

На правах рукописи

Марочкин Дмитрий Вячеславович

**НОВЫЕ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫЕ СОПРЯЖЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ
НА ОСНОВЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ
ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ СТРУКТУР: СИНТЕЗ
И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

02.00.03 – органическая химия
02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2012

Работа выполнена

на кафедре технологии тонкого органического синтеза и химии красителей
Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева
и в лаборатории физической химии полимеров
Института элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН

- Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Перевалов Валерий Павлович
(РХТУ им. Д. И. Менделеева)
- Научный консультант: доктор химических наук
Кештов Мухамед Лостанбиевич
(Лаборатория физической химии полимеров
ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова РАН)
- Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Ненайденко Валентин Георгиевич
(Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова)
доктор химических наук, профессор
Васнев Валерий Александрович
(Лаборатория гетероцепных полимеров
ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова РАН)
- Ведущая организация: **Институт синтетических полимерных материалов
им. Н. С. Ениколопова Российской академии наук**

Защита состоится 22 марта 2012 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.04 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в аудитории 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан “ ___ ” _____ 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.204.04

Кондратова Н. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одной из стратегических задач мировой экономики сегодня является решение проблемы энергосбережения. Важное место в этом отводится переходу на новые высокоэкономичные источники освещения. Значительное внимание уделяется разработке светоиспускающих диодов на основе электроактивных π -сопряженных полимеров, излучающих в заданном диапазоне видимой области, благодаря их низкой стоимости и простоте изготовления гибких устройств большой площади. Известным полимерным светодиодным устройствам на основе многослойных и композитных структур присущи такие негативные свойства, как фазовое расслоение, градиент концентрации, «подрастворение» слоев, нестабильность цвета. В связи с этим значительный интерес представляет синтез индивидуальных сополимеров, имеющих спектр электролюминесценции, близкий к солнечному, которые лишены указанных недостатков. Оригинальность подхода заключается в вовлечении в процесс эмиссии света триплетных состояний с целью увеличения эффективности и внешнего квантового выхода свечения путем введения в основную цепь макромолекул фосфоресцентных металлокомплексных фрагментов.

Не менее остро стоит проблема возобновляемых и альтернативных источников энергии. Солнечная энергетика имеет высокий потенциал для решения глобальной энергетической проблемы. В качестве фотовольтаических материалов нового поколения рассматриваются узкозонные π -сопряженные полимеры, имеющие несомненные преимущества (дешевизна, легкая перерабатываемость, гибкость) перед кремниевыми солнечными фотоэлементами, для производства которых требуются высокотемпературные вакуумные технологии, что удорожает процесс изготовления. Однако, КПД существующих полимерных СФ низок (не более 8%), что связано с отсутствием оптимальных материалов. В последнее время установлены три критерия дизайна узкозонных сопряженных полимеров при использовании их в СФ: а) строгое чередование донорных и акцепторных звеньев, б) планарность структуры в) хиноидный характер π -сопряжения. На сегодняшний день практически отсутствуют полимерные материалы, которые бы отвечали всем вышеуказанным требованиям. В связи с этим, синтез и изучение свойств новых эффективных фотовольтаических материалов, совмещающих все указанные принципы дизайна в одной структуре макромолекулы, представляют значительный интерес.

Цель работы. Дизайн и синтез новых π -сопряженных электроактивных полимеров на основе конденсированных гетероароматических структур в качестве материалов для полимерных светоиспускающих диодов, результирующий спектр электролюминесценции которых близок к солнечному, и высокоэффективных органических солнечных фотоэлементов с объемным гетеропереходом, а также исследование их фото- и электрофизических свойств.

Научная новизна. Впервые осуществлен дизайн и синтез новых биполярных азотсодержащих гетероароматических мономеров и на их основе разработаны π -сопряженные электролюминесцентные сополифлуорены, исследованы их термомеханические, электрохимические, фото- и электрофизические свойства.

Впервые получены индивидуальные электрофосфоресцентные сополифлуорены с ковалентно-связанными δ -оксихинолилатным и β -дикетонатным иридиевыми комплексами в основной цепи макромолекул, изучены их фото- и электролюминесцентные свойства. На их основе изготовлены полимерные светодиодные структуры и определены их электрофизические характеристики.

Разработан общий метод синтеза ранее неизвестных симметричных и несимметричных замещенных тиено[*k*]флуорантенов, основанный на конденсации дикетоэтильных соединений с циклопентадиенонами с получением флуорантенового ядра и последующей циклизацией с образованием тиофенового цикла.

Синтезирован ряд новых тиофенсодержащих электронодонорных и электроноакцепторных мономеров на основе производных бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофена, бензо[*c*][1,2,5]-тиадиазола, тиено[3,4-*b*]пиразина, тиено[3,4-*c*][1,2,5]тиадиазола и хиноксалина.

Разработан и оптимизирован синтетический путь получения замещенных 1*H*-6,7-дитиа-1,3-дiazатринденов, на их основе синтезированы новые функционализированные гетероциклические соединения в качестве мономеров для узкозонных π -сопряженных полимеров.

Впервые на основе полученных мономеров в условиях реакции кросс-сочетания Стилле разработаны новые чередующиеся тиофенсодержащие полимеры в качестве электроактивных материалов для солнечных фотоэлементов, сочетающих все концепции построения узкозонных π -сопряженных полимеров в одной структуре макромолекулы. На их основе изготовлены полимерные солнечные фотоэлементы с объемным гетеропереходом и изучены их фотовольтаические характеристики.

Практическая значимость. Разработанные в рамках настоящей работы сополифлуорены на основе гетероароматических биполярных мономеров являются привлекательными электроактивными полимерами с улучшенными электроно-дырочными транспортными свойствами (относительно гомополифлуорена) и могут служить эффективными электролюминесцентными материалами в полимерных светоиспускающих диодах.

Показано, что полученные индивидуальные сополифлуорены, содержащие ковалентно-связанные электрофосфоресцентные иридиевые комплексы в основной цепи, представляют интерес в качестве электролюминесцентных материалов для полноцветных светоиспускающих диодов дневного освещения.

Синтезированные замещенные тиено[к]флуорантены могут быть использованы в качестве перспективных электронодонорных мономеров для синтеза сопряженных полимеров, применяемых в органической фотовольтаике.

Полученные узкозонные сопряженные тиофенсодержащие полимеры на основе бензо[1,2-*b*;3,4-*b'*]дитиофена представляют потенциальный интерес в качестве электронодонорных материалов в полимерных солнечных фотоэлементах с объемным гетеропереходом.

Апробация работы. Основные результаты диссертации были представлены на Пятой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2010» (Москва, 2010); X Конференции студентов и аспирантов Научно-образовательного Центра по физике и химии полимеров (Москва, 2010); VI и VII Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2010-МКХТ» и «УСChT-2011-МКХТ» (Москва, 2010, 2011); 7 Международном симпозиуме «Молекулярная подвижность и порядок в полимерных системах» (Санкт-Петербург, 2011).

