄N₄S₃) n, %: C, 78.09; H, 8.66; N, 3.35; F, 4.41; S, 5.58. Получ., %: C, 77.44; H, 8.46; N, 2.85; F, 3.89; S, 5.25.</p>	<p>¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ: 10.50–6.50(br, 14H), 3.03 (br, 4H), 0.25–2.25 (br, 130H). ¹⁹F ЯМР (CDC l₃) δ: 109.88 (s), 115.03 (s)</p>
-----	---	---	-------	----	--	--

ВЫВОДЫ

1. Осуществлен дизайн, синтез двух новых конденсированных ароматических систем [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*i*]дитиазоло[4,5-*a*:5',4'-*c*]феназина, дитиазоло[4,5-*f*:5',4'-*h*]тиено[3,4-*b*]хиноксалина, включающие в качестве узловой стадии сборку пиразинового фрагмента и получены мономеры на их основе.

2. Разработаны методы синтеза новых фторсодержащих мономеров на основе флюореновых производных [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*g*]хиноксалина и карбазол производного тиено[3,4-*b*]пиразина.

3. Предложен оригинальный синтетический подход к новой гетероциклической системе дитиено[3',2':3,4;2'',3'':5,6]бензо[1,2-*d*]тиазола, заключающийся во внутримолекулярной конденсации триарильного фрагмента в единую гетерополициклическую систему и получено три мономера на её основе.

4. Разработан и оптимизирован путь к ранее неизвестному нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен-5,6-диил-бис(трифторметансульфонату) и продемонстрирована его синтетическая универсальность в условиях палладиевого катализа при формировании алкильных и арильных производных 5,6-бис(этилгексил)нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофена и новых 5,6-флуорен нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофенов.

5. Показана возможность получения перфторалкильных производных дитиено[3',2':3,4;2'',3'':5,6]бензо[1,2-*d*]имидазола, на базе которого синтезирован соответствующий мономер.

6. Существенно расширен спектр *бис*-арил-1,2-дионов и их циклических аналогов; показана привлекательность одностадийного синтеза производных *бис*-флуорен- и *бис*-карбазол-1,2-дикетонов прямым ацилированием арильных фрагментов оксалилхлоридом; реализован эффективный метод синтеза ранее не известного 2,7-ди(нонадекан-3-ил)бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бис(тиазол)-4,5-диона.

7. Разработан удобный препаративный способ получения фторпроизводных флуорена и карбазола из широкодоступных реагентов.

8. На основе полученных узкозонных донорно-акцепторных сополимеров и фуллерена $C_{71}BM$ созданы полимерные солнечные фотоэлементы с объемным

гетеропереходом, обладающие интенсивным поглощением в ближней ИК-области, характеризующиеся плотностью тока короткого замыкания 9.66-16.15 мА/см², напряжением холостого хода 0.58–0.92 В, фактором заполнения 58-74 % и КПД 4.03–8.15%. Полученные в работе полимеры могут быть потенциально пригодными для разработки как высокоэффективных тандемных, так и визуально прозрачных солнечных фотоэлементов.

9. Показана перспективность использования высококонденсированных гетероароматических мономеров при дизайне новых узкозонных полимеров. Обосновано введение атомов фтора, как инструмента тонкой настройки энергетических уровней полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Douglas, G. News Release: NREL Solar Cell Sets World Efficiency Record at 40.8 Percent [Electronic resource] / G. Douglas // National Renewable Energy Laboratory. – 2008. – Mode of access: <https://www.nrel.gov/news/press/2008/625.html>.
2. Burschka, J. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells / J. Burschka, P. Norman, M. Soo-Jin [et. al.] // Nature. – 2013. – Vol. 499. – P. 316 – 319.
3. Zhao, W. Molecular Optimization Enables over 13% Efficiency in Organic Solar Cells / W. Zhao, S. Li, H. Yao [et. al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2017. – Vol. 139(21). – P. 7148 – 7151.
4. Yang, Sh.-Sh. Toward High-Performance Polymer Photovoltaic Devices for Low-Power Indoor Applications [Electronic resource] / Sh.-Sh. Yang, H. Z-Chun, M. L. Keshtov [et. al.] // RRL Solar. – 2017. – Vol. 1(12). – Mode of access: <https://doi.org/10.1002/solr.201700174>.
5. Janssen, R.A., Nelson, J. Factors Limiting Device Efficiency in Organic Photovoltaics / R.A. Janssen, J. Nelson // Adv. Mater. – 2013. – Vol. 25(13). – P. 1847 – 1858.
6. Che, X., Li, Y., Qu, Y., Forrest, S.R. High fabrication yield organic tandem photovoltaics combining vacuum- and solution-processed subcells with 15% efficiency / X. Che, Y. Li, Y. Qu, S.R. Forrest // Nature Energy. – 2018. – Vol. 3(5). – P. 422 – 427.
7. Kim, J.Y. New Architecture for High-Efficiency Polymer Photovoltaic Cells Using Solution-Based Titanium Oxide as an Optical Spacer / J.Y. Kim, S.H. Kim, H.-Ho. Lee [et. al.] // Adv. Mater. – 2006. - Vol. 18(5). – P. 572 – 576.
8. Kim, J.Y. Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing / J.Y. Kim, K. Lee, N.E. Coates [et. al.] // Science. – 2007. – Vol. 317. – P. 222 – 225.
9. Green, M.A. Solar cell efficiency tables / M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta // Prog. Photovolt. Res. – 2008. – Vol. 16(1). – P. 61 – 67.

10. Yu, G. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions / G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger // *Science*. – 1995. – Vol. 270. – P. 1789 – 1791.
11. Badhwar, Sh. Optimum Design of Organic Electrochemical Type Transistors for Applications in Biochemical Sensing [Electronic resource] / Sh. Badhwar, K. S. Narayan., J. Sensor // *Journal of Sensors*. – 2008. – Mode of access: <http://dx.doi.org/10.1155/2008/702161>.
9. Bredas, J.-L. Charge-Transfer and Energy-Transfer Processes in π -Conjugated Oligomers and Polymers: A Molecular Picture / J.-L. Bredas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil // *Chem. Rev.* – 2004. – Vol. 104(11). – P. 4971 – 5004.
12. Warnan, J. Electron-Deficient N-Alkylolyl Derivatives of Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione Yield Efficient Polymer Solar Cells with Open-Circuit Voltages $> 1V$ / J. Warnan, C. Cabanetos, R. Bude [et. al.] // *Chem. Mater.* – 2014. – Vol. 26(9). – P. 2829 – 2835.
13. Zhao, W. Ternary Polymer Solar Cells Based on Two Acceptors and One Donor for Achieving 12.2% Efficiency [Electronic resource] / W. Zhao, S. Li, S. Zhang [et. al.] // *Advanced Materials*. – 2017. – Vol. 29(2). – Mode of access: <https://doi.org/10.1002/adma.201604059>.
14. Singh, T. B., Sariciftci, N. S. Progress in plastic electronic devices. / T. B. Singh, N. S. Sariciftci // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2006. – Vol. 15. – P. 199 – 230.
15. Qi B., Wang J. Fill factor in organic solar cells / B. Qi, J. Wang // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – Vol. 15 (23). – P. 8972-8982.
16. Duan, C. Recent development of push-pull conjugated polymers for bulk-heterojunction photovoltaics: rational design and fine tailoring of molecular structures / C. Duan, F. Huang, Y. Cao // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22. – P. 10416 – 10434.
17. Hou, J. Synthesis, Characterization, and Photovoltaic Properties of a Low Band Gap Polymer Based on Silole-Containing Polythiophenes and 2,1,3-Benzothiadiazole / J. Hou, H.-Y. Chen, S. Zhang, G. Li, Y. Yang // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130(48). – P. 16144 – 16145.

