Константинов Игорь Олегович

Синтез новых узкозонных донорно-акцепторных полупроводниковых полимеров для применения в солнечных фотоэлементах

Шифр специальности 02.00.03 – органическая химия, 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Химические науки

Шифр диссертационного совета Д 002 222 01

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института http://zioc.ru/

20 декабря 2018 года

Дата приема к защите

21 декабря 2018 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК vak3.ed.gov.ru

24 декабря 2018 года

На правах рукописи

Константинов Игорь Олегович

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

Специальность 02.00.03 – Органическая химия

Специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в лаборатории гетероциклических соединений ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН и лаборатории физической химии полимеров Института элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН.

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор **Краюшкин Михаил Михайлович** (лаборатория гетероциклических соединений ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН);
Научный консультант:
доктор химических наук, профессор **Кештов Мухаммед Лостанбиевич** (лаборатория физической химии полимеров ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова РАН).
Официальные оппоненты:
Ненайденко Валентин Георгиевич доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой органической химии химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова;
Травень Валерий Федорович доктор химических наук, профессор, декан ВХК РАН факультета РХТУ им. Д. И. Менделеева.
Ведущая организация – Институт проблем химической физики РАН (г. Черноголовка)

Защита состоится 27 февраля 2019 г. в 12^{30} часов на заседании диссертационного совета Д 002.222.01 Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН (конференц-зал) по адресу: Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на сайте ИОХ РАН (http://zioc.ru).

Автореферат диссертации разослан «10» января 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.222.01 д.х.н. Дильман А. Д.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Солнечные фотоэлементы являются альтернативными перспективными источниками возобновляемой энергии, показавшие экспоненциальную тенденцию роста генерируемых мощностей.

В отдельную группу фотовольтаических материалов нового поколения включены органические полупроводники с объемным гетеропереходом, в частности, сопряженные донорно-акцепторные полимеры, которые сочетают в себе управляемые полупроводниковые свойства с привлекательными качествами полимеров. Эффективность рекордных полимерных солнечных элементов с полосой поглощения в диапазоне максимума интенсивности видимого излучения солнечного спектра 500–750 нм на данный момент достигли теоретического предела. Особое внимание в последнее время привлекают полимерные органические материалы с поглощением в ближней ИК-области солнечного спектра. Подобные полимеры обладают слабым поглощением в области 500–750 нм, что позволяет создавать, во-первых, прозрачные в видимом спектре фотоэлементы, во-вторых, тандемные устройства с практически удвоенной эффективностью. Для реализации этой идеи предполагается создание высокоэффективных сополимеров с малой шириной запрещённой зоны, со строгим чередования звеньев донорной и акцепторной природы в полимерной цепи. Составными звеньями полимеров могут быть новые конденсированные ароматические структуры, такие как: аннелированные производные тиадиазолхиноксалина и тиенопиразина для акцепторных фрагментов, аннелированные бензодитиофены для донорных субъединиц. Перспективным направлением улучшения фотовольтаических свойств полимеров так же является введение атомов фтора в его ароматические фрагменты. На сегодняшний день, однако, практически отсутствуют полимерные материалы, которые бы отвечали одновременно всем вышеуказанным требованиям. В связи с этим, синтез и изучение свойств новых мономеров и полимеров на их основе, представляют значительный интерес.

Цель диссертационного исследования.

Дизайн и создание методов синтеза новых гетероароматических структур – составных частей мономерных блоков. Разработка новых оригинальных способов введение атомов фтора в молекулу полимера. Дизайн и создание новых π-сопряженных донорно-акцепторных полимеров с малой шириной запрещённой зоны и интенсивным поглощением в ближней ИК-области спектра на основе конденсированных гетероароматических структур в качестве материалов для высокоэффективных органических солнечных фотоэлементов с объемным гетеропереходом и исследование их фото- и электрофизических свойств.

Научная новизна. Осуществлен оригинальный дизайн и синтез ряда новых мономеров на основе ранее неизвестных гетероциклических систем: дитиено[3',2':3,4;2",3":5,6]бензо[1,2-d]тиазола, дитиазоло[4,5-f:5',4'-h]тиено[3,4-b]хиноксалина, [1,2,5]тиадиазоло[3,4-i]дитиазоло[4,5-a:5',4'-c]феназина, а так же новых, в том числе фторсодержащих производных тиено[3,4-b]пиразина, дитиено[3',2':3,4;2",3":5,6]бензо[1,2-d]имидазола, нафто[2,1-b:3,4-b']дитиофена и [1,2,5]тиадиазоло[3,4-g]хиноксалина. Впервые на основе полученных мономеров в условиях реакции кросс-сочетания Стилле синтезирована гамма новых электроактивных полимеров с интенсивным поглощением в ближней ИК-области спектра, на основе которых, изготовлены полимер-фуллереновые солнечные фотоэлементы с объемным гетеропереходом и изучены их фотовольтаические характеристики.

Теоретическая и практическая значимость. Разработаны методы синтеза полифункциональных гетероциклических структур - основных фрагментов новых полимерных материалов. Показана перспективность использования конденсированных гетероароматических мономерных субъединиц для построения высокоэффективных полупроводящих полимеров с узкой шириной запрещённой зоны. Продемонстрирована возможность использование атома фтора, как инструмента тонкой настройки энергетических уровней полимера. Разработаны новые полимерные фотовольтаические материалы, обладающие поглощением в ближней ИК-области спектра, на основе которых изготовлены фуллереновые

однопереходные солнечные фотоэлементы, с высокой эффективностью преобразования света (4%–8,15%). Результаты, диссертации, могут быть использованы для создания эффективных, прозрачных в видимом диапазоне спектра однопереходных солнечных батарей, и так же для построения тандемных фотоэлементов.

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии в постановке задач исследования, анализе литературных данных, планировании и проведении синтезов мономеров и полимеров, обсуждении полученных результатов и формулировании выводов.

Степень достоверности обеспечивалась тем, что экспериментальные работы и спектральные исследования всех соединений выполнены на современном оборудовании. Строение соединений, подтверждены данными ^{1}H, ^{13}C ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения и элементным анализом. Использованы современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Thomson Reuters).

Апробация работы. Основные результаты диссертации были представлены и обсуждены на 22-ой ежегодной Международной конференции по композитам и нанотехнологиям (ICCE-22), 13–19 июля 2014, Мальта; 3-ей Всероссийской конференции «Успехи синтеза и комлексообразования», 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 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Литераратурный обзор диссертации посвящен описанию принципов работы солнечных фотоэлементов и требованием к материалам для их изготовления. В обзоре отмечается, что одним из основных современных подходов к построению узкозонных полимеров является разработка макромолекул со строгим чередованием донорных и акцепторных звеньев в основной цепи с наличием хиноидного характера π-сопряжения. «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. ВЗМО около -5,4 эВ, определяется узкой запрещенной зоной (1,3–1,6 эВ), должен иметь высокую подвижность дырок, хорошую растворимость, высокий молекулярный вес, оптимальную морфологию и термическую стабильность. Так как донорно-акцепторные полимеры обладают уникальным свойством настройки энергетических уровней и ширины запрещенной зоны, предлагается подход «слабый донор – сильный акцептор», чтобы поддерживать низкое значение ВЗМО уровня посредством «слабого донора» и узкую запрещенную зону, используя «сильный акцептор» посредством внутримолекулярного переноса заряда.