Личный вклад автора заключается в выполнении всех этапов диссертационной работы от постановки цели и задач исследования, планирования и проведения эксперимента до обсуждения полученных результатов и формулирования выводов.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых журналах и 8 тезисов докладов на отечественных и международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 205 страницах машинописного текста, содержит 12 таблиц, 82 схемы и 65 рисунков и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы из 184 библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Электроактивные сопряженные сополифлуорены

1.1. Синтез гетероароматических мономеров

С целью получения биполярных электролюминесцентных сопряженных сополифлуоренов (СПФ) с улучшенными электронно-дырочными транспортными свойствами в рамках настоящей работы были разработаны гетероароматические мономеры **3**, **5**, **10**, содержащие в своем составе фрагменты как донорной, так и акцепторной природы. Синтез соединения **3** был осуществлен в соответствии со схемой 1, предполагающей окисление 1,10-фенантролина перманганатом калия в щелочной среде, взаимодействие полученного циклопента[2,1-*b*;3,4-*b'*]дипиридин-5-она **1** с 2-бифенилмагниий йодидом с образованием 4,5-диаза-9,9'-спиробифлуорена **2** и дальнейшее бромирование последнего в присутствии FeCl₃.

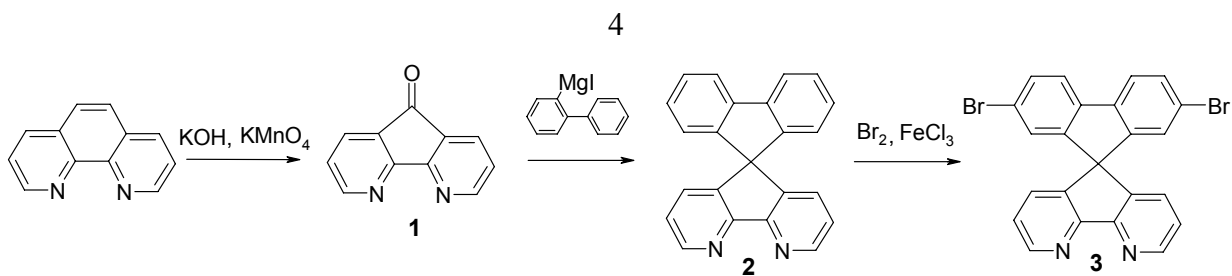


Схема 1.

Мономер **5** был получен бромированием 4-дифениламинобензальдегида с последующей конденсацией образующегося продукта **4** с 2,2'-дипиридилкетонем и $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ в ледяной уксусной кислоте (схема 2).

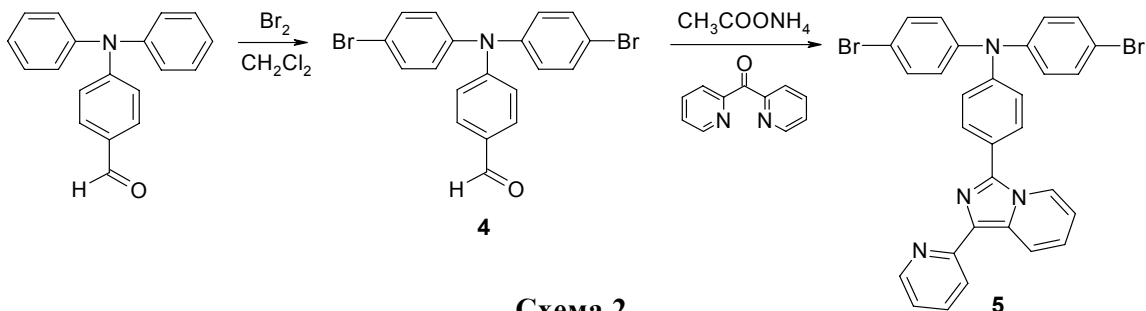


Схема 2.

Синтез соединения **10** был осуществлен в соответствии со схемой 3, предполагающей превращение хлорангирида п-бромбензойной кислоты в 1,2-бис-(4-бромбензоил)гидразин **6**, обработку последнего двукратным мольным количеством PCl_5 и взаимодействие образовавшегося 1,2-бис(4-бромфенилхлорметилен)гидразина **7** с N-(4-аминофенил)карбазолом **9**.

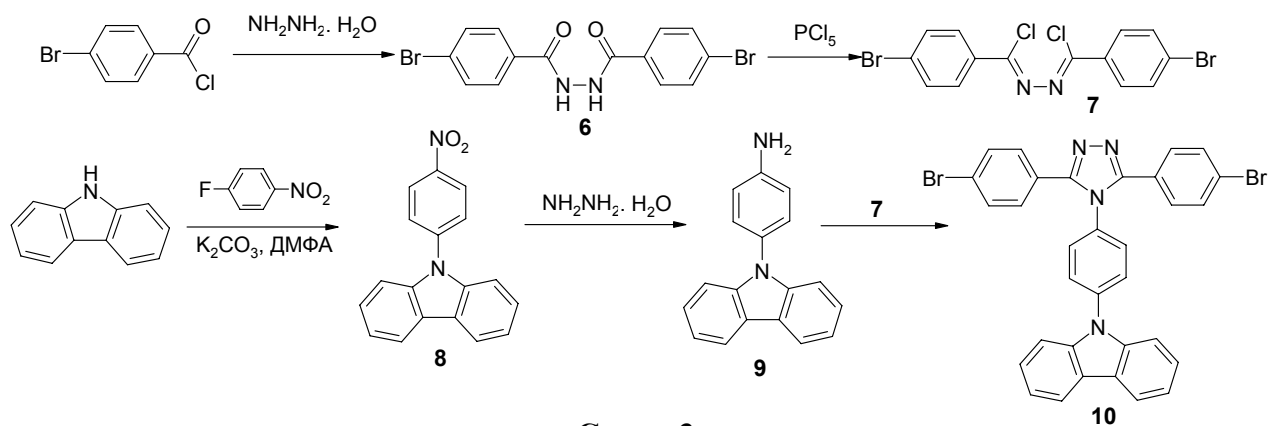
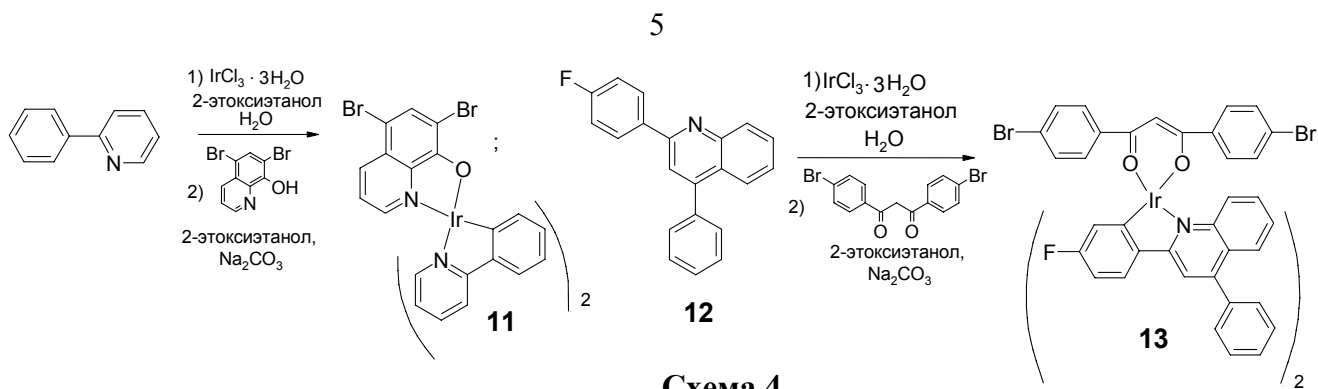


Схема 3.