18. Yu, G. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions / G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger // *Science*. – 1995. – Vol. 270. – P. 1789 – 1791.
19. Halls, J.J.M. Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks / J.J.M. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Maratti, A.B. Holmes // *Nature*. – 1995. – Vol. 376. – P. 498 – 500.
20. Boudreault, P.-L.T., Najari, A., Leclerc, M. Processable Low-Bandgap Polymers for Photovoltaic Applications / P.-L.T. Boudreault, A. Najari, M. Leclerc // *Chem. Mater.* – 2011. – Vol. 23(3). – P. 456 – 469.
21. Duggal, A.R. Fault-tolerant, scalable organic light-emitting device architecture / A.R. Duggal, D.F. Foust, W.F. Nealon, C.M. Heller // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 82(16). – P. 2580 – 2583.
22. Hummelen, J.C. Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives / J.C. Hummelen, B.W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao, C.L. Wilkins // *J. Org. Chem.* – 1995. – Vol. 60(3). – P. 532 – 538.
23. Hoppe, H., Sariciftci, S. Polymer solar cells / H. Hoppe, S. Sariciftci // *Adv. Polym. Sci.* – 2007. – Vol. 12. – P. 121 – 125.
24. Scharber, M.C. Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency / M.C. Scharber, D. Muhlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, C.J. Brabec // *Adv. Mater.* – 2006. – Vol. 18(6). – P. 789 – 794.
25. Duan, C. Recent development of push–pull conjugated polymers for bulk-heterojunction photovoltaics: rational design and fine tailoring of molecular structures / C. Duan, F. Huang, Y. Cao // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22. – P. 10416 – 10434.
26. Zhou, H. Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells / H. Zhou, L. Yang, W. You // *Macromolecules*. – 2012. – Vol. 45. – P. 607 – 632.
27. Xiao, Z. Effect of molecular weight on the properties and organic solar cell device performance of a donor–acceptor conjugated polymer / Z. Xiao, K. Sun, J. Subbiah [et. al.] // *Polym. Chem.* – 2015. – Vol. 6. – P. 2312 – 2318.

28. Roncali, J. Conjugated poly (thiophenes): synthesis, functionalization, and applications / J. Roncali // *Chem. Rev.* – 1992. – Vol. 92(4). – P. 711 – 738.
29. Wei, Y. Electrochemical polymerization of thiophenes in the presence of bithiophene or terthiophene: kinetics and mechanism of the polymerization / Y. Wei, C.C. Chan, J. Tian, G.W. Jang, K.F. Hsueh // *Chem. Mater.* – 1991. – Vol. 3(5). – P. 888 – 897.
30. McCulloch, R.D., Lowe, R.D. Enhanced electrical conductivity in regioselectively synthesized poly(3-alkylthiophenes) / R.D. McCulloch, R.D. Lowe // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1992. – Vol. 1. – P. 70 – 72.
31. McCulloch, R.D. Design, synthesis, and control of conducting polymer architectures: structurally homogeneous poly(3-alkylthiophenes) / R.D. McCulloch, R.D. Lowe, M. Jayaraman, D.L. Anderson // *J. Org. Chem.* – 1993. – Vol. 58(4). – P. 904 – 912.
32. Chen, T.-A., Rieke, R.D. The first regioregular head-to-tail poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) and a regiorandom isopolymer: nickel versus palladium catalysis of 2(5)-bromo-5(2)-(bromozincio)-3-hexylthiophene polymerization / T.-A. Chen, R.D. Rieke // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – Vol. 114(25). – P. 10087 – 10088.
33. Chen, T.-A., Wu, X., Rieke, R.D. Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid-State Properties / T.-A. Chen, X. Wu, R.D. Rieke // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – Vol. 117(1). – P. 233 – 244.
34. Ma, W. Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology / W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A.J. Heeger // *Adv. Funct. Mater.* – 2005. – Vol. 15(10). – P. 1617 – 1622.
35. Thompson, B.C., Frechet, J.M. Polymer–Fullerene Composite Solar Cells / B.C. Thompson, J.M. Frechet // *J. Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – Vol. 47(1). – P. 58 – 77.
36. Hiorns, R.C. The influence of molecular weight distribution on the optimal thermal treatment of poly(3-hexylthiophene) based bulk heterojunction photovoltaic cells

/ R.C. Hiorns, R.D. Bettignies, J. Leroy [et. al.] // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* – 2006. – Vol. 36(3). – P. 295 – 300.

37. Koppe, M. Influence of Molecular Weight Distribution on the Gelation of P3HT and Its Impact on the Photovoltaic Performance / M. Koppe, C.J. Brabec, S. Heiml [et. al.] // *Macromolecules.* – 2009. – Vol. 42(13). – P. 4661 – 4666.

38. Osaka, I. Design and Synthesis of Conjugated Polymers / I. Osaka, R.D. McCullough, M. Leclerc, J.-F. Morin // Weinheim: Wiley-VCH. – 2010. – P. 91 – 145.

39. Slooff, L.H. Determining the internal quantum efficiency of highly efficient polymer solar cells through optical modeling / L.H. Slooff, S.C. Veenstra, J.M. Kroon, [et. al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 90(14). – P. 143506 – 143509.

40. Zhang, F. Low-Bandgap Alternating Fluorene Copolymer/Methanofullerene Heterojunctions in Efficient Near-Infrared Polymer Solar Cells / F. Zhang, W. Mammo [et. al.] // *Adv. Mater.* – 2006. – Vol. 18(16). – P. 2169 – 2173.

41. Wang, X. Enhanced Photocurrent Spectral Response in Low-Bandgap Polyfluorene and C70-Derivative-Based Solar Cells / X. Wang, E. Perzon, F. Oswald [et. al.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2005. – Vol. 15(10). – P. 1665 – 1670.

42. Admassie, S. Electrochemical and optical studies of the band gaps of alternating polyfluorene copolymers / S. Admassie, O. Inganas, W. Mammo, E. Perzon, M.R. Andersson // *Synth. Met.* – 2006. - Vol. 156(7-8). – P. 614 – 623.