Синтез мономеров

Синтез 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. Одной из современных тенденций построения мономерных субъединиц является синтез полициклических аннелированных производных. Соединения такого типа образуют высокоупорядоченные π-стекинговые структуры, что способствует повышению дырочной проводимости и, как следствие, повышению эффективности солнечного фотоэлемента. Для донорных фрагментов полимеров

одним из подходящих кандидатов для такой модификации нам представлялся бензо[2,1-b:3,4-b']дитиофен, который позволяет аннелировать положения 3 и 4 различными π-сопряженными системами, увеличивая общую площадь π-сопряжения и тем самым эффективно регулировать энергетические уровни.

Схема синтеза этого блока включает использование в качестве исходных соединений производных тиофена **1** и **2**. Дибромид **3** – продукт ацилоиновой конденсации был превращен в присутствии PPh_3\CCl_4 в хлоркетон **4**. Реакция последнего с тиоамидами **5**, **6** и **7** привела к получению тиазолов **8**, **9** и **10**, циклизация которых в системе $FeCl_3$\нитрометан\хлористый метилен завершилась синтезом новых целевых мономеров - производных дитиенобензотиазола **11**, **12** и **13**.

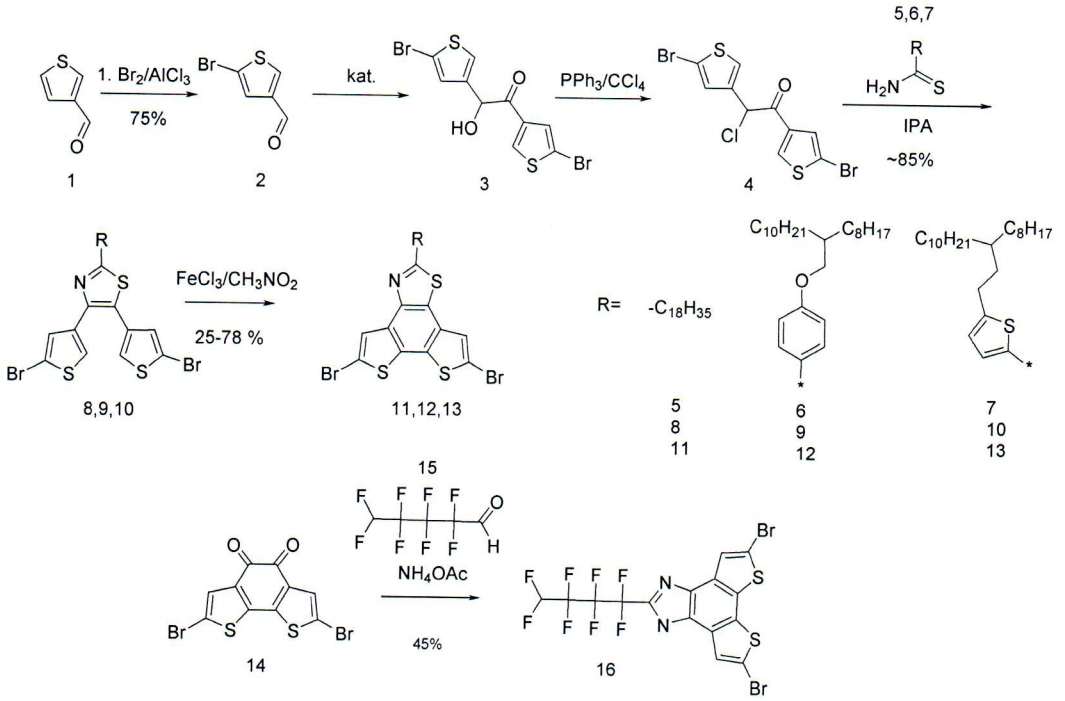


Схема 1

Имидазольное производное **16** (схема 1) было с приемлемым выходом получено кипячением в диоксане хорошо известного в литературе 2,7-дибромбензо[2,1-b:3,4-b']дитиофен-4,5-диона **14**, фторальдегида **15** и формиата аммония.

Синтез производных нафто[2,1-b:3,4-b']дитиофена. Ранее как правило, для целей фотовольтаики использовались нафто[2,1-b:3,4-b']дитиофены с алкильными или алкоксильными группами в положениях 5 и 6.