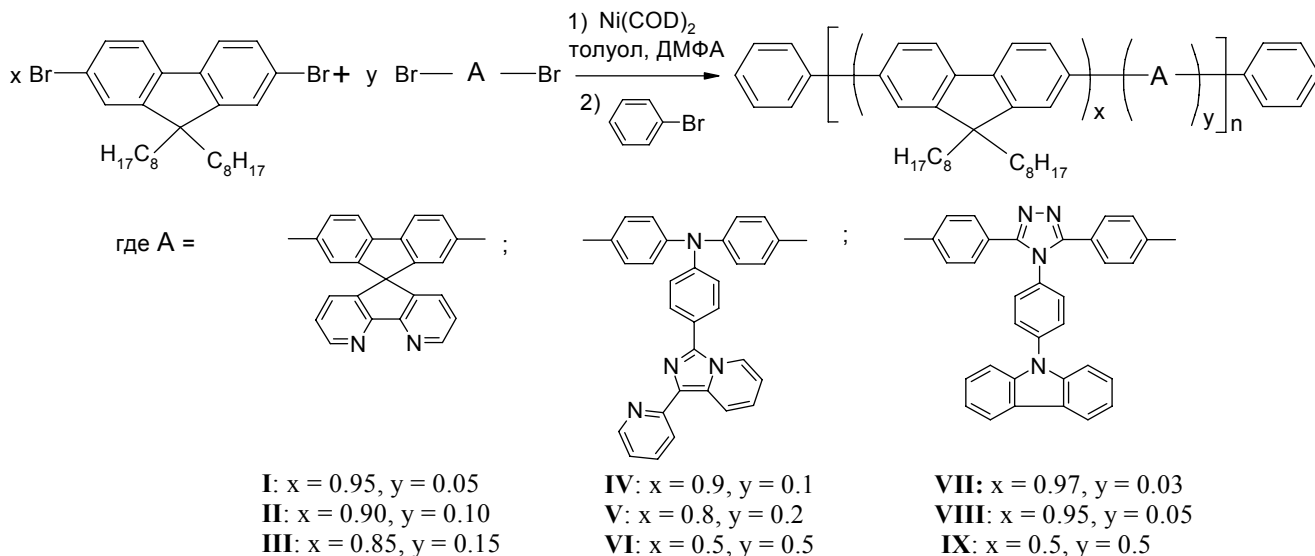
Фосфоресцентные иридийорганические комплексы **11** и **13** синтезировали в соответствии со схемой 4. Взаимодействием 2-фенилпиридина или 2-(4'-фторфенил)-4-фенилхинолина с хлоридом иридия (III) в смеси 2-этоксиэтанола и воды при $120\text{ }^\circ\text{C}$ получали хлоридно-мостиковые димеры, которые вводили в реакцию с избытком 5,7-дибром-8-оксихинолина или 1,3-бис-(4-бромфенил)-1,3-пропандиона соответственно с образованием целевых бис-(2-фенилпиридин)иридий-5,7-дибром-8-оксихинолината **11** и бис-(2-(4'-фторфенил)-4-фенилхинолин)иридий-1,3-бис-(4-бромфенил)-1,3-пропандикетоната **13**.



Строение и состав всех промежуточных соединений и целевых продуктов подтверждены комплексом физико-химических методов исследования (спектроскопии ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{19}F , элементный анализ).

1.2. Синтез и исследование фото- и электролюминесцентных свойств новых со- пряженных сополифлуоренов

Сополифлуорены (СПФ) с различными мольными соотношениями мономерных фрагментов получали сополиконденсацией 2,7-дибром-9,9-диоктилфлуорена с ароматическими дибромидами **3**, **5** и **10** в условиях реакции Ямамото, используя $\text{Ni}(\text{COD})_2$ в качестве катализатора (схема 5).



Строение полимеров **I–IX** подтверждено данными спектроскопии ИК, ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C . Среднечисловые молекулярные массы (M_n) и полидисперсность (M_w/M_n) полимеров, определенные методом ГПХ, варьируются в пределах $(1.38–4.17) \cdot 10^4$ и 1.89–4.58 соответственно. Все СПФ растворимы в обычных органических растворителях, таких как ДМФА, ДМАА, ДМСО, N-метилпирролидон, толуол, хлороформ и ТГФ, что позволило получить из их растворов пленки с прочностью на разрыв 75–90 МПа. Полимеры обнару-

живают хорошую термическую стабильность. Температура 10%-ной потери массы СПФ I–IX, определенная методом ТГА на воздухе, находится в интервале 401–422 °С.

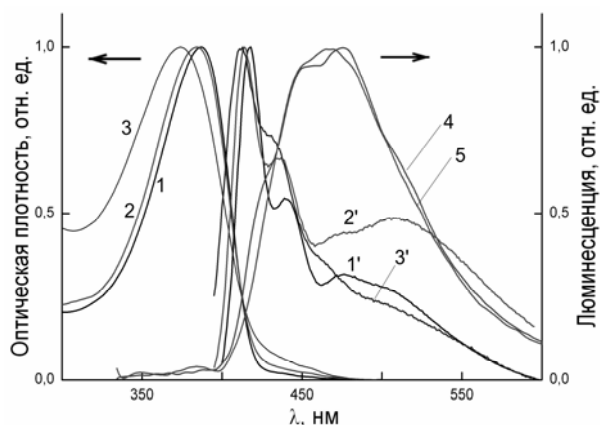


Рис. 1. Спектры поглощения СПФ IV (1), V(2), VI (3), фотолюминесценции IV (1'), V(2'), VI (3'), в хлороформе ($c=1 \cdot 10^{-5}$ М) и электролюминесценции IV(4), V(5) в пленках.

СПФ разработаны полимерные светоиспускающие устройства, характеристики некоторых из них представлены в табл. 1. Координаты цветности электролюминесценции светодиодов соответствуют зелено-голубому (I, VIII) и синему (IV) цвету излучения.

Направленным подбором мольных соотношений компонентов, ответственных за различный диапазон излучения, в условиях реакции Ямамото получены ранее не описанные индивидуальные сополифлуорены с ковалентно-связанными иридийорганическими комплексами (обладающими высокой эффективностью фосфоресценции) в основной цепи (схема 6).

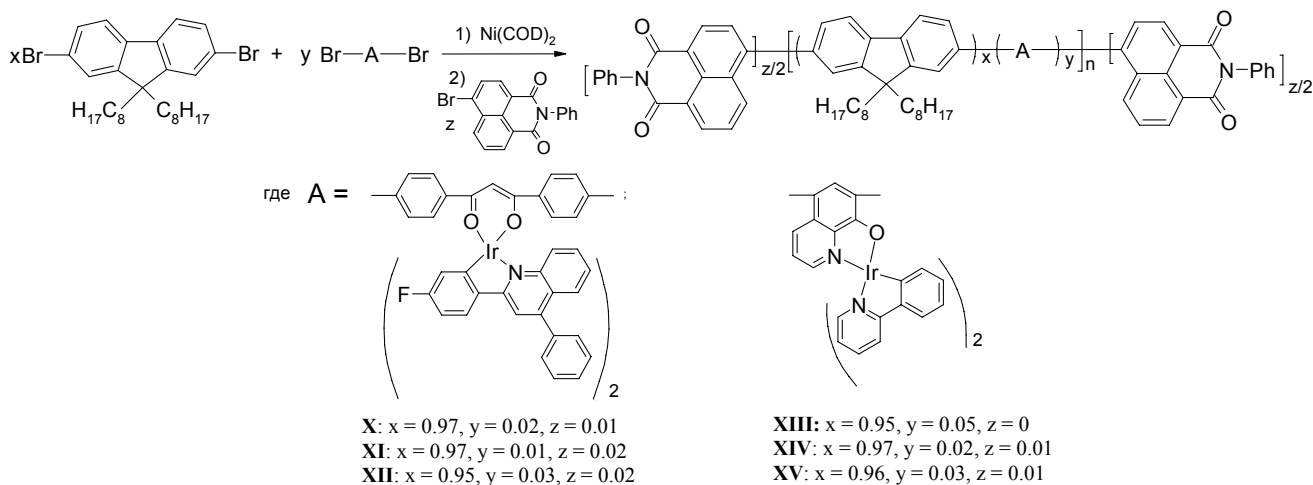


Схема 6.