43. Tsao, H.N. The Influence of Morphology on High-Performance Polymer Field-Effect Transistors / H.N. Tsao, D. Cho, J.W. Andreasen [et. al.] // *Adv. Mater.* – 2009. – Vol. 21(2). – P. 209 – 212.

44. Muhlbacher, D. High Photovoltaic Performance of a Low-Bandgap Polymer / D. Muhlbacher, M. Scharber, M. Morana [et. al.] // *Adv. Mater.* – 2006. – Vol. 18(21). – P. 2884 – 2889.

45. Coffin, R.C. Streamlined microwave-assisted preparation of narrow-bandgap conjugated polymers for high-performance bulk heterojunction solar cells / R.C. Coffin, J. Peet, J. Rogers, G.C. Bazan // *Nat. Chem.* – 2009. – Vol. 1. – P. 657 – 661.

46. Peet, J. Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols / J. Peet, J.Y. Kim, N.E. Coates [et. al.] // *Nat. Mater.* – 2007. – Vol. 6. – P. 497 – 500.
47. List, E.J. The Effect of Keto Defect Sites on the Emission Properties of Polyfluorene-Type Materials / E.J. List, R. Guentner, [et. al.] // *Adv. Mater.* – 2002. – Vol. 14(5). – P. 374 – 378.
48. Chan, K.L. Poly(2,7-dibenzosilole): A Blue Light Emitting Polymer / K.L. Chan, M.J. McKiernan, C.R. Towns, A.B. Holmes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127(21). – P. 7662 – 7663.
49. Hou, J. Synthesis, Characterization, and Photovoltaic Properties of a Low Band Gap Polymer Based on Silole-Containing Polythiophenes and 2,1,3-Benzothiadiazole / J. Hou, H.-Y. Chen, S. Zhang, G. Li, Y. Yang // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130(48). – P. 16144 – 16145.
50. Chen, H.-Y. Silicon Atom Substitution Enhances Interchain Packing in a Thiophene-Based Polymer System / H.-Y. Chen, J. Hou, A.E. Hayden [et. al.] // *Adv. Mater.* – 2010. – Vol. 22(3). – P. 371 – 375.
51. Kim, J.S. Germanium- and Silicon-Substituted Donor–Acceptor Type Copolymers: Effect of the Bridging Heteroatom on Molecular Packing and Photovoltaic Device Performance [Electronic resource] / J.S. Kim, Z. Fei, S. Wood [et. al.] // *Adv. Energy Mater.* – 2014. – Vol. 4(18). – Mode of access: <https://doi.org/10.1002/aenm.201400527>.
52. Shiraishi, K., Yamamoto, T. New π -conjugated polymers constituted of dialkoxybenzodithiophene units: synthesis and electronic properties / K. Shiraishi, T. Yamamoto // *Synth. Met.* – 2002. – Vol. 130(2). – P. 139 – 147.
53. Pan, H. Synthesis and Thin-Film Transistor Performance of Poly(4,8-didodecylbenzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene) / H. Pan, Y. Li, Y. Wu [et. al.] // *Chem. Mater.* – 2006. – Vol. 18(14). – P. 3237 – 3241.
54. Hou, J. Bandgap and Molecular Energy Level Control of Conjugated Polymer Photovoltaic Materials Based on Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene / J. Hou, M.-H. Park, S. Zhang [et. al.] // *Macromolecules.* – 2008. – Vol. 41(16). – P. 6012 – 6018.

55. Hou, J. Bandgap and Molecular Energy Level Control of Conjugated Polymer Photovoltaic Materials Based on Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene / J. Hou, M.-H. Park, S. Zhang [et. al.] // *Macromolecules*. – 2008. – Vol. 41(16). – P. 6012 – 6018.
56. Zhang, Q.T., Tour, J.M. Low Optical Bandgap Polythiophenes by an Alternating Donor-Acceptor Repeat Unit Strategy / Q.T. Zhang, J.M.Tour // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – Vol. 119(21). – P. 5065 – 5066.
57. Pomerantz, M., Amarasekara, A.S. Studies of planar poly(3,4-disubstituted-thiophenes) / M. Pomerantz, A.S. Amarasekara // *Synth. Met.* – 2003. – Vol. 135-136. – P. 257 – 258.
58. Nielsen, C.B., Bjornholm, T. New Regiosymmetrical Dioxopyrrolo- and Dihydropyrrolo-Functionalized Polythiophenes / C.B. Nielsen, T. Bjornholm // *Org. Lett.* – 2004. – Vol. 6(19). – P. 3381 – 3384.
59. Zou, Y. A Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione-Based Copolymer for Efficient Solar Cells / Y. Zou, A. Najari, P. Berrouard [et. al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 132(15). – P. 5330 – 5331.
60. Piliago, C. Synthetic Control of Structural Order in N-Alkylthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione-Based Polymers for Efficient Solar Cells / C. Piliago, T.W. Holcombe, J.D. Douglas [et. al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 132(22). – P. 7595 – 7597.
61. Liang, Y. Development of New Semiconducting Polymers for High Performance Solar Cells / Y. Liang, Y. Wu, D. Feng [et. al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131(1). – P. 56 – 57.
62. Neef, C.J., Brotherston, I.D., Ferraris, J.P. Synthesis and Electronic Properties of Poly(2-phenylthieno[3,4-b]thiophene): A New Low Band Gap Polymer / C.J. Neef, I.D. Brotherston, J.P. Ferraris // *Chem. Mater.* – 1999. – Vol. 11(8). – P. 1957 – 1958.
63. Liang, Y. Development of New Semiconducting Polymers for High Performance Solar Cells / Y. Liang, Y. Wu, D. Feng [et. al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131(1). – P. 56 – 57.