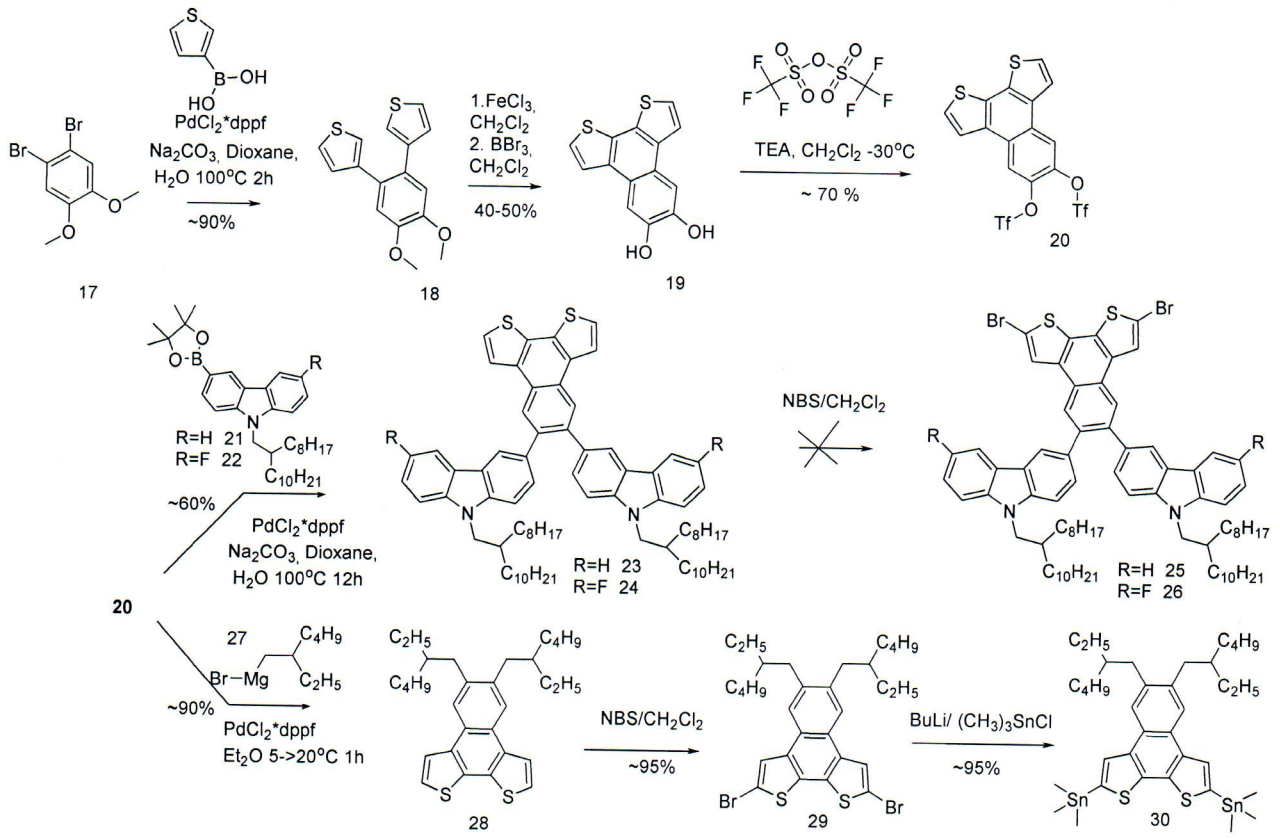


Схема 2 Синтез производных нафто[2,1-b:3,4-b']дитиофена

Вместе с тем, по нашему мнению, введение карбазольных фрагментов способствует дополнительному сопряжению с нафтодитиофеновым остатком, что в свою очередь, приведёт к уменьшению ширины запрещенной зоны и увеличению светопоглощения. В диссертации предложен универсальный подход к синтезу 5,6 – производных нафтодитиофена, представленный на схеме 2. Ключевое исходное соединение **20** было получено из 1,2-дибром-4,5-диметоксибензола **17**, взаимодействие которого с тиофен-3-борной кислотой реакции Сузуки привело с выходом 85–90% к 1,2-бис(тиофен-3-ил)-4,5-диметоксибензолу **18**. Окислительная циклизация последнего в разбавленном метиленовом растворе с хлоридом железа (III) и последующие деметилирование в присутствии BBr_3 дало 5,6-дигидроксинафто[2,1-b:3,4-b']дитиофен **19**, а также

бис-трифторметансульфонатное производное **20** после его обработки трифторметансульфангидридом. Введением этого компонента в реакцию Сузуки были синтезированы 5,6-*бис*-карбазольные производные нафто[2,1-b:3,4-b']дитиофена **23** и **24**. Подчеркнем, что б*ис*-трифлилнафтодитиофен является универсальным продуктом: на его основе по реакции Кумады было так же синтезировано алкилпроизводное нафто[2,1-b:3,4-b']дитиофена **28** с выходом 80%. Важно отметить, что предложенный способ синтеза позволяет получить очень чистое производное 28, тогда как литературный метод, основанный на финальной окислительной циклизации α-дитиофеновых фрагментов в нафтодитиофеновую систему приводил этому продукту с чистотой не выше 80%.

В случае алкильных заместителей в положениях 5,6 нафто[2,1-b:3,4-b']дитиофена бромирование проходило без проблем в системе хлористый метилен - N-бромсукцинимид при комнатной температуре, с получением исключительно целевого дибромида **29**, который последовательной обработкой n-BuLi и триметилоловохлоридом превращался в мономер **30**. Заметим, однако, что в случае карбазольных заместителей в положениях 5,6 нафтодитиофена **23** и **24** бромирование проходило нерегиоселективно с образованием смеси продуктов галогенирования, выделить из которой чистые вещества **25** и **26** не представлялось возможным по причине одинаковой хроматографической подвижности всех компонентов смеси.

Синтез производных пиразина. Для контроля энергетических уровней и ширины запрещенной зоны сопряженных полимеров сильноакцепторные фрагменты также важны, как и слабодонорные. В последнее время разработано несколько новых акцепторных фрагментов, внесших значительный вклад в улучшение фотовольтаических характеристик полимеров с узкой шириной запрещённой зоны, большинство которых основывается на производных [1,2,5]тиадиазоло[3,4-g]хиноксалина (ТДХ) и тиено[3,4-b]пиразина (ТП). Признаем, однако, что успехи в синтезе акцепторных структур значительно уступают достижениям, связанным с созданием донорных фрагментов. Как

вариант решения данной проблемы мы предлагаем создание новых мономеров на основе арилированных и аннелированных производных ТДХ и ТП.

Синтез флюореновых производных [1,2,5]тиадиазоло[3,4-g]хиноксалина. Одной из важных задач диссертации было выяснение зависимости между содержанием фтора в молекуле готового полимера и положением его уровней ВЗМО, НСМО и ширины запрещенной зоны. С этой целью мы синтезировали серию ТДХ производных (схема 3) с разным содержанием атомов галогена в конечных мономерах.

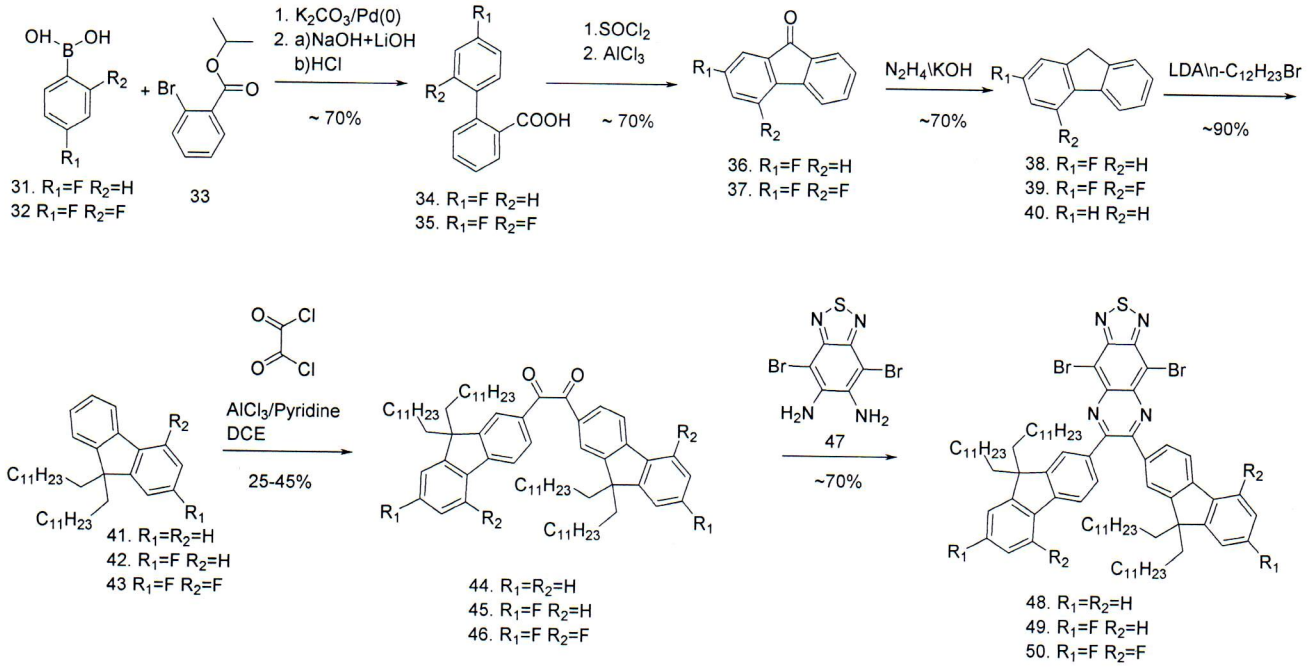


Схема 3

Схема синтеза включала в себя использование в качестве исходных соединений доступных фторбороновых кислот **31** и **32**, а также бромида **33**. из Гидролиз сложного эфира – продукта реакции Сузуки, в которую были вовлечены эти соединения, привел к производным бифенилкарбоновой кислоты **34** и **35**. Их обработка хлористым тионилом, последующая внутримолекулярная циклизация по Фриделю-Крафтсу дала фторфлуореноны **36** и **37**. Восстановление карбонильных групп обоих соединений не представляло сложностей: целевые фторфлуоренов **38** и **39** образовывались в условиях реакции Вольфа–Кижнера с выходами около 70%. Далее флуорены в рамках традиционных подходов

обрабатывались литийдиизопропиламидом и додецилбромидом с получением диалкилфлуоренов **41**, **42** и **43**.