Изучены оптические и электрохимические свойства полученных полимеров I–IX. Полосы поглощения всех СПФ близки по форме, положения максимумов находятся в диапазоне $\lambda=361\text{--}393$ нм. Все полимеры обнаруживают интенсивную флуоресценцию в синей области с максимумами в интервале $\lambda=417\text{--}423$ нм, а также полосы меньшей интенсивности в области $\lambda=425\text{--}444$ нм. На рис. 1 приведены типичные спектры поглощения, фото- и электролюминесценции полимеров IV–VI.

Таблица 1.

Электролюминесцентные свойства СПФ

Поли- мер	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{ЭЛ}}, \text{ нм}$	Координаты цветности	
		x	y
I	526	0.288	0.493
IV	476	0.191	0.249
VIII	535	0.312	0.503

Строение полимеров X–XV подтверждено данными спектроскопии ЯМР ^1H и ЯМР ^{19}F . Среднечисловые молекулярные массы и полидисперсность полимеров варьируются в пределах $(0.75\text{--}3.33)\cdot 10^4$ и $1.52\text{--}2.45$ соответственно. Все сополимеры X–XV растворимы в органических растворителях, таких как ДМФА, ДМАА, N-метилпирролидон, толуол, ТГФ, хлороформ. Температура стеклования X–XV ($T_{\text{ст}}$) найденная из термомеханических кривых, лежит в интервале $75\text{--}111$ °С. Полимеры X–XV достаточно термостабильны.

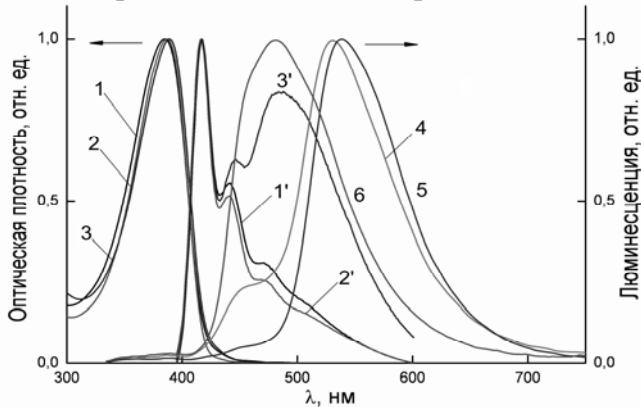


Рис. 2. Спектры поглощения полимеров XIII (1), XIV (2), XV (3), фотолуминесценции XIII (1'), XIV (2'), XV (3') в хлороформе ($c=1\cdot 10^{-5}$ М) и электролюминесценции XIII (4), XIV (5) и XV (6) в пленках.

Значения $T_{10\%}$, в атмосфере аргона и на воздухе, находятся в диапазоне $394\text{--}413$ и $396\text{--}415$ °С. Полимеры обладают обратимыми окислительно-восстановительными электрохимическими свойствами, что подтверждено данными циклической вольтамперометрии. На рис. 2 приведены спектральные данные полимеров XIII–XV. Спектры электролюминесценции сополимеров представляют собой широкие интенсивные полосы в видимой области с максимумами при $482\text{--}538$ нм (рис. 2), что соответствует различным цветам излучения с координатами цветности, представленными в табл. 2. Цветность, наиболее близкая к белому свету, свойственна светоиспускающему диоду на основе полимера XII. Максимальную яркость (320 кд/м 2 при 20 В, рис. 3) показало устройство на основе СПФ X.

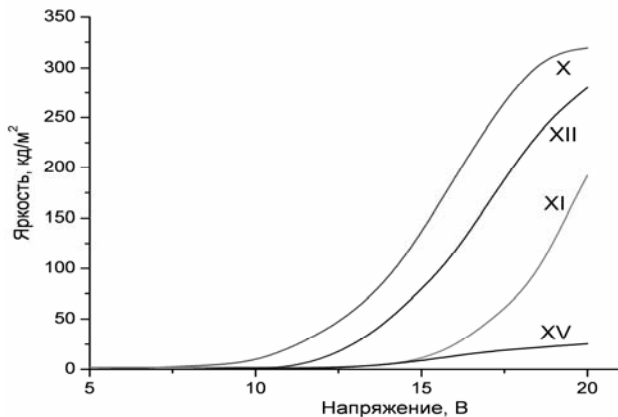


Рис. 3. Зависимость яркости электролюминесценции СПФ X, XI, XII и XV от приложенного напряжения.

Полученные индивидуальные сополифлуорены, содержащие ковалентно-связанные электрофосфоресцентные иридиевые комплексы в основной цепи, представляют интерес в качестве электролюминесцентных материалов для светоиспускающих диодов дневного освещения.

Таблица 2.

Электролюминесцентные свойства иридийсодержащих СПФ

Полимер	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{эл}}$, нм	Координаты цветности		Яркость при 20 В, кд/м 2
		x	y	
X	531	0.317	0.489	320
XI	538	0.382	0.560	190
XII	482	0.203	0.324	280
XV	500	0.247	0.411	25

2. Узкозонные π -сопряженные донорно-акцепторные тиофенсодержащие полимеры

2.1. Синтез конденсированных тиофенсодержащих мономеров

Известно, что сопряженные полимеры на основе замещенных бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофена (БДТ) проявили себя как одни из перспективных электронодонорных материалов, используемых в смеси с фуллереном PCBM в качестве фотоактивного слоя в полимерных солнечных фотоэлементах с объемным гетеропереходом. С целью уменьшения ширины запрещенной зоны требуется введение в полимерную макромолекулу наряду с фрагментом БДТ электронакцепторных сомономеров. В связи с этим в рамках настоящей работы был осуществлен дизайн и синтез тиофенсодержащих гетероароматических мономеров различного строения. 2,6-Бис-(триметилстаннил)-4,8-бис-(додецилокси)-бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофен **18** получали по известной схеме путем последовательных превращений, включающих взаимодействие хлорангидрида 3-тиофенкарбоновой кислоты с диэтиламином с последующей циклизацией соединения **15** с образованием промежуточного бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофен-4,8-диона **16**. Последний был введен в реакцию алкилирования с избытком додецилбромида в присутствии цинковой пудры и трибутиламмоний бромида, а образующийся 4,8-бис-(додецилокси)бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофен **17** превращали в целевое соединение **18** путем литирования по свободным α -положениям тиофеновых колец и замещения атомов лития на триметилстаннильную группировку (схема 7).