64. Chen, H.-Y. Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency / H.-Y. Chen, J. Hou, S. Zhang [et. al.] // *Nat. Photon.* – 2009. – Vol. 3. – P. 649 – 653.
65. Liang, Y. Highly Efficient Solar Cell Polymers Developed via Fine-Tuning of Structural and Electronic Properties / Y. Liang, D. Feng, Y. Wu [et. al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131(22). – P. 7792 – 7799.
66. Liang, Y. For the bright future-bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4% / Y. Liang, Z. Xu, J. Xia [et. al.] // *Adv Mater.* – 2010. – Vol. 22. – P. E135 – E138.
67. Wakim, S. New low band gap thieno[3,4-b]thiophene-based polymers with deep HOMO levels for organic solar cells / S. Wakim, S. Alem, Zh. Li [et. al.] // *J. Mater. Chem.* – 2011. – Vol. 21. – P. 10920 – 10928.
68. Huo, L. Replacing alkoxy groups with alkylthienyl groups: A feasible approach to improve the properties of photovoltaic polymers / L. Huo, S. Zhang, X. Guo [et. al.] // *Angewandte Chemie - International Edition.* – 2011. – Vol. 50(41). – P. 9697 – 9702.
69. Liao, S.H. Fullerene derivative-doped zinc oxide nanofilm as the cathode of inverted polymer solar cells with low-bandgap polymer (PTB7-Th) for high performance / S.H. Liao, H.J. Jhuo, Y.S. Cheng, S.A. Chen // *Adv Mater.* – 2013. – Vol. 25. – P. 4766 – 4771.
70. Cui, C. Improvement of open-circuit voltage and photovoltaic properties of 2D-conjugated polymers by alkylthio substitution / C. Cui, W.Y. Wong, Y. Li // *Energy Environ Sci.* – 2014. – Vol. 7. – P. 2276 – 2284.
71. Genene, Z. High Bandgap (1.9 eV) Polymer with Over 8% Efficiency in Bulk Heterojunction Solar Cells [Electronic resource] / Z. Genene, J. Wang, X. Meng, [et. al.] // *Adv. Electron. Mater.* – 2016. – Vol. 2(7). – Mode of access: <https://doi.org/10.1002/aelm.201600084>.
72. Wang, Q. Effectively Improving Extinction Coefficient of Benzodithiophene and Benzodithiophenedione-based Photovoltaic Polymer by Grafting Alkylthio Functional Groups / Q. Wang, S. Zhang, B. Xu, [et. al.] // *Chem.–Asian J.* – 2016. – Vol. 11(19). – P. 2650 – 2655.

73. Zhang, M. A Large-Bandgap Conjugated Polymer for Versatile Photovoltaic Applications with High Performance / M. Zhang, X. Guo, W. Ma [et. al.] // *Adv. Mater.* – 2015. – Vol. 27(31). – P. 4655 – 4660.
74. Huo, L. Organic Solar Cells Based on a 2D Benzo[1,2-b:4,5-b']difuran-Conjugated Polymer with High-Power Conversion Efficiency / L. Huo, T. Liu, B. Fan [et. al.] // *Adv. Mater.* – 2015. – Vol. 27(43). – P. 6969 – 6975.
75. Zou, Y. A Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione-Based Copolymer for Efficient Solar Cells / Y. Zou, A. Najari, P. Berrouard [et. al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 132(15). – P. 5330 – 5331.
76. Cabanetos, C. Linear Side Chains in Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene–Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione Polymers Direct Self-Assembly and Solar Cell Performance / C. Cabanetos, A. El Labban, J. A. Bartelt [et. al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135(12). – P. 4656 – 4659.
77. Ye, L. Highly Efficient 2D-Conjugated Benzodithiophene-Based Photovoltaic Polymer with Linear Alkylthio Side Chain / L. Ye, S. Zhang, W. Zhao [et. al.] // *J. Chem Mater.* – 2014. – Vol. 26. – P. 3603 – 3605.
78. Qin, T. Tailored donor-acceptor polymers with an A-D1-A-D2 structure: Controlling intermolecular interactions to enable enhanced polymer photovoltaic devices / T. Qin, W. Zajaczkowski, W. Pisula [et. al.] // *Journal of the American Chemical Society.* – 2014. – Vol. 136(16). – P. 6049 – 6055.
79. Kitazawa, D. Conjugated polymers based on quinoxaline for polymer solar cells / D. Kitazawa, N. Watanabe, S. Yamamoto, J. Tsukamoto // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* – 2012. – Vol. 98. – P. 203 – 207.
80. Song, H.J. Synthesis of Donor–Acceptor polymers through control of the chemical structure: Improvement of PCE by planar structure of polymer backbones / H.J. Song, T.H. Lee, M.H. Han [et. al.] // *Polymer.* – 2013. – Vol. 54. – P. 1072 – 1079.
81. Zhou, H. A weak donor-strong acceptor strategy to design ideal polymers for organic solar cells / H. Zhou, L. Yang, S. Stoneking, W. You // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2010. – Vol. 2(5). – P. 1377 – 1383.

82. Ting, C. 2D Assembly of Metallacycles on HOPG by Shape-Persistent Macrocyclic Templates / C. Ting, P. Ge-Bo, W. Henning [et. al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 132(4). – P. 1328 – 1333.
83. Cheng, Y.J. Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications / Y.J. Cheng, S.H. Yang, C.S. Hsu // *Chem. Rev.* – 2009. - Vol. 109. - P. 5868 – 5923.
84. Keshtov, M.L. Synthesis and characterization of two new benzothiadiazole- and fused bithiophene based low band-gap D–A copolymers: Application as donor bulk heterojunction polymer solar cells / M.L. Keshtov, G.D. Sharma, S.A. Kuklin [et. al.] // *Polymer.* – 2015. – Vol. 65. – P. 193 – 201.
85. Keshtov, M.L. Synthesis and characterization of a low band gap quinoxaline based D–A copolymer and its application as a donor for bulk heterojunction polymer solar cells / M.L. Keshtov, D.V. Marochkin, V.S. Kochurov [et. al.] // *Polym. Chem.* – 2013. – Vol. 4(14). – P. 4033 – 4044.
86. Wienk, M.M. Narrow-Bandgap Diketo-Pyrrolo-Pyrrole Polymer Solar Cells: The Effect of Processing on the Performance / M.M. Wienk, M. Turbiez, J. Gilot, R.A.J. Janssen // *Adv. Mater.* – 2008. – Vol. 20(13). – P. 2556 – 2560.
87. Zou, Y. A Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione-Based Copolymer for Efficient Solar Cells / Y. Zou, A. Najari, P. Berrouard [et. al.] // *Am. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 132(15). – P. 5330 – 5331.
88. Stalder, R., Mei, J., Reynolds, J.R., Isoindigo-Based Donor–Acceptor Conjugated Polymers / R. Stalder, J. Mei, J.R. Reynolds // *Macromolecules.* – 2010. – Vol. 43(20). – P. 8348 – 8352.
89. Keshtov, M.L. Synthesis and photovoltaic properties of new donor-acceptor benzodithiophene-containing copolymers / M.L. Keshtov, L. Toppare, D.V. Marochkin [et. al.] // *Vysokomol. Soedin. Ser. B.* – 2013. – Vol. 55(6). – P. 723 – 730.
90. Keshtov, M.L. Synthesis of new conjugated copolymers containing 4,8-bis(dodecyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene/5,7-bis(3,4-diethylthien-2-yl)-2,3-diphenylthieno[3,4-b]pyrazine and 4,8-bis(dodecyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene/4,6-di(3,4-diethylthien-2-yl)-thieno[3,4-c][1,2,5]thiadiazole derivatives

for photovoltaic applications / M.L. Keshtov, V.S. Kochurov, G.D. Sharma, A.R. Khokhlov // *Vysokomol. Soedin. Ser. B.* – 2013. - Vol. 55(6). – P. 737 – 745.