Ключевой стадией схемы 3 было прямое ацилирование флуоренов оксалилхлоридом в присутствии хлорида алюминия и пиридина. 1,2-Дикетоны **44**, **45** и **46** были синтезированы с выходами 24–45%. Финальной стадией схемы было формирование пиразинового цикла конденсацией диамина **47** с дикетонами, позволившей получить три новых мономеров **48**, **49** и **50** - производных [1,2,5]тиадиазоло[3,4-g]хиноксалина с содержанием фтора 0, 2 и 4 атома в каждой молекуле соответственно. Оценивая схему синтеза тиадиазолохиноксалинов, можно констатировать, что несмотря на умеренные выходы 1,2-дикетонов как узловых соединений, они тем не менее, выше приведенных в литературе данных.

Синтез производных тиено[3,4-b]пиразина. Известно, что полимеры на основе тиенопиразиновой гетероциклической системы обладают высоким уровнем ВЗМО, поэтому мы решили понизить уровень ВЗМО введением в молекулу мономера двух атомов фтора посредством периферийных карбазольных заместителей (схема 4).

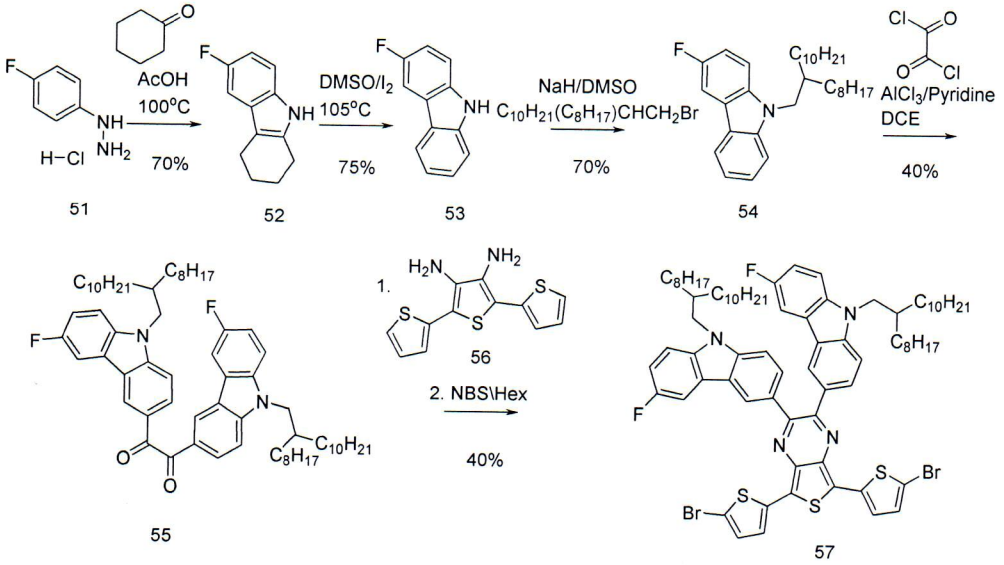


Схема 4

Исходными реагентами для синтеза были *пара*-фторфенилгидразин **51** и циклогексанон, из которых по реакции Фишера был получен 5-фтортетрагидрокарбазол **52**, который ароматизовали с помощью ДМСО/I_2 в 5-фторкарбазол **53**. Алкилирование в системе NaH/DMSO октилдодецилбромидом

приводило к производному **54**, ацилирование которого оксалилхлоридом в присутствии хлорида алюминия завершилось образованием целевого 1,2-дикетона **55**. Конденсация последнего с диаминовым фрагментом **56** с последующим бромированием продукта N-бромсукцинимидом привели к новому мономеру **57**.

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. В русле современных тенденций в дизайне мономеров, заключающихся в применении полициклических аннелированных акцепторных систем, нами был разработан дизайн двух новых гетероциклических систем: [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 (схема 5).

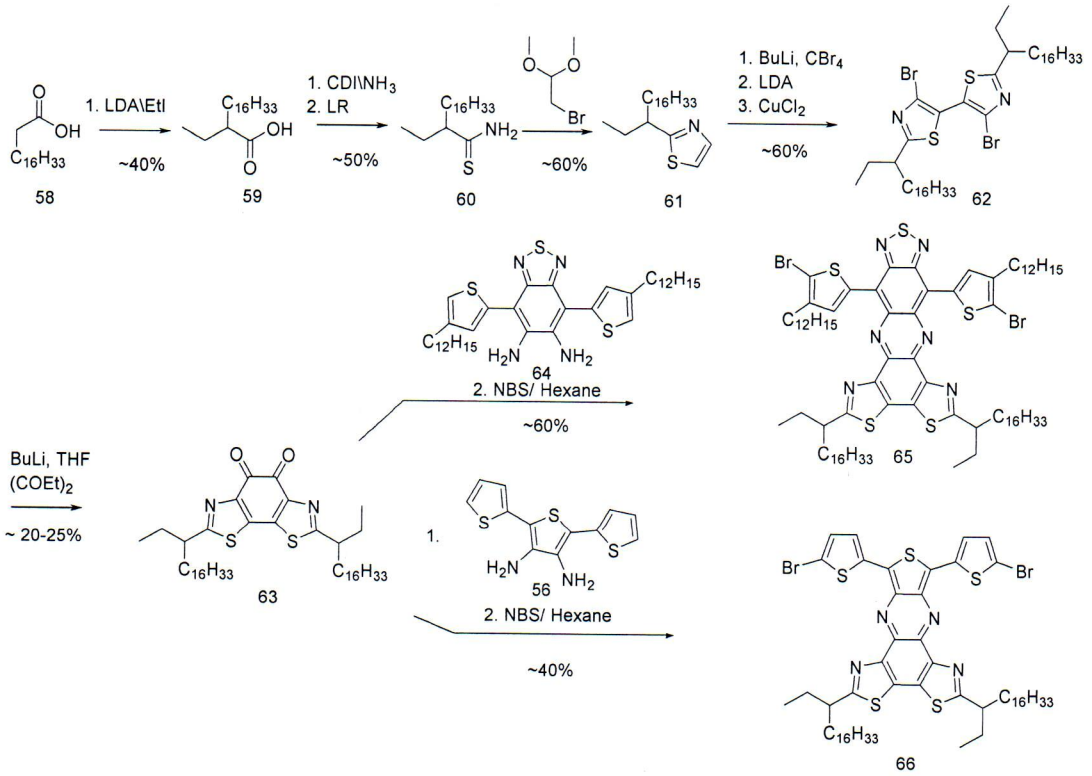


Схема 5

Синтез нового ключевого дикетонового фрагмента **63** строился на основе доступной стеариновой кислоты **58**, которую последовательной обработкой литийдиизопропиламидом и этилиодидом превращали в а-этилстеариновую кислоту (59), далее последовательной обработкой карбонилдиимидазолом и водным аммиаком получали амид, который обрабатывали реагентом Лавессона с

образованием тиоамида **60**. Последний был вовлечен в классическую циклизацию с бромдиметилацеталем в присутствии каталитических количеств водной соляной кислоты, завершившуюся синтезом тиазола **61**. Полученный 2-алкилтиазол превращали в димер **62** с помощью целой серии операций, представленных на схеме 5. Дибромид **62** обрабатывали н-бутиллитием, соответствующее дилитиевое производное вводили в реакцию с диэтилоксалатом, получая целевой дикетон **63**, на основе которого взаимодействием с диаминами **64** и **56** с последующим бромированием N-бромсукцинимидом были синтезированы новые поликонденсированные мономеры **65** и **66**.