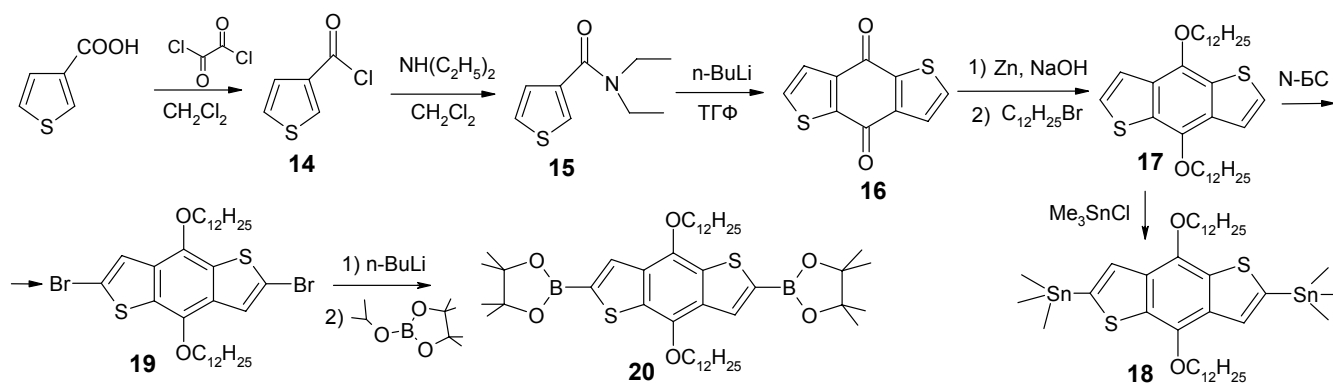


Схема 7.

Также в рамках работы разработан новый мономер - 2,6-бис(4,4,5,5-тетраметил-[1,3,2]диоксаборолан-2-ил)-4,8-дидодецилоксибензо[1,2-*b*:3,4-*b'*]дитиофен **20**, имеющий в своем составе диоксаборолановые группировки, что делает его перспективным «строительным блоком» для конструирования структур тиофенсодержащих полимеров посредством реакции кросс-сочетания Сузуки. Производное **20** получали bromированием 4,8-бис-(додецилокси)бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофена **17** N-бромсукцинимидом (N-БС), литированием дибромзамещенного **19** с последующим взаимодействием дилитийпроизводного с 2-изопропрокси-4,4,5,5-тетраметил-[1,3,2]диоксабороланом (схема 7).

вие ароматических о-диаминов с α -дикетонами различного строения (схема 9).

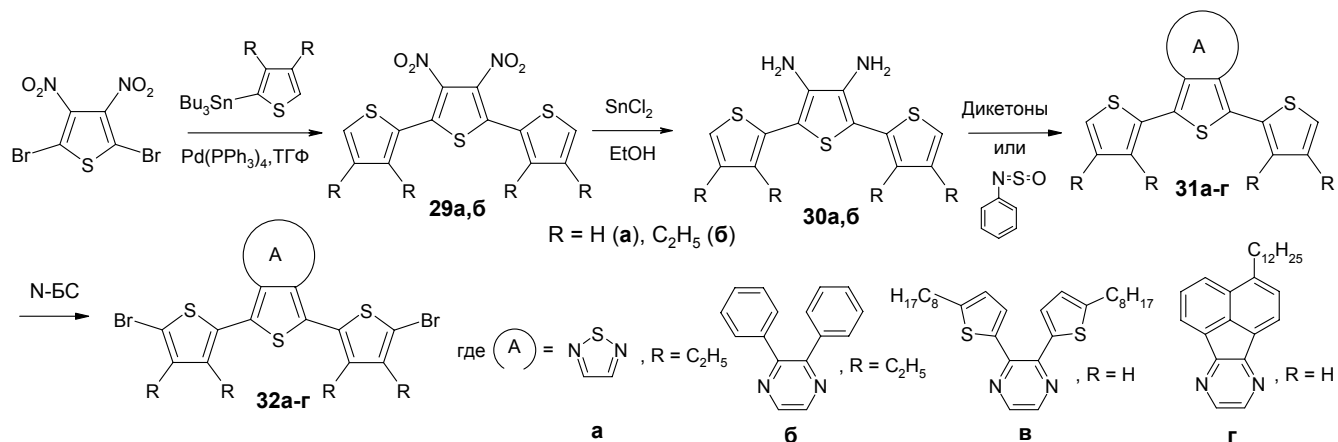


Схема 9.

Ключевым соединением в схеме синтеза целевых тиофенсодержащих мономеров на основе бензо[1,2,5]тиадиазола является 4,7-дибромбензо[1,2,5]тиадиазол **34**, который получали из доступного о-фенилендиамин (схема 10). На следующих стадиях на основе данного «строительного блока» был получен ряд соединений, содержащих в своем составе электроноакцепторные фрагменты (хиноксалин, бензо[1,2,5]тиадиазол).

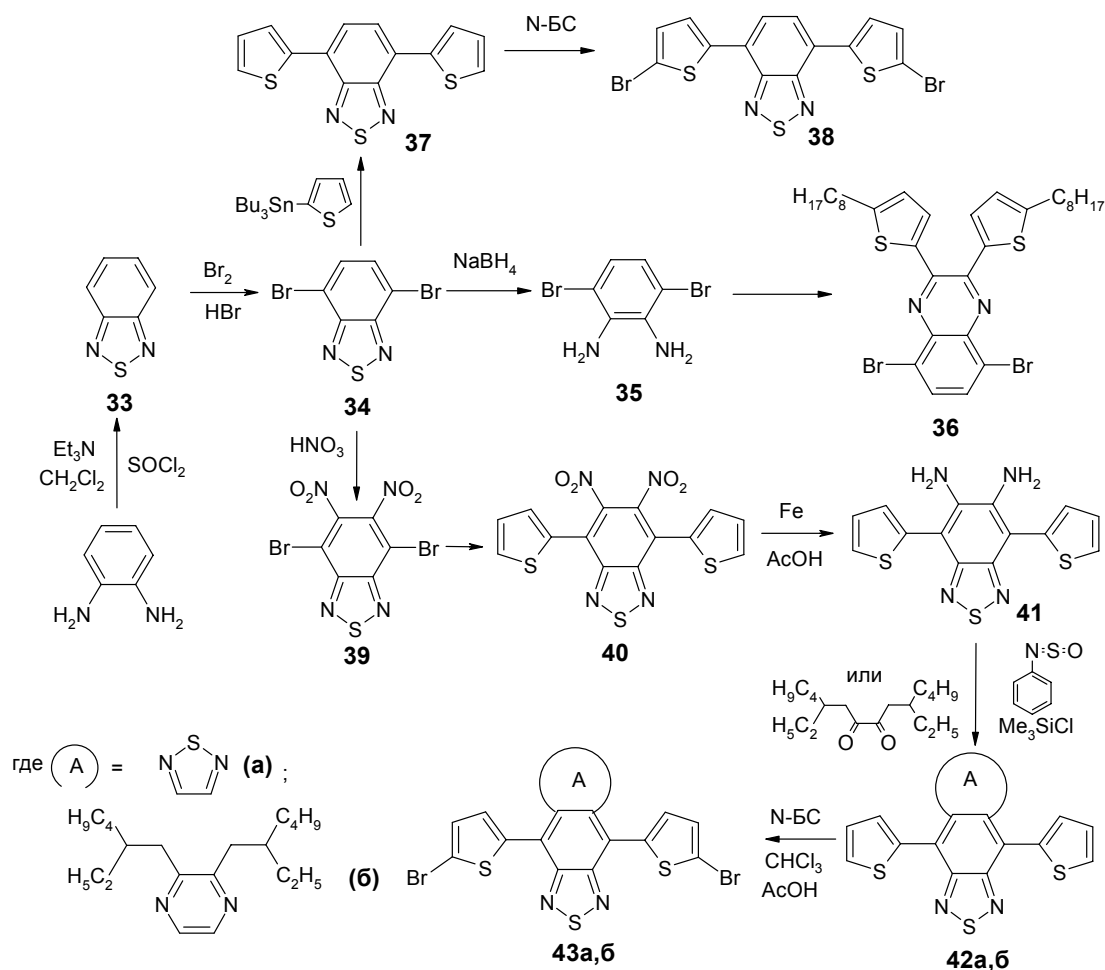


Схема 10.