91. Blouin, N., Michaud, A., Leclerc, M. A Low-Bandgap Poly(2,7-Carbazole) Derivative for Use in High-Performance Solar Cells / N. Blouin, A. Michaud, M. Leclerc // *Adv. Mater.* – 2007. – V. 19(17). – P. 2295 – 2300.

92. Blouin, N. Toward a Rational Design of Poly(2,7-Carbazole) Derivatives for Solar Cells / N. Blouin, A. Michaud, D. Gendron [et. al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130(2). – P. 732 – 742.

93. Cho, S. A Thermally Stable Semiconducting Polymer / S. Cho, J.H. Seo, S.H. Park [et. al.] // *Adv. Mater.* – 2010. – Vol. 22(11). – P. 1253 – 1257.

94. Wakim, S. Highly efficient organic solar cells based on a poly(2,7-carbazole) derivative / S. Wakim, S. Beaupre, N. Blouin [et. al.] // *J. Mater. Chem.* – 2009. – Vol. 19(30). – P. 5351 – 5358.

95. Cheng, Y.-J. Thieno[3,2-b]pyrrolo Donor Fused with Benzothiadiazolo, Benzoselenadiazolo and Quinoxalino Acceptors: Synthesis, Characterization, and Molecular Properties / Y.-J. Cheng, C.-H. Chen, Y.-J. Ho [et. al.] // *Org. Lett.* – 2011. – Vol. 13(20). – P. 5484 – 5487.

96. Cheng, Y.-J. Synthesis, Photophysical and Photovoltaic Properties of Conjugated Polymers Containing Fused Donor–Acceptor Dithienopyrrolobenzothiadiazole and Dithienopyrroloquinoxaline Arenes / Y.-J. Cheng, Y.-J. Ho, C.-H. Chen [et. al.] // *Macromolecules.* – 2012. – Vol. 45(6). – P. 2690 – 2698.

97. Xu, X. Pyrrolo[3,4-g]quinoxaline-6,8-dione-based conjugated copolymers for bulk heterojunction solar cells with high photovoltages / X. Xu, C. Wang, O. Backe [et. al.] // *Polym. Chem.* – 2015. – Vol. 6. – P. 4624 – 4633.

98. Zhou, H. A Tale of Current and Voltage: Interplay of Band Gap and Energy Levels of Conjugated Polymers in Bulk Heterojunction Solar Cells / H. Zhou, L. Yang, S. Liu, W. You // *Macromolecules.* – 2010. – Vol. 43(24). – P. 10390 - 10396.

99. Price, S.C. Fluorine Substituted Conjugated Polymer of Medium Band Gap Yields 7% Efficiency in Polymer-Fullerene Solar Cells / S.C. Price, A.C. Stuart, L. Yang [et. al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 133. – P. 4625 – 4631.

100. Li, Zh. Synthesis and applications of difluorobenzothiadiazole based conjugated polymers for organic photovoltaics / Zh. Li, J. Lu, Sh.-Ch. Tse [et. al.] // *J. Mater. Chem.* – 2011. – Vol. 21(9). – P. 3226 – 3233.
101. Nayak, K., Marynick, D.S. The interplay between geometric and electronic structures in polyisothianaphthene, polyisnaphthothiophene, polythieno(3,4-b)pyrazine, and polythieno(3,4-b)quinoxaline / K. Nayak, D.S. Marynick // *Macromolecules.* – 1990. – Vol. 23(8). – P. 2237 – 2245.
102. Motoyama, R. *Nippon Kagaku Zasshi* 1957, 78, 793 / R. Motoyama, D. Sato, E. Imoto [et. al.] // *Chem. Abstr.* – 1960. – Vol. 54. – P. 22560e.
103. Binder, D. *Arch. Pharm* / D. Binder, C.R. Noe, F. Geisler, F. Hillebrand. – Weinheim, Ger., 1981. – P. 314, 564.
104. Outurquin, F., Paulmier, C. Préparation de 3,4-diaminothiophène / F. Outurquin, C. Paulmier // *Bulletin de la Société Chimique de France : Partie 2, Chimie moléculaire, organique et biologique.* – 1983. – P. 153.
105. Outurquin, F., Paulmier, C. Synthèse de nouveaux dérivés de thiéno[3,4-b]pyrazine / F. Outurquin, C. Paulmier // *Bulletin de la Société Chimique de France : Partie 2, Chimie moléculaire, organique et biologique.* – 1983. – P. 159.
106. Babudri, F. A direct access to α -diones from oxalyl chloride / F. Babudri, V. Fiandanese, G. Marchese, A. Punzi // *Tetrahedron Lett.* – 1995. – Vol. 36(40). – P. 7305 – 7308.
107. Kenning, D.D. Polymerization studies of thieno [3, 4-b] pyrazines / D.D. Kenning, M.R. Funfar, S.C. Rasmussen // *Polym. Prepr.* – 2001. – Vol. 42(1). – P. 506 – 507.
108. Kenning, D.D. Second look at polythieno [3, 4-b] pyrazines: Low band-gap semiconductors and potential metal binding polymers / D.D. Kenning, K.A. Mitchell, M.R. Funfar, S.C. Rasmussen // *Polym. Prepr.* – 2001. – Vol. 42(1). – P. 665 – 666.
109. Kenning, D.D., Rasmussen, S.C. A Second Look at Polythieno[3,4-b]pyrazines: Chemical vs Electrochemical Polymerization and Its Effect on Band Gap / D.D. Kenning, S.C. Rasmussen // *Macromolecules.* – 2003. – Vol. 36(17). – P. 6298 – 6299.

110. Dou, L. Synthesis of 5H-Dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyran as an Electron-Rich Building Block for Donor–Acceptor Type Low-Bandgap Polymers / L. Dou, C.-C. Chen, K. Yoshimura [et. al.] // *Macromolecules*. – 2013. – Vol. 46. – P. 3384 – 3390.

111. Mammo, W. New low band gap alternating polyfluorene copolymer-based photovoltaic cells / W. Mammo, S. Admassie, A. Gadisa [et. al.] // *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells*. – 2007. – Vol. 91(11). – P. 1010 – 1018.

112. Mondal, R. Fused aromatic thienopyrazines: structure, properties and function / R. Mondal, S. Kob, Z. Bao // *J. Mater. Chem.* – 2010. – Vol. 20(47). – P. 10568 – 10576.

113. Hou, J. Bandgap and Molecular Energy Level Control of Conjugated Polymer Photovoltaic Materials Based on Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene / J. Hou, M.-H. Park, S. Zhang [et. al.] // *Macromolecules*. – 2008. – Vol. 41(16). – P. 6012 – 6018.

114. Hou, J. Bandgap and Molecular Energy Level Control of Conjugated Polymer Photovoltaic Materials Based on Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene / J. Hou, M.-H. Park, S. Zhang [et. al.] // *Macromolecules*. – 2008. – Vol. 41(16). – P. 6012 – 6018.