Синтез и свойства полимеров

В диссертации на основе синтезированных гетероароматических мономеров создана серия новых узкозонных сополимеров с хиноидным характером π-сопряжения и строгим чередованием донорно-акцепторных звеньев. Макромолекулы получали в условиях реакции кросс-сочетания Стилле. Эта палладий-катализируемая реакция была выбрана благодаря ряду преимуществ, среди которых хорошая воспроизводимость, возможность ее применения даже при наличии стерических препятствий в исходных органилстаннанов и гетарилгалогенидов, широкая вариативность субстратов кросс-сочетания, гомогенность реакционной среды, обеспечивающая получение продуктов с высоким выходом и значительной молекулярной массой. Поликонденсацию осуществляли в толуоле, в атмосфере аргона при 110°С в течение 48–60 ч, используя тетракис(трифенилфосфин)палладий в качестве катализатора (схема 6).

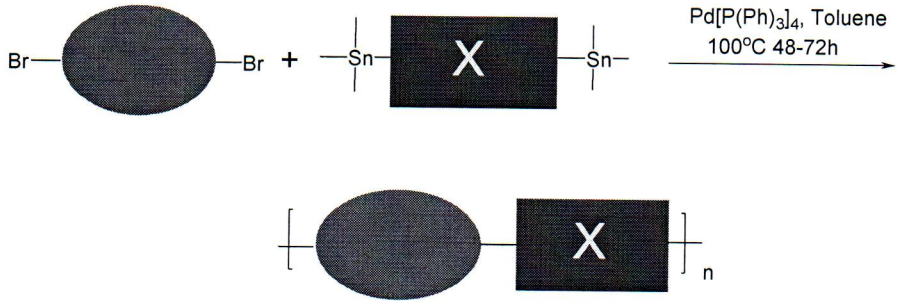
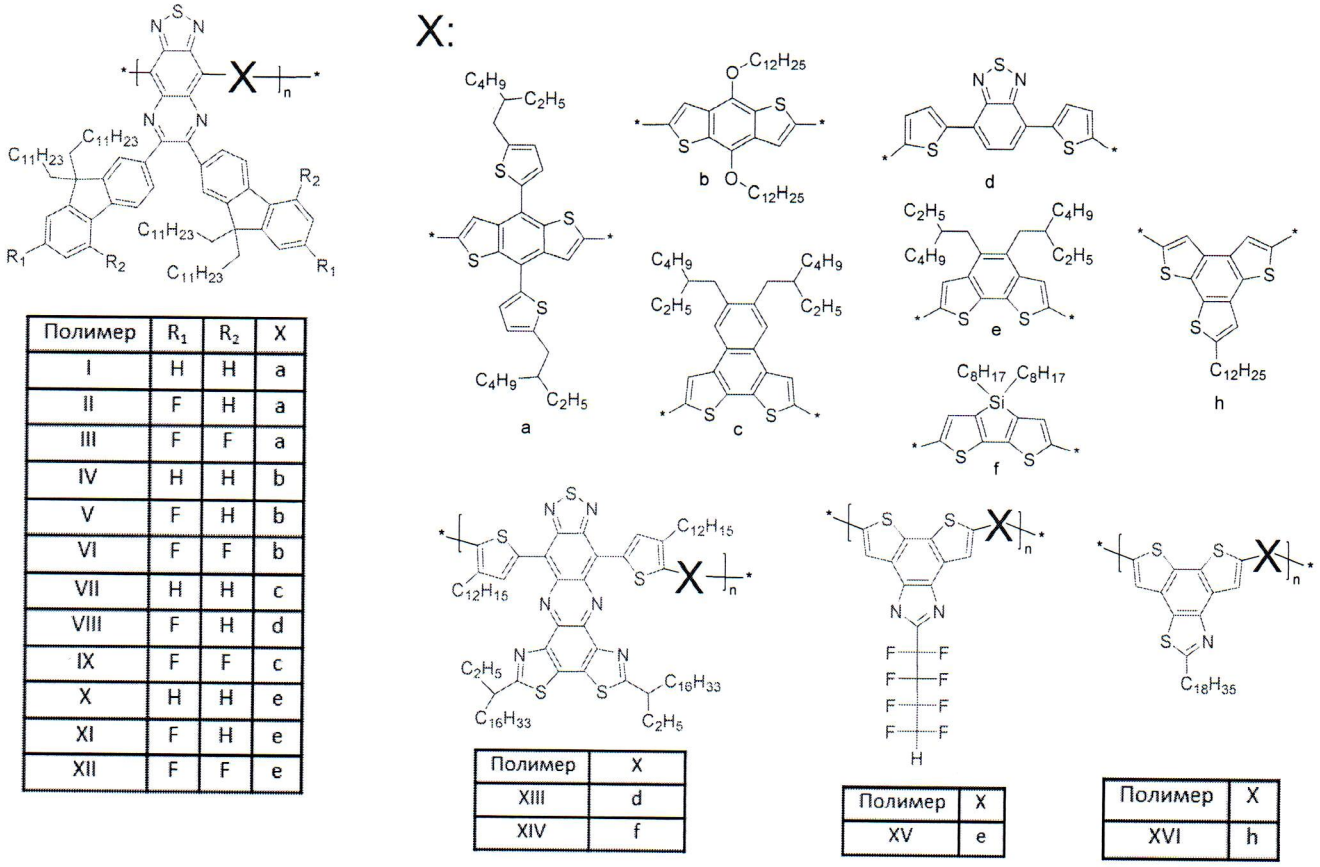


Схема 6 Принцип синтеза донорно-акцепторных полимеров

Исходные “акцепторные” составляющие процесса (схема 7) были представлены дибромидами, тогда как роль “слабодонорных” фрагментов (a-h) играли их *бис*-оловопроизводные производные широко известные гетероароматические мономеры, полученные согласно литературным методикам. Для фрагмента (c), оптимальный метод получения рассматривался выше.



Полимер	R_1	R_2	X
I	H	H	a
II	F	H	a
III	F	F	a
IV	H	H	b
V	F	H	b
VI	F	F	b
VII	H	H	c
VIII	F	H	d
IX	F	F	c
X	H	H	e
XI	F	H	e
XII	F	F	e

Полимер	X
XIII	d
XIV	f

Полимер	X
XV	e

Полимер	X
XVI	h

Схема 7 Новые донорно-акцепторные полимеры

Мы установили, что для полимеризации по Стилле наиболее рациональным соотношением *бис*-оловопроизводного, дибромида и катализатора оказалось 1.00 экв.: 1.00 экв.: 0.11 экв. Полученные полимеры очищали методом последовательной экстракции метанолом, гексаном и хлороформом в аппарате Сокслета. Состав и строение полученных полимеров подтверждены данными спектроскопии ЯМР и элементного анализа. Средняя молекулярная масса составила ~ 22 000, средняя полидисперсия ~ 2 (определено методом гельпроникающей хроматографии). Температура потери 5% массы во всех

случаях была >330°C, что показывает допустимость применения этих полимеров в фотовольтаических устройствах.