Соединения **38** и **43a** были ранее описаны в литературе, гетероциклические продукты **36** и **43b** получены впервые.

В качестве новых тиофенсодержащих мономеров донорно-акцепторной природы синтезированы не описанные ранее арилзамещенные 1Н-6,7-дитиа-1,3-дiazатриндена **47a,б** (схема 11). Ключевой стадией в схеме синтеза являлась конденсация 2,7-дибромбензо[2,1-*b*;3,4-*b'*]дитиофен-4,5-диона **46** с предварительно синтезированными 4-(2-этилгексил-окси)бензальдегидом и 5-(2-этилгексил)тиофен-2-карбокcальдегидом и ацетатом аммония в уксусной кислоте.

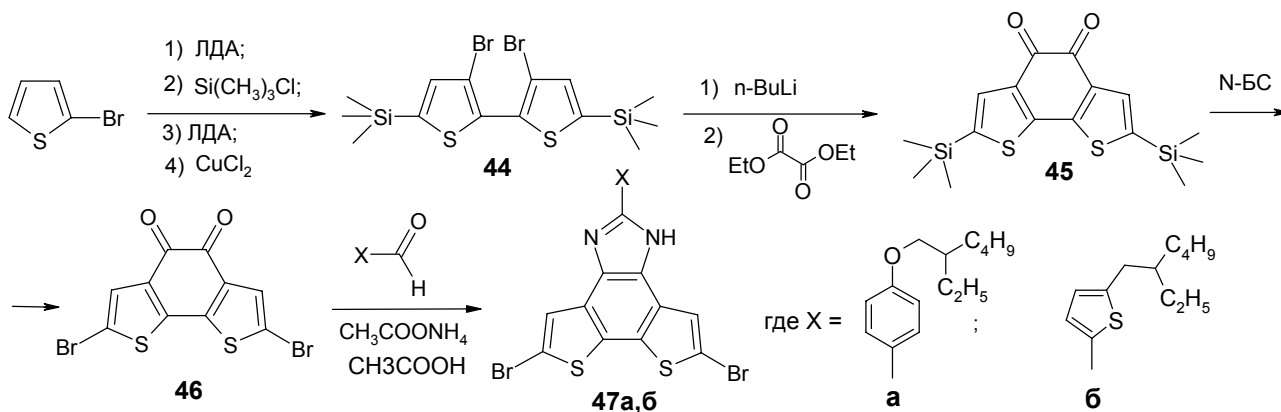


Схема 11.

Состав и строение всех промежуточных соединений и конечных продуктов подтверждены данными элементного анализа, спектроскопии ИК, ЯМР-¹H и ЯМР-¹³C.

2.2. Синтез и исследование фото- и электрофизических свойств донорно-акцепторных узкозонных полимеров

На основе синтезированных гетероароматических тиофенсодержащих мономеров разработана серия новых сополимеров со строгим чередованием донорно-акцепторных звеньев и узкой шириной запрещенной зоны, полученных в условиях реакции кросс-сочетания Стилле. В качестве электронодонорной составляющей в структурах всех полимеров **XVI–XXV** выступает 4,8-дидодецилоксибензо[1,2-*b*;3,4-*b'*]дитиофен **18**, электроноакцепторными фрагментами служат остатки мономеров **32a-г**, **36**, **38**, **43a,б** и **47a,б** (схема 12).

Строение узкозонных полимеров **XVI–XXV** подтверждено данными спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C. Среднечисловые молекулярные массы и полидисперсность полимеров варьируются в пределах (0.47–3.56)·10⁴ и 1.48–3.94 соответственно. Полимеры **XVI–XXV** растворимы в обычных органических растворителях, таких как ДМФА, N-метилпирролидон, хлороформ, ТГФ, о-дихлорбензол. Температура стеклования **XVI–XXV** лежит в интервале 123–333 °С. Синтезированные сополимеры обладают достаточно высокой термостабильностью, значения T_{10%} на воздухе находятся в диапазоне 295–341 °С.

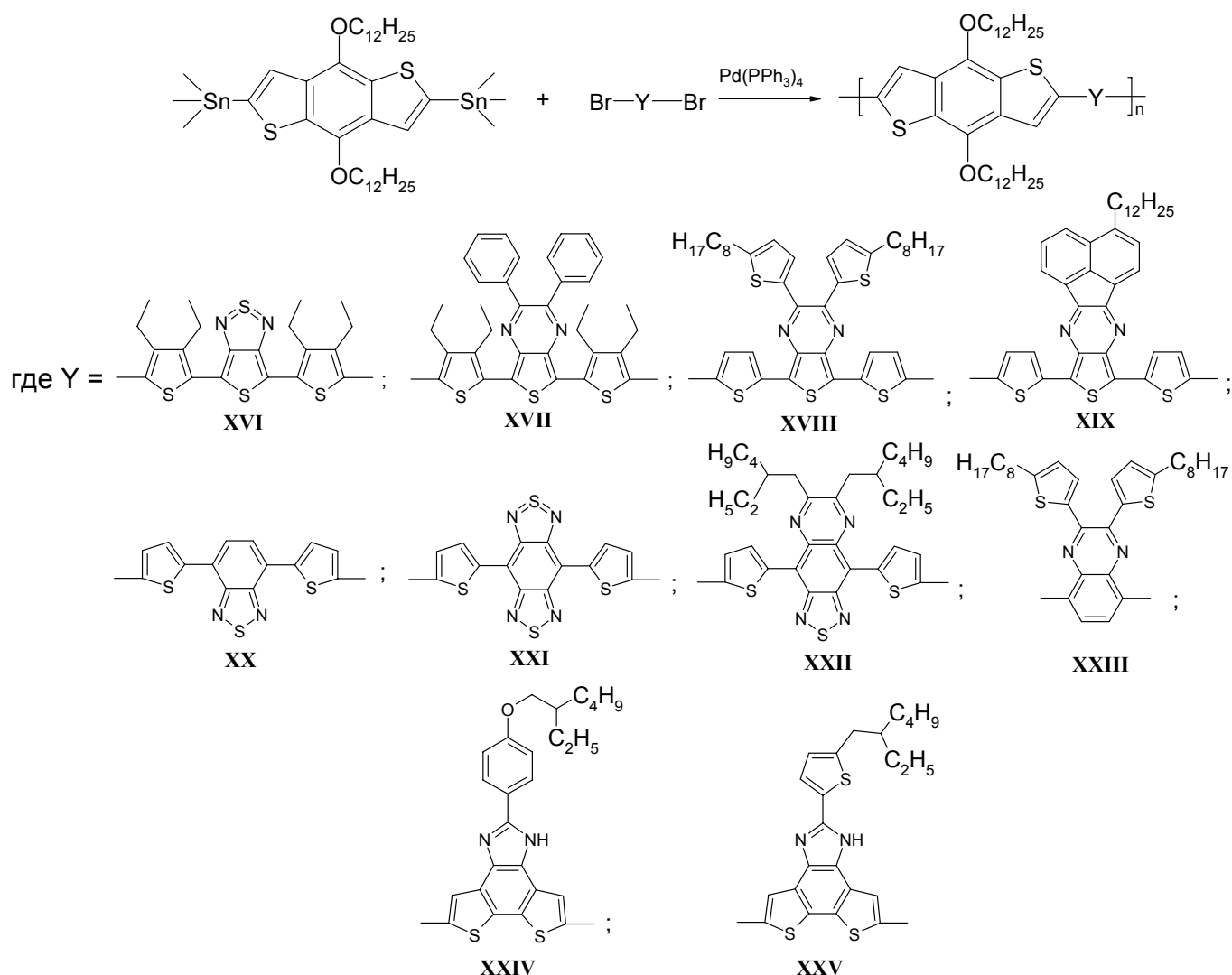


Схема 12.