115. Dallos, T. Thiadiazoloquinoxalines: Tuning Physical Properties through Smart Synthesis / T. Dallos, M. Hamburger, M. Baumgarten // *Org. Lett.* – 2011. – Vol. 13(8). – P. 1936 – 1939.

116. Lee, Y., Jo, W.H. Fine-Tuning of Molecular Energy Level of Alternating Copolymers On the basis of [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]quinoxaline Derivatives for Polymer Photovoltaics / Y. Lee, W.H. Jo // *J. Phys. Chem. C*. – 2012. – Vol. 116(15). – P. 8379 – 8386.

117. Dexter Tam, T.L. From benzobisthiadiazole, thiadiazoloquinoxaline to pyrazinoquinoxaline based polymers: effects of aromatic substituents on the performance of organic photovoltaics / T.L. Dexter Tam, T. Salim, H. Li, [et. al.] // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22(35). – P. 18528 – 18534.

118. T. Dallos, Thiadiazoloquinoxaline–Acetylene Containing Polymers as Semiconductors in Ambipolar Field Effect Transistors / T. Dallos, D. Beckmann, G. Brunklaus, M. Baumgarten // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 133(35). – P. 13898 – 13901.

119. Steckler, T.T. Very Low Band Gap Thiadiazoloquinoxaline Donor–Acceptor Polymers as Multi-tool Conjugated Polymers / T.T. Steckler, P. Henriksson, S. Mollinger, [et. al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – Vol. 136(4). – P. 1190 – 1193.

120. Steckler, T.T., Reynolds, J.R. Low band gap donor-acceptor polymers / T.T. Steckler, J.R. Reynolds // *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)*. – 2007. – Vol. 48(1). – P. 65.

121. Yi, H. Narrow Energy Gap Polymers with Absorptions up to 1 200 nm and their Photovoltaic Properties / H. Yi, R.G. Johnson, A. Iraqi [et. al.] // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2008. – Vol. 29(22). – P. 1804 – 1809.

122. Zoombelt, A.P. Photovoltaic Performance of an Ultrasmall Band Gap Polymer / A.P. Zoombelt, M. Fonrodona, M.M. Wienk [et. al.] // *Organic Letters*. – 2009. – Vol. 11(4). – P. 903 – 906.

123. Luo, M. Rational Design, Synthesis, and Optical Properties of Film-Forming, Near-Infrared Absorbing, and Fluorescent Chromophores with Multidonors and Large Heterocyclic Acceptors / M. Luo, H. Shadnia, G. Qian [et. al.] // *Chemistry - A European Journal*. – 2009. – Vol. 15(35). – P. 8902 – 8908.

124. Zhang, X. Dithienopyrrole-based donor-acceptor copolymers: low band-gap materials for charge transport, photovoltaics and electrochromism / X. Zhang, T.T. Steckler, R.R. Dasari [et. al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2010. – Vol. 20(1). – P. 123 – 134.

125. Ellinger, S. Donor–Acceptor–Donor-based π -Conjugated Oligomers for Nonlinear Optics and Near-IR Emission / S. Ellinger, K.R. Graham, P. Shi [et. al.] // *Chemistry of Materials*. – 2011. – Vol. 23(17). – P. 3805 – 3817.

126. Lee, Y., Jo, W.H. Fine-Tuning of Molecular Energy Level of Alternating Copolymers On the basis of [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]quinoxaline Derivatives for Polymer Photovoltaics / Y. Lee, W.H. Jo // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – Vol. 116(15). – P. 8379 – 8386.

127. Li, H. Comparative studies on the electrochemical and optical properties of representative benzo[1,2-c;4,5-c']bis[1,2,5]thiadiazole, [1,2,5]-thiadiazolo[3,4-

g]quinoxaline and pyrazino[2,3-g]quinoxaline derivatives / H. Li, F. Zhou, T.L.D. Tam [et. al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2013. – Vol. 1(9). – P. 1745 – 1752.

128. Steckler, T.T. Very Low Band Gap Thiadiazoloquinoxaline Donor-Acceptor Polymers as Multi-tool Conjugated Polymers / T.T. Steckler, P. Henriksson, S. Mollinger [et. al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – Vol. 136(4). – P. 1190 – 1193.

129. Mahmut, M. Synthesis of two novel acenaphthyl-quinoxaline based low-band gap polymers and its electrochromic properties / M. Mahmut, T. Awut, I. Nurulla // *Journal of Polymer Research*. – 2014. – Vol. 21(4). – P. 1 – 9.

130. Yu, J. Thiadiazole quinoxaline-based copolymers with ~1.0 eV bandgap for ternary polymer solar cells / J. Yu, Q. An, J. Hai, [et. al.] // *Polymer*. – 2015. – Vol. 79. – P. 12 – 20.

131. Cunbin, A. Baumgarten. Thiadiazoloquinoxaline-Based Low-Bandgap Conjugated Polymers as Ambipolar Semiconductors for Organic Field Effect Transistors / A. Cunbin, M. Li, T. Marszalek [et. al.] // *Chemistry of Materials*. – 2014. – Vol. 26(20). – P. 5923 – 5929.

132. Jiefeng, H. Naphthodifuran Alternating Quinoxaline Copolymers with a Bandgap of ~1.2 eV and Their Photovoltaic Characterization / H. Jiefeng, G. Shi, J. Yu [et. al.] // *New Journal of Chemistry*. – 2014. – Vol. 38(10). – P. 4816 – 4822.

133. Hu, Z. Towards a bright future: polymer solar cells with power conversion efficiencies over 10% / Z. Hu, L. Ying, F. Huang, Y. Cao // *Science China Chemistry*. – 2017. – Vol. 60(5). – P. 571 – 582.

134. Chen, T. 2D Assembly of metallacycles on HOPG by shape-persistent macrocycle templates / T. Chen, G. Pan, H. Wettach, Henning [et. al.] // *Journal of the American Chemical Society* 2010. – Vol.132(4). – P. 1328 – 1333.

135. Xiao, S. Conjugated Polymers of Fused Bithiophenes with Enhanced π -Electron Delocalization for Photovoltaic Applications / S. Xiao, H. Zhou, W. You // *Macromolecules* 2008. – Vol 41(15). – P. 5688 – 5696.

136. Brown, C. T. Bithiophene monomers and polymers for low band gap materials / C. T. Brown, C. Landis, E Sheina // Assignee Plextronics, Inc., USA Patent Jan 06, 2011 WO 2011002927 A2.

137. Getmanenko, Y.A. Benzo[1,2-b:6,5-B']Dithiophene(Dithiazole)-4,5-Dione Derivatives: Synthesis, Electronic Properties, Crystal Packing and Charge Transport / Y.A. Getmanenko, M. Fonari, C. Risko [et. al.] // Journal of Materials Chemistry C. – 2013. – Vol. 1(7). – P. 1467 – 1481.