Изучены оптические и электрохимические свойства полученных узкозонных полимеров. На рисунке 8 приведены характерные спектры поглощения макромолекул I–XVI. Из спектральных данных поглощения в пленках были вычислены величины ширины запрещенной зоны Eg опт, находящиеся в диапазоне 0,98–2,31 эВ, которые коррелируют со значениями, найденными по данным циклической вольтамперометрии (Таблица 1).

Таблица 1 – Оптические и электрохимические свойства полимеров

Полимер	λ_{max} раствор нм	λ_{max} пленка нм	Eg опт eV	ВЗМО eV	НСМО eV	Eg э.-х. eV
I	300,414,912	300,419,992	1,04	-5,12	-3,75	1,37
II	318,425,884	318,438,976	1,09	-5,20	-3,76	1,44
III	319,419,872	319,419,965	1,14	-5,29	-3,78	1,51
IV	406,844	418, 956	1,24	-5,36	-3,84	1,52
V	313,419,932,1090	313,432,1100	0,98	-5,42	-3,90	1,52
VI	400, 832	420, 934	1,29	-5,46	-3,78	1,68
VII	425,898	437,870	1,04	-5,18	-3,72	1,46
VIII	313,407,858	313,413,939	1,14	-5,29	-3,83	1,46
IX	419,874	437,972	1,10	-5,29	-3,74	1,55
X	313,400,904	313,400,952	1,08	-5,08	-3,81	1,27
XI	313,400,908	313,398,946	1,11	-5,16	-3,80	1,36
XII	390,924	390,957	1,12	-5,25	-3,88	1,42
XIII	332,429,886	345,439,952	1,16	-5,34	-3,88	1,46
XIV	358,432,964	358,439,1022	1,08	-5,34	-3,94	1,40
XV	393,604	397,640	1,61	-5,24	-3,74	1,50
XVI	422	425	2,31	-5,11	-2,71	2,40

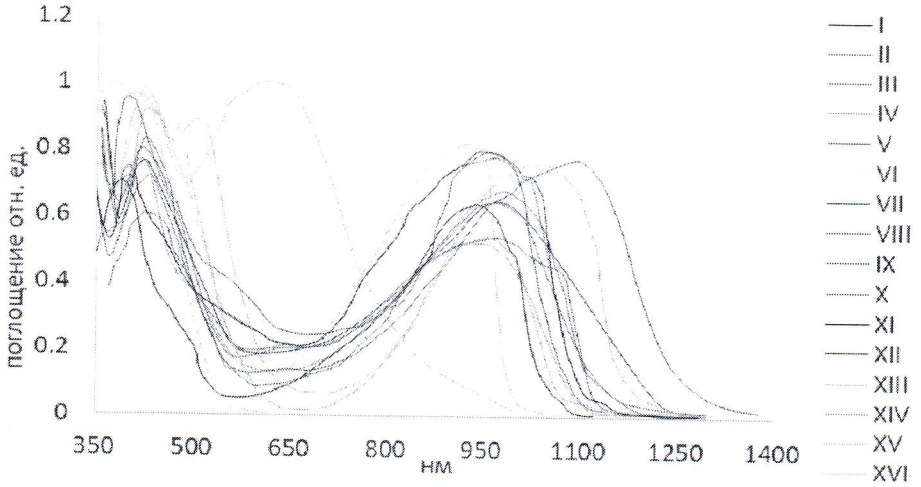


Рисунок 8 – Спектры поглощения полимеров в пленках

Подчеркнем, что за исключением полимеров XV и XVI все полученные в работе материалы обладают оптическим поглощением в ближней ИК-области спектра. Следует также отметить, что полимеры V и XIV обладают рекордно длинноволновым максимумом поглощения 1100 и 1020 нм соответственно, сохраняя при этом высокий КПД устройств на их основе, составляющий 4,0 и 6,7% соответственно.

Фотовольтаические устройства на основе узкозонных полимеров и $PC_{71}BM$ за исключением XVI показали значения КПД более 4% (Таблица 2, Рисунок 9), а изделия на основе полимеров III, VI, IX с КПД >8,1%, и являются наилучшими кандидатами для дальнейшей оптимизации устройств с целью повышения эффективности преобразования солнечной энергии.

Таблица 2 – Вольтамперные характеристики активных слоев фотоэлементов

Активный слой	Jкз (mA/см^2)	Vxx (V)	ФЗ	КПД %
I: $PC_{71}BM$	13,16	0,58	0,66	5,04
II: $PC_{71}BM$	14,23	0,65	0,69	6,38
III: $PC_{71}BM$	15,96	0,69	0,74	**8,15**
IV: $PC_{71}BM$	14,71	0,58	0,68	5,80
V: $PC_{71}BM$	9,66	0,72	0,58	4,03
VI: $PC_{71}BM$	15,62	0,74	0,70	**8,10**
VII:$PC_{71}BM$	14,17	0,61	0,63	5,44
VIII:$PC_{71}BM$	12,34	0,74	0,68	7,21
IX:$PC_{71}BM$	16,15	0,70	0,72	**8,14**
X:$PC_{71}BM$	10,86	0,80	0,66	5,30
XI:$PC_{71}BM$	12,34	0,74	0,68	7,21
XII:$PC_{71}BM$	16,12	0,65	0,72	**7,54**
XIII:$PC_{71}BM$	12,62	0,90	0,64	**7,27**
XIV:$PC_{71}BM$	11,72	0,92	0,62	6,68
XV:$PC_{71}BM$	9,82	0,80	0,58	4,55
XVI:$PC_{71}BM$	0,27	0,57	0,23	0,04