Изучены оптические и электрохимические свойства полученных узкозонных полимеров. На рис. 4 приведены характерные спектры поглощения полимеров **XVI-XIX**. Из

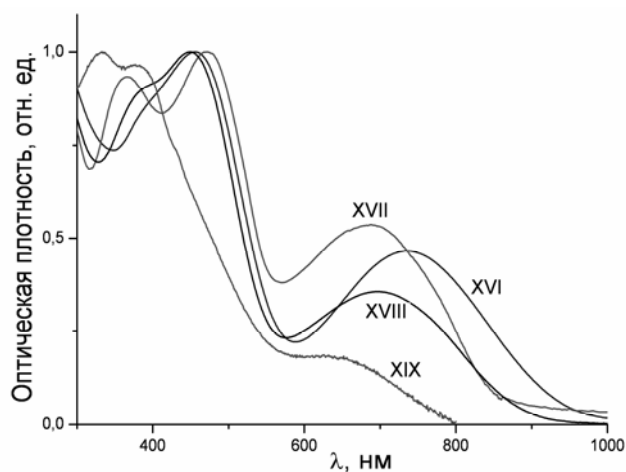


Рис. 4. Спектры поглощения полимеров **XVI-XIX** в пленках

спектральных данных поглощения в пленках были вычислены величины ширины запрещенной зоны E_g^{opt} , находящиеся в диапазоне 0.89-1.98 эВ, которые хорошо коррелируют со значениями, найденными по данным циклической вольтамперометрии. Полимер **XXI** характеризуется наименьшей E_g^{opt} (0.89 эВ) и одновременно наибольшей энергией ВЗМО (-4.98 эВ). На основе полученных полимеров **XVI-XXV** разработаны полимерные солнечные фото-

элементы с объемным гетеропереходом с использованием в качестве фотоактивного слоя смеси синтезированного сополимера (донор) и фуллерена PCBM (акцептор), характеристики которых представлены на рис. 5 и в табл.3.

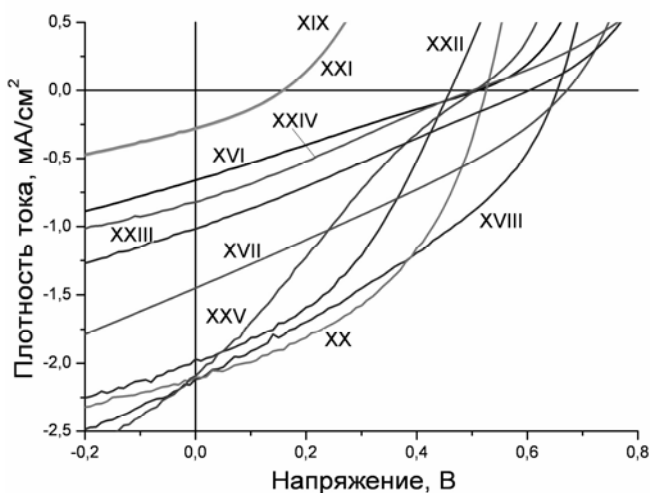


Рис. 5. Вольтамперные характеристики солнечных фотоэлементов на основе синтезированных полимеров XVI–XXV и PCBM.

Внешняя квантовая эффективность солнечных фотоэлементов на основе полимеров XVII, XVIII, XXI, XXIV и XXV (в интервале 400-800 нм) варьируется в пределах 2.5-26%. Фотовольтаические устройства на основе узкозонных полимеров XVIII и XX показали наибольшие значения КПД (табл. 3) и являются наилучшими кандидатами для дальнейшей оптимизации устройств с целью повышения эффективности преобразования солнечной энергии. Проведенное исследование показывает, что синтез полимеров на основе симметричных, планарных, конденсированных тиофенсодержащих мономеров со строгим чередованием донорных и акцепторных фрагментов, стабилизированным хиноидным характером π -сопряжения приводит к синергизму их свойств, т.е. к получению макромолекул с узкой шириной запрещенной зоны, и дает возможность эффективно контролировать уровни энергии ВЗМО и НСМО. Полученные результаты показывают перспективность данного подхода для дизайна узкозонных сопряженных полимеров.

ВЫВОДЫ

1. Осуществлен дизайн и синтез новых биполярных гетероароматических мономеров на основе производных [1,2,4]триазола, 4,5-диазафлуорена и имидазо[1,5-а]пиридина.
2. Взаимодействием синтезированных биполярных ароматических дибромидов и 2,7-дибром-9,9'-диоктилфлуорена в условиях реакции Ямамото получены новые сопряженные сополифлуорены – органорастворимые высокомолекулярные соединения с улучшенными

Таблица 3.

Результаты фотоэлектрических измерений фотоэлементов на основе полимеров XVI – XXV

Полимер	Ток короткого замыкания, mA/cm^2	Напряжение холостого хода, В	Фактор заполнения, %	КПД, %
XVI	0.80	0.62	27.0	0.13
XVII	1.45	0.67	30.0	0.29
XVIII	2.09	0.65	36.5	0.48
XIX	0.28	0.22	30.8	0.02
XX	2.07	0.54	44.4	0.49
XXI	0.28	0.16	31.6	0.02
XXII	1.94	0.46	40.3	0.37
XXIII	1.01	0.61	28.2	0.16
XXIV	0.81	0.51	27.4	0.11
XXV	2.06	0.51	23.6	0.25

электроно-дырочными транспортными свойствами, с ценным комплексом термомеханических, электрохимических, фото- и электрофизических характеристик.