138. Kimoto, H. Photochemical perfluoroalkylation of imidazoles / H. Kimoto, S. Fujii, L.A. Cohen // Journal of Organic Chemistry. – 1982. – Vol. 47(15). – P. 2867 – 2872.

139. Марочкин, Д.В. Синтез бензо[с][1,2,5]тиадиазол-, и тиофенсодержащих мономеров для новых электроактивных полимерных материалов. / Д.В. Марочкин, М.Л. Кештов, В.С. Мирошников, В.П. Перевалов // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. – Т. XXIV. №2(107). – С. 81 – 85.

140. Xiao, S. Conjugated Polymers of Fused Bithiophenes with Enhanced π -Electron Delocalization for Photovoltaic Applications / S. Xiao, H. Zhou, W.You // Macromolecules. – 2008. – Vol. 41(15). – P. 5688 – 5696.

141. Yang, L. Quantitatively Analyzing the Influence of Side Chains on Photovoltaic Properties of Polymer–Fullerene Solar Cells / L.Yang, H.Zhou, W. You // Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – Vol. 114(39). – P. 16793 – 16800.

142. Ting, C. 2D Assembly of Metallacycles on HOPG by Shape-Persistent Macrocyclic Templates / C. Ting, P. Ge-Bo, W. Henning [et. al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2010. – Vol. 132(4). – P. 1328 – 1333.

143. Ebru, I. Random copolymers of 1,2,3-benzotriazole and alkoxy-modified naphtho[2,3-b:3,4-b']dithiophene: Syntheses, characterization and optoelectronic properties / I. Ebru, G. Seza, H. Gonul [et. al.] // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2017. – Vol. 786. – P. 50 – 57.

144. Ferlin, M.G. DNA Binding Ellipticine Analogues: Synthesis, Biological Evaluation, and Structure–Activity Relationships / M.G. Ferlin, C. Marzano, V. Gandin [et. al.] // *ChemMedChem*. – 2009. – Vol. 4(3). – P. 363 – 377.

145. Kamata, J. Synthesis and Evaluation of Novel Pyrimido-Acridone, -Phenoxadine, and -Carbazole as Topoisomerase II Inhibitors / J. Kamata, T. Okada, Y. Kotake [et. al.] // *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*. – 2004. – Vol. 52(9). – P. 1071 – 1081.

146. Naykode, M.S. A One-Pot Direct Iodination of the Fischer–Borsche Ring Using Molecular Iodine and Its Utility in the Synthesis of 6-Oxygenated Carbazole Alkaloids / M.S. Naykode, V.T. Humne, P.D. Lokhande // *Journal of Organic Chemistry*. – 2015. – Vol. 80(4). – P. 2392 – 2396.

147. Therien, M.J., Susumu, K.A. The Trustees of the University of Pennsylvania, USA 2007: Patent 19 Jul 2007, WO 2007081991 A2.

148. Walsh, C.J., Mandal, B.K. Improved Synthesis of Unsymmetrical, Heteroaromatic 1,2-Diketones and the Synthesis of Carbazole Ring Substituted Tetraaryl Cyclopentadieneones / C.J. Walsh, B.K. Mandal // *J. Org. Chem.* – 1999. – Vol. 64. – P. 6102 – 6105.

149. Ita, B.I., Offiong, O.E. The study of the inhibitory properties of benzoin, benzil, benzoin-(4-phenylthiosemicarbazone) and benzil-(4-phenylthiosemicarbazone) on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid / B.I. Ita, O.E. Offiong // *Mater. Chem. Phys.* – 2001. – Vol. 70(3). – P. 330 – 335.

150. Matsushita Electric Industrial Co. Ltd.: Patent JP56098203 // *Chem. Abstr.* – 1981. – Vol. 95. – P. 188163.

151. McKillop, A. Thallium in organic synthesis. XXXVIII. Oxidation of chalcones, deoxybenzoin, and benzoin with thallium(III) nitrate (TTN) / A. McKillop, B.P. Swann, M.E. Ford, E.C. Taylor // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1973. – Vol. 95. – P. 3641 – 3645.

152. Choudary, B.M. The First Example of Activation of Molecular Oxygen by Nickel in Ni-Al Hydrotalcite: A Novel Protocol for the Selective Oxidation of Alcohols Ch.V.R. thanks the Council of Scientific and Industrial Research (CSIR), India, for the

award of a Senior Research Fellowship. We also thank Dr. K. V. R. Chary for providing TPR results of the catalysts. IICT Communication No. 4452 / B.M. Choudary, M.L. Kantam, A. Rahman, C.V. Reddy, K.K. Rao // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – Vol. 40(4). – P. 763 – 766.

153. Belen'kii, L.I. A New Approach to the Synthesis of Dithienylethanediones and Dithienylacetylenes / L.I. Belen'kii, V.Z. Shirinyan, G.P. Gromova [et. al.] // *Chem. Heterocycl. Compound.* – 2003. - Vol. 39(12). – P. 1570 – 1576.

154. Weiss, M., Appel, M. The Catalytic Oxidation of Benzoin to Benzil / M. Weiss, M. Appel // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1948. – Vol. 70(11). – P. 3666 – 3667.

155. Tymonko, S.A. Oxidation of benzoin to benzil using bismuth(III) nitrate-copper(II) acetate / S.A. Tymonko, B.A. Nattier, R.S. Mohan // *Tetrahedron Lett.* – 1999. – Vol. 40(43). – P. 7657 – 7659.

156. Kobayashi, S. Highly Active, Immobilized Ruthenium Catalysts for Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones. Preparation and Use in Both Batch and Flow Systems / S. Kobayashi, H. Miyamura, R. Akiyama, T. Ishida // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127(25). – P. 9251 – 9254.

157. Ren, W. Wacker-Type Oxidation of Alkynes into 1,2-Diketones Using Molecular Oxygen / W. Ren, Y. Xia, S.J. Ji [et. al.] // *Org. Lett.* – 2009. – Vol. 11(8). – P. 1841 – 1844.

158. Babudri, F. A Direct Access to α -Diones from Oxalyl Chloride / F. Babudri, V. Fiandanese, G. Marchese, A. Punzi // *Tetrahedron Lett.* – 1995. – Vol. 36(40). – P. 7305 – 7308.

159. Small, C.E. High-efficiency inverted dithienogermole–thienopyrrolodione-based polymer solar cells / C.E. Small, S. Chen, J. Subbiah [et. al.] // *Nature Photonics.* – 2012. – Vol. 6. – P. 115 – 120.

160. Jung, J.W. A high mobility conjugated polymer based on dithienothiophene and diketopyrrolopyrrole for organic photovoltaics / J.W. Jung, F. Liu, T.P. Russell, W.H. Jo // *Energy Environ. Sci.* – 2012. – Vol. 5. – P. 6857 – 6861.