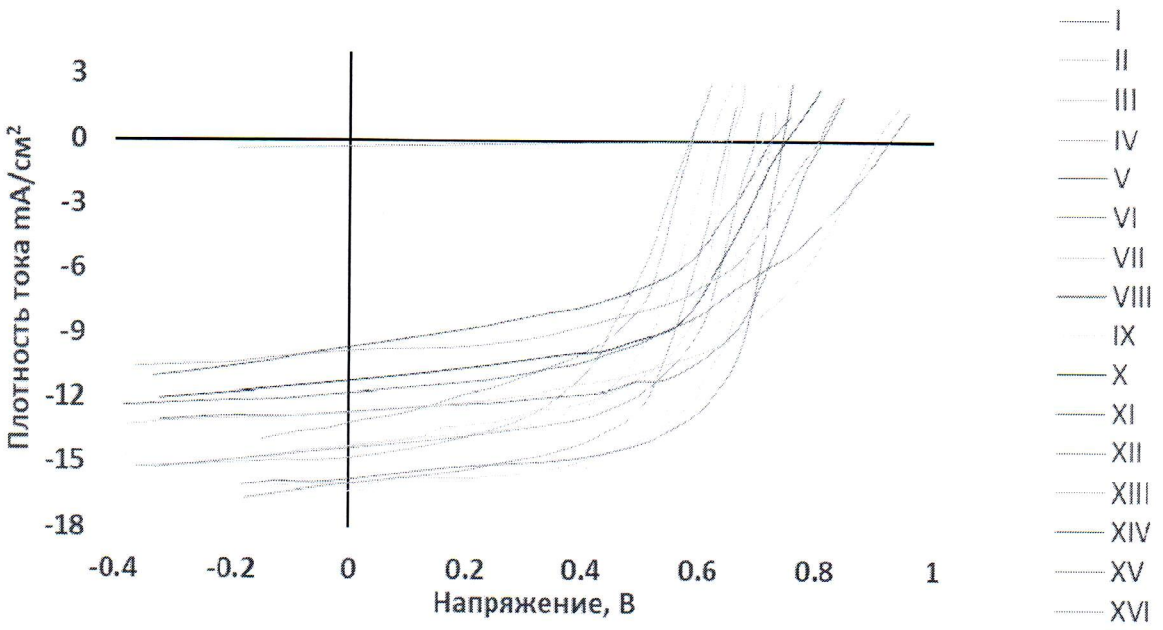


Рисунок 9 – Вольтамперные характеристики активных слоев фотоэлементов

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, причем введение в полимерную цепь атомов фтора дает возможность эффективно контролировать уровни ВЗМО и НСМО.

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 $PC_{71}BM$ созданы полимерные солнечные фотоэлементы с объемным гетеропереходом, обладающие интенсивным поглощением в ближней ИК-области, характеризующиеся плотностью тока короткого замыкания 9.66-16.15 мА/см^2, 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.

Публикации по теме диссертационного исследования

1. Keshtov, M. L., Kuklin, S. A., **Konstantinov**, **I. O.**, Peregudov, A. S., Zhi-Yuan Xie, Ostapov, I. E., Makhaeva, E. E., Khokhlov, A. R. 5,6-Bis(9-(2-decyltetradecyl)-6-fluoro-9H-carbazol-3-yl)naphtho[2,1-b:3,4-b']dithiophene as a Promising Donor Structure for D–A Conjugated Copolymers with a Narrow Bandgap / M. L. Keshtov, S. A. Kuklin, **I. O. Konstantinov,** A. S. Peregudov, I. E. Zhi-Yuan Xie, E. E. Ostapov,. E. E. Makhaeva, A. R. Khokhlov // Doklady Chemistry. – 2018. – Vol. 482(4). – P. 213–219. doi:10.1134/S0012500818100014.
2. Keshtov, M. L., **Konstantinov, I. O**., Kuklin, S. A., Khokhlov, A. R., Nekrasova, N. V., Xie, Z.-Y., Sharma, G. D. Synthesis and photovoltaic properties of new D-A copolymers based on 5,6-bis(2-ethylhexyl)naphtha[2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,9-diyl] donor and fluorine substituted 6,7-bis(9,9-didodecyl-9h-fluoren-2-yl)[1,2,5] thiadiazolo[3,4-g]quinoxaline acceptor units / M. L. Keshtov, **I. O**. **Konstantinov**, S. A. Kuklin, A. R. Khokhlov, N. V. Nekrasova, Z.-Y. Xie, G. D. Sharma // Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. – 2018. doi:10.1002/pola.29011.
3. Keshtov, M. L., Kuklin, S. A., Khokhlov, A. R., **Konstantinov, I. O**., Nekrasova, N. V., Xie, Z. Y., Sharma, G. D. Polymer solar cells based on D-A low bandgap copolymers containing fluorinated side chains of thiadiazoloquinoxaline acceptor and benzodithiophene donor units / Keshtov, M. L., Kuklin, S. A., Khokhlov, A. R., **Konstantinov, I. O**., Nekrasova, N. V., Xie, Z. Y., Sharma, G. D. // New Journal of Chemistry. – 2018. – Vol. 42(3). doi:10.1039/c7nj03981f.
4. Keshtov, M. L., Khokhlov, A. R., Kuklin, S. A., Osipov, S. A., Radychev, N. A., Godovskiy, D. Y., **Konstantinov, I. O**., Sharma, G. D. Synthesis and photovoltaic properties low bandgap D-A copolymers based on fluorinated thiadiazoloquinoxaline / M. L. Keshtov, A. R. Khokhlov, S. A. Kuklin, S. A. Osipov,

, N. A. Radychev, , D. Y. Godovskiy, **I. O. Konstantinov**, G. D. Sharma // Organic Electronics. – 2017. – Vol. 43. – P. 268–276. doi:10.1016/j.orgel.2017.01.032.

5. Keshtov, M. L., Kuklin, S. A., Khokhlov, A. R., Osipov, S. N., Radychev, N. A., Godovskiy, D. Y., Chen, F. C., Koukaras, E. N., **Konstantinov, I. O.**, Sharma, G. D. Polymer solar cells based low bandgap A1-D-A2-D terpolymer based on fluorinated thiadiazoloquinoxaline and benzothiadiazole acceptors with energy loss less than 0.5 eV / M. L. Keshtov, S. A. Kuklin, A. R. Khokhlov, S. N. Osipov, N. A. Radychev, D. Y. Godovskiy, F. C. Chen, E. N. Koukaras, **I. O. Konstantinov**, G. D. Sharma // Organic Electronics: Physics, Materials, Applications. – 2017. – Vol. 46. – P. 192–202. doi:10.1016/j.orgel.2017.04.015.
6. Keshtov, M. L., Kuklin, S. A., **Konstantinov, I. O.**, Peregudov, A. S., Muranov, A. V., Khokhlov, A. R. New monomer based on thienopyrazine with fluorocarbazole substituents as a promising building block for organic electronics / M. L. Keshtov, S. A. Kuklin, **I. O. Konstantinov**, A. S. Peregudov, A. V. Muranov, A. R. Khokhlov // Doklady Chemistry. – 2017. – Vol. 472(2). – P. 25–29. doi:10.1134/S0012500817020033.
7. Keshtov, M. L., Kuklin, S. A., Radychev, N. A., Nikolaev, A. Y., Ostapov, I. E., Krayushkin, M. M., Sharma, G. D. New low bandgap near-IR conjugated D–A copolymers for BHJ polymer solar cell applications / M. L. Keshtov, S. A. Kuklin, N. A. Radychev, A. Y. Nikolaev, I. E. Ostapov, M. M. Krayushkin, G. D. Sharma // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2016. – Vol. 18(12). – P. 8389–8400. doi:10.1039/C5CP07705B
8. Keshtov, M. L., Kuklin, S. A., Godovskii, D. Y., **Konstantinov, I. O.**, Krayushkin, M. M., Peregudov, A. S., Khokhlov, A. R. Synthesis and optical and electrochemical properties of 5,6-bis[9-(2-decyltetradecyl)-9H-carbazol-3-yl]naphtho[2,1-b:3,4-b']dithiophene as a promising building block for photovoltaic applications / M. L. Keshtov, S. A. Kuklin, D. Y. Godovskii, **I. O. Konstantinov**, M. M. Krayushkin,. A. S. Peregudov, A. R. Khokhlov // Doklady Chemistry. – 2016. – Vol. 467(1). – P. 94–99. doi:10.1134/S0012500816030022.