3. Получен ранее не описанный гетероароматический иридийорганический комплекс – бис-(2-(4'-фторфенил)-4-фенилхинолин)иридий-1,3-бис-(4-бромфенил)-1,3-пропандикетонат и предложен оптимизированный метод синтеза бис-(2-фенилпиридин)иридий-5,7-дибром-8-оксихинолината.
4. Направленным подбором мольных соотношений компонентов, входящих в состав основной цепи и ответственных за различный диапазон излучения, получены ранее не описанные фосфоресцентные индивидуальные сополифлуорены с ковалентно-связанными иридиевыми комплексами в основной цепи и необходимым спектром электролюминесценции. На их основе разработаны полимерные светоиспускающие устройства с максимальной яркостью 320 кд/м^2 и координатами цветности в диапазонах $x = 0.203\text{--}0.382$ и $y = 0.324\text{--}0.560$.
5. Разработан и оптимизирован синтетический путь получения замещенных 1Н-6,7-дитиа-1,3-диазатринденов, на их основе синтезированы новые функционализированные гетероциклические соединения в качестве мономеров для узкозонных полимеров.
6. Впервые разработан общий метод синтеза ранее неизвестных симметричных и несимметричных замещенных тиено[к]флуорантенов, основанный на конденсации дикетоэтинильных соединений с циклопентадиенонами с получением флуорантенового ядра и последующей циклизацией с образованием тиофенового цикла. Полученные соединения являются перспективными «строительными блоками» для синтеза новых узкозонных электроактивных полимеров, применяемых в органической оптоэлектронике.
7. Синтезирован ряд новых тиофенсодержащих электронодонорных и электроноакцепторных мономеров на основе производных бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофена, бензо[с][1,2,5]-тиадиазола, тиено[3,4-b]пиразина, тиено[3,4-с][1,2,5]тиадиазола и хиноксалина.
8. Впервые в условиях реакции кросс-сочетания Стилле разработаны новые чередующиеся тиофенсодержащие полимеры в качестве электроактивных материалов для солнечных фотоэлементов, сочетающих все концепции построения узкозонных сопряженных полимеров в одной структуре макромолекулы. На основе полученных сополимеров (донор) и фуллерена РСВМ (акцептор) разработаны полимерные солнечные фотоэлементы с объемным гетеропереходом, характеризующиеся плотностью тока короткого замыкания $0.28\text{--}2.09 \text{ мА/см}^2$, напряжением холостого хода $0.16\text{--}0.67 \text{ В}$, фактором заполнения $23.6\text{--}44.4 \%$, внешней квантовой эффективностью $2.5\text{--}26\%$ и КПД $0.02\text{--}0.48\%$.
9. В ходе работы синтезировано и охарактеризовано комплексом физико-химических методов 40 новых низкомолекулярных органических соединений и 25 новых полимеров.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Кештов М.Л., Мальцев Е.И., Марочкин Д.В., Кочуров В.С., Перевалов В.П., Хохлов А.Р. Новые π -сопряженные полимеры на основе N-(4-(3,5-бис-(4-бромфенил)-[1,2,4]триазол-4-ил)-фенил)карбазола: синтез, фото-, электролюминесцентные и электрохромные свойства // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2011. Т. 53. №12. С. 2196-2206.
2. Кештов М.Л., Парашук Д.Ю., Кочуров В.С., Марочкин Д.В., Перевалов В.П., Хохлов А.Р. Новые сопряженные сополимеры на основе перилендиимида в качестве электроноакцепторных материалов для полимерных солнечных фотоэлементов // Доклады Академии Наук. 2011. Т. 440. № 3. С. 355–360.
3. Кештов М.Л., Мальцев Е.И., Марочкин Д.В., Позин С.И., Лыпенко Д.А., Перевалов В.П., Петровский П.В., Хохлов А.Р. Новые биполярные сополифлуорены: синтез, фото- и электролюминесцентные свойства // Доклады Академии Наук. 2011. Т. 439. № 1. С. 56–61.
4. Кештов М.Л., Бузин М.И., Петровский В.П., Махаева Е.Е., Кочуров В.С., Марочкин Д.В., Хохлов А.Р. Синтез, фотофизические и электрохромные свойства новых трифениламинсодержащих полифенилхиноксалинов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2011. Т. 53. № 5. С. 781-791.
5. Кештов М.Л., Мальцев Е.И., Позин С.И., Марочкин Д.В., Перевалов В.П., Благодатских И.В., Петровский П.В., Хохлов А.Р. Синтез, фото- и электрофизические свойства сопряженных сополифлуоренов с 7,8,10-триарилфлуорантеновыми фрагментами в основной цепи // Доклады Академии Наук. 2012. Т. 442. №4. С. 486-492.
6. Кештов М.Л., Мальцев Е.И., Лопатин А.М., Никитин Л.Н., Марочкин Д.В., Перевалов В.П., Петровский П.В., Хохлов А.Р. Фотолуминесцентные фенилзамещенные полифлуорены, синтезированные в органическом растворителе и в сверхкритическом диоксиде углерода // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2012. Т. 54. №2. С.348–357.
7. Марочкин Д.В., Кештов М.Л., Мирошников В.С., Перевалов В.П. Синтез новых мономеров на основе 5,7-дитиофен-2-ил-тиено[3,4-b]пиразина для узкозонных сопряженных полимеров // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2011. Т. XXV. №4 (120). С. 12-17.
8. Марочкин Д.В., Кештов М.Л., Мирошников В.С., Перевалов В.П. Синтез бензо[с][1,2,5]тиадиазол-, и тиофенсодержащих мономеров для новых электроактивных полимерных материалов. // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2010. Т. XXIV. №2 (107). С. 81-85.

9. Marochkin D.V., Keshtov M.L., Perevalov V.P., Khokhlov A.R. New low band gap polymers for organic solar cells: synthesis, electrochemical and photophysical properties. // The 7-th International Symposium "Molecular Mobility and Order in Polymer Systems". Book of abstracts. St. Petersburg. 2011. P-048.
10. Марочкин Д.В., Васин В.С., Мирошников В.С., Перевалов В.П., Кочуров В.С., Махаева Е.Е., Кештов М.Л., Хохлов А.Р. Новые электрохромные полифенилхиноксалины // Электронный сб. тез. докл. Пятой всероссийской Каргинской конференции «Полимеры–2010». Москва. 2010. С1-106.
11. Марочкин Д.В., Васин В.С., Мирошников В.С., Перевалов В.П., Позин С.И., Мальцев Е.И., Кештов М.Л., Хохлов А.Р. Дизайн и синтез пиридилсодержащих сопряженных полимеров в качестве эффективных флуоресцентных хемосенсоров. // Электронный сб. тез. докл. Пятой всероссийской Каргинской конференции «Полимеры — 2010». Москва. 2010. С1-107.
12. Васин В.С., Марочкин Д.В., Мирошников В.С., Перевалов В.П., Позин С.И., Мальцев Е.И., Кештов М.Л., Хохлов А.Р. Новые сопряженные триазолсодержащие полифлуорены: дизайн, синтез, фото-, электролюминесцентные свойства. // Электронный сб. тез. докл. Пятой всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2010». Москва. 2010. С1-29.
13. Васин В.С., Марочкин Д.В., Беломоина Н.М., Кештов М.Л., Хохлов А.Р. Новые электроно-акцепторные π -сопряженные полифенилхиноксалины с пиреновыми фрагментами в цепи: синтез и фото, электролюминесцентные свойства // Электронный сб. тез. докл. Пятой всероссийской Каргинской конференции «Полимеры–2010». Москва. 2010.С1-30.
14. Марочкин Д.В., Перевалов В.П., Кештов М.Л. Синтез тиофенсодержащих мономеров для новых электроактивных полимерных материалов. // Тез. докл. X конференции студентов и аспирантов Научно-образовательного Центра по физике и химии полимеров. Москва. 2010. С. 22.

Автор выражает глубокую благодарность к.х.н., в.н.с. П.В. Петровскому, к.х.н., с.н.с. М.И. Бузину, к.х.н., н.с. С.А. Куклину, д.х.н., в.н.с. И.В. Благодатских, к.ф.-м.н., доц. П.В. Комарову, к.х.н., н.с. Е.С. Афанасьеву (ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН); С.И. Позину, к.х.н. Д.А. Лыпенко, д.х.н., проф. Е.И. Мальцеву (ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН); В.С. Кочурову, д.ф.-м.н. Д.Ю. Парашуку (МГУ им. М.В. Ломоносова); н.с. О.В. Венедиктовой, к.ф.-м.н. В.А. Барачевскому (Центр фотохимии РАН) за помощь в исследовании синтезированных соединений и ценные советы при обсуждении полученных результатов.