161. You, J. A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency / J. You, L. Dou, K. Yoshimura [et. al.] // *Nat. Commun.* – 2013. – Vol. 4. – P. 1446 – 1455.
162. Song, X. Fluorene Side-Chained Benzodithiophene Polymers for Low Energy Loss Solar Cells / X. Song, Y. Zhang, Y. Li [et. al.] // *Macromolecules.* – 2017. – Vol. 50(17). – P. 6880 – 6887.
163. Huang, Y. Improving the Ordering and Photovoltaic Properties by Extending π -Conjugated Area of Electron-Donating Units in Polymers with D-A Structure / Y. Huang, X. Guo, F. Liu [et. al.] // *Adv. Mater.* – 2012. – Vol. 24(25). – P. 3383 – 3389.
164. Jo, J.W. Comparison of Two D-A Type Polymers with Each Being Fluorinated on D and A Unit for High Performance Solar Cells / J.W. Jo, S. Bae, F. Liu [et. al.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2015. – Vol. 25(1). – P. 120 – 125.
165. Lu, Y. Fluorine substituted thiophene–quinoxaline copolymer to reduce the HOMO level and increase the dielectric constant for high open-circuit voltage organic solar cells / Y. Lu, Zh. Xiao, Y. Yuan [et. al.] // *J. Mater. Chem. C.* – 2013. – Vol. 1(4). – P. 630 – 637.
166. Liang, Y. Highly Efficient Solar Cell Polymers Developed via Fine-Tuning of Structural and Electronic Properties / Y. Liang, D. Feng, Y. Wu [et. al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131(22). – P. 7792 – 7799.
167. Liu, P. Effect of Fluorine Content in Thienothiophene-Benzodithiophene Copolymers on the Morphology and Performance of Polymer Solar Cells / P. Liu, K. Zhang, F. Liu [et. al.] // *Chem. Mater.* – 2014. – Vol. 26(9). – P. 3009 – 3017.
168. Huo, L. Bandgap and Molecular Level Control of the Low-Bandgap Polymers Based on 3,6-Dithiophen-2-yl-2,5-dihydropyrrolo[3,4- c]pyrrole-1,4-dione toward Highly Efficient Polymer Solar Cells / L. Huo, J. Hou, H.-Y. Chen [et. al.] // *Macromolecules.* – 2009. – Vol. 42(17). – P. 6564 – 6571.
169. Satake, K., Furuya, M., Fujita, R., Kawai, J., Sato, W. Assignee Mitsubishi Chemical Corp., Japan 2015 JP 2015013989 A
170. Keshtov, M.L. Synthesis and photovoltaic properties of new donor–acceptor (D–A) copolymers based on benzo[1,2-b:3,4-b':6,5-b''] trithiophene donor and different

acceptor units (P1 and P2) / M.L. Keshtov, Y. Deng, Z. Xie [et. al.] // RSC Advances. – 2014. – Vol. 4(96). – P. 53531 – 53542.

171. Biniek, L. 3,6-dialkylthieno[3,2-b]thiophene moiety as a soluble and electron donating unit preserving the coplanarity of photovoltaic low band-gap copolymers / L. Biniek, C.L. Chochos, N. Leclerc [et. al.] // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 2012. – Vol. 50. – P. 1861 – 1868.

172. Li, H. Synthesis of Low Band Gap [1,2,5]-Thiadiazolo[3,4-g]quinoxaline and Pyrazino[2,3-g]quinoxaline Derivatives by Selective Reduction of Benzo[1,2-c;4,5-c']bis[1,2,5]thiadiazole / H. Li, T.L. Tam, Y.M. Lam, S.G. Mhaisalkar, A.C. Grimsdale // Org. Lett. – 2011. – Vol. 13(1). – P. 46 – 49.

173. Dallos, T. Thiadiazoloquinoxalines: Tuning Physical Properties through Smart Synthesis / T. Dallos, M. Hamburger, M. Baumgarten // Org. Lett. – 2011. – Vol. 13(8). – P. 1936 – 1939.

174. Li, H. Synthesis of water-soluble magnetic graphene nanocomposites for recyclable removal of heavy metal ions / H. Li, F. Zhou, T.L.D. Tam [et. al.] // J. Mater. Chem. C. – 2013. – Vol. 1(5). – P. 1745 – 1753.

175. Tam, T.L. Synthesis and Characterization of [1,2,5]Chalcogenazolo[3,4-f]benzo[1,2,3]triazole and [1,2,3]Triazolo[3,4-g]quinoxaline Derivatives / T.L. Tam, H. Li, Y.M. Lam, S.G. Mhaisalkar, A.C. Grimsdale // Org. Lett. – 2011. – Vol. 13(17). – P. 4612 – 4615.

176. Kim, J.S. High-Efficiency Organic Solar Cells Based on End-Functional-Group-Modified Poly(3-hexylthiophene) / J.S. Kim, Y. Lee, J.H. Lee, J.H. Park, K. Cho // Adv. Mater. – 2010. – Vol. 22(12). – P. 1355 – 1360.

177. Li, Y. Electrochemical properties of luminescent polymers and polymer light-emitting electrochemical cells / Y. Li, Y. Cao, J. Gao [et/ al.] // Synth. Metals. – 1999. – Vol. 99(3). – P. 243 – 248.

178. Osaka, I. Naphthodithiophene-Based Donor–Acceptor Polymers: Versatile Semiconductors for OFETs and OPVs / I. Osaka, T. Abe, M. Shimawaki, T. Koganezawa, K. Takimiya // ACS Macro Lett. – 2012. – Vol. 1(4). – P. 437 – 440.

179. Shi, S. Efficient polymer solar cells based on a broad bandgap D–A copolymer of “zigzag” naphthodithiophene and thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione / S. Shi, P. Jiang, S. Yu [et. al.] // *J. Mater. Chem. A.* – 2013. – Vol. 1(5). – P. 1540 – 1543.

180. Kim, Y.J. Synthesis and characterization of naphtho[2,1-b:3,4-b']dithiophene-based polymers with extended π -conjugation systems for use in bulk heterojunction polymer solar cells / Y.J. Kim, Y.J. Lee, J.W. Jang [et. al.] // *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* – 2013. – Vol. 51(22). – P. 4742 – 4751.

181. Kim, J.-H. Fluorinated Benzosenadiazole-Based Low-Band-Gap Polymers for High Efficiency Inverted Single and Tandem Organic Photovoltaic Cells / J.-H. Kim, S.A. Shin, J.B. Park [et. al.] // *Macromolecules.* – 2014. – Vol. 47(5). – P. 1613 – 1622.

182. Mao, Z. Processing additive suppresses phase separation in the active layer of organic photovoltaics based on naphthalene diimide / Z. Mao, T.P. Le, K. Vakhshouri [et. al.] // *Org. Electron.* – 2014. – Vol. 15(11). – P. 3384 – 3391.