9. Keshtov, M. L., Godovskii, D. Y., Kuklin, S. A., Wang, L., **Konstantinov, I. O.,** Krayushkin, M. M., Khokhlov, A. R. New donor–acceptor copolymers with ultra-narrow band gap for photovoltaic application / M. L. Keshtov, D. Y. Godovskii, S. A. Kuklin, L. Wang, **I. O. Konstantinov,** M. M. Krayushkin, A. R. Khokhlov // Doklady Chemistry. – 2016. – Vol. 470(2). – P. 283–288. doi:10.1134/S0012500816100013.

10. Keshtov, M. L., Kuklin, S. A., Radychev, N. A., Ostapov, I. E., Nikolaev, A. Y., **Konstantinov, I. O.,** Sharma, G. D. Synthesis of new D-A1–D-A2 type low bandgap terpolymers based on different thiadiazoloquinoxaline acceptor units for efficient polymer solar cells /, M. L. Keshtov, S. A. Kuklin, N. A. Radychev, I. E. Ostapov, A. Y. Nikolaev, **I. O. Konstantinov,** G. D. Sharma // RSC Adv. – 2016. – Vol. 6(75). – P. 71232–71244. doi:10.1039/C6RA14537J.

11. Keshtov, M. L., **Konstantinov, I. O.,** Krayushkin, M. M., Kuklin, S. A., Masoud, S. M., Osipov, S. N., Khokhlov, A. R. New electron-accepting quinoxalinothiadiazole-containing heterocycles as promising building blocks for organic optoelectronic devices / M. L. Keshtov, **I. O. Konstantinov**, M. M. Krayushkin, S. A. Kuklin, S. M. Masoud, S. N. Osipov, A. R. Khokhlov // Doklady Chemistry. – 2016. – Vol. 468(2). – P. 661–666. doi:10.1134/S0012500816060069.

12. Keshtov, M. L., Kuklin, S. A., **Konstantinov, I. O.,** Ostapov, I. E., Topchiy, M. A., Khokhlov, A. R., Sharma, G. D. New ultra-low bandgap thiadiazolequinoxaline-based D-A copolymers for photovoltaic applications / M. L. Keshtov, S. A. Kuklin, **I. O. Konstantinov,** I. E. Ostapov, M. A. Topchiy, A. R. Khokhlov, G. D. Sharma // Organic Electronics: Physics, Materials, Applications. – 2016. – Vol. 37. – P. 411–420. doi:10.1016/j.orgel.2016.07.016.

13. Keshtov, M. L., Kuklin, S. A., **Konstantinov, I. O.,** Krayushkin, M. M., Radychev, N. A., Khokhlov, A. R. New narrow-band-gap thiazoloquinoxaline-containing polymers and their use in solar cells with bulk heterojunction / M. L. Keshtov, S. A. Kuklin, **I. O. Konstantinov,** M. M. Krayushkin, N. A. Radychev, A. R. Khokhlov // Doklady Chemistry. – 2016. – Vol. 471(2). – P. 373–377. doi:10.1134/S001250081611001X

14. Keshtov, M. L., Osipov, S. N., Topchiy, M. A., Zotova, M. A., **Konstantinov, I. O.,** Krayushkin, M. M., Khokhlov, A. R. Synthesis of new symmetrical carbazole- and fluorene-containing α-diketones / M. L. Keshtov, S. N. Osipov, M. A. Topchiy, M. A. Zotova, **I. O. Konstantinov,** M. M. Krayushkin, A. R. Khokhlov // Doklady Chemistry. – 2015. – Vol. 463(2). – P. 215–220. doi:10.1134/S0012500815080054

15. Keshtov, M. L., Kuklin, S. A., Osipov, S. N., Topchii, M. A., **Konstantinov, I. O.,** Gamov, A. L., Khokhlov, A. R. New Fused Thiophene Derivatives as Promising Building Blocks for Optoelectronic Devices / M. L. Keshtov, S. A. Kuklin, S. N. Osipov, M. A. Topchii, **I. O. Konstantinov,** A. L. Gamov, A. R. Khokhlov // Doklady Chemistry. – 2015. – Vol. 460(6). – P. 666–672. doi:10.1134/S0012500815020068.

16. Keshtov, M. L., Godovsky, D., Kochurov, V. S., Sharma, G. D., Chen, F. C., Radychev, N. A., Khokhlov, A. R. New donor-acceptor benzotrithiophene-containing conjugated polymers for solar cells / M. L. Keshtov, D. Godovsky, V. S. Kochurov, G. D. Sharma, F. C. Chen, N. A. Radychev, A. R. Khokhlov // Doklady Chemistry. – 2014. – Vol. 454(2). – P. 25–31. doi:10.1134/S0012500814020037.

Тезисы

17. **Konstantinov, I.O.,** Krayushkin, M.M., Keshtov M.L. New Carbazole Containing Naphthodithiophenes for Photovoltaic / **I.O. Konstantinov,** M.M. Krayushkin, M.L. Keshtov // Тезисы конференции. – Домбай, 2016.

18. Godovsky, D. Yu., Keshtov, M. L., Kuklin, S. A., Khokhlov, A. R., **Konstantinov, I.O.,** Krayushkin, M.M., Sharma, G. D, Fang-Chung Ch. Synthesis and characterization of two new benzothiadiazole- and Fused Bithiophene Based Low Band-Gap D-A copolymers for polymer solar cells / D. Yu. Godovsky, M. L. Keshtov, S. A. Kuklin, A. R. Khokhlov,, **I.O. Konstantinov**, M.M.Krayushkin, G. D Sharma, Fang-Chung Chen // 8th International Symposium on Flexible Organic Electronic(ISFOE 15) 6-9 Jule 2015, Thessaloniki, Greeece.

19. Кештов, М.Л., Куклин, С.А., Кочуров, В.С., **Константинов, И.О.,** Краюшкин, М.М., Радычев, Н.А., Хохлов, А.Р. Новые донорно-акцепторные

бензотритиофенсодержащие сопряженные полимеры для солнечных фотоэлементов РУДН / М.Л. Кештов, С.А. Куклин, В.С. Кочуров, **И.О. Константинов**, М.М. Краюшкин, Н.А. Радычев, А.Р. Хохлов // 3-я Всероссийская конференция успехи синтеза и комлексообразования. – 2014.

20. Krayushkin, M.M., Keshtov, M.L., **Konstantinov, I.O.**, Kuklin, S.A., Kochurov, V.S., Radychev, N.A., Khokhlov, A.R. New Donor–acceptor Benzotrithiophene-containing Conjugated Polymers For Solar Photovoltaic Cells / M.M. Krayushkin, M.L. Keshtov, **I.O. Konstantinov**, S.A. Kuklin, V.S. Kochurov, N.A. Radychev, and A.R. Khokhlov // Proceedings of The Twenty-second Annual International Conference on (ICCE-22), July 13-19 2014, Malta (Oral communication). – 2014. – P. 12-13.

21. Keshtov, M.L., Krayushkin, M.M., **Konstantinov, I.O.**, Kuklin, S.A., Kochurov, V.S., Radychev, N.A., Khokhlov, A.R. New Conjugated Donor–acceptor Benzotrithiophene-containing Polymers For Solar Photovoltaic Cells / M.L. Keshtov, M.M. Krayushkin, **I.O. Konstantinov**, S.A. Kuklin, V. S. Kochurov, N.A. Radychev, A.R. Khokhlov: // Abstracts Of 26th International Symposium On Organic Chemistry Of Sulfur (ISOCS-26), 24-29 August 2014, Istanbul, Turkey. – 2014. – P. 60.